

**CRECIMIENTO Y MEDIDAS DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS
EN CRISTALES Cs_2ZnI_4 , $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$, y Cs_2CoCl_4 .**

GINA LILIANA ORTIZ ANDRADE

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

MAESTRÍA EN CIENCIAS

en

FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO

RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ

2005

Aprobada por:

Dorial Castellanos, Ph.D.
Presidente, Comité Graduado

Fecha

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

Fecha

Esov S. Velázquez, Ph.D
Miembro, comité graduado

Fecha

Johannes H. Schellekens, Ph.D
Representante de Estudios Graduados

Fecha

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

Fecha

ABSTRACT

In this thesis we studied the thermal properties, such as specific heat, thermal conductivity, and heat flow, as function of the temperature for crystals of the A_2BX_4 type, specifically: Cs_2ZnI_4 , $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$, and Cs_2CoCl_4 . These crystals were grown by slow evaporation and fast evaporation methods and the properties were measured by the thermoelectric chamber method realized by the research group of Dr. Dorial Castellanos and the Differential Scanning Calorimeter DSC 2920. In this way we verified the effectivity of our technique in comparison with the results of other authors, other methods, and different instruments ^[1,2,3,4,5,6,7,8,9].

Graphs of specific heat, thermal conductivity and heat flow as function of the temperature were constructed. It was found that these crystals go through a series of phase transitions. For the crystal Cs_2ZnI_4 these transitions occurred in the range of temperatures between -10 and 0 °C associated with a transition of structural type related to incommensurability and between 37 and 45 °C associated to the Jahn-Teller effect. For the crystal $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ these transitions occurred between -15 and 21 °C for the structural type and between 28.3 and 33.5 °C associated to the Jahn-Teller effect. For the crystal Cs_2CoCl_4 it was found that at temperatures between 52 and 56.4 °C there is a non structural phase transition associated with the Jahn-Teller effect of which some features can be appreciated at temperatures as low as 18.9 °C.

RESUMEN

En este trabajo se realizó el estudio de las propiedades térmicas tales como calor específico, conductividad térmica y flujo de calor en función de la temperatura en cristales de tipo A_2BX_4 , específicamente: Cs_2ZnI_4 , $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$, y Cs_2CoCl_4 . Los mismos fueron crecidos por el método de evaporación lenta y rápida y se midieron dichas propiedades usando el método de la cámara termoeléctrica realizada por el grupo de investigación del Dr. Dorial Castellanos y el equipo Differential Scanning Calorimeter DSC 2920. De este modo se verifica la efectividad de nuestra técnica al comparar nuestros resultados con los de otros autores, otros métodos y diferentes equipos^[1,2,3,4,5,6,7,8,9].

Se construyeron gráficas de calor específico, conductividad térmica y flujo de calor en función de la temperatura en los cuales se encontró como estos cristales pasan por una serie de transiciones de fase. Para el cristal Cs_2ZnI_4 estas transiciones ocurren a un rango de temperaturas críticas entre -10 y $0^\circ C$ relacionada a una transición de fase estructural de tipo inconmensurable y entre 37 y $45^\circ C$ asociadas al efecto Jahn - Teller. Para el cristal $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ estas transiciones ocurren entre -15 y $21^\circ C$ para la de tipo estructural y entre 28.3 y $33.5^\circ C$ para la asociada al efecto Jahn -Teller y para el cristal Cs_2CoCl_4 se encontró que a temperaturas entre 52 y $56.4^\circ C$ están relacionados con la transición de fase de tipo no estructural asociada al efecto Jahn - Teller de la cual se pueden apreciar algunos rasgos a temperaturas tan bajas como de $18.9^\circ C$.

DECLARACIÓN DE DERECHOS DE AUTOR

Reservados todos los derechos. Esta tesis no puede ser reproducida parcial ni totalmente en ninguna forma o mediante sistema alguno, sin permiso por escrito del autor.



DEDICATORIA

A Dios por estar siempre conmigo iluminando mi camino.

A mis padres y hermanos que ven en mí un ejemplo de superación siendo ellos la inspiración para seguir adelante.

A mi familia que me vieron crecer y me apoyaron en los momentos más difíciles.

A mi abuela por su sabiduría y consejos que vivirán para siempre en mí.

A mi esposo por su amor, comprensión y constante apoyo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Dorial Castellano por su constante estímulo para seguir adelante, por su sabiduría y paciencia durante todos estos años.

A mis padres Leopoldo y Nohelia por estar siempre apoyándome incondicionalmente.

A Olga Lucia Medina por su gran amistad, apoyo y constante motivación para seguir adelante hasta el final de la carrera.

A Vanesa, Lilliam y Waleska por su amistad y por su gran ayuda en esta etapa de mi vida.

A todos aquellos que contribuyeron de diferente forma tanto moral como material y espiritual permitiendo recibir una parte de mí en sus corazones.

Al Dr. Esov Velázquez por brindarme su incondicional amistad, por el apoyo y constante ayuda para la finalización de esta carrera.

Al Dr. Félix Fernández y MS Tatiana Manotas por la ayuda técnica con el equipo DSC y facilitarme parte de su tiempo.

Al Dr. Luis M. Quiñones por la corrección de este trabajo, por su sabiduría y ver en el un ejemplo de alegría y gratitud ante la vida sin perder su espíritu de superación.

A los Profesores del Departamento de Física de la Universidad de Puerto Rico Recinto Universitario de Mayagüez (UPRM), en especial a aquellos que colocaron escaleras para poder subir y terminar este trabajo.

Al Departamento de Geología de la UPRM por permitirnos utilizar el equipo modelo D-500 de Siemens para el desarrollo de este trabajo.

A la Universidad de Puerto Rico Recinto Universitario de Mayagüez por los fondos utilizados en el desarrollo de este experimento.

A mis profesores del Departamento de Física de la Universidad SurColombiana, por su confianza y colaboración.

TABLA DE CONTENIDO

DECLARACIÓN DE DERECHOS DE AUTOR	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
LISTA DE TABLAS	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 2. TRABAJOS PREVIOS.....	4
CAPITULO 3. MARCO TEORICO.....	8
3.1 Definición de cristal.....	8
3.2 Propiedades Térmicas.....	9
3.2.1 Capacidad calorífica	9
3.2.2 Calor específico	10
3.2.3 Conducción de Calor.....	10
3.3 Teorías de capacidad Calorífica	14
3.4 Máquinas térmicas.....	17
3.5 Difracción de Rayos X	20
3.6 Inconmensurabilidad	21
3.7 El Efecto de Jahn-Teller.....	23
CAPITULO 4. PROCEDIMIENTO	25
4.1 Crecimiento del cristal Cs_2ZnI_4 dopado al 2% con Mn^{2+} con el método de evaporación lenta.....	25
4.2 Crecimiento del cristal Cs_2CoCl_4 con el método de evaporación lenta	29
4.3 Crecimiento del cristal $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$ con el método de evaporación lenta.....	31
4.4 Crecimiento del policristal $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$ con el método de evaporación rápida.....	33
4.5 Caracterización de los cristales mediante la difracción de rayos X.....	35
4.6 Materiales.....	36
4.7 Montaje.....	36

4.8 Recolección de datos.....	37
CAPÍTULO 5. DESCRIPCIÓN Y FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO DSC.....	39
5.1 Componentes del Equipo DSC 2920	40
5.1.1 Módulo 2920.....	40
5.1.2 Celda Estándar.....	41
5.1.3 Controlador de Flujo de Calor.....	41
5.1.4 Prensa para Encapsular Muestras.....	42
5.2 Funcionamiento del DSC, como Modulado.....	42
5.3 Toma de datos.....	43
CAPITULO 6. ANALISIS DE RESULTADOS.....	44
6.1 Análisis para cristal Cs_2ZnI_4	44
6.1.1 Resultados y análisis de las propiedades Térmicas.....	45
6.1.2 Calor específico.....	46
6.1.3 Conductividad Térmica.....	49
6.1.4 Flujo de Calor.....	50
6.2 Análisis del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$	57
6.2.1 Análisis del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ elaborado por el método de evaporación lenta.....	57
6.2.2 Análisis del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ elaborado por el método de evaporación rápida.....	66
6.3 Comparación de resultados del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ elaborado por evaporación rápida medido por la técnica del DSC.....	69
6.4 Análisis del método de elaboración del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ (Evaporación lenta y evaporación rápida) medidos por la técnica del DSC.....	72
6.5 Análisis del cristal Cs_2CoCl_4	76
6.6 Análisis de error.....	83
CAPITULO 7. CONCLUSIONES.....	85
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Algunos valores de conductividad térmica de diferentes materiales.....	13
Tabla 4.1 Recolección de Datos Experimentales del Cristal Cs_2ZnI_4	37
Tabla 6.1: Comparación de resultados para el cristal $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2 \text{CoCl}_4$	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 La estructura cristalina se genera al asociar un grupo base a cada punto de la red	9
Figura 3.2 Esquema de conducción de calor para las muestras del material.....	11
Figura 3.3 Dependencia de la capacidad calorífica respecto a la temperatura.....	15
Figura 3.4 Comparación de los modelos de Einstein y Debye del Calor Específico de un cristal.	16
Figura 3.5 Diagrama esquemático de un refrigerador.....	17
Figura 3.6 Diagrama de la Ley de Bragg.....	21
Figura 4.1 Cristales de Tetraiodozincato de cesio Cs_2ZnI_4	28
Figura 4.2: Cristales de Tetraclorocobalto de Cesio Cs_2CoCl_4	30
Figura 4.3 Cristales de Tetraclorocobalto de Tetrametilamonium $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$	32
Figura 4.4 Policristal de Tetraclorocobalto de Tetrametilamonium $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$	34
Figura 4.5 Equipo D-500 Siemens y Trayectoria de los rayos en el Difractómetro	35
Figura 4.6 Equipo completo para la toma de datos y cristal dentro de la cámara termoeléctrica.....	36
Figura 5.1 Calorímetro diferencial de barrido “DSC”.....	39
Figura 5.2 Módulo 2920 del calorímetro diferencial de “TA Instrumens”.....	40
Figura 5.3 El “LNCA” provisto de un tanque y un sistema electrónico.....	41

Figura 5.4	Porta muestras herméticas y Prensa para encapsular muestras.....	42
Figura 6.1	Espectro de difracción de Cs_2ZnI_4 dopado al 2% con Mn.....	45
Figura 6.2	Calor específico versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.73g.....	47
Figura 6.3	Conductividad Térmica versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.73g....	49
Figura 6.4 (a)	Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.73g.....	51
Figura 6.4 (b)	Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 dopado al 0.5% con Mn medido por la técnica DSC	52
Figura 6.5	Calor específico versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.5g.....	54
Figura 6.6	Conductividad Térmica versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.5g.....	54
Figura 6.7	Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.5g.....	55
Figura 6.8	Espectro de difracción del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$	58
Figura 6.9	Calor específico versus Temperatura del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ de 0.07g.....	59
Figura 6.10	Capacitancia Versus temperatura de $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ realizado con la técnica ZLC.....	60
Figura 6.11	Conductividad Térmica versus Temperatura del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ de 0.07g.....	62
Figura 6.12	Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ de 0.07g.....	63
Figura 6.13	Calor específico versus Temperatura del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ de 0.06g	64

Figura 6.14 Conductividad Térmica versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ de 0.06g.....	64
Figura 6.15 Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ de 0.06g.....	65
Figura 6.16 Calor específico versus Temperatura de la pastilla de $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$	66
Figura 6.17 Conductividad Térmica versus Temperatura de la pastilla de $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$	67
Figura 6.18 Flujo de Calor Versus Temperatura de la pastilla de $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$	67
Figura 6.19 Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ elaborado por evaporación rápida, medido por la técnica del DSC.....	70
Figura 6.20 Calor específico Versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ elaborado por evaporación rápida, medido por la técnica de la Cámara Termoeléctrica.....	71
Figura 6.21 Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ elaborado por evaporación rápida, medido por la técnica del DSC.....	73
Figura 6.22 Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ elaborado por evaporación lenta, medido por la técnica del DSC.....	73
Figura 6.23 Espectro de difracción del cristal Cs_2CoCl_4	77
Figura 6.24 Flujo de calor versus la Temperatura para el cristal Cs_2CoCl_4 tomado por dos procesos diferentes.....	78

Figura 6.25 Capacitancia versus Temperatura para frecuencias bajas realizada por María Patiño del cristal Cs_2CoCl_4	79
Figura 6.26 Dependencia de la integral de intercambio respecto de la razón de la distancia interatómica R de radio a de la capa electrónica incompleta del átomo.....	81
Figura 6.27 Oscilaciones para cada masa dependiendo del compuesto.....	82
Figura 6.28 Estructura cristalina con movimientos vibracionales.....	83

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El estudio de los cristales de tipo A_2BX_4 es muy importante en el desarrollo tecnológico de la humanidad ya que tiene propiedades beneficiosas a la industria y pueden utilizarse en la fabricación de muchos equipos útiles en el diario vivir como: sensores de movimiento, detectores de ondas electromagnéticas, sensores de calor, aisladores térmicos, circuitos y muchos más.

Con las estructuras A_2BX_4 se han desarrollado diversos estudios utilizando diferentes técnicas de medida como también se han utilizado varios métodos en la elaboración de los cristales ^[1,2,3,4,5,6,7,8,9]. Estas son de estructuras asociadas a las perovskitas (ABX_3) y exhiben propiedades eléctricas y magnéticas diversas, estas estructuras comparten características de superconductores como son: El Efecto Jahn-Teller, Inconmensurabilidad y Pares de Cooper. En este trabajo se elaboraron los cristales de Cs_2ZnI_4 y Cs_2CoCl_4 por el método de evaporación lenta y los cristales de $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ se elaboraron por evaporación lenta y rápida. La toma de datos se realizó variando la temperatura utilizando la cámara termoeléctrica y además usando el Differential Scanning Calorimeter DSC 2920 (DSC).

Estos cristales fueron sometidos a difracción de rayos X para la caracterización de cada material. Posteriormente se analizaron las propiedades térmicas de interés tales

como calor específico, conductividad térmica y flujo de calor para cada uno de los materiales. Los resultados están descritos en el capítulo 6.

Para el cristal Cs_2ZnI_4 se utilizaron dos muestras de 0.73 y 0.50 gramos. Utilizando la cámara termoeléctrica se corroboró la existencia de cambios estructurales predichos por otras técnicas en compuestos similares ^[1,5,6,9], donde se comprueba como este material atraviesa por una serie de transiciones de fase a temperaturas determinadas.

Para los cristales $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ se tomaron en cuenta dos técnicas de elaboración: la técnica de evaporación lenta y la técnica de evaporación rápida, esto con el propósito de verificar si son técnicas óptimas para la fabricación de este tipo de cristales, como también ver en que forma se afectan las propiedades térmicas del material con el método de elaboración. La toma de datos se realizó por dos métodos, el método del DSC y el método de la cámara termoeléctrica. De este modo se obtuvieron los resultados descritos en el capítulo 6, que fueron comparados con los resultados obtenidos por otros autores ^[2, 3, 4, 5]

Para el cristal Cs_2CoCl_4 se tomaron en cuenta dos procesos en la toma de datos:

- De la temperatura ambiente hasta la temperatura más alta y de la temperatura ambiente hasta la temperatura más baja.
- De la temperatura más baja a la temperatura más alta.

Estas medidas se realizaron en la cámara termoeléctrica, los datos se tomaron

con un intervalo de tiempo entre 5 y 6 minutos. En el capítulo 6 se estudia con detalle los resultados y se verifican comparándolos con los resultados encontrados por otros autores ^[2]

CAPÍTULO 2

TRABAJOS PREVIOS

Kazuo Gesi ^[1], preparó cristales de Cs_2ZnI_4 y midió la constante dieléctrica a lo largo de los tres ejes cristalográficos a temperatura de salón. Observó que a medida que la temperatura decrece, la constante dieléctrica a lo largo del eje b - b aumenta, teniendo un cambio en la temperatura a 110K, y un pico tipo λ a 102K con un decrecimiento cercano a 90K. Concluyendo que estas anomalías corresponden a transiciones de fase conmensurables – inconmensurable.

Maria Eugenia Patiño Núñez ^[2], estudió las transiciones de fase y temperaturas críticas de cristales del tipo A_2BX_4 , como son: $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$, Cs_2CoCl_4 y Cs_2ZnCl_4 , crecidos por el método de evaporación lenta determinando la constante dieléctrica, utilizando la técnica “LCZ”, estudiadas en un rango de temperatura de 260 a 350K y con frecuencias entre 1KHZ y 1MHZ. Al graficar la capacitancia versus la temperatura observó que a las frecuencias dadas hay una serie de transiciones de fase a unas temperaturas críticas de 293 y 310.7 K para $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$; de 297.9 y 288.5 K para Cs_2CoCl_4 y de 306, 312, 281.3, 327.4 K para Cs_2ZnCl_4 .

Shozo Sawada et al. ^{[3][4]} Crecieron cristales por el método de evaporación lenta a temperatura ambiente de la solución $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$. Utilizaron las técnicas de

medida: DSC y Análisis Térmico Diferencial (DTA), encontrando que este material experimenta transiciones de fase a temperaturas de: -151,-81, 3.0, 4.6, 7.1, y 20°C respectivamente; concluyendo que en el rango de temperatura entre 4.6 y 7.1°C el material muestra características de ferroelectricidad y una fase incommensurable que empieza a una temperatura de 3°C, terminando en 20°C.

Magda Cruz^[5] estudió las transiciones de fase y temperatura crítica de cristales que pertenecen a la familia de A_2BX_4 como Cs_2ZnI_4 y Rb_2CoCl_4 . Determinó la constante dieléctrica para cada uno de los cristales, utilizando la técnica “LCZ” en un rango de temperatura de 90 a 340K (con un cambio de temperatura de 5K) para una frecuencia de 0 a 1MHz. Encontrando que para el cristal de interés Cs_2ZnI_4 existen una serie de transiciones a una temperatura de 95, 110, 270 y 330K respectivamente.

José M Cervantes^[6] estudió cristales de Cs_2ZnI_4 dopados con manganeso (Mn^{2+}) al 0.5 y al 1% de peso, crecidos por el método de evaporación lenta. Utilizó la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). Estos cristales tienden a comportarse en forma normal sobre los 330K, prediciendo que por debajo de esta sufre el efecto el efecto Jahn Teller.

Rosario J. et al.^[7] estudiaron los cristales de tipo A_2BX_4 como: Cs_2ZnI_4 y Cs_2ZnCl_4 , por el método de evaporización lenta y el método de Bridgman modificado,

demostrando que estos cristales pasan a través de transiciones de fase sucesivas, observando como a medida que la concentración de impurezas aumentaba, aumentaba también la temperatura de transición sin haber desplazamiento en el campo de la señal Electron Spin Resonance (EPR), concluyendo también que el método de evaporización lenta es mejor y más apropiado para la preparación de estos dos cristales. Encontrando que el cristal Cs_2ZnI_4 presenta transiciones de fase a temperaturas de 270 y 330K.

Hasebe K. et al ^[8], determinaron los espacios de grupos de siete fases de $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ por rayos X respectivamente en el orden de decrecimiento de la temperatura. Estas fases son caracterizadas por un cambio en la dimensión de la celda pseudo-hexagonal.

Pasaje A. ^[9], preparó cristales pertenecientes a la familia A_2BX_4 , tales como: Cs_2ZnI_4 , Rb_2CoBr_4 , y Rb_2CoCl_4 utilizando técnicas de dopaje con diferentes porcentajes. Para el crecimiento de estos cristales utilizó el método de evaporación lenta y Bridgman modificado. En su estudio observó, para cada compuesto, las transiciones previas a las transiciones de fase de tipo estructural que envolvía modos fonónicos. El utilizó el Calorimeter Differential Scanning (DSC) que permite medir la temperatura y el flujo de calor asociado con transiciones en materiales como función del tiempo y la temperatura. Encontrando que para el cristal de interés Cs_2ZnI_4 existen unas transiciones

de fase a temperaturas de 270 y 330 K, concluyendo que a medida que se agregan impurezas ferromagnéticas esto generaba un corrimiento en dichas transiciones.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1 Definición de Cristal

Un cristal, es una porción homogénea de materia con una estructura atómica ordenada, definida y con forma externa limitada por superficies planas uniformes simétricamente dispuestas^[13].

Los cristales contienen una unidad estructural denominada **base** (o motivo estructural), que se repite a lo largo de las tres dimensiones para generar la estructura del cristal. El entorno que rodea a cada unidad repetitiva es el mismo en todo el cristal. La base puede ser un solo átomo o molécula, o bien un grupo reducido de átomos, moléculas o iones. Cada grupo básico que se repite tiene la misma estructura y orientación espacial que todos los demás del cristal^[13].

Si colocamos un punto único en una misma posición de cada grupo básico repetido, el conjunto de puntos obtenidos forma la **red** (espacial) del cristal. Cada punto de la red espacial tiene el mismo entorno a su alrededor. La red espacial es una abstracción geométrica. En la siguiente figura se muestra una red bidimensional y una

estructura cristalina hipotética en dos dimensiones, formada al asociar a cada punto de la red una base constituida por un átomo M y un átomo W ^[13].

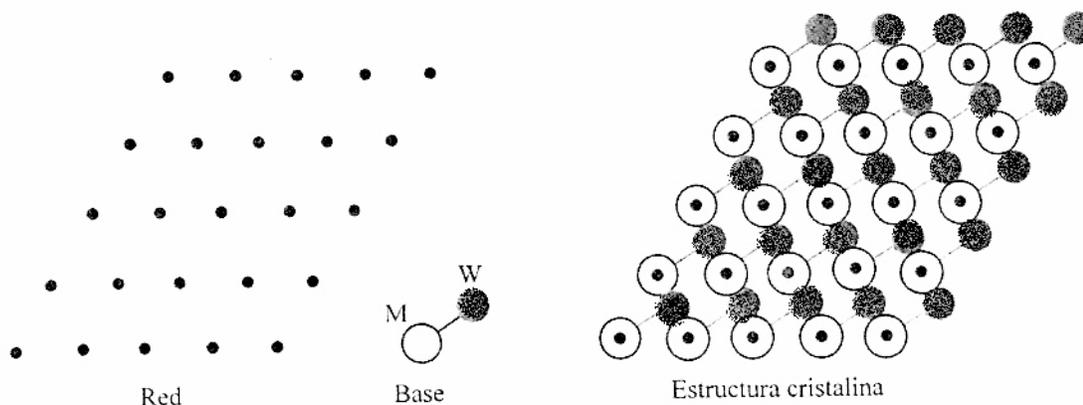


Figura 3.1 La estructura cristalina se genera al asociar un grupo base a cada punto de la red ^[13]

3.2 Propiedades térmicas

3.2.1 Capacidad Calorífica

Cuando un sistema absorbe calor puede o no tener lugar una variación de temperatura, dependiendo de la naturaleza del proceso. Si un sistema experimenta un cambio de temperatura de T_1 a T_2 durante la transferencia de Q unidades de calor, se define como capacidad calorífica del sistema la razón

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

Donde dQ es la energía requerida para producir un dT (diferencial) o cambio de temperatura^[11].

3.2.2 Calor específico

Cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una unidad de masa de una sustancia en un grado.

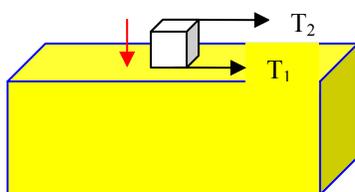
$$c = \frac{dQ}{mdT} \quad (3.2)$$

Donde sus unidades son J/ kgK o $J/Kg \text{ } ^\circ C$ lo que significa que el calor específico varía con la temperatura. Si los intervalos de temperatura no son demasiados grandes, puede tratarse como si fuera una constante. Los valores de calor específico van a depender de las condiciones del experimento^[11,16].

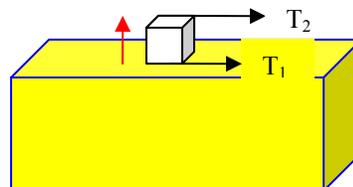
3.2.3 Conducción de calor

Cuando se mantienen a temperaturas diferentes dos partes de un cuerpo y se mide la temperatura de cada pequeño elemento de volumen de la sustancia interpuesta entre ambas, la experiencia muestra una distribución continua de temperatura. El transporte de energía entre los elementos de volumen adyacentes, en virtud de la diferencia de temperatura entre ellos, se denomina conducción de calor. La ley fundamental de la conducción de calor es una generalización de los resultados de las experiencias acerca del flujo lineal de calor a través de una placa, perpendicularmente a las caras. Se da a un

trozo de material la forma de una placa de espesor Δx y de área a . Una cara se mantiene a la temperatura T_1 y la otra a T_2 donde $T_2 > T_1$ (Ver figura 3.1).



(a) Proceso de conducción de Calor; $T_2 > T_1$



(b) Proceso de conducción de Calor; $T_1 > T_2$

Figura 3.2 Esquema de conducción de calor para las muestras del material

Se mide la cantidad Q de calor que fluye, perpendicularmente a las caras, en un tiempo t . 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. 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:

$$\frac{Q}{\Delta t} \propto \frac{a\Delta T}{\Delta X} \quad (3.3)$$

Donde llamaremos “H” a la tasa de transferencia de energía térmica, es decir, $H=Q/\Delta t$; medida en vatios (Watt) cuando Q esta en Julios (Joule) y Δt en segundos ^[11].

Para una placa de espesor ΔX , a través de la cual existe una diferencia de temperatura dT , la ley fundamental de la conducción de calor se expresa así:

$$H = -\kappa a \frac{\Delta T}{\Delta X} \quad (3.4)$$

donde la constante de proporcionalidad κ se denomina constante de conductividad térmica. El signo menos en la ecuación 3.4 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:

$$\kappa = -\frac{1}{a} \frac{\Delta X}{\Delta T} H \quad 3.5$$

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 . ^[11]

Tabla 3.1 Algunos valores de conductividad térmica de diferentes materiales ^[16]

Sustancia	Conductividad Térmica W / m °C
Metales (25°C)	
Aluminio	238
Cobre	397
Oro	314
Hierro	79.5
Plomo	34.7
Plata	427
No metales	
Diamante	2.300
Vidrio	0.8
Hielo	2
Hule	0.2
Agua	0.6
Madera	0.08

Esta tabla se utilizó como referencia para la comparación de los resultados encontrados de conductividad térmica en algunos cristales.

3.3 Teorías de capacidad Calorífica

Ley de Dulong y Petit. En un sólido, los átomos realizan vibraciones en torno a sus posiciones medias de equilibrio a cualquier temperatura T . Si un sólido se calienta, el calor absorbido por él se invierte en aumentar la intensidad del movimiento térmico. Las peculiaridades principales del movimiento térmico en los sólidos se pueden comprender estudiando el comportamiento de la capacidad calorífica al variar la temperatura ^[12].

En 1819 los científicos P. Dulong y A. Petit ^[12] establecieron experimentalmente una ley donde dice que la capacidad calorífica de todos los sólidos era una magnitud constante aproximadamente de $25 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. Esto significa que cuando un sólido se calienta un grado Kelvin, cada uno de sus átomos absorbe una misma cantidad de energía ^[12]. Este resultado fue uno de los primeros logros de la teoría cinética clásica y en esencia es consecuencia del principio de equipartición de la energía, determinando así que la energía de vibración del cristal es:

$$E_{(\text{mol})} \approx N_A \cdot 3 \cdot k_B \cdot T = 3 \cdot R \cdot T \quad 3.6$$

De aquí la capacidad calorífica molar, como incremento de la energía correspondiente a la elevación de la temperatura en 1 K es $C_v = 3R$ donde R es la constante universal de los gases. Posteriormente los físicos P. Dulong, A. Petit, Einstein

y Debye llegaron a la conclusión de que esta teoría solo se cumple a temperaturas suficientemente altas ya que a bajas temperaturas se observa la dependencia de la capacidad calorífica de los sólidos respecto a la temperatura (ver figura 3.3) ^[12].

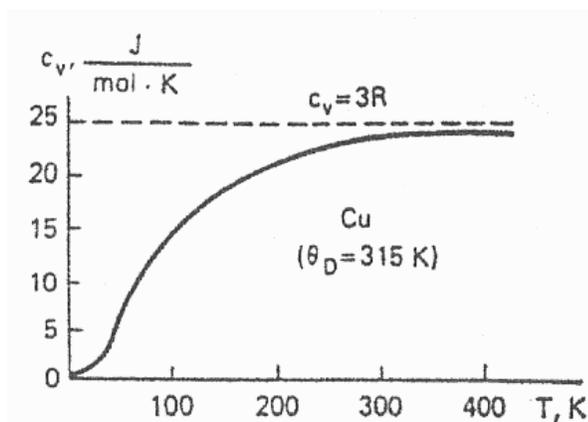


Figura 3.3: Dependencia de la capacidad calorífica respecto a la temperatura. ^[12]

La teoría de Einstein se fundamenta en este caso y se enfoca en las primeras aplicaciones de la teoría cuántica de Plank para explicar este caso y basado en la figura 3.3 dice que el sólido es un conjunto de osciladores armónicos iguales o moléculas que vibran independientemente uno del otro con la misma frecuencia ω en tres direcciones perpendiculares entre sí, y que la energía de cada oscilador está cuantizada, esto es: $E = n\hbar\omega$. Más tarde **Debye** propone que el sistema de N_A átomos tiene $3N_A$ modos normales de vibración, esto es que los átomos no vibran individualmente si no de forma colectiva. Las vibraciones de los átomos fuertemente ligados entre sí se redujo a un conjunto de ondas débilmente ligadas, con vector de onda \mathbf{K} y frecuencia ω , que se propagan por todo el volumen del cristal. Cada una de estas ondas (o modo normal de

vibración) la equiparamos con un oscilador armónico vibrando con frecuencia ω .^[12]

Como todo oscilador cuántico o modo de oscilación, tendrá una energía dada por:

$$E = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (3.7)$$

Donde n es un entero, que constituye el número de fonones asociado a cada modo de vibración^[12,14].

En la figura 3.4 se compara los modelos de Einstein y Debye del Calor Específico de un cristal, donde θ es la temperatura de Debye o temperatura de Einstein, dependiendo de cual es la curva que se analice, también se observa que a altas temperaturas se aproxima al valor obtenido por la ley de Dulong y Petit^[14].

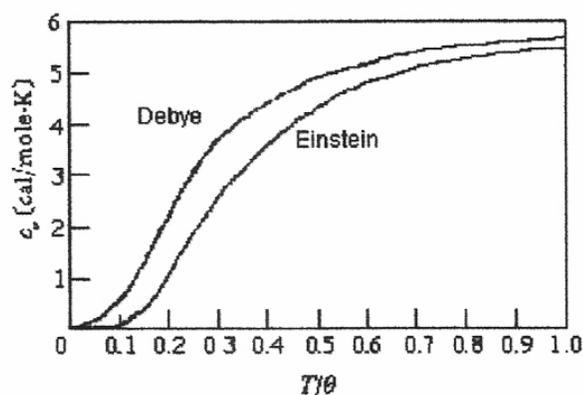


Figura 3.4: Comparación de los modelos de Einstein y Debye del Calor Específico de un cristal.^[14]

3.4 Maquinas Térmicas

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 dicha investigación. A continuación se ilustra uno de los ciclos utilizados.

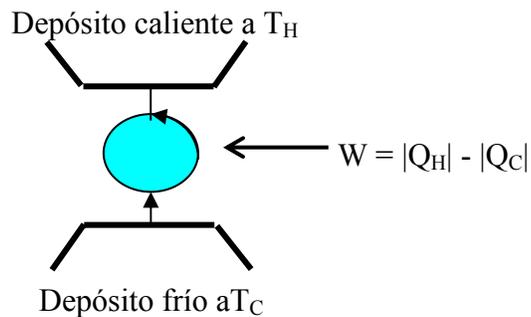


Figura 3.5 Diagrama esquemático de un refrigerador

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:

$$W = |Q_H| - |Q_C| \quad (3.8)$$

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 ^[11,16].

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 obtiene mediante la potencia promedio generada por el equipo utilizado, es decir:

$$P = IV \quad (3.9)$$

y como por definición de trabajo se tiene que:

$$W = \bar{P}\Delta t \quad (3.10)$$

por lo tanto reemplazando potencia se tiene:

$$W = IV\Delta t \quad (3.11)$$

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 cristal ^[16].

La efectividad de nuestro sistema, en el modo de enfriamiento se describe en función de un número conocido como el coeficiente de ejecución. Este se define como la razón entre el calor transferido del depósito frío y el trabajo que se requiere para transferir ese calor:

$$\eta = \frac{Q_c}{W} \quad (3.14)$$

Cuando nuestro sistema, este en el modo de calentamiento, “bomba de calor”; enfría su interior bombeando energía térmica desde los compartimientos de almacenamiento hacia el exterior más caliente. Durante su operación la bomba de calor elimina una cantidad de energía térmica Q_H , y en el proceso su motor realiza trabajo W . El coeficiente de rendimiento en este caso se define en términos de Q_H como:

$$\omega = \frac{Q_H}{W} \quad (3.15)$$

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:

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

3.5 Difracción de rayos X

Se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal que posee una familia de planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller (h, k, l) y separados una distancia **d**. Cada plano refleja una porción de la radiación. El haz incidente forma un ángulo **θ** sobre la familia de planos, y se obtienen haces difractados cuando las reflexiones en los planos atómicos paralelos sucesivos interfieran constructivamente. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por planos adyacentes sea un múltiplo entero de λ , es decir:

$$n\lambda = 2d \text{sen } \theta \quad (3.18)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos dispersados y θ es el ángulo entre los planos cristalinos y el haz de luz incidente y dispersados (ver figura 3.6). 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 ^[13].

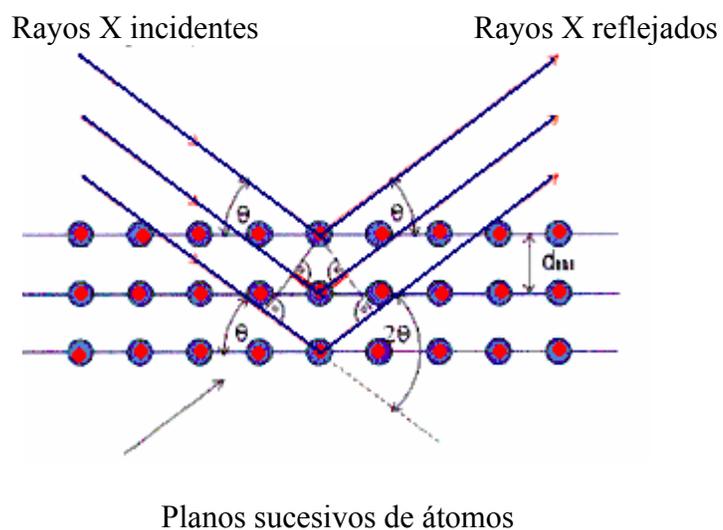


Figura 3.6: Diagrama de la Ley de Bragg ^[13,18]

3.6 Inconmensurabilidad

Etimología: el término ‘inconmensurable’ se deriva del latín: *commetiri* = comparar; y tiene por lo tanto el sentido de lo no-comparable. Originalmente se empleó en referencia a un problema matemático: al comparar ciertas longitudes era imposible relacionarlas según números “racionales”. Esto es, se da una “inconmensurabilidad” entre

dos longitudes **a** y **b** cuando no es posible encontrar una unidad de longitud **u**, con la que puedan medirse tanto **a** como **b**. Esto equivale a afirmar que el cociente **a/b** no representa un número racional; pues si $\mathbf{a} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}$ y $\mathbf{b} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{u}$ $\mathbf{a/b} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u} / \mathbf{m} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{n/m}$, es decir, un número racional

Se dice que en un cristal ocurre una fase inconmensurable, cuando alguna propiedad de éste desarrolla una modulación periódica especial con una longitud **b** la cual es inconmensurable con el espaciamiento **a** de la red fundamental, por ejemplo cuando la razón **b / a** es irracional y por lo tanto no puede ser expresada como la razón de dos enteros. 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^[17].

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^[17].

3.7 El efecto de Jahn-Teller

El efecto Jahn-Teller es una pequeña distorsión de la red estructural de ciertos cristales defectuosos, y en algunos casos del cristal entero, que reduce la simetría y remueve la degeneración electrónica. El fenómeno es comúnmente observado en los espectros ópticos y de microondas de los defectos de puntos y de los centros de impurezas localizados en los sólidos. Tal centro tiene cierto punto de simetría, es decir, existe un grupo de transformaciones de coordenadas que deja el centro y sus alrededores invariantes. Si esta simetría es suficientemente alta, algunos de los estados electrónicos del centro serán orbitales degenerados. El teorema de Jahn-Teller establece que cualquier sistema degenerado de esta clase es inestable a pequeñas distorsiones del marco de la red, el cual remueve las degeneraciones. En magneto-química, se da en sistemas en los que hay varios niveles de energía degenerados y no igualmente ocupados. En estos casos, el teorema de Jahn-Teller predice que el sistema experimentará una distorsión, de forma que algunos de estos niveles se estabilizarán y otros se desestabilizarán. Al no estar todos los niveles igualmente ocupados, los desestabilizados serán los más vacíos, y el sistema tendrá una ganancia neta de energía. El teorema no predice cuán intenso será el efecto en cada caso particular^[17].

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; el acoplamiento vibrónico o acoplamiento electrón – fonón describe la interacción entre estados electrónicos y estados vibracionales (o fonones) llamado también efecto pseudo Jahn –Teller. Este acoplamiento tiene consecuencias perceptibles en las propiedades ópticas, magnéticas y de localización – deslocalización electrónica en la molécula. Ópticamente la banda de intervalencia que presentan los compuestos de valencia mixtos se hace más compleja y adquiere una estructura por acoplamiento vibrónico. También el acoplamiento magnético se ve afectado, si hay electrones desapareados en el sistema. Dependiendo del tipo de acoplamiento vibrónico que predomine, la deslocalización electrónica puede verse intensificada o amortiguada ^[17].

CAPÍTULO 4

PROCEDIMIENTO

La preparación y el crecimiento de los cristales se realizó por dos diferentes métodos: evaporación lenta y evaporación rápida, que se describe más adelante. Los compuestos que se utilizaron para la preparación de los cristales son:

CsCl : Johnson Matthey Company con un 99% de pureza

CoCl₂: Aldrich Chemical Company con un 98% de pureza

N(CH₃)₄Cl: Johnson Matthey Company con un 98% de pureza

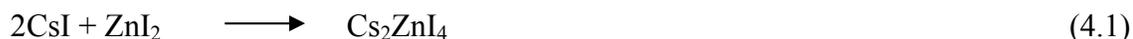
CsI : Aldrich Chemical Company con un 99.9% de pureza

ZnI₂ : Aldrich Chemical Company con un 99.99% de pureza

MnI₂ : Aldrich Chemical Company con un 99% de pureza

4.1 Crecimiento del cristal Cs₂ZnI₄ dopado al 2 % con Mn²⁺ con el método de evaporación lenta

La fórmula balanceada del cristal Cs₂ZnI₄ es:



Para obtener este balance se utiliza la siguiente formula, donde X es el número de moles:



Las masas atómicas en umas ($1 \text{ uma} = 1.66 \text{ E}^{-27} \text{ Kg}$) de los elementos y los compuestos iniciales son:

Cs = 132.91	CsI = 259.81
Zn = 65.37	CsI ₂ = 129.839
I = 126.90	ZnI ₂ = 319.17
Mn = 54.94	MnI ₂ = 308.74

Primero se buscó el número de moles X, necesario para el balance de la ecuación, para esto, se tomó el peso total del compuesto Cs₂ZnI₄, sustituyéndolo en la ecuación (4.1); luego reemplazando las respectivas masas en gramos tenemos:

$$519.62\text{g} + 319.17\text{g} = 838.79 \text{ g} \quad (4.3)$$

Posteriormente como necesitamos el 2% por peso del dopante se procede a calcular la cantidad en gramos necesaria como sigue:

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

27
(4.4)

El número X de moles que indica la ecuación 4.2 se obtiene como sigue:

$$X = 16.7758\text{g} / 319.17\text{g} = 0.0526 \text{ mol} \quad (4.5)$$

Sustituyendo el número de moles X en la fórmula balanceada (4.2), tenemos:

$$519.62\text{g} + 302.2539\text{g} + 16.3632\text{g} = 838.2371\text{g} \quad (4.6)$$

Para mejores resultados se tomó un 2% de la masa total de los compuestos, obteniendo:

$$10.3924\text{g} + 6.0450\text{g} + 0.3272\text{g} = 16.7646\text{g} \quad (4.7)$$

En un recipiente limpio se depositaron las masas de los compuestos previamente pesados en la balanza electrónica XE-100. Se procedió a disolverlos con una cantidad adecuada de agua destilada y deionizada. Obtenida la solución, introducimos un agitador magnético en ella y la llevamos a una hornilla que nos permitió aplicarle calor y agitarla controlando tanto la temperatura como la velocidad en proceso de mezcla. La temperatura no excedió los 40°C para evitar una evaporación rápida. Una vez obtenida la

mezcla homogénea en solución sobresaturada se pasó por un embudo de papel filtro a un nuevo recipiente limpio. Se cubrió éste y se dejó a temperatura ambiente hasta que se evaporó una parte de la solución y se formaron pequeños cristales que se utilizaron como semillas.

Pasado dos a tres semanas se pueden apreciar perfectamente las semillas, se escogen las mejores (entre 7 y 10) llevándolas a un recipiente limpio, al cual se filtró el resto de la solución. Posteriormente se dejó a temperatura ambiente debidamente tapado con un papel de filtro para evitar impurezas que pudieran caer del aire. Al evaporarse la solución se obtuvieron los cristales deseados que fueron de un color amarillo claro. Este proceso duro 5 semanas (Figura 4.1). Los cristales se pusieron en un envase cerrado para evitar que absorbieran humedad del medio.



Figura 4.1: Cristales de Tetraiodozincato de cesio Cs_2ZnI_4

Las dimensiones de estos cristales es variada, las dimensiones de las muestras utilizadas para la toma de datos fueron: Una masa de 0.73g y de 0.5g con un area de 74.34mm^2 y de 73.59mm^2 y un espesor de 3.32mm y de 2.56mm respectivamente.

4.2 Crecimiento del cristal Cs_2CoCl_4 con el método de evaporación lenta

La fórmula balanceada del Cs_2CoCl_4 es:



Las masas atómicas (umas) adecuadas de los compuestos pulverizados son:

$$\text{Cs} = 132.91$$

$$2\text{CsCl} = 336.726$$

$$\text{Cl} = 35.453$$

$$\text{CoCl}_2 = 129.836$$

$$\text{Co} = 58.93$$

Sustituyendo los valores de las masas anteriores en la ecuación (4.1) tenemos:

$$336.726 \text{ g} + 129.836\text{g} = 466.562\text{g} \quad (4.9)$$

de la cual solo se tomó un tres por ciento de la masa total, obteniendo:

$$10.102\text{g} + 3.895\text{g} = 13.997\text{g} \quad (4.10)$$

Obtenidas las cantidades de masa a utilizar, se procedió de forma similar a como se hizo con el Cs_2ZnI_4 . Ya pesadas y debidamente mezcladas con agua destilada se paso a la hornilla con una temperatura no mayor de 50°C , obteniendo así una solución violeta azulada. Filtrada la solución, se mantuvo el recipiente a temperatura ambiente debidamente tapado con el papel filtro para evitar impurezas (Evaporación lenta), después de 4 semanas aparecieron las semillas de cristales. Se escogieron las 10 mejores que pasaron al proceso de crecimiento (Explicado anteriormente). Este proceso duró 5 semanas y media, obteniendo varios cristales pequeños de color azul oscuro, (Figura 4.2). Se escogió el más grande, se pulió y se preparo para la toma de datos.



Figura 4.2: Cristales de Tetraclorocobalto de Cesio Cs_2CoCl_4

Las dimensiones del cristal utilizado para la toma de datos fueron: un espesor de 2.56 mm, con un área de 32.51 mm² y una masa de 0.16g.

4.3 Crecimiento del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ con el método de evaporación lenta

La formula balanceada para el cristal es:



Las masas atómicas de los compuestos son:

$$N = 14.007$$

$$CoCl_2 = 129.836$$

$$C = 12.001$$

$$2 N(CH_3)_4Cl = 219.200$$

$$Cl = 35.453$$

$$H = 1.008$$

Al sustituir las masas se obtiene:

$$219.200g + 129.836g = 349.036 g \quad (4.12)$$

De la cual se tomó un 5% de la masa total, obteniendo:

$$10.96\text{g} + 6.4918\text{g} = 17.4518\text{g} \quad (4.13)$$

Establecida la fórmula balanceada se pasó a desarrollar el mismo proceso de crecimiento de cristales descrito anteriormente (evaporación lenta). Este material se caracterizó por que su solución era espesa (muy concentrada) y por lo tanto fue más lento el proceso de filtración. Posteriormente se llevó a temperatura ambiente, y pasado cuatro semanas aparecieron las semillas que se destacaron por su forma, brillo y de color azul oscuro (figura 4.3); se escogieron diez de los mejores cristales semillas llevándolos posteriormente al proceso de crecimiento. Luego de cuatro semanas se observó que su crecimiento no fue muy visible. Se escogió el más grande, se pulió un poco en sus orillas y se preparó para el proceso de toma de datos.



Figura 4.3: Cristales de Tetraclorocobalto de Tetrametilamonium $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$

Las dimensiones de estos cristales es variada, las dimensiones de las muestras utilizadas para la toma de datos fueron: Una masa de 0,06g y de 0,07g con un área de 28.67mm^2 y de 29.52mm^2 y un espesor de 2.83mm y de 3.42mm respectivamente.

4.4 Crecimiento del policristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ con el método de evaporación rápida

Para la realización del policristal se utilizó la misma masa de los compuestos del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$. Teniendo como masa de los compuestos:

$$10.96\text{g} + 6.4918\text{g} = 17.4518\text{g} \quad (4.14)$$

Acorde con la fórmula balanceada 4.11.

Al igual que la evaporación lenta, en un recipiente se depositan las masas de cada compuesto previamente pesados, y se procede a disolverlos con agua destilada. La distinción de este método es que la temperatura a la cual se coloca la mezcla en la hornilla es mayor de 50°C , y en consecuencia la evaporación del agua de la solución se agiliza. Ya evaporada el agua, se lleva la mezcla a temperatura ambiente y se tapa con un papel filtro, esto para que se relaje, se evapore el resto de agua que haya quedado y se enfríe el compuesto. Pasado dos días se observó la formación de cristales, estos se caracterizaron por ser muy pequeños y de color azul oscuro. Se optó por fabricar una

pastilla. Para la elaboración de la misma, se trituro una cantidad de cristales hasta formarlos polvo, posteriormente se deposito en un cilindro hueco que tiene en su interior otro cilindro macizo que permite hacerle presión a la muestra, con una fuerza de cuatro toneladas métricas durante 1 minuto, hasta que quedo bien compacto. Ya elaborada y pesada se envolvió su orilla con cinta adhesiva para evitar dañar sus bordes y no dar acceso a la humedad del ambiente (Figura 4.4). Este paso es necesario ya que estos materiales son higroscópicos.



Figura 4.4: Policristal de Tetraclorocobalto de Tetrametilamonium $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$

Las dimensiones de la pastilla del policristal utilizado para la toma de datos fueron: espesor: 7.6mm, área: 201mm^2 y masa de 1.89g.

4.5 Caracterización de los cristales mediante la difracción de rayos X

Para la caracterización de los cristales mediante la difracción de rayos X, se tomaron los pequeños cristales de cada uno de los compuestos, triturándolos separadamente hasta formarlos polvo, luego con cada una de las muestras previamente identificadas, se llevaron a someterlas a difracción de rayos X, para así caracterizar cada uno de los materiales obtenidos. El equipo utilizado para este proceso es un modelo D-500 de Siemens (Figura 4.5) que se encuentra en el departamento de Geología de la UPR.

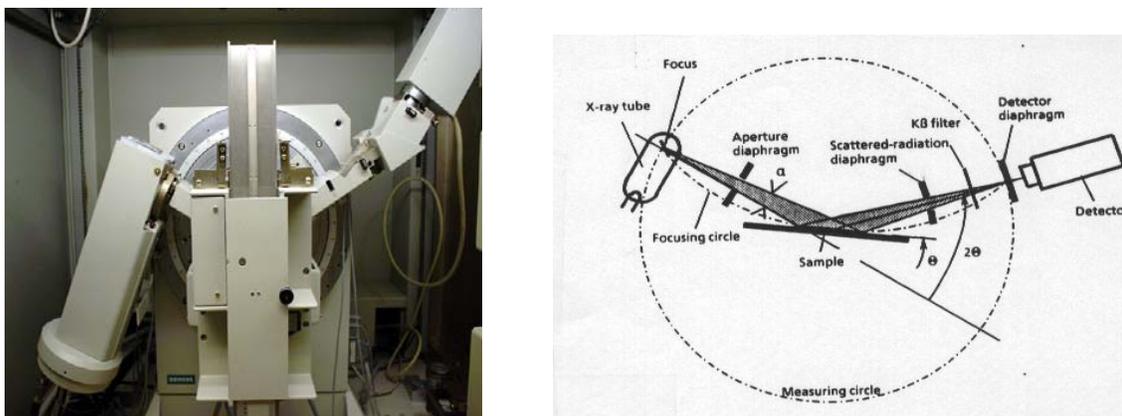


Figura 4.5: Equipo D-500 Siemens y Trayectoria de los rayos en el Difractómetro ^[19]

4.6 Materiales

- Capacitores: Cristales en forma de paralelepipedo rectangular y en forma de pastilla.
- Controlador de Temperatura, modelo CP-065 Serial 0109
- Fuente de poder 6W , Modelo 6PS – 1850 Serie 92946
- Censores de temperatura
- Multimetros “ BK precision” y Omega
- Cables de conexión.
- Dispositivos para llevar gas de purga

4.7 Montaje

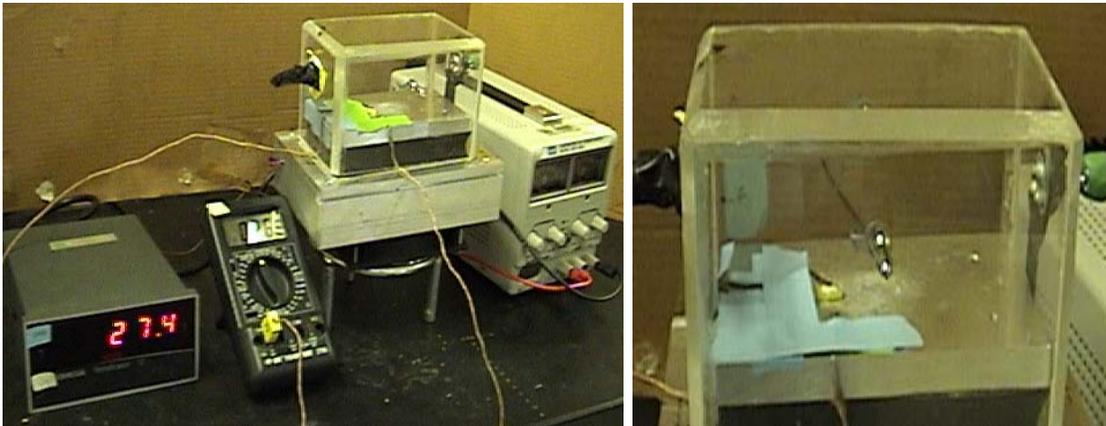


Figura 4.6: Equipo completo para la toma de datos y cristal dentro de la cámara termoeléctrica

4.8 Recolección de datos

Realizado el montaje, se procede a llevar la base de la cámara termoelectrica a una temperatura entre -9 y -14 °C, aproximadamente, esto se realiza variando el voltaje de la fuente de poder. Al variar el voltaje la corriente varía, permitiendo la estabilidad de la temperatura de la cámara termoelectrica. Al llegar a la temperatura más baja, se empieza a variar el voltaje cada 5 a 6 minutos, hasta llegar a la temperatura más alta (aproximadamente entre 90 y 99 °C) y simultáneamente se toman los valores de voltaje, corriente y temperaturas en este tiempo aproximado. Estos resultados son llevados a tabla de datos (Ver Tabla 4.1) encontrando así los valores de las propiedades térmicas para graficar y analizar posteriormente.

Tabla 4.1: Recolección de Datos Experimentales del Cristal Cs_2ZnI_4

Tiempo	Temp Tapa	Temp Base	Corrient	Voltaj	ΔT	Calor	Capac. Calor	Calor Esp.	Cond. Term	Flujo de Calor
Δt (s)	T1 (°C)	T2 (°C)	I (A)	(V)	(°C)	dQ (J)	C' (J/°C)	c (J/(kg °C))	K (J/(m s °C))	H (W)
6,01	-3,7	-9	2,75	15	5,3	-8,65	1,63	2235,36	12,13	-1,44
6,58	-2,7	-7,6	2,5	14	4,9	-8,03	1,64	2246,07	11,13	-1,22
6,14	-1,6	-6,3	2,3	13	4,7	-6,40	1,36	1866,67	9,91	-1,04
6,52	-0,2	-4,5	2,1	12	4,3	-5,73	1,33	1826,02	9,13	-0,88

Para cada cristal se efectuó el mismo proceso bajo las mismas condiciones.

Con los valores de la tabla de datos se procedió a graficar conductividad térmica, calor específico, y flujo de calor en función de la temperatura; de estas graficas se analizó las diferentes transiciones de fase y anomalías presentadas por las gráficas de cada material.

CAPITULO 5

DESCRIPCION Y FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO DSC

Para la realización de la toma de datos se utilizó un calorímetro diferencial de “TA Instruments”, “Differential Scanning Calorimeter DSC 2920” .^[10] .



Figura 5.1: Calorímetro diferencial de barrido “DSC”

Este equipo mide la temperatura y el flujo de calor asociado con transiciones en materiales como función del tiempo y la temperatura. Además también toma datos de procesos endotérmicos y exotérmicos durante las transiciones físicas causadas por cambios de fase, fundición, oxidación y otros relacionados con cambios de las cantidades

de calor en las muestras. Esta información es muy importante para entender el tipo de fenómeno que se da en un evento térmico.

5.1. Componentes del Equipo DSC 2920

Este equipo cuenta con tres partes principales que son:

5.1.1. Módulo 2920

Este módulo consta de un sistema electrónico y los programas necesarios para realizar experimentos y almacenar los resultados. También posee un dispositivo que permite llevar gas de purga a la celda (gas de helio a 150 ml/min), con el propósito de crear una atmósfera alrededor de la muestra y evitar la contaminación de ésta.



Figura 5.2: Módulo 2920 del calorímetro diferencial de “TA Instrumens”

5.1.2 Celda Estándar

Es utilizada para medir el flujo de calor. Contiene dos pares termoelectricos, que son los encargados de registrar las diferencias de flujo de calor en la muestra y la referencia.

5.1.3 Controlador de Flujo de Calor

Este dispositivo trabaja con “The Liquid Nitrogen Cooling Accessory” (LNCA) provisto de un tanque y un sistema electrónico que se programa desde la computadora, su función es enfriar la muestra. Ver figura 5.3



Figura 5.3: El “LNCA” provisto de un tanque y un sistema electrónico.

Una de sus funciones es convertir el sistema DSC estándar en un sistema modulado (MDSC).

5.1.4 Prensa para Encapsular Muestras

Este dispositivo contiene dos juegos de dados con los cuales se pueden encapsular las muestras en forma hermética y no hermética, en nuestro caso tanto la muestra como la referencia se encapsuló herméticamente en un porta muestra de aluminio de igual tamaño y peso. Ver figura 5.4

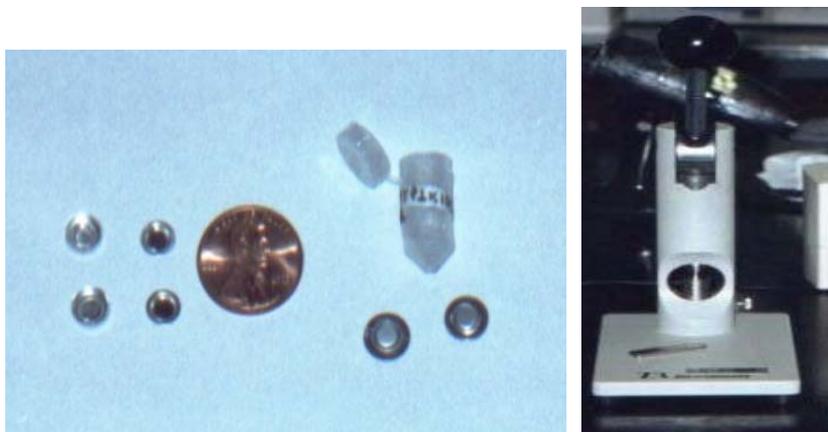


Figura 5.4: Porta muestras herméticas y Prensa para encapsular muestras

5.2. Funcionamiento del DSC, como Modulado

El MDSC es una extensión del DSC que además de proveer la información que da el DSC, nos permite un conocimiento más profundo sobre la estructura y comportamiento de los materiales, como medir simultáneamente capacidad calorífica y flujo de calor; incrementar la sensibilidad para detectar los picos de transiciones, como también aumentar la resolución de las transiciones sin perder sensibilidad, entre otras.

5.3. Toma de datos

Se escogen los dos recipientes (muestra y referencia) de un mismo peso, limpios y sin impurezas, en uno de ellos, el de la muestra, colocamos la muestra con una masa mayor de 10 gramos, se prensan y se llevan a la celda unidad, se tapan; luego se abren las llaves del gas de purga, se prepara la computadora para el proceso de secado y toma de datos a una razón de calentamiento de 3°C por minuto en un rango de temperatura entre -50 y 250° C asegurándose que los dos platillos separados, con sus dos calefactores separados, se calienten a la misma rapidez. Obteniendo así nuestros resultados. Se utilizaron la muestras pulverizadas del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ con masa de 12.5mg elaborada por evaporación rápida, y de 11.7mg elaborada por evaporación lenta.

CAPITULO 6

ANALISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos de cada uno de los materiales utilizados, teniendo en cuenta la técnica de elaboración como el método utilizado en la toma de datos. Las medidas realizadas se efectuaron bajo las mismas condiciones para la obtención de mejores resultados y para poder comparar los mismos posteriormente.

6.1 Análisis para el cristal Cs_2ZnI_4

Obtenidos los cristales por el método de evaporación lenta, se llevó a cabo la difracción de rayos X para la caracterización del material. Este difractómetro trabajó con una longitud $\lambda=1.5046 \text{ \AA}$ y un barrido angular de 4 a 80° ; obteniendo el espectro del cristal presentado en la Figura 6.1.

Analizando este espectro se observa unos picos característicos del material, que se encuentran en los siguientes ángulos 2θ : 12.26° , 24.58° , 25.41° , 26.03° , 27.72° , 33.42° , 43.58° , 50.60° . Con la ley de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$), nos permite estudiar las características de la red cristalina, donde $n = 1,2,3,\dots$ y con el valor de λ obtenemos

así la distancia **d** entre los planos cristalinos. Como ejemplo tomamos un ángulo

$2\theta = 30.91$, donde $\theta = 15.45$ con **n** = 1. Donde **d** = $\lambda / 2\text{sen}\theta$

Remplazando los valores de λ y θ tenemos: **d** = 2.89 Å

Los parámetros de la red son: **a** = 8.39 Å, **b** = 14.45 Å, **c** = 10.84 Å. Con estos resultados podemos comprobar que el material utilizado es un cristal y con estructura ortorrómbica, del tipo $\beta\text{K}_2\text{SO}_4$ en simetría Pmcn.

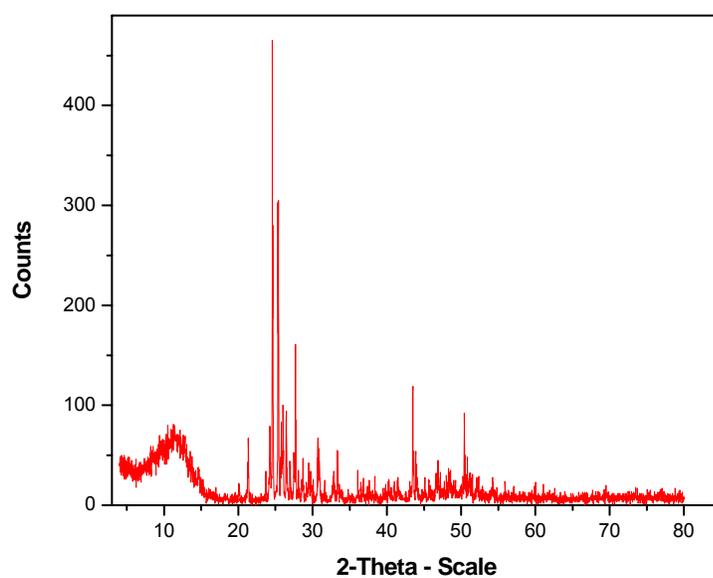


Figura 6.1: Espectro de difracción de Cs_2ZnI_4 dopado al 2% con Mn

6.1.1 Resultados y análisis de las propiedades térmicas:

Para el análisis de las propiedades térmicas de este material, se tiene en cuenta los trabajos realizados anteriormente ^[2,9], donde estudian el comportamiento para cristales de

tipo A_2BX_4 que son miembros defectuosos de las perovskitas (ABX_3) y exhiben propiedades eléctricas y magnéticas diversas; el cristal Cs_2ZnI_4 es de estructura asociada a esta familia y por esta razón el interés de estudiar las propiedades térmicas tales como calor específico, conductividad térmica y flujo de calor en función de la temperatura.

6.1.2 Calor específico

Al graficar el calor específico en función de la temperatura para una muestra de 0.73g de masa del cristal Cs_2ZnI_4 dopado al 2% con Mn, tomados con la técnica de la cámara termoeléctrica, se obtiene el comportamiento de esta muestra entre -10.9 y 99.7 °C. (Ver figura 6.2). En esta gráfica se observan varios picos que pueden identificar fácilmente las transiciones de fase. A una temperatura entre -10 y 0 °C con valor más probable en 3.6 °C que está relacionado a una transición de fase estructural de tipo inconmensurable – conmensurable. Posteriormente vemos como el material sufre un cambio a partir de los 22.34 °C, el cristal necesita más calor para producir un cambio de temperatura y por lo tanto absorbe más energía. Este hecho se evidencia por un pico endotérmico, cuyo ápice ocurre a una temperatura de 31.51 °C. Luego el sistema se relaja requiriendo menos energía para mantener su estructura, libera energía a medida que aumenta la temperatura y de este modo llega a una fase normal a una temperatura de 37.46 °C. Esta transición de fase no estructural está ligada al efecto Jahn-Teller donde los modos vibracionales y electrónicos se acoplan, este acoplamiento es el que hace que

el calor específico del material presente anomalías al bajar la temperatura en comparación al de un cristal normal. [9]

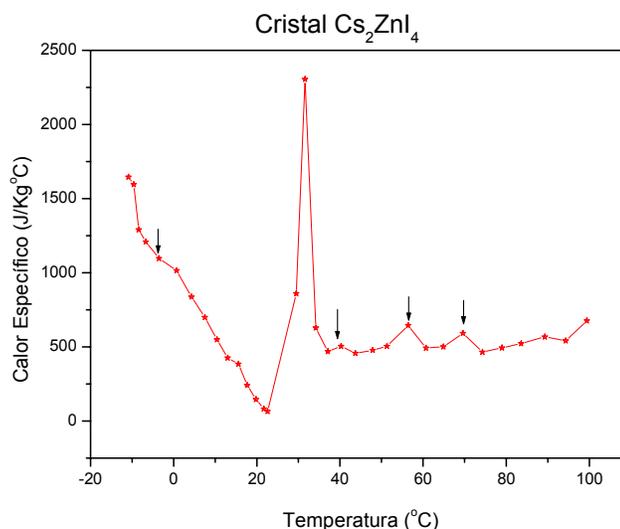


Figura 6.2 Calor específico versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.73g

Las flechas indican los cambios de fase o la posición donde hay cambios súbitos en la curva.

Las transiciones de fase de tipo no estructural, están relacionadas con modos fonónicos, pues siempre se encuentra que un pico exotérmico está seguido de un pico endotérmico a una temperatura más alta, luego libera energía y se relaja llegando a una fase normal. Las vibraciones en la red cristalina aumentan a medida que aumenta la temperatura y lleva a una contribución electrónica más marcada porque los electrones se acoplan por medio de modos fonón. Esto provoca una mayor absorción de energía ocurre

porque la diferencia de energía (ΔE) entre los niveles electrónicos resulta ser igual a la diferencia en energía entre niveles vibracionales ($\Delta \mathcal{E}$), donde la estructura cristalina posee una energía que se encuentra entre el rango electrónico y vibracional. Este cristal suele ser inestable y suele presentar una abundancia en modos fonónicos, permitiendo la formación de Pares de Cooper. Estos son los responsables de las supercorrientes en los superconductores. Esto no implica que en nuestro caso el Cs_2ZnI_4 sea un superconductor, ya que no exhibe el efecto Meissner (Porque no se ha encontrado que expulse un campo magnético de su interior a una temperatura menor a las de transición). Puede alegarse no obstante que este cristal llega a una etapa previa a este estado pues reúne todos los elementos que se arguyen son necesarios para el advenimiento de la misma.

De la Figura 6.2 procede que la energía máxima del pico endotérmico a 31.5°C ($K_B T$: $4,2 \times 10^{-21}$ J) está en el rango entre las transiciones electrónicas y vibracionales por lo que el argumento antes expuesto es altamente plausible.

Hallando el calor específico en la fase normal se encuentra que es aproximadamente $1/40$ del calor específico del agua y donde ocurre la transición crítica es $\sim 3/40$ de la misma.

6.1.3 Conductividad Térmica

La gráfica de la conductividad térmica en función de la temperatura se presenta a continuación.

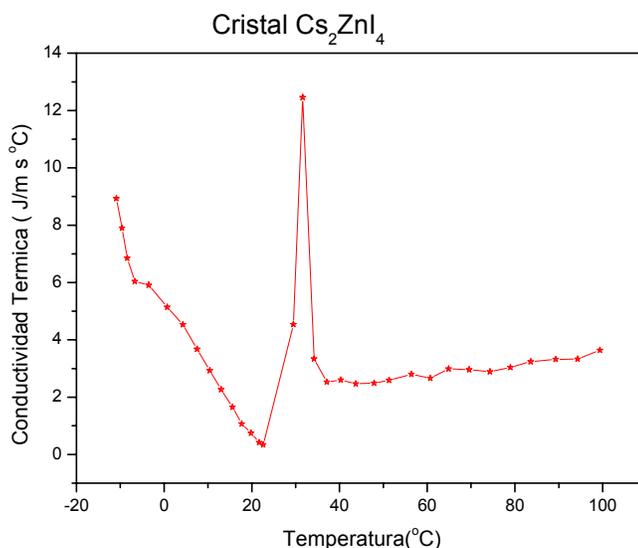


Figura 6.3: Conductividad Térmica versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.73g

Observando la figura anterior, se ve una semejanza con la figura 6.2, la temperatura en que ocurren las transiciones de fase asociada al efecto Jahn-Teller son las mismas, indicando que tanto el calor específico como la conductividad térmica pueden utilizarse para estudiar este efecto. La transición de fase incommensurable está en $-6.6\text{ }^\circ\text{C}$ desfasada por $3\text{ }^\circ\text{C}$ con la observada en el calor específico, esto debido a que es más fácil percibir estas transiciones de fase en el calor específico que en la conductividad térmica, por ser más sensibles a los cambios de temperatura. El valor de conductividad térmica en

la fase normal es de $2.49 \text{ J/m s } ^\circ\text{C}$ que comparado con materiales conductores está por debajo de los valores de estos y es mayor inclusive que la de algunos aisladores, indicando que nuestros valores están acorde a las expectativas porque nuestros cristales son semiconductores (ver tabla 3.1). En la transición de fase asociada al efecto Jahn-Teller el valor de la conductividad térmica está en $12.4 \text{ J/m s } ^\circ\text{C}$.

De la gráfica anterior podemos observar, que a medida que aumenta la temperatura después de la transición de fase estructural – inconmensurable, esta provoca una notable disminución de la conductividad térmica debido al desorden estructural; hay una relajación después de la transición de fase asociada al efecto Jahn-Teller, permaneciendo casi constante ante el aumento de la temperatura debido a que el cristal se estabiliza.

6.1.4 Flujo de Calor

En la figura 6.4 (a) tenemos el flujo de calor versus la temperatura. En el mismo se observa que las transiciones de fase forman concavidades en la curva seguidas por una meseta, estas transiciones ocurren en el mismo rango de temperatura que las propiedades térmicas anteriores excepto la del pico que resalta a $88.5 \text{ }^\circ\text{C}$, el flujo del calor que atraviesa el material presenta una depresión que significa que la muestra no absorbió la misma cantidad de calor y por lo tanto no pasó igual cantidad de flujo.

Al estudiar este cristal se corroboró la existencia de cambios estructurales predichos por otras técnicas en compuestos similares ^[9]; donde comprueban como el material sufre las diferentes transiciones de fase vistas anteriormente.

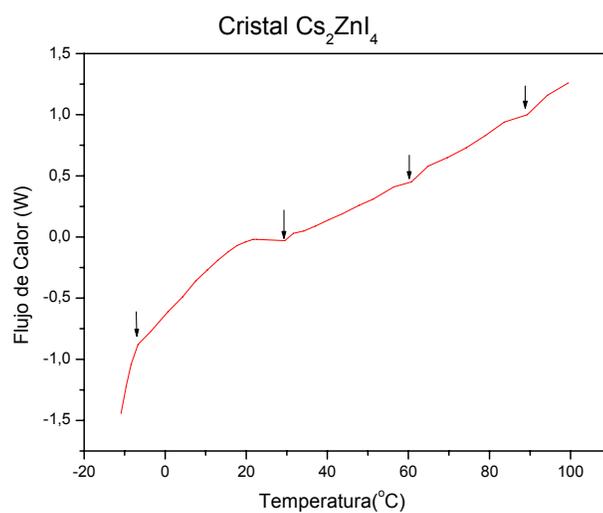


Figura 6.4 (a) Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.73g

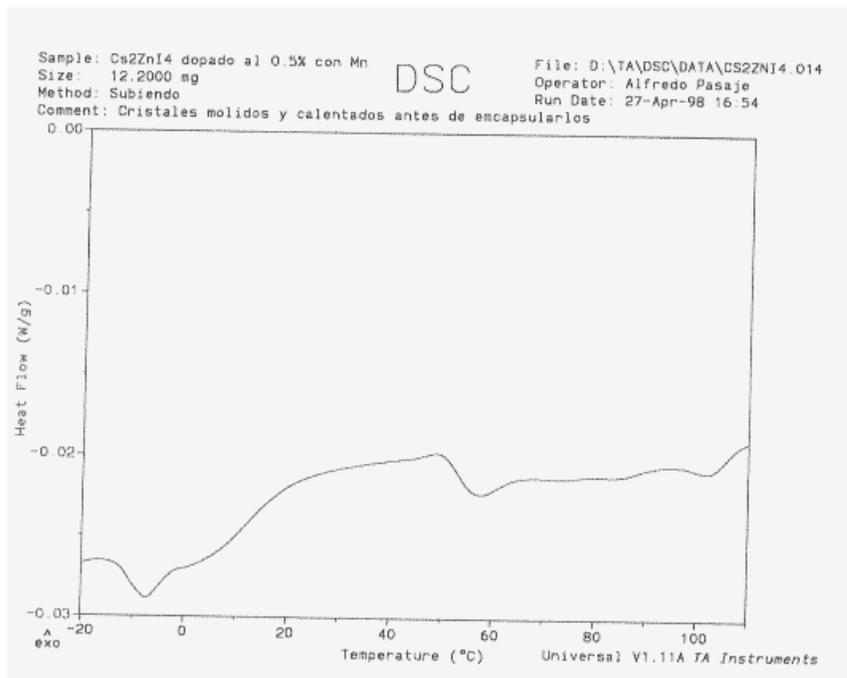


Figura 6.4 (b): Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal Cs₂ZnI₄ dopado al 0.5% con Mn medido por la técnica DSC [9].

En la figura 6.4 (a) se observa que a los $-7.12\text{ }^{\circ}\text{C}$ hay un cambio brusco de concavidad producto de una diferencia en la razón de cambio en el flujo de calor que va relacionada con un cambio estructural producto de la transición de fase incommensurable – normal que se debe a que en muchas ocasiones, la transición ocurre una vez los modos fonones están activados. Estos resultados son acordes con los publicados por otros autores (ver figura 6.4 b). De acuerdo a estos, la temperatura de transición ocurre alrededor de los $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1,9]. Luego de sufrir este cambio, el flujo de calor se vuelve constante entre las temperaturas de $20\text{ y }30\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de una absorción de calor que se

manifiesta con un pico endotérmico a los 60 °C relacionado con la transición de fase asociada al efecto Jahn-Teller ^[9], precedido por un pico menos pronunciado a los 88.5 °C según se disminuye la temperatura.

Nuestro método detecta las mismas transiciones de fase que el DSC, por lo tanto es tan válido como éste ya que se obtuvo resultados acorde con los obtenidos por otras técnicas de medida ^[2,9], donde estudiaban diferentes propiedades de materiales tanto cristalinos como policristalinos de la misma muestra. El desfase en las temperaturas de transición comparadas con la técnica DSC se debe a que en esta técnica, el cristal se pulveriza y la unión entre los átomos no está tan definida como en el monocristal, utilizado en la cámara termoeléctrica.

Para corroborar aún más nuestros resultados, se tomó un cristal de Cs_2ZnI_4 dopado al 2% con Mn con una masa de 0.5g, elaborado por el mismo método de evaporación lenta; se tomaron las medidas de las propiedades térmicas con la técnica de la cámara termoeléctrica con un barrido de temperatura de -13 a 99.7 °C, bajo las mismas condiciones.

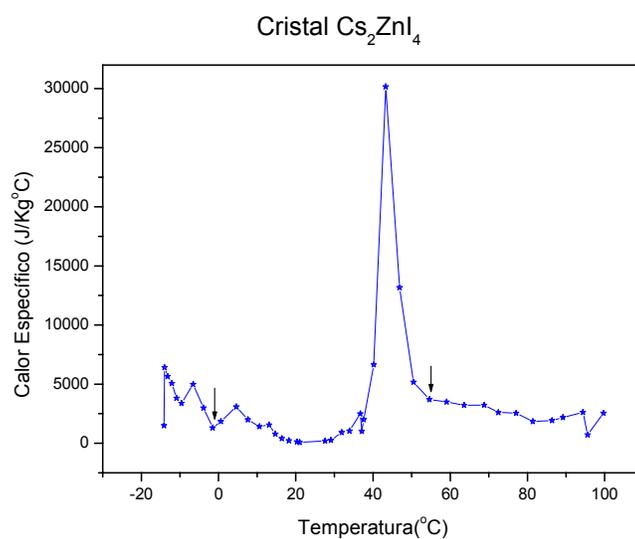


Figura 6.5: Calor específico versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.5g

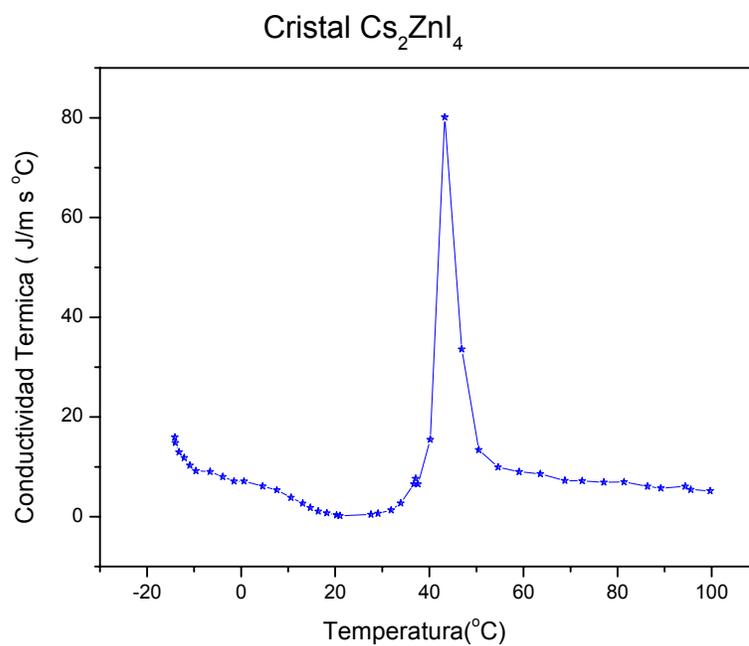


Figura 6.6: Conductividad Térmica versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.5g

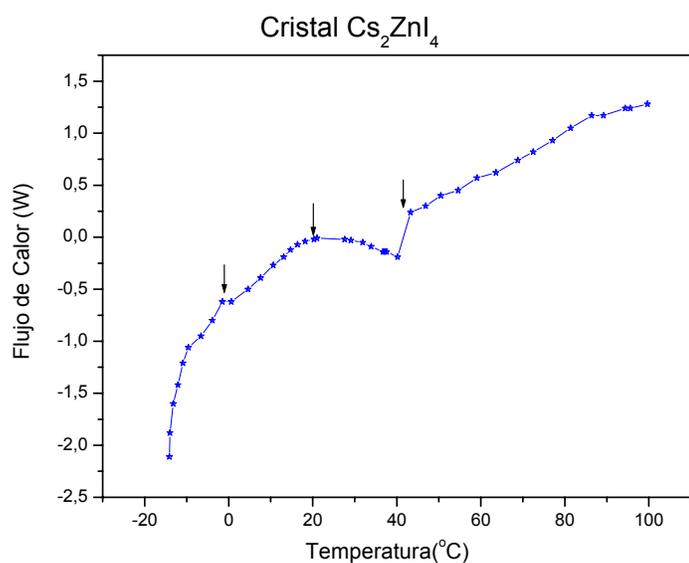


Figura 6.7: Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal Cs_2ZnI_4 de 0.5g

De las tres figuras anteriores, podemos observar que a una temperatura entre 20 y 30°C hay una constancia en el flujo de calor, donde la muestra se estabiliza.

En la figura 6.5 y 6.6 se observa que a una temperatura aproximada de $-1,02^{\circ}\text{C}$, empieza la transición de fase estructural de tipo incommensurable, donde hay una activación de transiciones electrónicas produciendo la absorción de energía, terminando en un pico endotérmico tras el cual a $43,6^{\circ}\text{C}$, la estructura cristalina se relaja al requerir menos energía para mantener su estructura. La transición estructural está seguida de una transición de fase no estructural ($54,15^{\circ}\text{C}$) asociada por el efecto Jahn-Teller. Acorde a

estudios realizados anteriormente ^[5,9], estos datos están en el rango de energías de 10^{-22} J donde existe una probabilidad alta de que los modos vibracionales y electrónicos se acoplen.

En la figura 6.7, se observa bien los diferentes picos endotérmicos en la cual el material absorbe calor. A la temperatura de -1.04 °C, hay un cambio drástico en la pendiente de la curva teniendo un mayor flujo de calor, debido al proceso del cambio estructural en que el material se encuentra. Luego se relaja y disminuye el flujo de calor porque la muestra está absorbiendo calor y posteriormente el flujo aumenta la temperatura cuando el sistema se relaja.

Como se puede apreciar para los dos cristales de Cs_2ZnI_4 dopado al 2% con Mn las transiciones de fase inconmensurable de tipo estructural (entre -10 y 0 °C) vienen precedida de una transición de fase asociada al efecto Jahn-Teller (entre 30 y 45 °C), donde hay una influencia de modos vibracionales de la red cristalina la cual se percibe en este rango de temperatura al ceder energía y llegar a una fase normal a una temperatura aproximada de 54.82 °C. Normalmente esta está ligeramente por debajo de lo que se obtiene para el material no dopado.

El efecto del dopaje en el cristal provoca un corrimiento en la temperatura de transición a un valor más bajo. Esto fue comprobado por estudios anteriores ^[9]; el ión

Mn^{2+} , es un ión paramagnético, pero en este tipo de estructura exhibe rasgos de ferromagnético (las porciones tienden a atraerse unas con otras), esto implica que si el pico es alto, es que necesita mucho más calor para producir un cambio en la temperatura y al tener más manganeso, los iones interactúan fuertemente y eso provoca que necesite más calor, llevando a un cambio en la intensidad y en la posición del pico.

6.2 Análisis del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$

Para el crecimiento de este tipo de cristales, se tomaron en cuenta dos técnicas de elaboración: la técnica de evaporación lenta y la técnica de evaporación rápida, esto con el propósito de verificar si son técnicas óptimas para la fabricación de este tipo de cristal, como también ver en que forma se afectan las propiedades térmicas del material. La toma de datos se realizó por dos métodos, el método del DSC “Calorímetro de barrido diferencial” y el método realizado con la cámara termoeléctrica “modelo CP-065 Serial 0109”. A continuación se describe los resultados obtenidos.

6.2.1 Análisis del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ elaborado por con el método de evaporación lenta

El espectro de rayos X se realizó con un barrido angular de 0 a 80 ° bajo las mismas condiciones que el material anterior, obteniendo el espectro del cristal presentado en la figura 6.8.

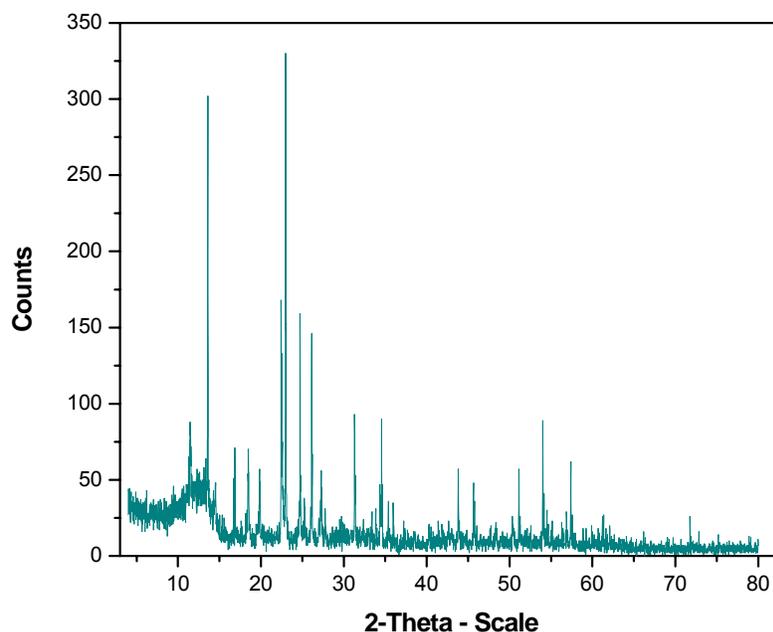


Figura 6.8: Espectro de difracción del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$

En esta grafica podemos ver los picos característicos del material en los ángulos 2θ : 11.33° , 13.48° , 18.33° , 19.80° , 23° , 24.8° , 26.2° , 31.23° . Los parámetros de la red son: $\mathbf{a} = 9.001 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 15.53 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 12.27 \text{ \AA}$, representando una estructura ortorrómbica, del tipo $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ perteneciente al grupo espacial $Pmcn$. Estudios realizados anteriormente de dicho material ^[2,4], han encontrado que la capacitancia en función de la temperatura presenta diferentes variaciones a causa de posibles transiciones de fase entre las temperaturas de 273-276 K debidas a transiciones de fase estructural y entre temperaturas de 293-310 K causadas por transiciones de fase no estructural asociadas al

efecto Jahn-Teller. Tomando en cuenta estos resultados, esperamos encontrar que las perturbaciones a obtener en las propiedades térmicas, estén en estos mismos rangos de temperatura.

Se tomó el cristal de $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$, y se hallaron las propiedades térmicas con la técnica de la cámara termoeléctrica en un rango de temperatura entre -15 y 96 °C.

Al graficar el calor específico en función de la temperatura se observan muchos picos característicos del material representado en la siguiente figura:

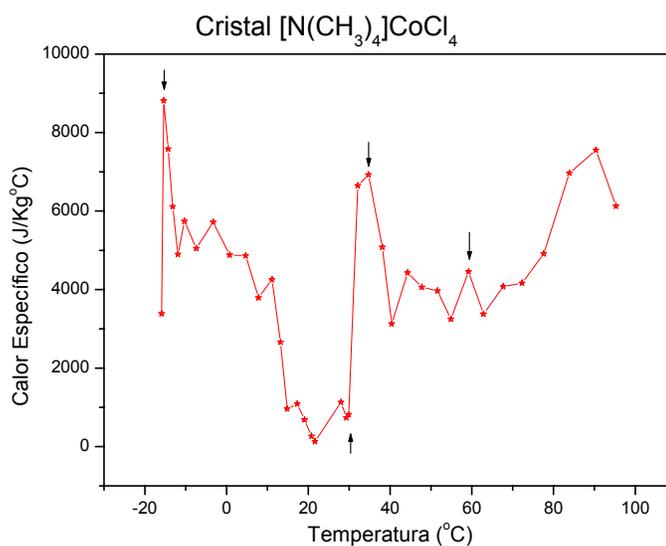


Figura 6.9: Calor específico versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ de 0.07g

Para comparar nuestros resultados se tomó como referencia la siguiente figura donde se encuentra los resultados obtenidos por Maria Patiño con otra técnica ZLC en dicho material. [2]

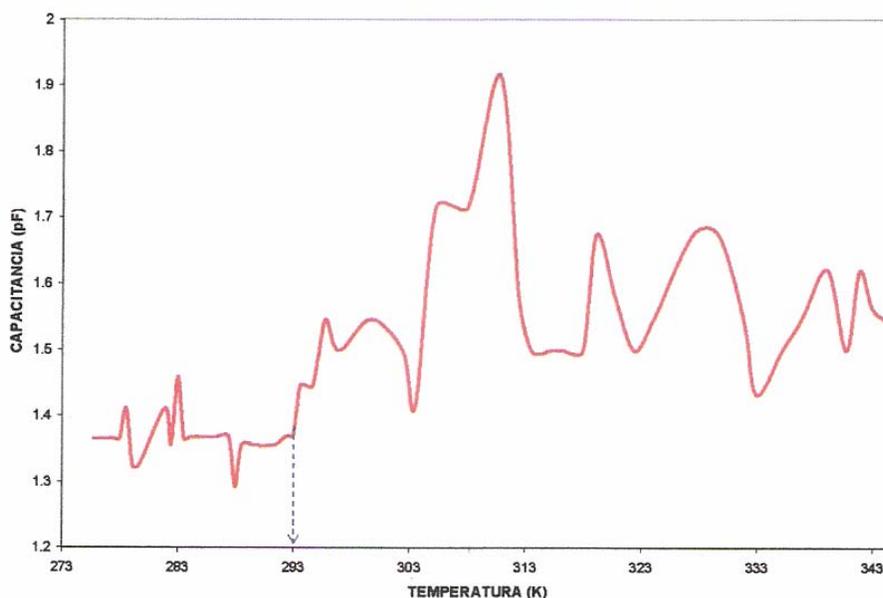


Figura 6.10 Capacitancia Versus temperatura de $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ realizado con la técnica ZLC [2]

Nuestro material es higroscópico y existe la posibilidad de que absorba moléculas de agua. Las mismas pueden afectar las medidas, pero este efecto se minimizó colocando la muestra en una cámara aislada y usando cinta adhesiva en los bordes. Este material parece ser más susceptible a los cambios de temperatura los cuales produce oscilaciones y de ahí la variedad de picos observados en la figura 6.9. En esta figura se muestra cómo

a partir de $-15.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ empieza a ceder calor debido a las oscilaciones de los átomos que preceden a la transición de fase inconmensurable. Se produce dicho cambio estructural a una temperatura aproximada de $21.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este resultado es consistente con los obtenidos por Maria Patiño^[2], Showo Sawada^[3] y Katsuhio Hasebe^[8]. Esta transición se caracteriza por la aparición de un pico adicional donde la muestra empieza a absorber calor hasta llegar a una temperatura crítica de $33.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, asociado a la transición de fase no estructural ligada al efecto Jahn-Teller, seguido de oscilaciones adicionales debidas a acoplamiento de estados electrónicos y vibracionales, lo cual se evidencia con un pico exotérmico en $59.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ consistentes con los predichos por Maria Patiño^[2] que se observan en la figura 6.10.

De la figura 6.9 podemos deducir que el calor específico de la fase normal es de $\sim 3/40$ la del agua y en la temperatura crítica asociada al efecto Jahn-Teller es $7/4$ la del agua con una energía que se encuentra en el rango electrónico y vibracional de 10^{-22} J.

Al graficar la conductividad térmica en función de la temperatura se obtuvo la figura 6.11. Se observa como la conducción de calor va descendiendo a medida que aumenta la temperatura, sufre un cambio en su curva a una temperatura $-10.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ donde la reducción de la conductividad térmica es debida nuevamente al desorden estructural, se relaja y a una temperatura de $21.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ empieza a aumentar hasta llegar a un cambio a la temperatura de $33.6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta transición está asociada al efecto Jahn-Teller. También se

observa de nuevo un pico prominente a los 59.21 °C consistente nuevamente con los obtenidos por Maria Patiño en la figura 6.10.

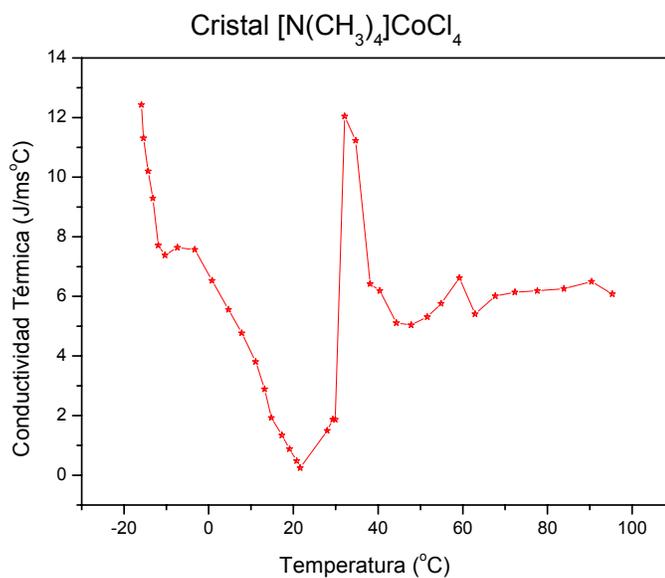


Figura 6.11 Conductividad Térmica versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ de 0.07g

La conductividad térmica en la fase normal está en $\sim 6 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ siendo menor que la de metales y mayor que algunos no metales. Esto es acorde con resultados de otros materiales de este mismo tipo (ver Tabla 3.1).

En el flujo de calor de la figura 6.12 se observa un cambio drástico en la pendiente de la curva a una temperatura de -10.8°C con un aumento progresivo del flujo

a medida que aumenta la temperatura, entre 20.8 y 32.4 °C el flujo de calor de la muestra se mantiene estable y aumenta linealmente a partir de 34.7 °C.

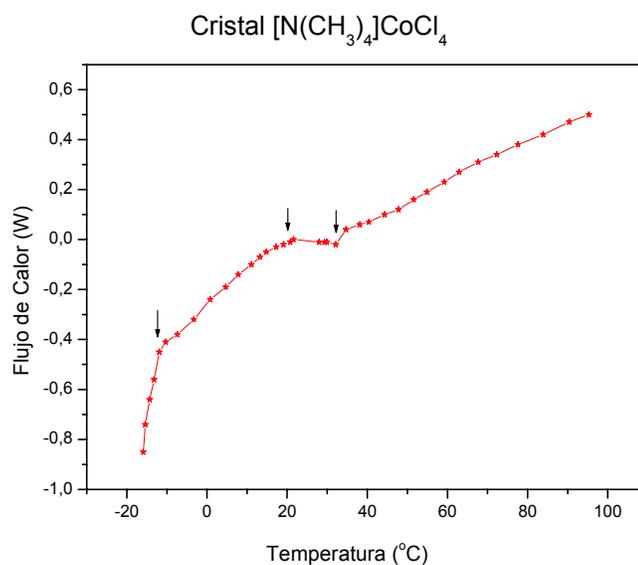


Figura 6.12 Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2 \text{CoCl}_4$ de 0.07g

Para verificación de las transiciones de fase se tomó otro cristal de $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2 \text{CoCl}_4$ con una masa similar y se midió nuevamente. Luego se graficaron las diferentes propiedades térmicas, obteniendo así las siguientes figuras:

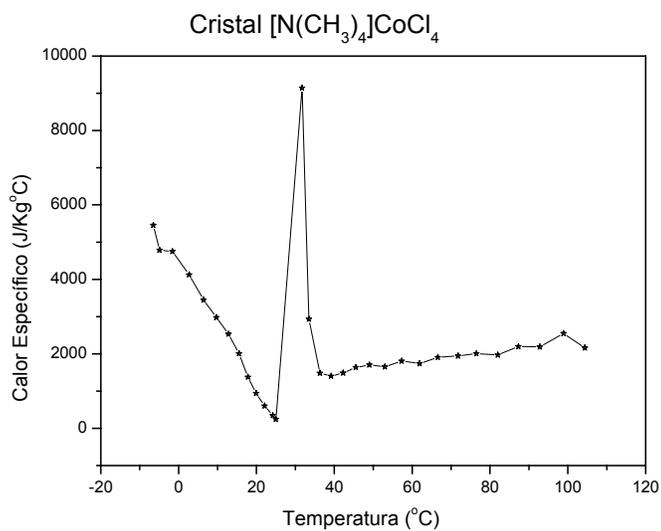


Figura 6.13: Calor específico versus Temperatura del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ de 0.06g

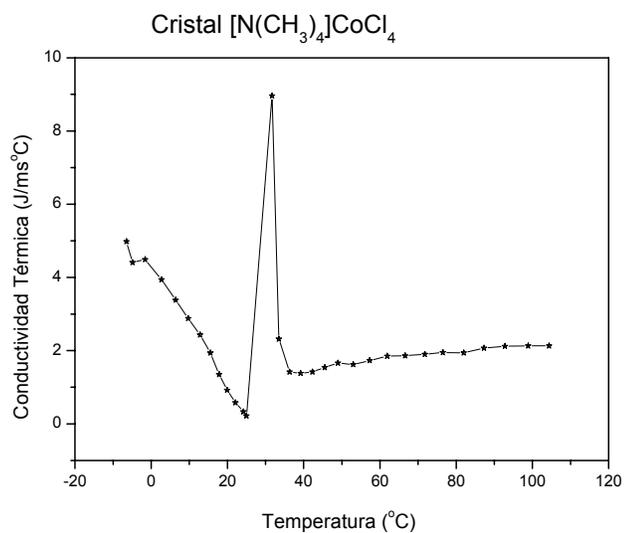


Figura 6.14: Conductividad Térmica versus Temperatura del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$ de 0.06g

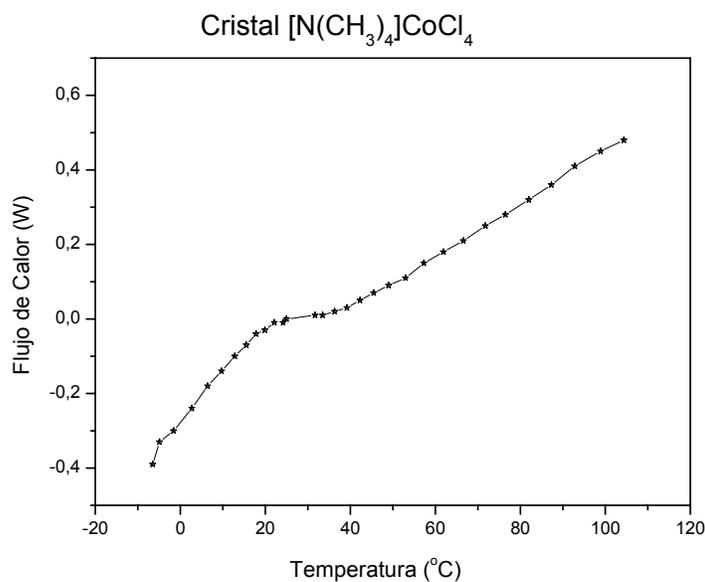


Figura 6.15: Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2 \text{CoCl}_4$ de 0.06g

Las gráficas de la muestra #2 del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2 \text{CoCl}_4$ evidencia que se corrió con un barrido de temperatura entre -6 y 100 °C bajo las mismas condiciones de la muestra #1 del mismo compuesto. Como era de esperarse, las transiciones de fase ocurren en un mismo rango de temperatura para las tres propiedades térmicas y con un desfase entre 3 y 5 °C que es posible se deba al tamaño de la muestra lo cual introduce un poco más de dificultad en el manejo de la misma. Este corrimiento es pequeño y por lo tanto no es significativo, las diferencias están dentro del error experimental para este caso.

6.2.2 Análisis del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2 \text{CoCl}_4$ elaborado por con el método de evaporación Rápida

Luego de obtener la pastilla del cristal $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2 \text{CoCl}_4$ realizada por el método de evaporación rápida se midieron las propiedades térmicas de este material realizadas por la técnica de la cámara termoeléctrica , obteniendo las siguientes graficas:

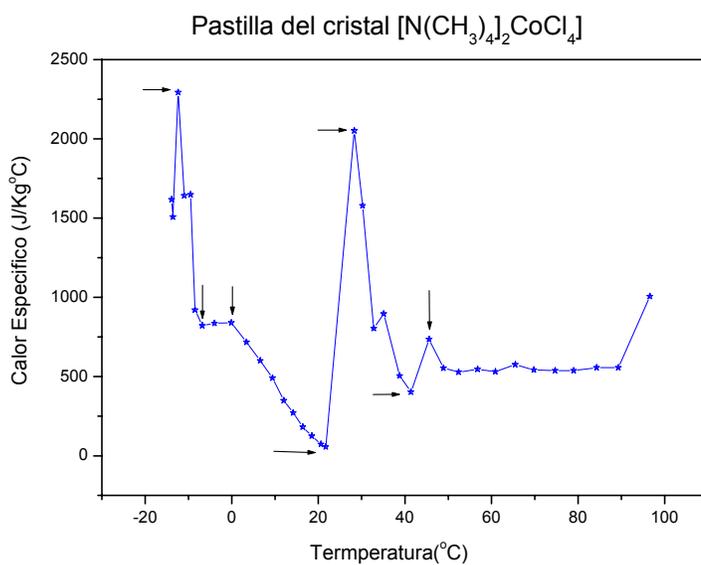


Figura 6.16: Calor específico versus Temperatura de la pastilla de $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2 \text{CoCl}_4$

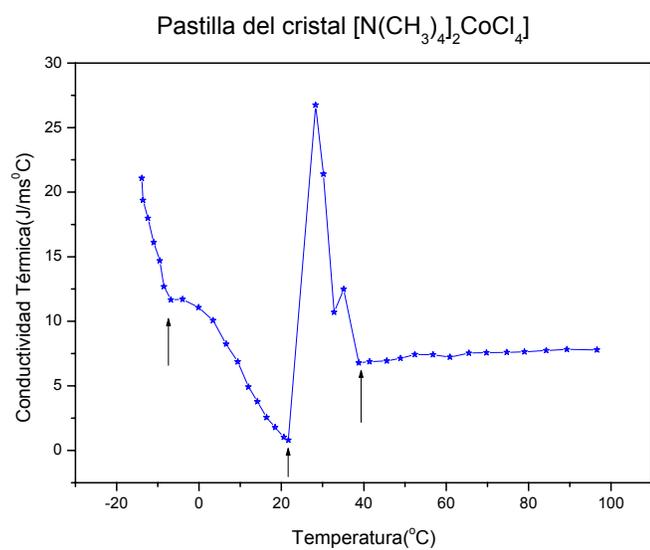


Figura 6.17: Conductividad Térmica versus Temperatura de la pastilla de $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$

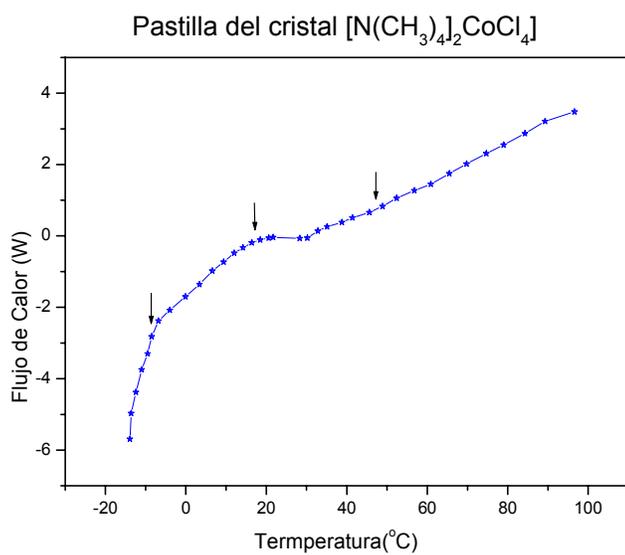


Figura 6.18: Flujo de Calor Versus Temperatura de la pastilla de $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$

Las figuras anteriores representan las propiedades térmicas en función de la temperatura, de una muestra cristalina de 1.89g. La misma fue pulverizada y sometida a presión en un dado de forma cilíndrica y de dimensiones 7.6mm de espesor, 201mm² de área y 1.86gramos. Luego se sometió a una variación de temperatura de -13.9 a 96.6 °C.

La figura 6.16 presenta el calor específico en función de la temperatura. Se observa unos picos endotérmicos altos muy característicos en -12,3 y 28,3 °C que también se encontraron en el monocristal de la muestra #1 en la figura 6.9 desfasados aproximadamente entre 4 a 5 °C. También podemos ver la transición de fase estructural inconmensurable la cual empieza a -6.5°C y termina en 21.5 °C (acorde con resultados anteriores), precedida por la transición de fase asociada al efecto Jahn-Teller a una temperatura de 28.33 °C, seguida de otros picos endotérmicos, producto de las energías vibracionales de la red cristalina, culminando con una fase normal.

El calor específico de la muestra en la transición a la fase normal está entre 1/ 8 la del agua y en la transición de fase tipo Jahn -Teller está a 1/2 la del agua.

La figura 6.17 presenta la conductividad térmica en función a la temperatura, la curva es mucho más suave y con un comportamiento similar a la del calor específico (Figura 6.16) donde las transiciones de fase ocurren a la misma temperatura; de nuevo la

conducción de calor está por debajo de los metales y por encima de algunos aisladores (Tabla 3.1)

Para la figura 6.18 el flujo de calor en función de la temperatura nos detalla nuevamente los cambios bruscos en la curva en temperaturas de -13.7 , -6.7 , 13 y 49 °C, presentando un comportamiento constante entre 21.5 y 29 °C. Estos cambios bruscos están acorde con los resultados obtenidos anteriormente en los monocristales de las muestra #1 y #2, se nota, no obstante, un ligero corrimiento en la temperatura de transición que se debe a una diferencia tanto en masa como en área de contacto. Se espera además una diferencia porque en un cristal la estructura atómica es ordenada y definida, mientras que en el policristal a presión el orden de los átomos no es el mismo. Los pequeños cristales están de forma desordenada con más distancia entre ellos produciendo un corrimiento en las temperaturas a las que ocurren las transiciones.

6.3 Comparación de resultados del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ elaborado por evaporación rápida medido por la técnica del DSC

Para comparación de datos se utilizó unos pequeños cristales, se pulverizaron y se tomó 12.5 gramos de esa muestra para realizar medidas con la técnica del “MDSC”. Las medidas se tomaron con un barrido de temperatura de -50 a 300 °C, aumentando la

temperatura a razón de 3 °C / minuto. Con estos datos el equipo nos da la grafica del flujo de calor en función de la temperatura representada en la figura 6.19.

Esta técnica se utiliza para detectar las transiciones de fase. Un cambio de fase puede deberse tanto a cambios estructurales como no estructurales en el material. La muestra es llevada a una cierta temperatura indicada y posteriormente se devuelve la muestra a la temperatura inicial. En este caso la muestra tan solo se calentó en un rango de temperatura de -40 a 140 ° C sin que la misma llegue a fundirse.

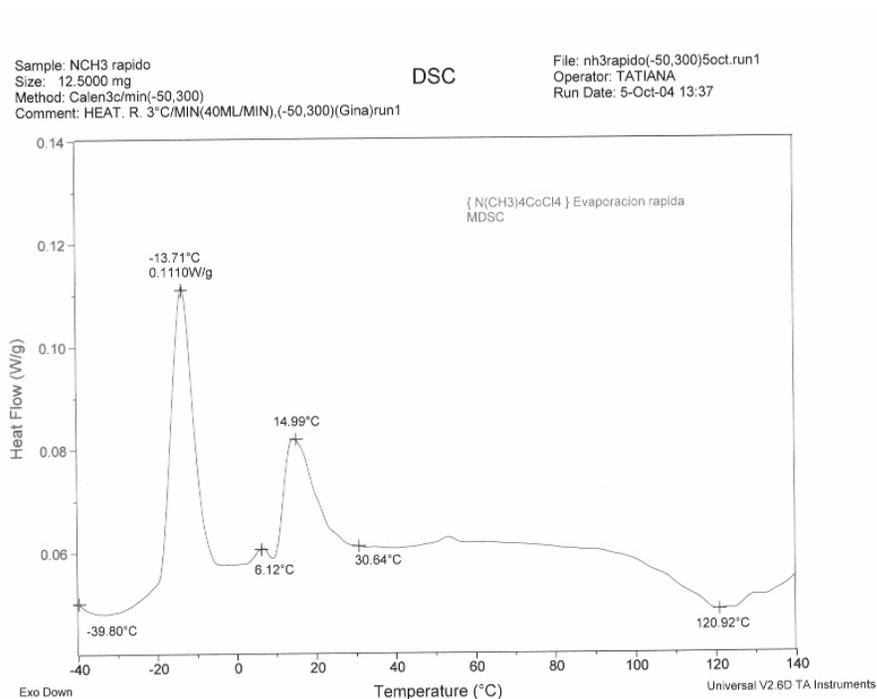


Figura 6.19 Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ elaborado por evaporación rápida, medido por la técnica del DSC

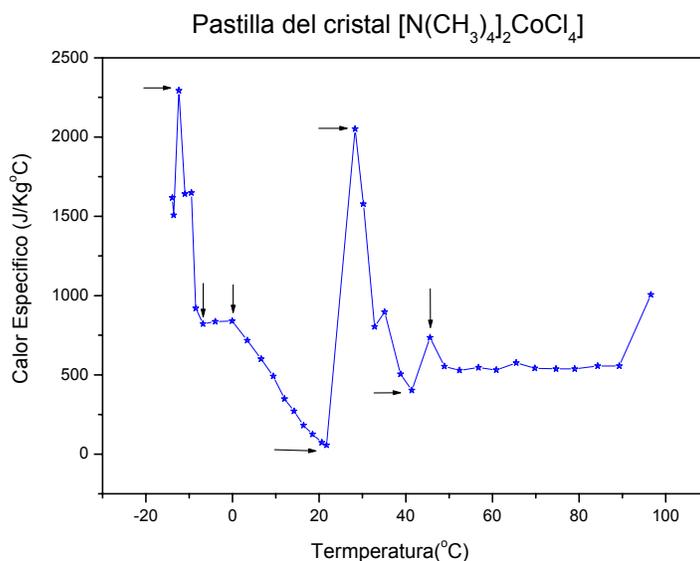


Figura 6.20 Calor específico Versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ elaborado por evaporación rápida, medido por la técnica de la Cámara Termoeléctrica

Al observar las dos figuras anteriores, podemos ver la semejanza de las graficas. No obstante el calor específico encontrado con la técnica de la cámara termoeléctrica es más sensible a los cambios de temperatura detallados en la figura anterior (Figura 6.20) y se puede comparar mejor con los resultados de la técnica “MDSC” (Figura 6.19). En la figura 6.18 que representa el flujo de calor Versus la temperatura con la técnica de la cámara termoeléctrica se aprecian también los cambios drásticos en la curva, aunque en algunas temperaturas dichos cambios son menos evidentes, lo que implica menos sensibilidad.

En la técnica de MDSC la muestra siempre está cediendo calor observado en sus picos exotérmicos, mientras que en la cámara termoeléctrica la muestra cede calor y en una parte del proceso absorbe calor, al ocurrir ambos procesos es de esperarse que de alguna manera se afecten los resultados y ello produzca un corrimiento en las temperaturas a las que se detectan las transiciones de fase, como también afecta que en el MDSC la temperatura se mide con una razón de 3°C por minuto y en la cámara Termoeléctrica se mide la temperatura de la muestra en un intervalo de tiempo entre 5 a 7 minutos, hecho que puede producir que observemos pequeños detalles e información que en el MDSC no se especifican, y al compararlas aparezca un corrimiento. El efecto de estímulo y respuesta puede por lo tanto estudiarse mejor usando la técnica de la cámara termoeléctrica.

6.4 Análisis del método de elaboración del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ (Evaporación lenta y evaporación rápida) medidos por la técnica del DSC.

Se tomó una muestra de 11.7mg elaborado por el método de evaporación lenta, se pulverizó y se tomaron las medidas en el MDSC en un rango de temperatura entre -50 y 300 °C con una razón de cambio de 3°C por minuto. Del mismo modo se procedió con la muestra de 12.5 mg elaborada por evaporación rápida.

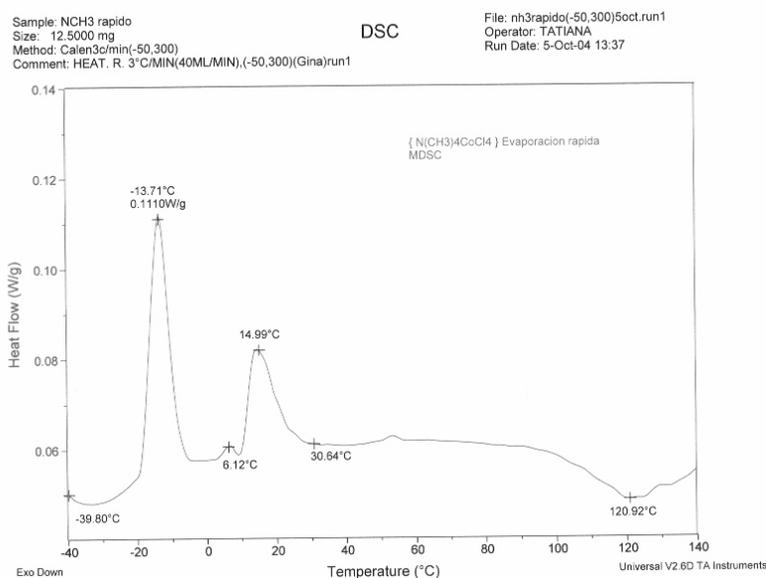


Figura 6.21: Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ elaborado por evaporación rápida, medido por la técnica del DSC

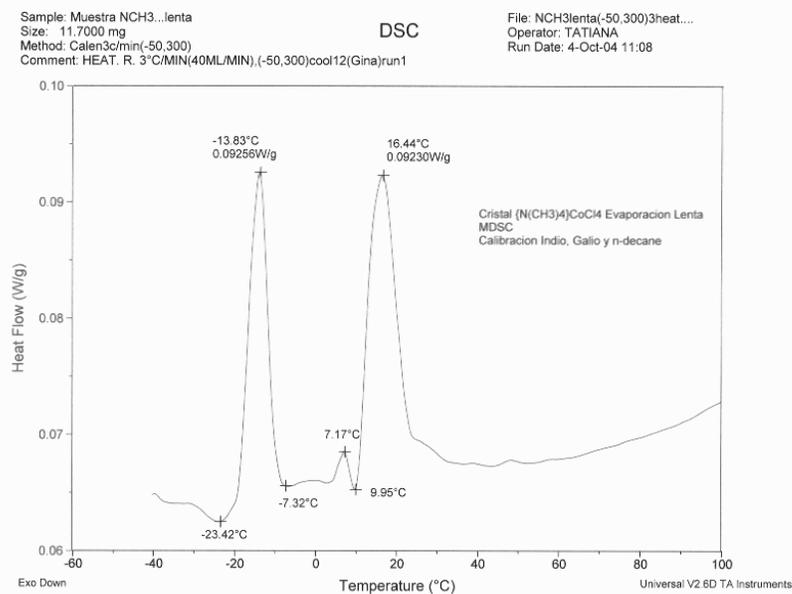


Figura 6.22: Flujo de Calor Versus Temperatura del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ elaborado por evaporación lenta, medido por la técnica del DSC

En La figura (6.21) se observan cuatro picos característicos: -13.7, 6.12, 14.99 y 52°C. En la figura (6.22) se observan también cuatro picos característicos: -13.8, 7.17, 16.44 y 49°C, y es visible un pequeño corrimiento en los tres últimos picos, pero la similitud de las dos gráficas es evidente. Puesto que el corrimiento es pequeño se concluye que el método de elaboración para este cristal no implica cambios sustanciales en las medidas con la técnica del MDSC, a pesar de que en las transiciones de fase los picos discrepan un poco en amplitud unos con otros. En definitiva no hay diferencias sustanciales y por lo tanto los resultados son prácticamente independientes del método de elaboración.

Para este caso hay una transición de fase inconmensurable estructural entre -13 y -14°C que culmina entre 6 y 9°C, temperaturas tras la cual procede la transición de fase asociada al efecto Jahn-Teller entre los 14 y 17 °C. En esta última la muestra cede calor y se relaja entre los 30 y 33°C a la cual sigue a una fase normal que se evidencia por un flujo de calor constante y progresivo.

Para temperaturas mayores de los 60°C la muestra sufre oscilaciones en su red cristalina, permitiendo la observación de diferentes picos exotérmicos adicionales que son característicos de la estructura de dichos cristales, estos resultados también fueron encontrados por estudios anteriores^[2]. Los dos picos exotérmicos de este material tienen similitud con los encontrados por Show Sawada^[4].

En la siguiente tabla se hace una la comparación de los resultados obtenidos con los dos tipos de equipos utilizados para el cristal de $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2 \text{CoCl}_4$.

Tabla 6.1: Comparación de resultados para el cristal $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2 \text{CoCl}_4$

Cristales evaporación rápida y lenta	T F I (°C)	T F EJT (°C)	F N (°C)	Pico adicional (°C)
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2 \text{CoCl}_4$ Monocristal evaporación lenta Cámara Termoeléctrica	-15.9	33.5	45	59.2
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2 \text{CoCl}_4$ Pastilla evaporación rápida Cámara Termoeléctrica	-12.3	28.33	40	49
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2 \text{CoCl}_4$ DSC....Evapo Lenta	-13.8	16.5	30-33...	49
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2 \text{CoCl}_4$ DSC Evapo Rápida	-13.7	15	30-33...	52

Los resultados de las primeras dos filas hace referencia a los obtenidos por la técnica de la cámara termoeléctrica, y las dos últimas a la técnica del equipo DSC. Como se puede ver la primera columna muestra la temperatura crítica promedio donde ocurre la transición de tipo inconmensurable donde los resultados están entre los mismos valores

independientemente de la técnica de medida, debido a que esta es de tipo estructural e independiente de la razón de calentamiento de la muestra.

En la segunda columna podemos ver la temperatura crítica promedio donde ocurre la transición de fase asociada al efecto Jahn-Teller. Se observa que los dos valores medidos con la cámara termoelectrónica son semejantes entre sí, como también ocurre entre los dos valores tomados por el equipo DSC. No obstante se nota una diferencia entre los valores obtenidos por ambos métodos. Esto se debe a que la razón de calentamiento de la muestra empleada en cada una de las técnicas es diferente. Puesto que la transición asociada al efecto Jahn-Teller depende de las vibraciones de la red cristalina y estas a su vez son afectadas por la razón de calentamiento. La tercera columna es la temperatura aproximada a la cual el sistema alcanza una fase normal y la cuarta columna es un pico adicional característico del material. Podemos notar que en esta columna el primer valor difiere de los demás. Esto se debe a que los resultados de la primera fila son de un material monocristalino, los demás son policristales y es de esperarse que haya algunas diferencias entre ellos.

6.5 Análisis del cristal Cs_2CoCl_4

Este cristal fue elaborado por la técnica de evaporación lenta, y se llevó a cabo la difracción de rayos X para la caracterización del material. El difractómetro trabajó con

una longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, obteniendo el espectro del cristal presentado en la siguiente figura:

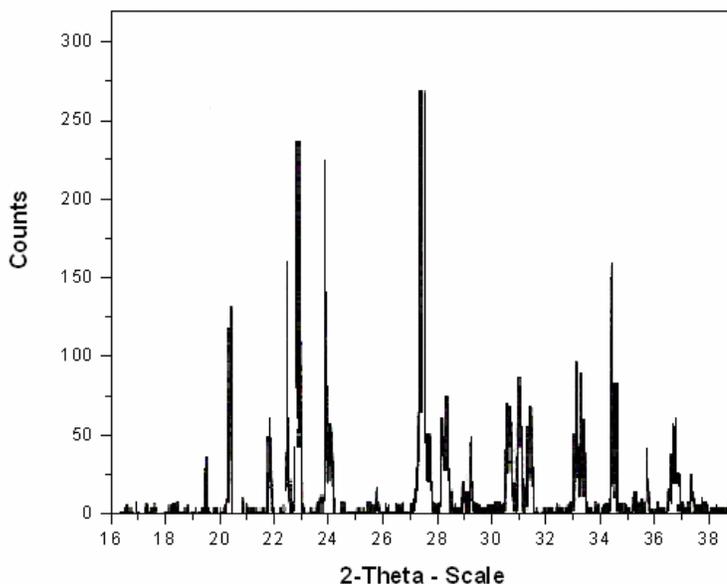


Figura 6.23: Espectro de difracción del cristal Cs_2CoCl_4

El análisis de este espectro de destaca por unos picos característicos del material a los siguientes ángulos $2\theta = 20.30^\circ, 22.42^\circ, 22.82^\circ, 23.82^\circ, 27.48^\circ, 33.10^\circ, 34.46^\circ$, aplicando la ley de Bragg se obtiene las siguientes distancias entre planos cristalinos para ángulos respectivamente: $4.37 \text{ \AA}, 3.96 \text{ \AA}, 3.89 \text{ \AA}, 3.73 \text{ \AA}, 2.75 \text{ \AA}, 2.87 \text{ \AA}, 2.70 \text{ \AA}$ y 2.60 \AA con parámetros de red $\mathbf{a} = 9.737 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 7.392 \text{ \AA}$ y $\mathbf{c} = 12.472 \text{ \AA}$ que representa una estructura ortorrómbica perteneciente la grupo espacial $Pman$.

En la figura 6.24 se observan dos curvas que representan el flujo de calor versus la temperatura. Una es resultado de tomar la temperatura aproximadamente cada seis minutos en un proceso dividido desde la temperatura ambiente (26°C) hasta la temperatura más alta (95°C), luego de la temperatura ambiente hasta llegar a la temperatura más baja (-14°C). La segunda curva se obtuvo de la misma manera que la de los cristales anteriores, desde la temperatura más baja (-14°C), hasta la más alta (95°C), midiendo la temperatura en un mismo intervalo de tiempo. Este proceso se realizó en la cámara Termoeléctrica con un pequeño cristal de 0.16g de masa, bajo las mismas condiciones que los cristales anteriores.

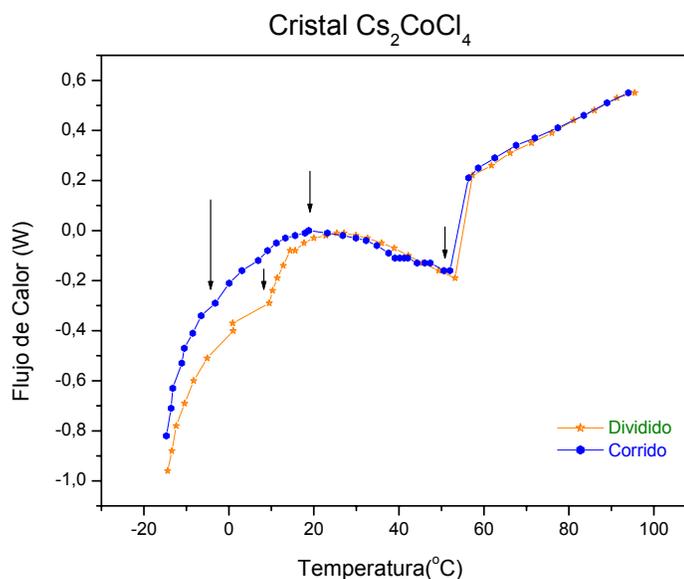


Figura 6.24: Flujo de calor versus la Temperatura para el cristal Cs_2CoCl_4 tomado por dos procesos diferentes.

En la grafica anterior se ve que no hay diferencias sustanciales entre ellas, coinciden en los cambios bruscos en la curva. Podemos decir que para este material al medir el flujo de calor contra la temperatura, se puede realizar en cualquiera de estos dos procedimientos.

Estudios previos de este material realizados por Maria Patiño (ver figura 6.25), analizan la capacitancia versus la temperatura para frecuencias bajas y se observa que cerca de 24.9°C hay un cambio en la curva y una disminución en el valor de la capacitancia lo que indica que a esa temperatura ocurre la transición de fase conmensurable - inconmensurable y luego un pico adicional entre 12 y 15.5°C que puede estar asociado al efecto Jahn-Teller.^[2] Con esta información procedemos a hacer nuestro análisis de las propiedades térmicas de nuestro cristal.

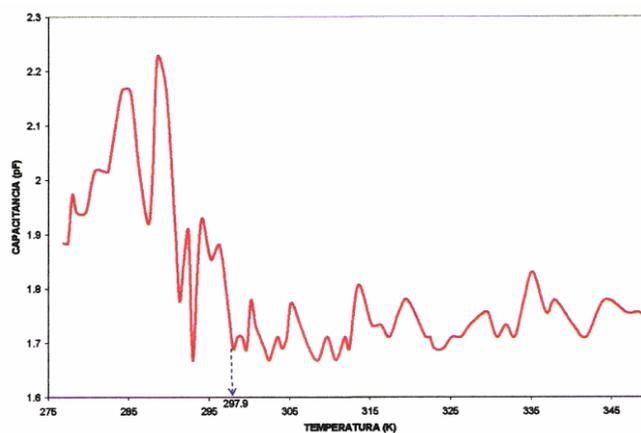


Figura 6.25: Capacitancia versus Temperatura para frecuencias bajas realizada por Maria Patiño del cristal Cs_2CoCl_4 ^[2]

En la figura 6.24 se observa como a medida que aumenta la temperatura hay un cambio drástico en la curva donde decae hasta llegar a una temperatura de 52°C, este cambio se debe a que la muestra absorbe calor hasta que se produce un cambio no estructural asociado al efecto Jahn-Teller; posteriormente se da energía al tener una estructura ya definida observando un decaimiento de la curva. La tendencia a la transición de tipo Jahn-Teller ocurre a los 18 °C pero no se verifica hasta los 56.4°C por que el ión de cobalto es ferromagnético y entre los iones de las celdas contiguas restringe el sistema y para romper con esta restricción se requiere una temperatura más alta de tal modo que la agitación térmica domine la interacción ferromagnética, esto con lleva a que la transición ocurra a una temperatura más alta.

Estos resultados están acorde a los encontrados por Maria Patiño ^[2], observado en la figura 6.25 con una diferencia de temperatura en la fase incommensurable producto de las vibraciones magnéticas que este material sufre y las transiciones se pueden correr al ser una estructura inestable a estas temperaturas. Este cristal tiende a comportarse de manera diferente a los estudiados anteriormente debido a las propiedades ferromagnéticas que posee.

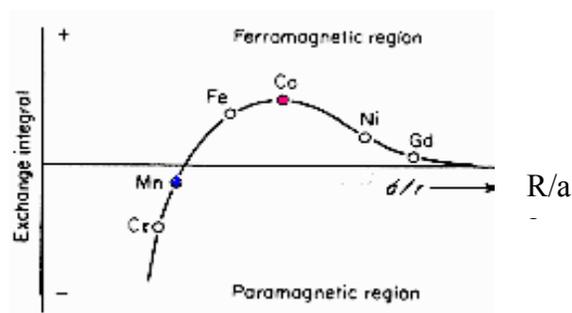
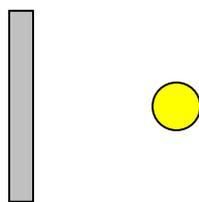


Figura 6.26 Dependencia de la integral de intercambio respecto de la razón de la distancia interatómica R de radio a de la capa electrónica incompleta del átomo ^[12].

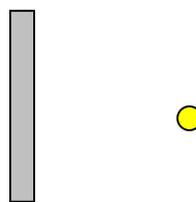
La figura 6.26 muestra la dependencia de la integral de intercambio respecto de la razón de la distancia interatómica R de radio a de la capa electrónica incompleta del átomo. De esta figura se desprende que los metales de transición del grupo del hierro, cobalto y níquel son materiales ferromagnéticos. El Manganeso, Cromo y otros elementos de este grupo no son ferromagnéticos sino paramagnéticos. La experiencia confirma esto. Al mismo tiempo existe una serie de aleaciones y compuestos químicos de manganeso ($MnSb$, $MnBi$ y Otros) que revelan propiedades ferromagnéticas. En estas sustancias los átomos de Mn se encuentran a mayor distancia unos de otros que en el cristal de manganeso puro y por eso la integral de intercambio se hace positiva. ^[12]

Vemos que el cobalto está en el pico más alto. La interacción entre estos átomos afecta las medidas en el cristal. La interacción magnética entre los cristales que contienen

cobalto, es mayor que aquellos con la misma estructura pero con manganeso, por esta razón las vibraciones del cristal se ven impedidas por la fuerza de interacción magnética. También podemos notar que las vibraciones dependen de la masa; para el cristal Cs_2CoCl_4 el ión Cs_2^{+2} es más pesado que el utilizado en $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2^{+2}$. Al ser más pesado las oscilaciones son menores al movimiento vibracional entre los átomos del cristal.



$$T_1 = 2\pi\sqrt{m/k}$$



$$T_2 = 2\pi\sqrt{m/k}$$

Figura 6.27: Oscilaciones para cada masa dependiendo del compuesto

El ión es más pesado y las oscilaciones son más lentas, lo que se observa que pueden ser consecuencia de la interacción magnética de los iones que forman la estructura cristalina.

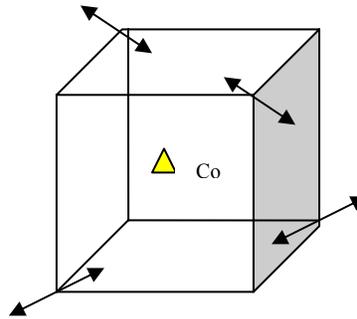


Figura 6.28 Estructura cristalina con movimientos vibratorios.

Al ser el periodo mayor, lleva a que la frecuencia sea menor, y por lo tanto el movimiento es más lento y ello afecta las vibraciones del cristal. Súmese el hecho de que los átomos de cobalto interactúan entre ellos, lo que frena el sistema.

6.6 Análisis de error

En este experimento podemos encontrar algunos errores que conllevan a un corrimiento en las diferentes temperaturas donde ocurren las transiciones de fase. En la toma de datos no se descarta un error de incertidumbre en las medidas como son la temperatura, voltaje y corriente, donde se trató al máximo de reducir los errores en la determinación de las mismas. En el caso de la temperatura la incertidumbre en las medidas realizadas con los termómetros en la cámara termoeléctrica no sobrepasa los

0.02°C siendo despreciable si se tiene en cuenta que el rango en que se varia la temperatura es de -15 y 100 °C con variaciones entre 3 a 5 °C, observemos que si tomamos una temperatura $T = 25^{\circ}\text{C}$ con un $\Delta T = 0.02^{\circ}\text{C}$ se tiene un 0.08% de error lo cual es despreciable, lo mismo pasa con las medidas de corriente y voltaje donde el error es de 0.02% siendo insignificante.

Otro posible error es el estado del cristal dentro de la cámara termoelectrica donde existe la posibilidad de tener residuos de vapor de agua que hayan afectado la temperatura del cristal o sus propiedades pero si afecto las medidas fue algo mínimo ya que se evitó al máximo al estar sellada herméticamente la cámara termoelectrica y a la muestra se le envolvió el borde con cinta adhesiva lo que impide dar acceso a la humedad aunque la superficie interna se mantuvo relativamente seca hasta en las temperaturas mas bajas.

Podemos decir que el error no afectó considerablemente los resultados puesto que concuerdan con los trabajos realizados por otros autores y además se tomaron diferentes medidas varias veces y con diferentes equipos, dando validez a los resultados.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

Las medidas realizadas utilizando la cámara termoeléctrica se efectuaron bajo las mismas condiciones en todos los materiales, en un rango de temperaturas entre -20 y 100°C aproximadamente; con una variación de voltaje cada 5 ó 6 minutos. De los resultados obtenidos para los diferentes compuestos se verifica que la red cristalina sufre una distorsión en su red, lo que conlleva a que cada uno de los cristales presente una transición de fase incommensurable a la fase normal a medida que aumenta la temperatura entre -10 y 0 °C.

En la técnica de MDSC la muestra siempre está cediendo calor donde se observan los picos exotérmicos, mientras que en la cámara termoeléctrica la muestra cede calor en parte del proceso y en otra porción absorbe calor, cumpliendo con los dos procesos, llevando así a un corrimiento en las temperaturas a las que se detectan las transiciones de fase asociadas al efecto Jahn-Teller o pseudo Jahn-Teller. En el MDSC la temperatura se mide a una razón de 3°C por minuto y en la cámara termoeléctrica se mide la temperatura de la muestra en un intervalo de tiempo entre 5 y 6 minutos, hecho que puede producir que observemos pequeños detalles e información que por el MDSC no se observan. El desfase de 4 a 5 °C en las temperaturas de transición en las muestras de $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ (ver figuras 6.9 y 6.16) se debe a que en una técnica (MDSC) el cristal se

pulveriza y la unión entre los átomos no está tan bien definida con respecto al monocristal utilizado en la cámara Termoeléctrica llevando a una pequeña variación en todas sus propiedades.

Para comprobar que nuestro método es bueno se tomó en cuenta:

- a) La comparación de diferentes técnicas de medidas donde se han utilizado los mismos compuestos, como por ejemplo: Resonancia, Constante Dieléctrica, rayos X, DSC y DTA.
- b) Se tomaron datos de una misma muestra en diferentes equipos
- c) Se compararon los resultados con publicaciones donde se estudiaron los mismos compuestos.

Las transiciones de fase ocurren en un mismo rango de temperaturas independientemente de la propiedad térmica hallada para cada material a utilizado.

En el cristal Cs_2ZnI_4 dopado al 2% con Mn, las transiciones de fase incommensurable de tipo estructural (entre -10 y 0°C) vienen precedidas de una transición de fase asociada al efecto Jahn-Teller (entre 30 y 45°C), donde hay una influencia de modos vibracionales de la red cristalina la cual se percibe en este rango de temperatura al absorber energía y empieza una fase normal a partir de una temperatura aproximada de 45°C . Se observa una constancia común en la gráfica de flujo de calor en

función de la temperatura entre 20 y 30°C donde la muestra se estabiliza. El efecto del dopaje en el cristal a diferencia del cristal puro, lo que hace es que produce un corrimiento en la temperatura de transición. Esto es consistente con estudios anteriores^[1,5,6,7,9] donde cristales de este tipo se doparon con el ión Mn^{2+} . Este es un ión paramagnético, pero en este tipo de estructura exhibe rasgos ferromagnéticos (las porciones tienden a atraerse unas con otras). Esto implica que si el pico es alto, se necesita mucho más calor para producir un cambio en la temperatura y al tener más manganeso, los iones interactúan fuertemente y eso provoca cambio en la intensidad del pico y un corrimiento en la temperatura a la que ocurren las transiciones.

En la comparación del método de elaboración del cristal $\{N(CH_3)_4\}_2 CoCl_4$ tanto por el método de evaporación lenta como el de evaporación rápida y la medida de las propiedades de estos por medio de la técnica MDSC se puede observar una similitud de las gráficas realizadas (ver figuras 6.21 y 6.22). De aquí se concluye que el método de elaboración para este material no implica cambios sustanciales en las medidas con la técnica MDSC, a pesar de que los picos discrepan un poco unos con otros y por lo tanto los resultados son prácticamente independientes del método de elaboración. Se recomienda realizar este mismo trabajo de comparación en otros tipos de cristales.

En los cristales $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2 \text{CoCl}_4$ de 0.06 y 0.07 gramos las transiciones de fase ocurren en un mismo rango de temperatura para las tres propiedades térmicas y con un desfase entre 3 y 5°C esto ocurre entre los -15 y 21°C con respecto a la transición de fase estructural de tipo inconmensurable y entre 28.3 y 34°C asociadas al efecto Jahn-Teller. Estos datos fueron tomados por la técnica de la cámara termoeléctrica y los cristales preparados con el mismo método de elaboración (evaporación lenta). Este corrimiento es pequeño y por lo tanto no es significativo y esta dentro del error experimental.

Para el cristal Cs_2CoCl_4 se tomaron en cuenta dos procesos diferentes de medida en la cámara termoeléctrica (explicados en el procedimiento), Para el mismo se obtuvieron dos curvas que aparecen en la figura 6.24. Al no observar diferencias sustanciales entre ellas, puesto que los cambios bruscos en la curva coinciden, podemos decir que para éste material las medidas de flujo de calor contra temperatura, se puede realizar siguiendo cualquiera de estos dos procedimientos. La tendencia a la transición de tipo Jahn-Teller ocurre a los 18 °C pero no se verifica hasta los 56.4°C porque el ión de cobalto es ferromagnético. Entre los iones de las celdas contiguas hay interacción y la misma restringe el sistema. Para romper con esta restricción se requiere una temperatura más alta de tal modo que la agitación térmica domine la interacción ferromagnética y esto obliga a que la transición ocurra a una temperatura más alta.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kazuo, G. 1981. Dielectric Study on the phase transitions in Cs_2ZnI_4 . Journal of the Physical Society of Japan. 50(11): 3535-3536.
2. Patiño, M. E. 2002. 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 . Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R.
3. Sawada S., Yamaguchi T., Susuki H. y Shimizu F. 1985. Dielectric and Dilatometric Studies on Ferroelectric $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$. Journal of the Physical Society of Japan. Volumen 54 No.8, pp 3136 -3142.
4. Sawada S., Shiroishi Y., Yamamoto A., Takashige M. y Matsuo M., 1978. Ferroelectricity in $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$. Physical Letters. Volumen 67A. No. 1. pp 56-58.
5. Cruz M. 1999. Measurements of the dielectric constant for A_2BX_4 type of Crystal. Tesis M.S. Departamento de Física, Mayagüez, P.R.
6. Cervantes J. M. 1995. Estudio de transiciones de fase e inconmensurabilidad por medio de E.S.R. Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R.
7. Rosario J. Díaz L. 2000. A_2BX_4 Crystals: Growth and Study. Trabajo de investigación. Departamento de Física, Universidad de Puerto Rico, Mayagüez P.R.
8. Hasebe K., Mashiyama H. y Tanasaki S. 1982. X-Ray study of low temperature phases in $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CoCl}_4$. Journal of the Physical Society of Japan, volumen 51, No. 7. pp 2049-2050.
9. Pasaje Salcedo, A. 1998. Crecimiento y medida de calor específico en cristales del tipo A_2BX_4 . Tesis M.S., Universidad de Puerto Rico, Mayagüez P.R.
10. Texas Instruments thermal análisis. 1997. Operador's manual. TA Instruments Differential Scanning Calorimeter DSC 2920.
11. Zemansky M. y Dittman R. 1981. Calor y Termodinámica. Sexta edición. McGraw-Hill de Mexico, S.A., de C.V. Capitulo 4.

12. Pavlov P.V. y Jojlov A.F. 1987. Física del Estado Sólido. Editorial Mir Moscú. Pp 186-188, 192, 380.
13. Levine I. 2004. Fisicoquímica. Quinta edición. McGraw-Hill/Interamericana de España,S.A.U. Volumen 2.
14. Ashcroft N. and Mermin N. 1976. Solid State Physics. Harcourt Brace College Publishers, Orlando, Florida. 463-464,530.
15. Kittel, C. 1976. Introduction to solid state physics. Sexta edición. Editorial Reverte, S.A.,Madrid España.
16. Serway Raymond. 1992. Física. Cuarta edición, tomo I y II. MC. Graw-Hill. México.
17. Blinc R y Levancyuc A.P.1986. Incommensurate Phase in the Dielectric. Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam , Holland.
18. www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/xraydiffraction/xraydiffraction7_1.htm. X – Ray Diffraction, Bragg’s Law. Cambridge Physics.
19. Farfán, W. 2003. Crecimiento y medida de la constante dieléctrica en cristales de Rb_2MnBr_4 , Rb_2CoBr_4 y Cs_2ZnCl_4 . Presentación de la Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R.