

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACION EN FISICA



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

*ESTUDIO DE PROPIEDADES TERMICAS Y OPTICAS DE MEZCLAS
DIELECTRICAS CRISTALINAS*

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

PRESENTA

C. DR. GONZALO MOROYOQUI ESTRELLA

DIRECTOR: DR. RICARDO RODRIGUEZ MIJANGOS

CO-DIRECTOR: DR. RAUL PEREZ SALAS

HERMOSILLO SONORA. MARZO 2012

*ESTUDIO DE PROPIEDADES TERMICAS Y
OPTICAS DE MEZCLAS DIELECTRICAS
CRISTALINAS*

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Dedicatoria

Especialmente a mis hijas Karim y Fernanda que son verdaderamente una fuente de inspiración

A mis padres, hermanos y todos mis sobrinos

A Luz (Lucy) que a veces es onda y a veces partícula

A mis compañeros del Doctorado Lamberto y Martin, amigos y en general a todos y todas que de alguna manera estuvieron apoyándome en el tiempo de desarrollo de este trabajo

AGRADECIMIENTOS

Siempre que se culmina un trabajo de tesis hay Instituciones, Departamentos y Personas a quien agradecer, quiero empezar agradeciendo a CONACYT por el apoyo económico otorgado para la realización del doctorado, que en su momento fue un soporte muy importante para mantenerse firme en este proyecto.

A la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (DMA-IPICYT), de San Luis Potosí, México y en particular al Dr Emilio Muñoz Sandoval y a la M.C. Beatriz Rivera Escoto, primeramente por permitirnos utilizar el Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS) y en segundo lugar por todo el apoyo brindado durante el proceso de medición de la Capacidad calorífica de las muestras

Obviamente a la Universidad de Sonora por habernos albergado durante el tiempo que duró el Doctorado.

A la División de Ciencias Exactas de la Universidad de Sonora por el apoyo con viáticos, transporte y alimentación para la asistencia a diferentes congresos.

De manera muy especial al Departamento de Investigación en Física (DIFUS) de la Universidad de Sonora y su personal administrativo que en todo momento ofreció una respuesta inmediata a nuestras solicitudes de equipo, documentos y gestión. También al cuerpo de investigadores pertenecientes al DIFUS, de los cuales recibí apoyo para usar, en algunas ocasiones equipo y en otras, consultas sobre tópicos relacionados con mi trabajo de tesis.

Al comité revisor del trabajo de tesis integrado por el Dr. Emilio Muñoz Sandoval, Dr. Alberto Duarte Moller, Dr. Enrique Álvarez. Todos ellos hicieron observaciones, comentarios y adiciones tendientes a mejorar la presentación de este trabajo.

Al Dr. Raúl Pérez Salas quien fungió como co-director del trabajo de tesis, del quien obtuve apoyo sobre el manejo de equipo para irradiar las muestras y el equipo para medir la termoluminiscencia, además, en algunas ocasiones interpretación de resultados y en muchas otras comentarios, siempre buscando que el trabajo tuviera la mejor calidad posible.

Quise dejar al final por ser el más grande agradecimiento al Dr. Ricardo Rodríguez Mijangos, director de este trabajo de tesis. Al Dr. Mijangos tengo que agradecerle el compromiso total adquirido hacia mi proyecto de tesis, el tiempo dedicado a las sesiones de consulta y discusión sobre muchos aspectos relacionados con el trabajo de tesis y por supuesto la paciencia que ha tenido por mis ausencias, algunas veces prolongadas pero sobre todo la actitud de colaboración, encausándome muchas veces con sus comentarios sobre teorías, modelos, reportes en la literatura y más. Vaya para Él mi enorme gratitud y reconocimiento.

INDICE	PAGINA
Indice	I
Indice de figuras	IV
Índice de tablas	VI
Objetivo	VII
Justificación	VIII
CAPÍTULO I.- INTRODUCCION	1
CAPÍTULO II.- ANTECEDENTES	16
2.1.- Estructura cristalina	16
2.1.1.- Índices de Miller	17
2.2.- Métodos de crecimiento de cristales	19
2.2.1.- Método de Czochralski	21
2.2.2.- Método de Bridgman	23
2.3.- Soluciones sólidas	24
2.3.1.- Condiciones de formación. (Regla de Hume-Rothery)	25
2.4.- Defectos cristalinos	27
2.4.1.- Clasificación de los defectos	27
2.4.2.- Defecto Frenkel	28
2.4.3.-Defecto Schottky o de par iónico,	29
2.5.- Centros F y defectos relacionados	30
2.6.- Capacidad calorífica	33
2.6.1.- Modelo de Einstein	34

2.6.2.- Modelo de Debye	36
2.6.3.- Efecto de los centros F en la Capacidad calorífica	40
2.6.4.- Ley de Kopp-Neumann	43
2.7.- Termoluminiscencia (TL)	44
2.7.1.- Orden de la cinética	45
2.7.1.1.- Cinética de primer orden	50
2.7.1.2.- Cinética de segundo orden	53
2.7.2.- TL para halogenuros alcalinos y mezclas binarias de HA	56
CAPITULO III.- EXPERIMENTAL	59
3.1.- crecimiento de los cristales ternario y cuaternario	59
3.2.- Medición de la Capacidad calorífica a volumen constante C_v	59
3.3.- Medición de Termoluminiscencia	63
CAPITULO IV RESULTADOS	65
4.1.- Difractograma del cristal ternario	65
4.2.- Resultados de capacidad calorífica a volumen constante (C_v)	66
4.3.- Resultados de la medición de C_v del Cuaternario	67
4.4.- Resultados de la medición de C_v del ternario	72
4.5.- Análisis y discusión de los resultados de la medición de C_v	74
4.6.- Resultados de la medición de termoluminiscencia del cristal ternario	76
4.7- Análisis y discusión de resultados de la medición de Termoluminiscencia	82
CAPITULO V- CONCLUSIONES	84
PERSPECTIVAS	87
REFERENCIAS	88

Apéndice A. Artículo publicado	91
Apéndice B. Artículo publicado	96

INDICE DE FIGURAS	PAGINA
2.1.- Estructura cristalina fcc de NaCl	17
2.2.- Aparato para realizar el crecimiento de un cristal por Czochralski	22
2.3.- Cristal crecido por el método Czochralski	23
2.4.- Esquema del método de Bridgman para el crecimiento de cristales	24
2.5.- Defecto Frenkel	28
2. 6.- Defecto Schottky.	29
2.7.- Representación bidimensional del centro F	31
2.8.- Modelo bidimensional de centros F	32
2.9.- Comportamiento de C_v del modelo de Einstein y Debye	40
2.10.- Modelo de dos niveles para Termoluminiscencia (TL)	46
3.1.- Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS)	62
3.2.- Plataforma que contiene el disco en el cual se coloca la muestra	63
3.3.- Cámara de alto vacío del PPMS.	63
4.1.- Difracción de rayos X de un cristal $KCl_{0,50}KBr_{0,25}RbCl_{0,25}:Eu^{2+}$	65
4.2.- Comportamiento de C_v del Cuaternario medida en el PPMS	67
4.3.- Comportamiento del C_v/T versus T^2 de KCl	69
4.4.- C_v/T versus T^2 del cuaternario experimental a bajas temperaturas	70
4.5.- Comparación de C_v teórica y experimental del cuaternario	72
4.6.- Comparación de C_v teórica y experimental del Ternario	73
4.7.- TL de KCl:Eu	77
4.8.- TL de KBr:Eu	77

4.9.- TL RbCl:Eu	78
4.10.- Curva de brillo termoluminiscente de $\text{KCl}_{0.50}\text{KBr}_{0.25}\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$	79
4.11 Termolumniscencia total en función de la longitud de onda de $\text{KCl}_{0.50}\text{KBr}_{0.25}\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ irradiada con beta 5s.	80
4.12. Espectro de absorción óptica de los defectos inducidos por radiación beta por 1800 s en un cristal $\text{KCl}_{0.50}\text{KBr}_{0.25}\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ a temperatura ambiente.	81
4.13.- Dependencia de la concentración del ión Br^- con la temperatura característica (círculos llenos) $\text{KCl}_x\text{KBr}_{1-x}$, (triángulos llenos) $\text{RbCl}_x\text{KBr}_{1-x}$, (círculos vacíos) $\text{KCl}_{0.50}\text{KBr}_{0.25}\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KCl}_{0.50}\text{KBr}_{0.25}\text{RbBr}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$	82

INDICE DE TABLAS	PAGINA
4.1.- Datos del cuaternario	71
4.2.- Temperaturas de Debye de los componentes de las muestras	71
4.3.- Datos del ternario	73

OBJETIVO

Obtener por crecimiento mezclas cristalinas de Halogenuros Alcalinos de tres y cuatro componentes y medir las propiedades térmicas, capacidad calorífica a volumen constante (C_v) en la región de baja temperatura y Termoluminiscencia (TL)

JUSTIFICACION

El estudio de propiedades físicas en muestras monocristalinas ternarias o cuaternarias de halogenuros alcalinos es un tema que se ha desarrollado recientemente. La importancia de estos compuestos en óptica, optoelectrónica, dispositivos electrónicos y otras áreas han sido mostradas por varios grupos de investigación. Un aspecto que no se ha abordado es el estudio de sus propiedades térmicas, en particular la capacidad calorífica y las propiedades termoluminiscentes no han sido reportadas en estos materiales. Este trabajo de investigación pretende generar la información necesaria relativa a estas dos propiedades, y con ello ampliar el rango de aplicaciones de estos materiales.

CAPITULO I. INTRODUCCION

Este capítulo introductorio expone el escenario en el cual se enmarca nuestro trabajo, se mencionan algunos estudios relacionados, destacando las metodologías empleadas y los resultados obtenidos por los diferentes autores, tanto en el ámbito de la capacidad calorífica como termoluminiscencia, posteriormente se describe la estructura de la tesis, señalando los capítulos que la componen y una breve explicación de los mismos.

Los halogenuros alcalinos (HA) se forman a partir de la combinación de los elementos del grupo VII con los del grupo I de la tabla periódica, excepto con el hidrógeno, que es un gas. Son compuestos típicamente iónicos, sólidos cristalinos incoloros, diamagnéticos, con alto punto de fusión y de ebullición, no conductores de electricidad en estado sólido. El más abundante es el cloruro de sodio NaCl, el cual posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), al igual que todos, excepto los halogenuros de cesio (CsCl, CsBr y CsI) [Ashcroft, 1976], sin embargo, éstos a alta presión también adoptan una estructura fcc. Los HA, en particular el NaCl ha sido el primer material estudiado por difracción de rayos X, debido a su estructura fcc y se puede decir que es el punto de partida para estudiar otros materiales de estructura más compleja. Una situación similar sucedió con el estudio de defectos cristalinos, el estudio de un electrón atrapado en una vacancia de halógeno, llamado centro F, se forma por irradiación a una muestra cristalina de HA o por coloración aditiva sumergiendo el cristal en vapor de un metal alcalino. La comprensión del centro F, permite el estudio de defectos en materiales distintos a HA.

En este trabajo se miden dos propiedades térmicas muy importantes en mezclas de tres y cuatro componentes de HA, formando soluciones sólidas, es decir, un cristal de una sola fase. Tales propiedades son: capacidad calorífica a volumen constante (C_v) y termoluminiscencia (TL).

Uno de los primeros reportes en la literatura sobre la medición de la capacidad calorífica para HA es el experimento realizado por Keeson y Pearlman [Keeson, 1953], midieron la capacidad calorífica a volumen constante del KCl desde 4 K hasta 2 K, en su investigación, trataron de verificar que la C_v , en esa región de temperatura tenía un comportamiento proporcional a T^3 , tal como ocurre en los metales donde la contribución del gas de electrones a la C_v es significativa y en un dieléctrico como el KCl, esa aportación no existe. Anteriormente, en 1952, el mismo grupo de investigación había realizado esa misma medición en un calorímetro, usando gas helio, pero en el experimento se presentaron dificultades debido a que el helio se adsorbe en el KCl y participó, desde su punto de vista, en el resultado del valor de la capacidad calorífica y como consecuencia, no les fue posible asegurar que el KCl tenía un comportamiento proporcional a T^3 , aunado al hecho de que en la literatura, otros autores habían concluido que aún a muy bajas temperaturas, el KCl no poseía una dependencia con T^3 . Ante este panorama, deciden realizar de nueva cuenta las mediciones de la capacidad calorífica de KCl.

Sin especificar en su reporte cuales fueron las mejoras realizadas en el experimento, pero si mencionando que la compañía *Harshaw Chemical* fue la encargada de producir el cristal de KCl, midieron de nueva cuenta la capacidad calorífica. De sus resultados, al graficar C_v/T versus T^2 y ajustando los puntos a una recta por el método de mínimos cuadrados y para una temperatura de Debye para el KCl ($\Theta_D = 233 \pm 3$) K obtienen que el

coeficiente del término cuadrático es el que tiene una contribución significativa a la capacidad calorífica. Por otro lado, al comparar con los resultados obtenidos por ellos en la medición anterior, para efecto de comparación, establecen dos regiones de temperatura, mayores a 3.6 K donde obtienen muy buen acuerdo, establecen que el helio se desorbe del KCl, por el calentamiento y no tiene contribución a C_v . En la región de temperatura menor a 3.6 K, existe una desviación, entre los dos experimentos, los valores de C_v de están por encima respecto a los valores del anterior experimento realizado por ellos mismos, suponen que el helio contribuye a C_v debido a que está adsorbido al KCl. Finalmente concluyen que para temperaturas menores de 4 K, la capacidad calorífica es proporcional a T^3 .

Otro estudio realizado en la misma década Scales [Scales, 1958] también sobre HA, midió el calor específico de LiF y KI desde 7 hasta 2 K, usando un calorímetro adiabático y para medir la temperatura introdujeron un termómetro de resistencia de carbono. Scales partió de dos premisas fundamentales: la primera es que a bajas temperatura existe una región que la llaman región verdadera en la cual C_v tiene un comportamiento proporcional a T^3 y la segunda que la región verdadera se logra solo a temperaturas menores que $\Theta_D/50$, siendo Θ_D la temperatura de Debye y es característica del material.

De sus los resultados, al graficar C_v versus T^3 , para el LiF obtiene un conjunto de puntos con un comportamiento lineal en todo el rango de temperatura medido. Sin embargo, en el caso de KI se observa una desviación del comportamiento lineal por encima de 5 K. Otro resultado presentado es la gráfica de Θ_D versus temperatura en la que se observa que Θ_D para el LiF tiende a un valor constante de 722 K y para KI en la región cercana a 3 K, el valor de Θ_D se aproxima a 128 K coincidiendo con el criterio de

Blackman, [Blacman, 1937] quien establece que la región verdadera es para temperaturas menores que $\Theta_D/50$.

En sus conclusiones, Scales [Scales, 1958] encuentra que para el LiF, el calor específico es proporcional al cubo de la temperatura en todo el rango de temperatura investigado y el valor de la temperatura de Debye es 722 K. En el caso de KI, encuentran una variación del calor específico con el cubo de la temperatura por encima de 3 K. Al hacer una extrapolación de los datos a cero K, obtienen una temperatura de Debye de 128 K y compara ese valor con el obtenido a partir de constantes elásticas obteniendo buen acuerdo

En 1959 Barron *et al.* [Barron, 1959] retomando los resultados obtenidos por Scales en el Rice Institute de Houston, USA, el cual supone la existencia de una región T^3 verdadera en que Θ_D es constante e igual a Θ_0 , pero, desde el punto de vista de Barron *et al.*, desprecia los efectos de dispersión en la red de las ondas de baja frecuencia y este hecho no añade términos a la expansión en términos de T para la capacidad calorífica.

Barron *et al.* sostienen que la expresión para C_v estaría dada por $C_v = at^3 + bT^5 + cT^7 + \dots$. Por lo tanto, C_v se aproxima asintóticamente a un valor constante y comparando con el trabajo de Scales, existe una desviación de 1% en la región T^3 verdadera y propone que al graficar Θ_D versus T^2 , el resultado es una curva suavizada cuya pendiente será el primer coeficiente en la expansión para C_v . Además, establecen que al graficar C_v/T^3 versus T^2 se obtiene una región de análisis del orden de $\Theta_D/25$. Este método el cual denominan extrapolación suavizada les permite obtener Θ_0 para varios HA y los compara

con los obtenidos por Scales. Se observa que los resultados obtenidos por Barron están 3% por encima de los de Scales.

Por otro lado, en la determinación de Θ a partir de constantes elásticas, hacen mención de dos métodos, el primero llamado tablas de Launay [de Launay, 1956], las cuales son obtenidas por integración numérica directa para un gran número de direcciones en el cristal, el segundo método semianalítico llamado Alberta [Betts, 1956] que considera menos direcciones en el cristal pero hace más uso de simetría cristalina. La diferencia en la respuesta entre ambos métodos es de 1.5%. Ellos prefieren las tablas de Launay para la obtención de Θ a partir de las constantes elásticas. Finalmente concluyen que han encontrado Θ_D extrapolando en la gráfica C_V/T^3 versus T^2 para LiF y KI y que $\Theta > \Theta_0$ alrededor del 2%.

Haciendo un análisis general de la situación imperante a mediados del siglo XX en relación a la capacidad calorífica de HA se observa que los trabajos estaban orientados en dos líneas:

1. Encontrar la temperatura de Debye y
2. Una vez que se conocía, encontrar una región en la que la capacidad calorífica fuese proporcional a T^3 , llamada también región verdadera.

La situación actual, a pesar de todos los adelantos de la tecnología en lo que respecta a la precisión de los equipos de medición, capacidad y velocidad de cómputo para validar modelos teóricos, existen discrepancias en los resultados reportados en la literatura sobre los valores de las temperaturas de Debye. En nuestro trabajo se ha calculado la temperatura de Debye de las muestras utilizadas en las mediciones a partir de la

generalización de la ley de Kopp-Neumann, la cual se describirá con más detalle en el capítulo II.

Una vez que se han caracterizado HA puros, surge de manera natural, ampliar el conocimiento y crear mezclas binarias de HA, el pionero fue Smakula quien estudió mezclas binarias miscibles de halogenuros alcalinos [Smakula, 1963], observando que esas mezclas poseen estructura fcc similares a la de sus componentes y estableciendo como criterio que la diferencia entre las constantes de red entre los componentes de la mezcla no debe exceder al 8%, para que exista miscibilidad entre dos componentes de halogenuros alcalinos y en algunos casos excepcionales hasta 10%. Este criterio de miscibilidad prevalece en la actualidad y es muy tomado en cuenta cuando se trabaja con mezclas.

Las últimas décadas del siglo XX fueron prolíficas de reportes en la literatura de HA mixtos, destacando propiedades ópticas, eléctricas, térmicas, en solución acuosa y otras que involucran vibraciones armónicas; sin embargo, son pocos los resultados reportados relacionados con capacidad calorífica o termoluminiscencia. El grupo de estado sólido de la Universidad de Sonora también hizo aportaciones importantes en mezclas binarias de HA.

Rodríguez *et al.* [Rodríguez 1989], llevaron a cabo un estudio teórico, utilizando modelos de red discretos, para calcular el corrimiento de la banda F para varias concentraciones en mezclas cristalinas de KCl:RbCl y KCl:KBr. Ellos encontraron que los valores de energía de la banda F presenta una variación lineal con la concentración. También hacen comentarios sobre los métodos empleados en su estudio y otros reportados en la literatura. En particular logran buen acuerdo con los resultados obtenidos por Asami e Ishiguro y un aceptable acuerdo con la absorción óptica experimental. Detectan dos

problemas principales: El problema electrónico para una red dada y el cálculo de la polarización y distorsión. Mencionan que los métodos en los que se emplea Hartree-Fock que puede ser usado para calcular los estados del centro F en cristales mixtos, generan información más real que el utilizado por ellos.

Debido a que no se comprendía cabalmente el rol del ión Eu^{2+} , el cual se añade a las muestras de HA como un sensor óptico, a finales de los 90's, Pérez Salas *et al.* [Pérez Salas, 1997], realizaron una investigación teórica para encontrar una relación entre la composición y la formación de agregados de Europio en mezclas binarias de $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ a diferentes concentraciones. Para ello, investigaron el efecto de la presencia de los iones Cl^- y Br^- en la formación de agregados de Eu^{2+} analizando los espectros de absorción óptica, excitación y emisión obtenidos a temperatura ambiente y 15 K. Al analizar los espectros de absorción óptica de dos muestras 1 y 2 de $\text{KCl}_{0.61}:\text{KBr}_{0.39}$, éstas muestras difieren en la forma de enfriamiento y obtienen dos anchos de banda en el rango de 220 a 410 nm, el primero en 220-300 nm (HEB, *High Energy Band*) y otro en 300-410 nm (LEB, *Low Energy Band*). Las dos bandas observadas corresponden a las transiciones electrónicas del Eu^{2+} del estado base $4f^7$ al estado excitado $4f^65d$. La principal diferencia encontrada por ellos entre los espectros de absorción, es un corrimiento hacia el rojo de la banda de energía 2 con respecto a la 1. Reportan en sus conclusiones que la posición de las bandas de emisión no dependen de la fracción molar. Esta información es importante para nuestro trabajo de tesis debido a que las muestras utilizadas contienen Europio, el cual juega un papel preponderante cuando se mide termoluminiscencia.

Uno de los fenómenos que el grupo de Estado Sólido de la Universidad de Sonora ha estudiado en cristales halogenuros mixtos es la termoluminiscencia de HA, [Aceves,

1994] investigaron el papel del centro F en la curva de Termoluminiscencia de una muestra de KCl:Eu^{2+} irradiando con rayos X y luz ultravioleta (UV) de 250 nm a temperatura ambiente. En su estudio, señalan que se ha elegido esa longitud de onda debido a que el espectro de excitación de TL se encuentra entre 200 y 280 nm, más específicamente, alrededor de 230 nm. Un proceso de blanqueo térmico u óptico sobre la muestra irradiada con rayos X o UV les permite relacionar la participación de los centros F y F_z en el proceso TL. Para lograr lo anterior, irradian una muestra con rayos X y una vez obtenidos los espectros de TL, hacen una división de los rangos de temperatura (A, baja temperatura, B, media temperatura y C, alta temperatura) donde aparecen los picos y someten las muestras a un blanqueo térmico, calentando la muestra y con ello desaparece el pico de la región de baja temperatura, después someten la muestra a un blanqueo óptico con una luz en el rango de 500-600 nm y se da un proceso de regeneración en el cual aparece el pico que había desaparecido por blanqueo térmico pero disminuye la intensidad de la emisión en el rango medio de temperatura, realizan un proceso similar pero para una muestra irradiada con UV y al medir TL, encuentran que los picos aparecen en los mismos rangos de temperatura que los de la muestra irradiada con rayos X pero con diferentes intensidades.. Al blanquear, primero térmicamente, desaparecen los picos de la región de baja temperatura, posteriormente, la muestra blanqueada térmicamente es blanqueada con fotoestimulación, y se regeneran los picos en la región de baja temperatura.

Al someter a la muestra a una temperatura mayor, causa la desaparición de los picos en las regiones A y B y una posterior fotoestimulación regenera los picos en esas regiones. En sus conclusiones establecen que la formación de centros F es evidente en KCl:Eu^{2+} y señalan que para que a fin de resolver la banda del centro F_z es necesario fotoestimar la

muestra previamente irradiada con rayos x con luz F. Este proceso mejora la población de centros Fz ya que libera electrones, los cuales son atrapados después cerca de Eu^{2+} , llamada vacancia I-V. En nuestro caso y debido a que las muestras también han sido dopadas con Eu^{2+} , ocurre un comportamiento similar, independientemente de que las muestras tengan más de un componente

En el 2008, Katsika, *et al.* [Katsika, 2008] realizaron un estudio para determinar el factor de compresibilidad k de mezclas no miscibles o multifases de NaBr-KCl en diferentes concentraciones, en particular, señalan que debido a que la diferencia entre las constantes de red de los dos componentes del orden de 5.28% es factible una miscibilidad perfecta, sin embargo, también mencionan que para una mezcla NaCl-KBr donde la diferencia entre la constante de red es de 17% no es posible lograr miscibilidad. Al mezclar NaBr-KCl es posible la formación de otros compuestos debido a que el ión Na^+ posee más afinidad al Cl^- que al ión Br^- , por lo tanto la mezcla podría contener NaCl y KBr. Calentaron la mezcla a 805 °C, que es aproximadamente el punto de fusión del NaCl para asegurar la fusión de toda la mezcla y después, durante una hora a 850 °C para homogenizar la mezcla, la cual fue posteriormente enfriada de manera gradual. En general, reportan la formación de 5 sistemas en diferentes concentraciones. Al hacer una comparación del factor de compresibilidad k obtenido por su modelo teórico de las 5 muestras, encontraron que solo dos de ellas dieron resultados aproximados con el experimento.

Este estudio pone de manifiesto el hecho de que al trabajar con mezclas de mayor orden (ternarios, cuaternarios o más) es importante tomar en cuenta el criterio de miscibilidad para obtener una solución sólida.

En la búsqueda de otro criterio para formar mezclas de HA Rodríguez, *et al.* [Rodríguez 2008], realizaron un estudio para obtener un criterio óptico sobre la miscibilidad de mezclas cristalinas de HA y comparan con el reportado en la literatura en el cual se toma en cuenta el parámetro de red. Ellos grafican el pico de energía de la banda F contra la constante de red de varios HA. Esta relación empírica recibe el nombre de la Ley de Molwo-Ivey. En la gráfica, se observa que los puntos representativos de KCl, KBr y RbCl están muy cercanos y en función de ello suponen que es posible obtener una mezcla de KCl:KBr:RbCl y KCl:KBr:RbBr, con concentraciones 0.33:0.33:0.33 y 0.5:0.25:0.25, respectivamente. Apoyados con el difractograma obtienen el parámetro de red y lo comparan con el valor obtenido con la generalización de la ley de Vegard, [Vegard, 1917] obteniendo muy buen acuerdo. Tomando en cuenta lo anterior, sugieren que es posible formar otros cristales ternarios, incluso, mezclas cuaternarias que incluyan KBr, RbBr y KCl RbCl, en todas las concentraciones, concluyendo que hay una familia cristalográfica cuaternaria, lo cual ofrece la posibilidad de obtener materiales con diferentes propiedades físicas, ampliando con ello las aplicaciones que estaban limitadas a mezclas binarias de HA.

Con este tipo de suposiciones, Mijangos *et al* [Mijangos, 1998], deciden crear un cristal ternario, siendo el primer grupo de investigadores en hacerlo, con los componentes KCl:KBr:RbCl, todos los componentes con fracción molar de 0.33. La muestra fue crecida por el método de Czochralski con una semilla de KCl y se obtuvo una solución sólida. Para caracterizar este nuevo material, se hizo Difractometría de rayos X, Banda F de absorción óptica y Espectroscopía Raman. El análisis del difractograma permite encontrar el

parámetro de red, el valor es 6.4816 \AA muy cercano a los parámetros de red del KBr y RbCl, también reportan que el parámetro de red cambia con la concentración y utilizan la ley de Vegard generalizada para tres componentes y por este método obtienen un valor de 6.4635 \AA , hecho que representa un excelente acuerdo con el obtenido del difractograma.

Por otro lado, mencionan que existe una relación entre el máximo pico de energía de la banda F con el parámetro de red, la ya mencionada relación de Mollwo-Ivey. El espectro de absorción óptica presenta una forma de campana, identificado como banda F. para una longitud de onda de 601.2 nm obtienen el máximo y le corresponde una E_F de 2.06 eV , utilizando la relación de Mollwo-Ivey, el valor de la energía es 2.09 eV , muy cercano al obtenido de la medición óptica.

Finalmente, el espectro Raman del cristal analizado indica una fuerte correlación electrón-fonón, logrando buen acuerdo con el espectro óptico. Se observan cambios en varias zonas indicando anisotropía e inhomogeneidad.

Otra investigación que involucra mezclas ternarias de HA, pero más reciente, fue conducida por Perumal y Mahadevan, [Perumal, 2005]. En su estudio, hicieron una serie de mediciones de una mezcla ternaria no miscible de HA cuyos componentes son $(\text{KCl})_x:(\text{KBr})_{y-x}:(\text{KI})_{1-y}$, donde x y y representan las fracciones molares. Los valores de x varían desde 0.1 a 0.4 en pasos de 0.1 y los valores de y van de 0.2 a 0.8 en pasos de 0.2 , en total obtuvieron 15 cristales, crecidos por el método de Czochralski.

Midieron la densidad y el índice de refracción, para calcular ambas propiedades de la mezcla, utilizan la generalización tipo ley de Vegard, la cual es un promedio pesado y la ponderación la da la concentración de cada componente. Es decir, calculan la densidad

$d = xd_1 + (y-x)d_2 + (1-y)d_3$, de manera similar obtienen el índice de refracción (debido a la no miscibilidad de la mezcla estas consideraciones son algo forzadas), como se ha mencionado anteriormente.

El grupo de investigación de estado sólido de la Universidad de Sonora hizo una extensión de la ley de Vegard para una mezcla miscible de tres HA, siendo también los primeros en hacerlo a finales de la década de los 90, obteniendo buenos resultados en su aplicación.

En el desarrollo de este trabajo doctoral, con respecto al estudio termoluminiscente, usamos una expresión similar para calcular la temperatura característica, (la cual está definida como la temperatura en la cual la emisión de luz es más intensa en la curva de brillo termoluminiscente), de una muestra ternaria de $\text{KCl}_{0.5}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$

Perumal y Mahadevan [Perumal, 2005], al realizar un análisis del difractograma de la muestra ternaria observan la existencia de dos fases con estructura cristalina fcc y al calcular el parámetro de red encuentra que una fase corresponde al KI y la otra a una mezcla KCl-KBr. La explicación que hacen sobre la separación de fases es que el porcentaje de desviación del parámetro de red entre el KI y KBr es 6.59%, para KI y KCl es 10.93% y para KCl y KBr es solo 4.735%, por lo anterior y tomando en cuenta que uno de los criterios para obtener miscibilidad es que no exista mucha desviación entre los parámetros de red de los componentes de la mezcla. La literatura reporta que es aceptable un 8% de desviación para que exista miscibilidad.

También determinan el factor de Debye-Waller para los 15 cristales utilizando el método de Wilson, calculan tres factores de Debye-Waller, el observado, el estático y el

térmico, éste último permite calcular la temperatura de Debye. También en el caso de la temperatura de Debye, la calculan utilizando la ley de Kopp-Neumann y a partir de ella calculan la compresibilidad de los 15 cristales aplicando el modelo empírico de Madelung. Otro de los parámetros obtenidos es la velocidad del sonido promedio y para ello hace uso de una relación propuesta por Sudhadra y Sirdeshmukh [Sudhadra, 1978].

Reportan también las gráficas en las que se observa la variación de la densidad, índice de refracción, factor de Debye-Waller y temperatura de Debye con la concentración, al comparar las temperaturas de Debye obtenidas por la aplicación de la ley de Kopp-Neumann con los valores obtenidos utilizando el factor de Debye-Waller, son pocos los resultados que tienen un buen acuerdo, sostienen que una posible causa de esas diferencias es que el factor de Debye-Waller involucra a la entropía y por la existencia de dos fases resulta importante tomarla en cuenta como una medida del desorden. Este hecho no aparece en nuestras muestras debido a que ambas presentan una sola fase.

En sus conclusiones resaltan que a partir del difractograma, el cristal ternario exhibe dos fases fcc, una para el KI puro y otra para KCl-KBr. Así mismo, en lo referente a los parámetros térmicos, mencionan que no varían linealmente con la composición, lo cual pudiera deberse al incremento en la entropía vibracional en el proceso de mezclado.

El grupo de investigación de estado sólido de la Universidad de Sonora, tiene amplia colaboración con el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, el cual ha apoyado con el crecimiento de cristales como producto de esa colaboración han surgido una cantidad importante de publicaciones y recientemente reportan mezclas de HA con dos o más fases [Cordero, 2006, 2008], logrando crecer una

mezcla de cinco HA, presentándose en este caso 3 fases y en el 2008 reportó una mezcla de HA de seis componentes con dos fases. Sin embargo, nuestro trabajo de tesis se enfoca en la medición de dos propiedades físicas de mezclas miscibles de tres y cuatro componentes

Destacando que las muestras cristalinas utilizadas en nuestro estudio son materiales novedosos y por esa razón, no existe información en la literatura, realizamos esta investigación con el propósito de generar información sobre dos propiedades muy importantes como son: la capacidad calorífica y termoluminiscencia

Este trabajo posee la siguiente estructura, en el capítulo I, se da una introducción en la cual se hace una descripción de las investigaciones previas relacionadas con esta investigación, haciendo un análisis de los trabajos, se muestra cómo ha evolucionado el estudio de los HA, originalmente eran de un solo componente, después mezclas binarias y recientemente se miden propiedades físicas de mezclas de más de dos componentes

El capítulo II, el cual se ha nombrado antecedentes, y proporciona información en primera instancia sobre los cristales, métodos de crecimiento, teoría de los defectos cristalinos, teoría del centro F. Además, se mencionan también los modelos propuestos por Einstein y Debye para el cálculo de la C_v , describiendo las fallas que presenta el modelo de Einstein y las correcciones hechas por Debye para encontrar el modelo que se ajusta al comportamiento experimental de la C_v , la cual es proporcional a T^3 en la región de baja temperatura.

En el capítulo III se hace una descripción de la parte experimental y se describe el protocolo experimental que se siguió en el sistema de mediciones de propiedades físicas (PPMS) por sus siglas en inglés, para obtener los resultados correspondientes a C_v ,

destacando la secuencia de las actividades al efectuar la medición. En este mismo capítulo se describe el experimento para medir termoluminiscencia, el equipo usado y su funcionamiento, desde el proceso de irradiación hasta la obtención de la curva de brillo (Glow Curve).

En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos y se discuten el comportamiento de la capacidad calorífica y de la termoluminiscencia en estos nuevos halogenuros alcalinos mixtos. Además, se comparan con lo encontrado en cristales puros y mixtos binarios.

Finalmente, en el capítulo V se hacen las conclusiones del desarrollo de este trabajo, en dos partes, primero, las conclusiones de Cv en la cual se hace referencia que el análisis se hizo en la región de baja temperatura aplicando el modelo de Debye y después las conclusiones de TL, validando la generalización de la ley tipo Vegard.

Como ya se mencionó, en este trabajo se miden dos propiedades térmicas muy importantes en mezclas de tres y cuatro componentes de HA. Por una parte se presentan los resultados sobre la capacidad calorífica a volumen constante en los cristales cuaternario $\text{KCl}_{0.25}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{RbBr}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ y del cristal ternario $\text{KCl}_{0.5}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$. Este tipo de cristales han sido sintetizado y estudiado muy recientemente y no hay estudios previos al respecto, por lo que los resultados aquí presentados son originales.

Con respecto al estudio de la termoluminiscencia en estos materiales mixtos complejos se ha publicado resultados relevantes en la literatura. En este trabajo se concluye que la forma de la curva de brillo tiene el mismo origen que el de los componentes puros que han sido ampliamente estudiados.

CAPITULO 2.- ANTECEDENTES

2.1.- ESTRUCTURA CRISTALINA

La mayoría de los materiales posee una estructura cristalina, es decir, los átomos del material están dispuestos de una manera regular y repetitiva. Los fundamentos de la geometría cristalina son comunes a todos los materiales cristalinos identificándose siete sistemas y catorce celdas cristalinas. Cuantificar la repetividad exige decidir cuál es la unidad estructural que se repite. En la práctica, se elige la unidad estructural más sencilla, llamada celda unitaria. La longitud de las aristas y los ángulos entre los ejes cristalográficos se denominan constantes de red o parámetros de red. [Shackelford, 2008]

Las muestras usadas en este estudio poseen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras que por sus siglas en inglés se identifica como fcc tipo NaCl y como se ha mencionado pertenecen al grupo de los cristales iónicos, los cuales han jugado un papel muy destacado en el desarrollo de la física de estado sólido. Son relativamente fáciles de producir en tamaños y purezas adecuadas, características que los hacen apropiados para investigaciones experimentales, aunado al hecho que las fuerzas entre los iones es de tipo Coulombiana en contraste con los metales o cristales covalentes que están unidos por fuerzas más complicadas y los cristales moleculares que tienen estructuras complejas y por ese hecho presentan dificultades para producirlos [Brown, 1967].

Nuestro interés sobre los cristales iónicos es sobre la aportación que hacen a la capacidad calorífica, que según reportes en la literatura es de tipo fonónico, es decir, producto solo de las vibraciones en la red a diferencia de los metales que también el gas de

electrones contribuye a la capacidad calorífica [Ashcroft, 1978]. La figura 2.1 representa la estructura fcc de NaCl, la cual es similar a la de las muestras usadas. Se observa que cada átomo está rodeado de 6 iones de signo contrario.

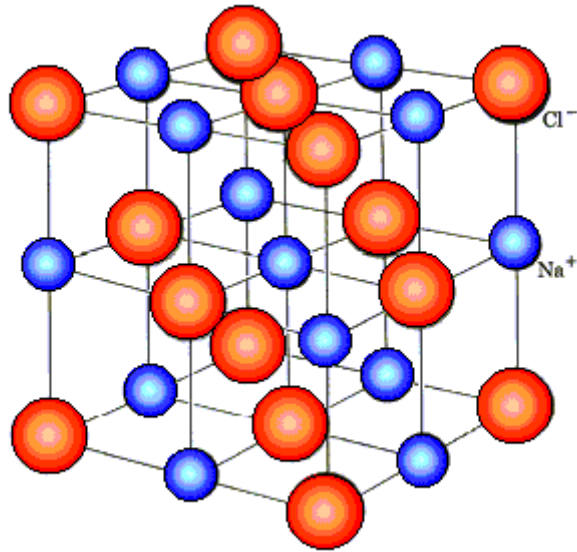
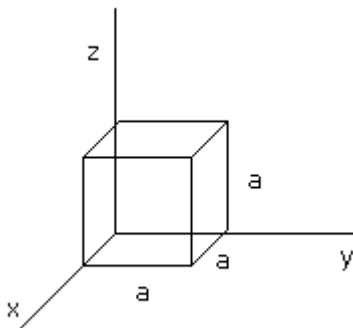


Figura 2.1.- Estructura fcc de NaCl

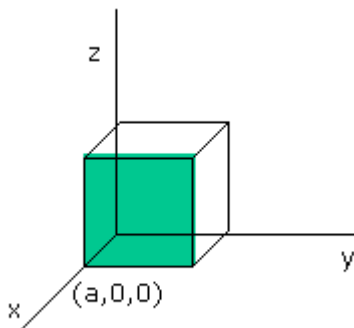
2.1.1.- INDICES DE MILLER

La notación abreviada ampliamente usada para designar planos y direcciones en una red cristalina son los índices de Miller. Se usa un sistema cúbico ya que el cubo es una estructura simétrica y se elige como referencia ejes cristalográficos perpendiculares a las caras del cubo [Brown, 1967]. Para identificar los diferentes planos y direcciones en un cristal se usan los índices de Miller (para planos (hkl) , para direcciones $[hkl]$). La orientación de una superficie de un cristal plano se puede definir considerando como el plano corta a los ejes cristalográficos principales del sólido. La aplicación de un conjunto

de reglas conduce a la asignación de los índices de Miller (hkl); un conjunto de números que cuantifican los cortes y que sólo puede usarse para identificar un plano o una superficie. El siguiente procedimiento que permite asignar índices de Miller está simplificado y sólo sirve para el sistema cúbico (con celda unitaria de dimensiones a^3).



Para ilustrar el procedimiento, consideremos la siguiente superficie /plano:



Paso 1: identificar las intersecciones con los ejes x , y , z . En este caso la intersección con el eje x tiene lugar en $x=a$ y la superficie es paralela a los ejes y , z (consideramos que los corta en ∞). Los cortes son a, ∞, ∞ .

Paso 2: especificar los cortes en coordenadas fraccionarias. Las coordenadas se convierten en fraccionarias dividiéndolas por la dimensión de la celda unidad. Por ejemplo un punto (x,y,z) en una celda unidad de dimensiones $a \times b \times c$, tiene las coordenadas fraccionarias $(x/a, y/b, z/c)$. En nuestro caso (celda cúbica), las coordenadas fraccionarias serán: $a/a, \infty/a, \infty/a$, es decir $1, \infty$,

Paso 3: obtener los recíprocos de las coordenadas fraccionarias Este paso final genera los índices de Miller que, por convención, han de especificarse sin estar separados por comas. Los índices se encierran entre paréntesis () cuando se especifica una única superficie como en este ejemplo. Los recíprocos de 1 y ∞ , son 1 y 0, respectivamente, lo que nos conduce a (100). Por tanto el plano del dibujo es el (100) del cristal cúbico.

2.2.-METODOS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES

Los procesos de fabricación de estos nuevos materiales, se pueden mencionar los siguientes mecanismos de crecimiento.

- a) A partir de la fase líquida: Transición líquido-sólido
- b) A partir de la fase gaseosa: Transición gas-sólido
- c) A partir de la fase sólida

Una vez que se han crecido los materiales es necesario someter a estos a un proceso de caracterización entre las que podemos encontrar:

- a) Difracción de Rayos X. Esta técnica experimental es una poderosa herramienta para determinar la estructura del cristal. El primero en utilizarla fue W. L. Bragg

para probar la teoría de W. Barlow sobre las estructuras del KCl y NaCl, las cuales como se sabe poseen una estructura fcc [Brown, 1967]. El éxito de la técnica para este propósito es que la longitud de onda de los rayos X son alrededor de 10^{-8} cm que es muy cercano al espaciamiento entre los átomos en el cristal.

- b) Microscopía óptica. Consiste en aplicar un haz de luz en el rango de longitudes de onda del visible sobre la muestra que se desea analizar y su resolución es del orden de micras
- c) Microscopía electrónica. En esta técnica, el microscopio electrónico hace incidir sobre la muestra un haz de electrones y de la interacción con los átomos de la muestra surgen señales que son captadas por un detector, o las proyecta sobre una pantalla. Los microscopios electrónicos pueden ser de barrido (SEM) o de transmisión (TEM). El SEM proporciona información sobre morfología y características de la superficie de la muestra, mientras que el TEM permite observar aspectos sobre la estructura interna de la muestra.
- d) Microanálisis. El microanálisis posibilita la determinación y cuantificación de los elementos químicos presentes en un material y se apoya en las técnicas de combustión, espectrometría atómica y electroforesis capilar.

En este estudio, se ha utilizado solo difracción de rayos X debido a que nuestro interés era determinar el tipo de estructura de los y el valor del parámetro de red de los nuevos materiales y así, verificar si poseen las estructuras fcc de sus componentes y también comparar el valor del parámetro de red obtenido por la aplicación de la generalización de la ley tipo Vegard con el resultado que da el difractograma. En ambos

casos. Las muestras usadas en este trabajo tienen una estructura fcc y el valor del parámetro de red es muy aproximado con el experimento.

En la siguiente sección se describen los métodos que se utilizaron para crecer las muestras que se utilizaron para las mediciones reportadas en este trabajo.

2.2.1.- MÉTODO DE CZOCHRALSKI

Las muestras que se han utilizado en este estudio han sido crecidas por el método de Czochralski el cual ha sido ampliamente usado y consiste en un procedimiento para la obtención de monocristales, desarrollado por el científico polaco Jan Czochralski, originalmente este método era utilizado para la obtención de silicio monocristalino de amplio uso en la industria electrónica para la fabricación de transistores y circuitos integrados. Actualmente, su uso se ha extendido más allá del crecimiento de semiconductores. En la figura 2.2 se muestra el aparato para realizar el crecimiento de un cristal por el método de Czochralski.

El método consiste en tener un crisol que contiene. En este caso, la mezcla de halogenuros alcalinos. La temperatura se controla para que este justo por encima del punto de fusión del KCl (posee el mayor punto de fusión de todos los componentes de la mezcla). En el crisol se introduce una varilla que gira lentamente y tiene en su extremo un pequeño monocristal de KCl que actúa como semilla, al contacto con la superficie de la mezcla fundida, ésta se agrega a la semilla, solidificándose con su red cristalina orientada con la misma estructura que la semilla, con lo que el monocristal crece, la varilla se va elevando y colgando de ella se va formando un monocristal cilíndrico. Finalmente se separa el lingote de la varilla.



Figura 2.2. Aparato para realizar el crecimiento de un cristal por Czochralski

Al controlar con precisión la temperatura y velocidad de rotación de la varilla, es posible extraer un monocristal en forma de lingote cilíndrico. Con el control de esas variables se puede regular el grosor de los lingotes. Este proceso se realiza normalmente en una atmósfera inerte, como argón, y en una cámara de aluminio. La figuras 2.3 muestra un lingote de cristal crecido.



Figura 2.3.- Cristal crecido por el método Czochralski

2.2.2.- MÉTODO DE BRIDGMAN DE CRECIMIENTO DE CRISTALES

Un método alternativo para el crecimiento de cristales es el método de Bridgman, un crisol en forma de cilindro cónico se llena de polvo con la sustancia a fundir y se desliza lentamente por el interior de un horno por el que se establecen dos zonas de temperatura diferentes, levemente por encima y por debajo, respectivamente, del punto de fusión de la sustancia a fundir. El proceso consiste en provocar la fusión del polvo del crisol y posteriormente una cristalización muy lenta. Las impurezas pasan al fundido consiguiéndose cristales grandes y muy puros. La figura 2.4 representa el proceso del método de Bridgman.

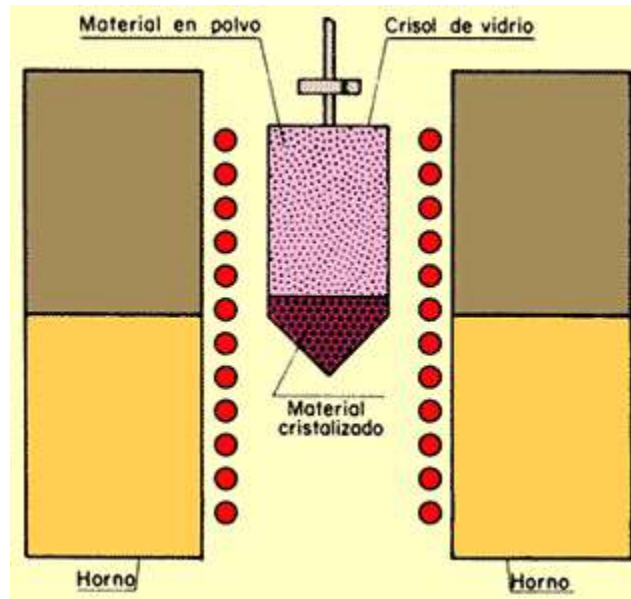


Figura 2.4.- Esquema del método de Bridgman para el crecimiento de cristales

2.3.- SOLUCIONES SÓLIDAS

Se ha mencionado que el grupo de investigación de Mijangos *et al*, [Mijangos, 1998] fue el primero en crear un cristal ternario de HA, el cual es una solución sólida. En esta sección describiremos las características que debe poseer una solución sólida, en particular, nos interesa saber si las muestras utilizadas son una solución de una sola fase.

Una mezcla es considerada una solución en lugar de un compuesto siempre que la estructura cristalina del disolvente permanezca sin cambio al ser sustituidos sus átomos por átomos de los solutos y además la mezcla permanezca homogénea.

El soluto puede incorporarse dentro de la estructura cristalina del disolvente mediante sustitución, reemplazando cada partícula del disolvente por una partícula del soluto, o bien, de forma intersticial, insertándose cada partícula del soluto dentro del

espacio que hay entre las partículas del disolvente. Ambos tipos de solución sólida afectan las propiedades del material ya que distorsionan, aun que sea poco, la estructura cristalina y porque perturban la homogeneidad física y eléctrica del material disolvente.

2.3.1.- CONDICIONES DE FORMACIÓN. (REGLA DE HUME-ROTHERY)

Algunas mezclas formarán fácilmente soluciones sólidas en un determinado rango de concentraciones, mientras que otras mezclas no formarán nunca soluciones sólidas. La propensión de dos sustancias a formar una solución sólida depende de las propiedades químicas, cristalográficas y cuánticas de los materiales en cuestión. Por lo general, se pueden formar soluciones sólidas siempre que el soluto y solvente tengan:

- 1.- Similar radio atómico (menor del 15% de diferencia para solubilidad total) cuanto más similares sean, menor distorsión de red y por lo tanto, mayor solubilidad.
- 2.- Igual estructura cristalina
- 3.- Similar electronegatividad. Los metales deben tener poca afinidad electroquímica para formar una solución sólida. En caso de tener gran afinidad electroquímica se pierde el carácter metálico y se refuerza el carácter iónico o covalente de la aleación.
- 4.- Similar valencia. Si el soluto aporta más electrones a la nube electrónica que el disolvente se favorece la solubilidad.

Las soluciones sólidas tienen importantes aplicaciones comerciales e industriales, tales como la obtención de mezclas que pueden tener propiedades superiores a la de los

materiales puros. Incluso, pequeñas cantidades de soluto pueden afectar de manera significativa las propiedades físicas y eléctricas del solvente [Callister, 2006].

Como se ha mencionado, en éste trabajo se hacen mediciones en mezclas de halogenuros alcalinos y tomando en cuenta que los criterios mencionados son para mezclas metálicas, es de interés mencionar cuáles son los criterios para las mezclas de halogenuros alcalinos.

El primer estudio sistemático de mezclas binarias miscibles de halogenuros alcalinos fue realizado por Smakula, *et al.* [Smakula, 1963] a mediados del siglo XX, observando que esas mezclas poseen estructura fcc similares a la de sus componentes y estableciendo como criterio que la diferencia entre las constantes de red entre los componentes de la mezcla no debe exceder al 8%, para que exista miscibilidad entre dos componentes de halogenuros alcalinos y en algunos casos excepcionales hasta 10%.

En investigaciones recientes, Rodríguez *et al.*, realizaron un estudio en el cual obtienen un criterio óptico de miscibilidad en mezclas cristalinas de halogenuros alcalinos más de dos componentes [Rodríguez, 2008]. Graficando absorción óptica versus constante de red, para varios HA, La relación empírica derivada de esta gráfica, recibe el nombre de la Ley de Mollwo-Ivey.

A partir de la cercanía en la gráfica de varios HA simples, sugieren que es posible formar cristales ternarios, incluso, mezclas cuaternarias que incluyan KBr, RbBr, KCl, RbCl, en todas las concentraciones, concluyendo que hay una familia cristalográfica cuaternaria,

2.4.- DEFECTOS CRISTALINOS

Un defecto cristalino es una perturbación en la periodicidad de la red de un sólido cristalino. El cristal perfecto es un modelo ideal, en el que las diferentes especies ya sean moléculas, iones o átomos están colocados en forma periódica y regular, extendiéndose al infinito. En la realidad, cualquier cristal presenta defectos y son estos los que dan a la materia sus propiedades más importantes como la deformación plástica, la resistencia a la ruptura, la conductividad eléctrica, la difusión, el color, etc.

2. 4.1.- CLASIFICACION DE LOS DEFECTOS

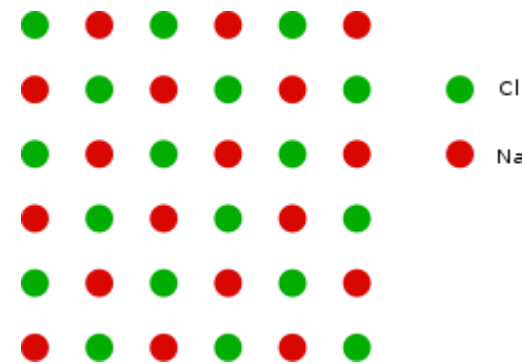
Vacancia, es cuando un átomo que se encuentra normalmente en la red cristalina deja de estarlo, dejando así un espacio vacío, que a veces es ocupado por un electrón (Centro F).

Átomo intersticial, el defecto intersticial es cuando un átomo extra se introduce en un lugar de la estructura cristalina donde no se encuentra normalmente.

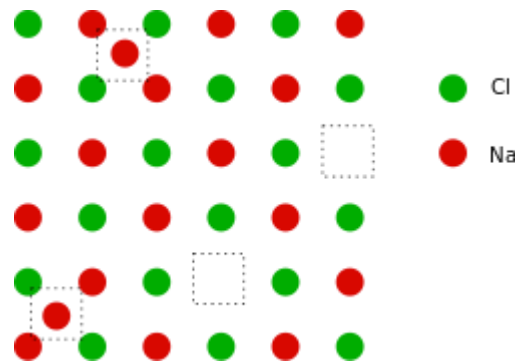
Átomo sustitucional, en este defecto se sustituye un átomo de la estructura cristalina por otro. Se debe tomar en cuenta que el radio del átomo no debe ser diferente de un 15% ya sea en mayor o menor proporción ya que podrían ocurrir perturbaciones en el material

2.4.2.-DEFECTO FRENKEL

Este defecto es una combinación entre el defecto de vacancia e intersticial, donde un átomo que se encuentra en un lugar normal de la estructura cristalina salta hacia un lugar intersticial dejando así una vacancia.



a)

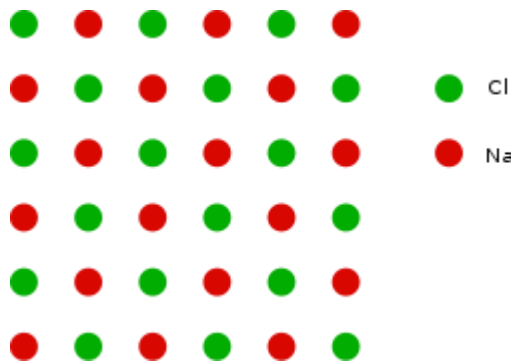


b)

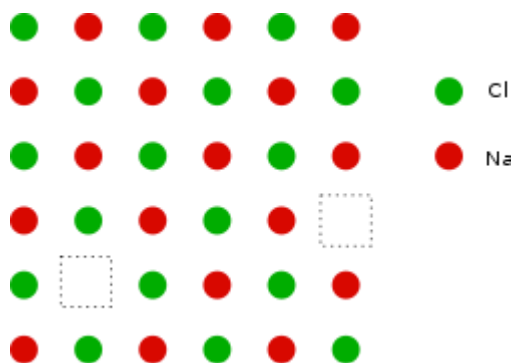
Figura 2.5.- Defecto Frenkel. a) Red de bidimensional de NaCl libre de defectos, b) Dos cationes Na^+ han saltado a posiciones intersticiales

2.4.3.-DEFECTO SCHOTTKY O DE PAR IÓNICO,

Es un par de vacancias que se presentan en los cristales iónicos, donde se debe mantener un equilibrio en la estructura cristalina. Cuando se deja una vacancia de un anión también debe dejarlo un catión para mantener un equilibrio en la red. Debe encontrarse la misma cantidad de aniones que de cationes. Se crea un defecto Schottky en un cristal perfecto transfiriendo un átomo desde un sitio de red interior hasta un sitio de la superficie del cristal. Figura 2.5.



a)



b)

Figura 2. 5.- Defecto Schottky. a) Red bidimensional de NaCl sin defectos, b) un catión Na^+ y un anión Cl^- han saltado.

2.5.- CENTROS F Y DEFECTOS RELACIONADOS

Un centro de color es un defecto en la red que absorbe la luz visible. Una vacancia ordinaria de red no hace color en cristales Halogenuros Alcalinos (HA), aunque ésta afecta la absorción en el ultravioleta. Los cristales HA puros son transparentes a la región visible del espectro. Los cristales pueden ser coloreados de distintas maneras:

1. Por introducción de impurezas químicas

2. Por introducción de un exceso de iones metálicos (podemos calentar el cristal en un vapor de un metal alcalino y entonces enfriar súbitamente; un cristal de NaCl calentado en la presencia de vapor de sodio resulta amarillo; un cristal de KCl calentado en vapor de potasio resulta púrpura). Esto también se conoce como coloración aditiva.

3. Por rayos X, por rayos β , por rayos γ por bombardeos de neutrones o de electrones

4. Por electrólisis.

El centro de color más simple es el centro F. El nombre viene de la palabra alemana para color, *Farbe*. Las propiedades experimentales de los centros F han sido investigadas en detalle, originalmente por Pohl [Kittel, 1976]. El centro F ha sido identificado por la resonancia del espín del electrón como un electrón que rodea a una vacancia de ion negativo de acuerdo con un modelo sugerido por de Boer [Kittel, 1976], ver Figura 2.7. El centro F es el centro más simple de un electrón atrapado en una vacancia de ion negativo, en los cristales HA. La absorción óptica de un centro F surge desde una transición dipolar hasta un enlace de estado excitado del centro. Un centro F es neutro en la red debido a que el electrón en la vacancia sustituye a la carga del ion negativo faltante.

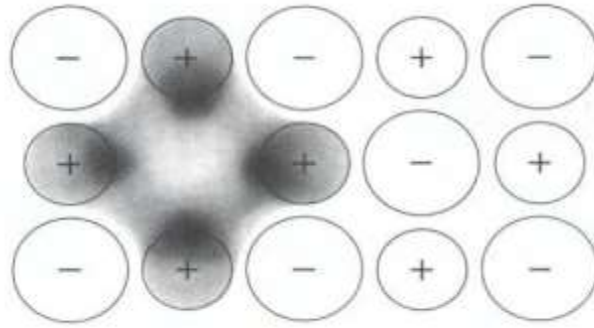


Figura 2.7.- Representación bidimensional del centro F

Una vacancia sin electrón tiene una carga positiva respecto a la red y por esta razón se nombra también como centro F^+ . Una vacancia también puede atrapar dos electrones y así tiene una carga negativa respecto a la red y se llama centro F^- . Otros defectos de red intrínsecos son los centros F_2 , F_3 y F_4 los cuales son agregados de centros F en los sitios anión del vecino más cercano. La Figura 2.8 muestra un esquema de distintos centros de color en una red cristalina de algún HA. El centro F_3 es un arreglo de tres centros F en los sitios vecinos en el plano (111). El centro F_A resulta cuando un catión vecino más cercano es un catión monovalente que difiere de los cationes en la red principal, es decir, cuando uno de los seis vecinos más cercanos al centro F es reemplazado por un ion alcalino diferente. De igual forma, el centro F_z resulta cuando uno de los cationes vecinos más cercanos es un catión divalente, y otro vecino es un catión vacante, por ejemplo un dipolo formado por un ion europeo y una vacancia de ion positivo. Hay modelos teóricos para explicar la absorción óptica del centro F_z [Rodríguez, 1993]. La creación de centros F por radiación es mediante un mecanismo excitónico en el que también se crean centros H Este mecanismo de formación de centros F se explica de la siguiente manera: Durante la irradiación se forman electrones y huecos libres y el hueco se auto atrapa inmediatamente.

El hueco autoatrapado se llama centro V_K , ver la Figura 2.8. Este centro V_K atrapa un electrón debido a su carga positiva respecto a la red, para formar un excitón auto atrapado. Este excitón puede disociarse y así formar un centro F y un centro H. El centro H consiste de cuatro átomos halógenos ubicados en solo tres sitios localizados en una línea en la dirección $\{110\}$ como se ve en la Figura 2.8. Mediante el método de producción de centros F coloración aditiva no se producen centros H.

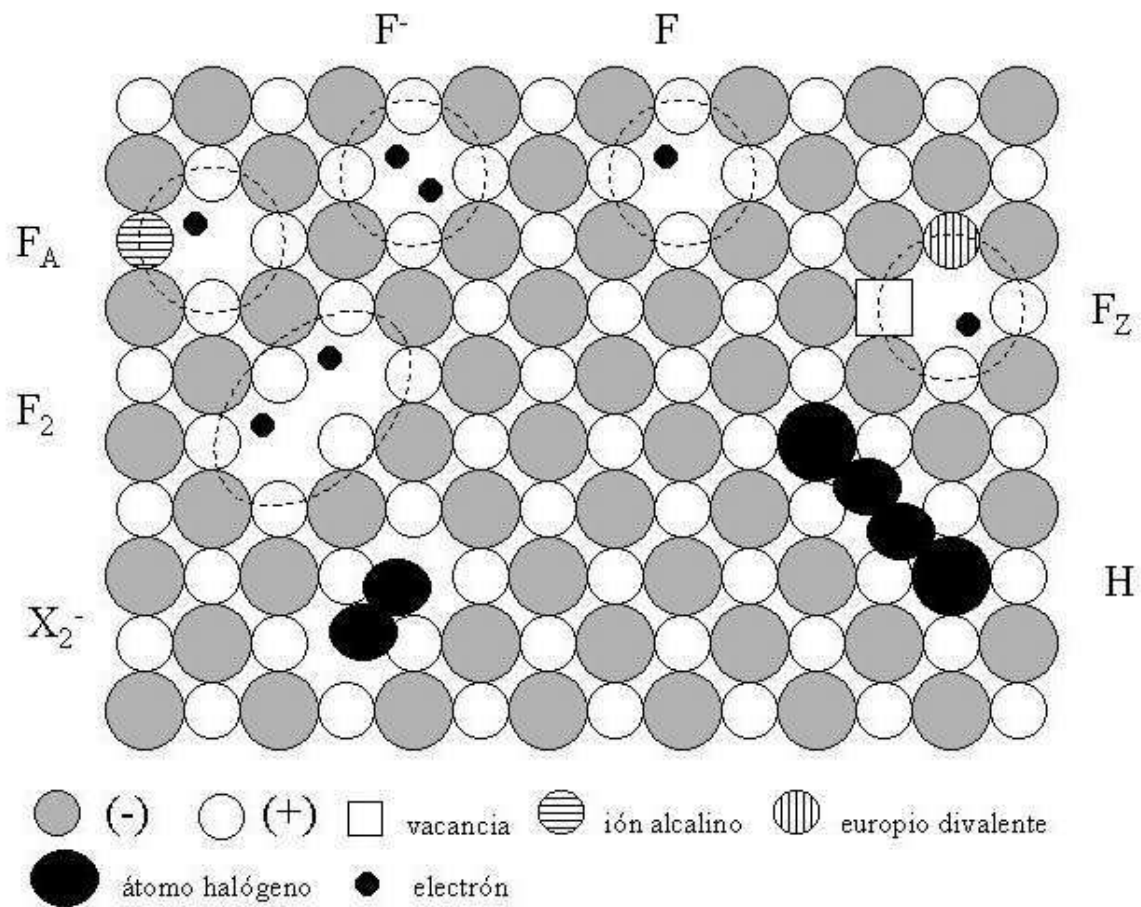


Figura 2.8 Modelo Bidimensional de centros F

2.6.- CAPACIDAD CALORIFICA

La capacidad calorífica de un cuerpo es la razón entre las dos cantidades siguientes:

1) la cantidad de energía en forma de calor transferida a un cuerpo o sistema en un proceso cualquiera; y 2) el cambio de temperatura que experimenta. El valor de la capacidad calorífica medida en un sistema es un indicativo de la mayor o menor dificultad que presenta dicho cuerpo para experimentar cambios de temperatura cuando a este se le suministra calor. Es una propiedad extensiva, ya que su magnitud depende, no solo de la sustancia, sino también de la cantidad de materia del cuerpo o sistema; por ello, es característica de un cuerpo o sistema particular.

El comportamiento de la capacidad calorífica a bajas temperaturas fue uno de los primeros tropiezos de la termodinámica clásica. Esto propició considerar el sólido como un cristal modelado por fuerzas intermoleculares cohesivas que lo convertían, en el marco de la física moderna, en una red de osciladores cuánticos. Esto condujo a Petrus Debye a formular la teoría del sólido. En esta investigación se utiliza la teoría de Debye para obtener la capacidad calorífica a bajas temperaturas de mezclas cuaternaria y ternaria de $\text{KCl}_{0.25}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{RbBr}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{KCl}_{0.25}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$

Es un hecho experimental conocido que los sólidos cristalinos no metálicos a temperatura ambiente tienen una capacidad calorífica C más o menos constante e igual a $3R$. Esta constatación empírica lleva el nombre de Ley de Dulong y Petit, En 1819, concluyeron que la capacidad calorífica de algunos metales simples medida a temperatura ambiente era de aproximadamente 25 J/mol K . Esto concuerda con el valor predicho por el teorema de equipartición de la termodinámica clásica: $3Nk_B$, siendo N el número de

átomos en el sólido y K_B la constante de Boltzmann. Aunque la ley de Dulong y Petit encaja con las predicciones del teorema de equipartición, a bajas temperaturas esta regla falla estrepitosamente. De hecho para sólidos y líquidos a bajas temperaturas, y en algunos casos a temperatura ambiente, la expresión dada por el teorema de equipartición de la energía da aún peores resultados que para los gases poliatómicos complicados. Así, es necesario abandonar la mecánica estadística clásica y estudiar el problema desde el punto de vista cuántico.

2.6.1.- MODELO DE EINSTEIN

La medición de la capacidad calorífica a bajas temperaturas evidenció una de las primeras fallas de la teoría clásica, y condujo a Einstein en 1907 a realizar los primeros cálculos mecánico-cuánticos, modelando al sólido como un cristal. Las fuerzas repulsivas de corto alcance entre los átomos hacen al cristal virtualmente incomprensible. Las fuerzas atractivas de largo alcance mantienen a los átomos del cristal posicionados a intervalos fijos, formando una red. Sin embargo, estos pueden efectuar pequeñas oscilaciones en torno a sus posiciones de equilibrio. La aproximación de Einstein fue que todos los modos normales oscilan a la misma frecuencia.

Usando el resultado de la mecánica cuántica para un oscilador simple, se escribe la energía promedio

$$E = 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \quad 2.1$$

La capacidad calorífica molar se define

$$Cv = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right) = \frac{1}{vKT^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \quad 2.2$$

Al derivar E con respecto a T, se obtiene la expresión

$$Cv = - \frac{3N_A \hbar \omega}{KT^2} \left[\frac{\hbar \omega e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \right] \quad 2.3$$

Definiendo θ_E , el cual es un parámetro propio de cada sólido llamado temperatura característica de Einstein del sólido y está definida por $\theta_E = \frac{\hbar \omega}{K}$, la expresión 2.3 se reduce a

$$Cv = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2} \quad 2.4$$

Si la temperatura es lo suficientemente alta tal que $T \gg \theta_E$, entonces $KT \gg \hbar \omega$ y la expresión 2.4 se reduce a $Cv = 3R$, recobrando la ley de Dulong y Petit para temperaturas significativamente mayores a la temperatura de Einstein.

Por otro lado, si la temperatura es suficientemente menor que la temperatura de Einstein, $T \ll \theta_E$, entonces el factor exponencial es mucho mayor que 1, dando

$$Cv \sim 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \quad 2.5$$

Este modelo se aproxima a cero exponencialmente cuando $T \rightarrow 0$. En realidad, la capacidad calorífica no se aproxima a cero demasiado rápido cuando $T \rightarrow 0$ como lo predijo Einstein.

2.7.2.- MODELO DE DEBYE PARA CAPACIDAD CALORÍFICA. DESARROLLO TEÓRICO

Desde un punto de vista microscópico, las propiedades termodinámicas son consecuencia del comportamiento estadístico de agregados macroscópicos de materia. Una de las técnicas estadísticas nacidas para el estudio de las propiedades termodinámicas de cristales y sólidos en general es la dinámica de redes (lattice dynamics) [Born, 1927] que resuelve las ecuaciones de movimiento bajo las condiciones de periodicidad traslacionales.

El modelo de Debye surgió inicialmente de la descripción de las vibraciones del cristal como ondas elásticas en un medio continuo, [Debye P, 1912] y fue inmediatamente reformulado por Born y von Kármán como un caso particular de dinámica de redes.[Born y Von Kármán, 1912]

Debido a que la aproximación de Einstein presentaba inconsistencias en la región de baja temperatura, en 1912 Debye propuso una mejora que hacía a la teoría cuantitativamente correcta, partiendo de los osciladores estuviesen acoplados, se tiene que resolver un problema con $3N$ modos normales de oscilación, el cual se vuelve muy difícil de resolver para N muy grande. Debye propuso tratar al sólido como un medio elástico homogéneo y considerar las ondas estacionarias que se pueden excitar en el mismo.

Considerando la contribución a la Capacidad Calorífica de los modos de acústicos en una red tridimensional, el i -ésimo modo tendrá una dispersión de la forma [Reichl, 2004]

$$w_{\alpha}^2 = c^2 \left[\left(\frac{\pi l_{x\alpha}}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{\pi l_{y\alpha}}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{\pi l_{z\alpha}}{L_z} \right)^2 \right] \quad 2.6$$

El operador Hamiltoniano tiene la forma

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^N \hbar \omega_{\alpha} \left(\hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha} + \frac{1}{2} \hat{I} \right) = \sum_{\alpha=1}^N \hbar \omega_{\alpha} \left(\hat{n}_{\alpha} + \frac{1}{2} \hat{I} \right) \quad 2.7$$

Donde $\hat{n}_{\alpha} = \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha}$ es el operador en número para cuantos de energía (fonones) en el α -ésimo modo normal. Sea $|n_{\alpha}\rangle$ el eigenvector del operador en número \hat{n}_{α}

La función de partición tiene la siguiente expresión

$$\begin{aligned} Z_N(T) &= T_{\Gamma N} \left[\exp \left(-\beta \sum_{\alpha=1}^N \hbar \omega_{\alpha} \left(\hat{n}_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) \right) \right] = \prod_{\alpha=1}^N \frac{e^{-\beta \hbar \omega_{\alpha}/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\alpha}/2}} \quad 2.8 \\ &= \prod_{\alpha=1}^N \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_{\alpha}}{2} \right) \right]^{-1} \end{aligned}$$

La energía promedio es

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln(Z_N)}{\partial \beta} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar \omega_{\alpha}/2}{\tanh \left(\frac{\beta \hbar \omega_{\alpha}}{2} \right)} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{e^{\beta \hbar \omega_{\alpha}} - 1} \quad 2.9$$

Dado que el promedio también puede escribirse $\langle E \rangle = \langle \sum_{\alpha=1}^N \hbar \omega_{\alpha} \left(\hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha} + \frac{1}{2} \hat{I} \right) \rangle$. Por comparación con la ecuación 2.9, el número cuántico promedio del α -ésimo modo acústico es

$$\langle \hat{n}_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\alpha}} - 1} \quad 2.10$$

La cual es la fórmula de Planck.

Los valores permitidos de ω_{α} en la ecuación 2.6 son puntos discretos en un espacio de frecuencias tridimensional. La distancia entre puntos en la dirección x es $\pi c/L_x$, en la dirección y, $\pi c/L_y$, en la dirección z, $\pi c/L_z$. El volumen por punto en espacio de frecuencia es $(\pi c)^3/V$, donde $V = L_x L_y L_z$ es el volumen del cristal. El número de puntos por unidad de volumen en el espacio de frecuencias es $V/(\pi c)^3$. El número total de valores permitidos de ω_{α} menor que algún valor ω está dado por $\frac{1}{8}(4\pi\omega^3/3)(V/(\pi c)^3)$ donde

$\frac{1}{8}(4\pi\omega^3/3)$ es el volumen de $\frac{1}{8}$ de una esfera de radio ω . Entonces, el número de frecuencias permitidas en el rango $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ esta dado por

$$dl = \frac{V}{2\pi^2 c^3} d\omega \quad 2.11$$

En general, habrá dos modos acústicos transversales y uno modo acústico longitudinal dado que el cristal puede sostener ambos modos a diferencia de los fluidos, que solo mantienen modos acústicos longitudinales. Los modos acústicos transversales y longitudinales en un cristal se propagan a diferentes velocidades, las cuales denotaremos c_t y c_l , respectivamente. Si los tres modos acústicos toman en cuenta el número de frecuencias permitidas, dn en el intervalo $\omega \rightarrow \omega + d\omega$, es

$$dn = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2 d\omega \quad 2.12$$

Dado que hay una longitud de onda mínima permitida en la red, debida al espaciamiento finito de los átomos, habrá una frecuencia de corte, ω_D (frecuencia de Debye). Si hay N átomos en el cristal tridimensional, habrá también $3N$ modos acústicos. Se puede determinar la frecuencia de Debye, relacionándola con el número total de modos.

$$3N = \int_0^{\omega_D} dn = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \frac{\omega_D^3}{3} \quad 2.13$$

Resolviendo para ω_D^3 se encuentra que la frecuencia de Debye está dada por

$$\omega_D^3 = \frac{18N\pi^2}{V} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)^{-1} \quad 2.14$$

La densidad de estados puede escribirse como

$$g(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} - \frac{1}{c_l^3} \right) = \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} \quad 2.15$$

Con la densidad de estados, la expresión para la energía promedio está dada por

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \int_0^{\omega_D} \hbar\omega g(\omega) d\omega + \int_0^{\omega_D} \hbar\omega n(\omega) g(\omega) d\omega \quad 2.16$$

$$\langle E \rangle = \frac{9N\hbar\omega_D}{8} + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad 2.17$$

La expresión para la capacidad calorífica es

$$C_v = \frac{9NK_B}{(\hbar\beta\omega_D)^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{12NK\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad 2.18$$

Donde la temperatura de Debye es θ_D , está definida $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{K_B}$. En el límite $T \rightarrow 0$, la

capacidad calorífica se aproxima a

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_v}{3R} \approx \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad 2.19$$

Esta última expresión se llama ley T^3 de Debye.

La figura 2.9 muestra el comportamiento de la capacidad calorífica con el modelo de Einstein y Debye.

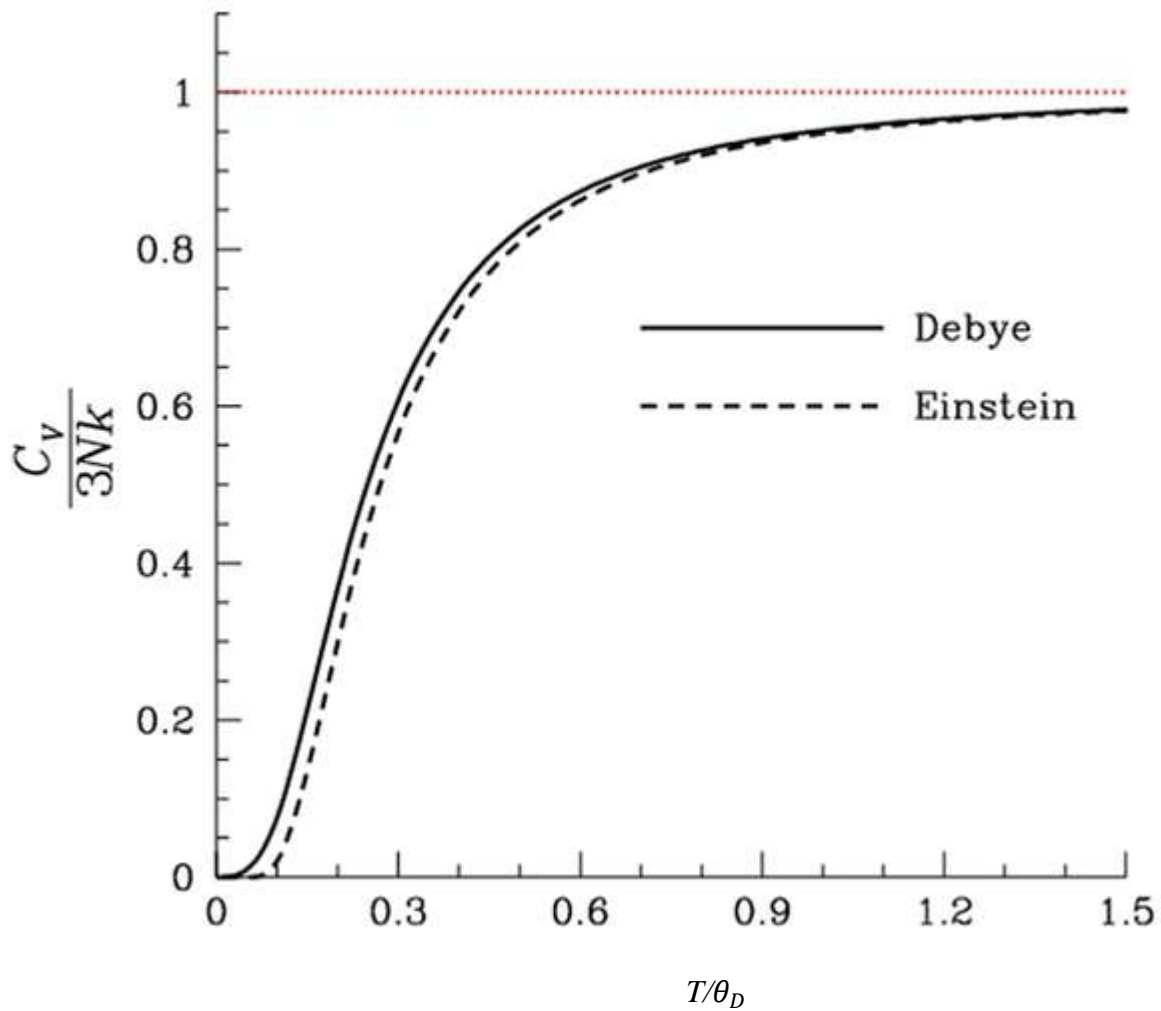


Figura 2.9. Comportamiento de C_v del modelo de Einstein y Debye

2.6.3.-EFECTO DE LOS CENTROS F EN LA CAPACIDAD CALORÍFICA

En los aislantes como los HA la contribución a la capacidad calorífica se debe únicamente a los fonones, a diferencia de los metales, que además de la contribución fonónica hay una contribución de los electrones que se encuentran en la banda de conducción. También en los semiconductores, bajo condiciones apropiadas puede haber

una pequeña aportación debida a los electrones. Bajo estas consideraciones, surge la pregunta: ¿los defectos, en particular los centros F pueden tener una contribución a la C? Este problema fue estudiado por Rodríguez *et al.* [Rodríguez, 2005]. Los resultados se muestran a continuación: Considerando al centro F como un sistema de dos niveles, debido a la probabilidad de absorción a niveles excitados altos (bandas L y K) es baja comparada con la absorción de la banda F, que es la absorción desde el estado base al primer estado excitado [Beall Fowler W. 1968]. Para la energía promedio del sistema con una concentración de N centros F a la temperatura T se obtiene

$$E = N \frac{\Delta E}{1 + e^{\frac{\Delta E}{KT}}} \quad 2.20$$

Derivando con respecto a la temperatura se obtiene la expresión para la capacidad calorífica a volumen constante

$$Cv = \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_V = \frac{N(\Delta E)^2 e^{\frac{\Delta E}{KT}}}{\left[KT(e^{\frac{\Delta E}{KT}}) \right]^2} \quad 2.21$$

Donde ΔE es la energía de la banda F.

Utilizando el valor de la energía de la banda F, que se mide experimentalmente y sustituyendo el valor de KT para temperatura ambiente, se llega a un resultado para la capacidad calorífica muy pequeño (el cual sería aun menor a baja temperatura), por lo tanto, se puede despreciar. Por lo anterior, los centros F, incluso en condiciones de saturación no contribuyen significativamente a la capacidad calorífica.

Aunque el análisis anterior se realiza para centros F, puede extrapolarse a otros defectos como los formados por el europio, debido a que similarmente puede tratarse como un sistema de dos niveles (la principal banda de absorción, es la transición de un electrón entre ellos). Por lo tanto, la respuesta a la interrogante planteada, según los cálculos efectuados, la contribución de los defectos es despreciable, aún en condiciones de saturación.

En el año 2001 Kasiazek y Górecki [Kasiazek, 2001], realizaron un estudio para evaluar los cambios en la capacidad calorífica en el punto de fusión, utilizando un modelo de vacancias en la fusión y encontraron que existe una aportación significativa por parte de las vacancias a la capacidad calorífica. Es importante dar un punto de vista en esta aparente contradicción con nuestro artículo publicado en el 2005, en el cual concluimos que la contribución de los centros F es tan pequeña que la podemos despreciar. Atendiendo las diferencias entre los dos estudios, podemos citar que el rango de temperatura usado en ambos es distinto, ellos manejan valores de temperatura en la fusión de HA y en nuestro caso a temperatura ambiente, por otro lado, Kasiazek y Górecki se refieren a los defectos intrínsecos del material y el estudio de nosotros está enfocado a defectos inducidos, se ha mencionado que el centro F, son defectos inducidos por tratamientos químicos o radiación.

El artículo de Kasiazek se centra en lo que sucede con la capacidad calorífica y entropía en la transición de fase, muy alejado de la temperatura ambiente. Además, en la región de temperatura de nuestro trabajo del 2005, es un cristal en el cual prevalecen las vibraciones de red o fonones que son los que contribuyen a la capacidad calorífica. Es posible que en el cristal formado se obtenga la entropía asociada a una distribución de vacancias, lo que sería una línea abierta para considerar en un estudio posterior.

2.6.4.- LEY DE KOPP-NEUMANN

Es una relación descubierta por el químico alemán Hermann Franz Moritz Kopp (1817-1892), la cual establece que: “*la capacidad calorífica de un compuesto es aproximadamente igual a la suma de las capacidades caloríficas de los elementos que lo constituyen*”. Originalmente se había aplicado a mezclas metálicas binarias y compuestos orgánicos pero a finales de los 90’s un grupo de investigadores la aplicó a mezclas binarias de halogenuros alcalinos, obteniendo buenos resultados en su aplicación [Sidesmuth, 1986]. En este trabajo de investigación, hacemos una generalización de esta ley para calcular temperaturas de Debye para mezclas de halogenuros alcalinos de más de dos componentes. El argumento para hacer dicha generalización es que siendo la energía una cantidad extensiva, es susceptible de ser promediada, y teniendo en cuenta que la capacidad calorífica es la razón de cambio de la energía con respecto a la temperatura, proponemos la expresión de la ecuación 2.22 para calcular las temperaturas de Debye del ternario y cuaternario.

$$\overline{\theta_{DM}^{-3}} = \sum_{i=1}^n x_i \theta_i^{-3} \quad 2.22$$

Esta expresión había sido probada por Sidesmuth y Sirnivas [Sirdeshmukh, 1986] para mezclas binarias de siete HA obteniendo buenos resultados y fue usada por Perumal y Mahadevan [Perumal, 2005] para determinar la temperatura de Debye de 15 muestras del ternario KCl:KBr:KI en diferentes concentraciones, haciendo la aclaración de que su mezcla ternaria posee dos fases, una de KI y la otra de KCl:KBr, en su reporte especifican que al comparar los valores obtenidos con la aplicación de la ley de Kopp-Neumann con los valores obtenidos por la relación empírica sugerida por Madelung y otra que involucra

vibración en la red, son pocos casos en que existe coincidencia. Este hecho se debe, quizá, al hecho de la existencia de dos fases. En nuestro estudio, fue aplicada la ley generalizada de Kopp-Neumann para calcular las temperaturas de Debye del cristal ternario $\text{KCl}_{0.5}:\text{KBr}:_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ y del cuaternario $\text{KCl}_{0.25}:\text{KBr}:_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{RbBr}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$, ambos de una sola fase.

2.7.- TERMOLUMINISCENCIA (TL)

Termoluminiscencia es la emisión de luz de un aislante o un semiconductor cuando es térmicamente estimulado, seguida de una absorción de energía proveniente de radiación. Son necesarios tres ingredientes esenciales para que se produzca la TL [McKeever, 1985].

- a) El material debe ser un aislante o semiconductor, los metales no presentan propiedades termoluminiscentes
- b) El material debe absorber energía durante un tiempo, proveniente de radiación
- c) La emisión de lumniscencia debe ser detonada por el calentamiento del material

TL es una técnica muy usada en dosimetría que se basa en la propiedad que tienen ciertos materiales de almacenar parte de la energía que absorben al ser expuestos a radiación ionizante. Posteriormente, emiten dicha energía en forma de luz que puede medirse con un fotomultiplicador. El uso de detectores TL se ha generalizado a todos los campos de la dosimetría. Aunque los materiales TL no discriminan el tipo de radiación, la combinación de materiales TL de características complementarias y la presencia de filtros adecuados en el diseño de los dosímetros, permite hacer una evaluación correcta de la dosis absorbida, aún sin conocer la calidad de la radiación detectada o su espectro energético.

2.7.1.- ORDEN DE LA CINÉTICA

Se ha mencionado que la TL es la emisión de luz de un material al ser expuesto a radiación y posteriormente estimulado con energía calorífica. Cuando se eleva la temperatura del material es estimulada la emisión de luz TL. El material no puede emitir luz TL de nuevo por el hecho de volver a calentar la muestra o bajando la temperatura de la misma, es necesario irradiar nuevamente el material luminiscente y posteriormente aumentar la temperatura.

En 1663, Robert Boyle fue el primero en observar TL en diamante natural. Sin embargo, en 1939, Johnson y posteriormente en 1949, Williams proponen un modelo de bandas de energía para la luminiscencia en sólidos. No obstante, el primer modelo de la teoría de TL fue desarrollado por Randall y Wilkins en 1945, conjuntamente con los trabajos de Garlick y Wilkins en el mismo año, y posteriormente en 1948, por Garlick y Gibson [McKeever 1985].

En la figura 2.10 Se ilustra un modelo sencillo de dos niveles localizados para TL. El primero está situado entre el nivel de demarcación D_c y la banda de conducción (BC). El segundo se localiza entre el nivel de Fermi y el nivel de demarcación D_h . El primero se denomina trampa N y el segundo centro de recombinación m .

Los electrones serán atrapados en la trampa N con una energía menor que E_f y los huecos serán atrapados en el centro de recombinación m con una energía mayor que E_f . En un estado de equilibrio termodinámico a 0 K, la trampa N arriba de E_f está vacía, mientras que el centro de recombinación m debajo de E_f está ocupado por electrones.

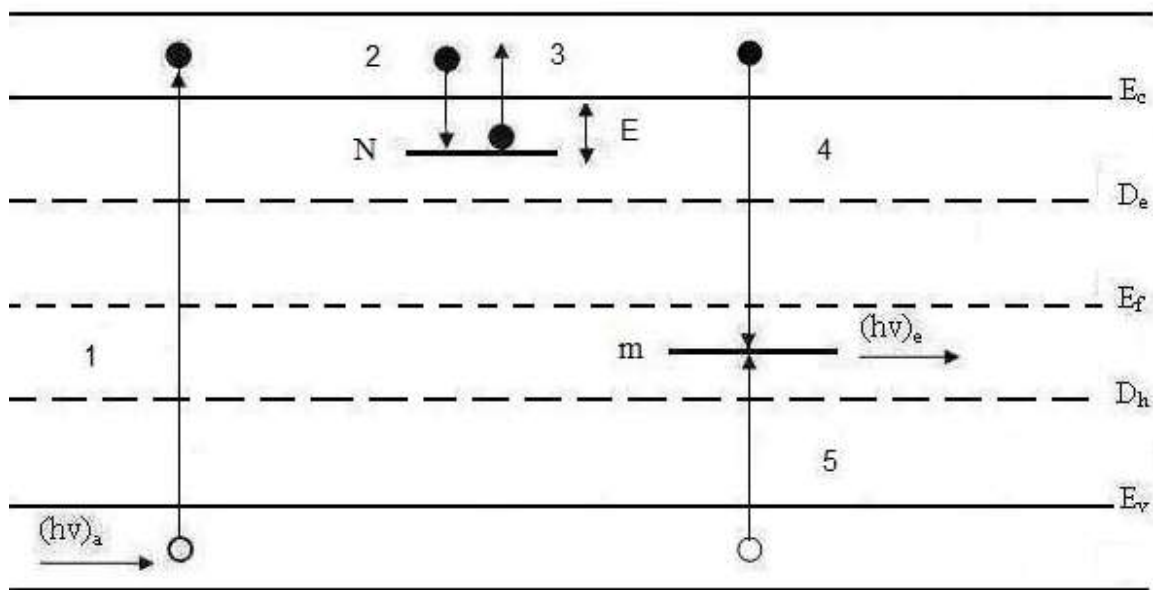


Figura 2.10.- Modelo de dos niveles para TL. Transiciones permitidas (1) Ionización, (2) y (5) atrapamiento, (3) liberación térmica y (4) Recombinación radiativa con emisión de luz [McKeever, 1985]

Después de la expulsión del material con radiación ionizante, el sistema es perturbado del equilibrio termodinámico. Si la radiación absorbida por el material $(h\nu)_a$ es mayor que la energía de la banda prohibida $E_c - E_v$, causará la expulsión (ionización) de un electrón a la banda de valencia (BV), creando electrones libres en la BC y huecos libres en la BV (transición 1)

Eventualmente, los electrones libres en la BC Serán atrapados en la trampa N (transición 2), y los huecos libres en la BV serán atrapados en el centro de recombinación m (transición 5). Por lo que existirá una concentración en igual cantidad de electrones y huecos atrapados en los dos niveles de energía localizados en la banda prohibida (BP) y permanecerán en un estado metaestable. Los portadores de carga permanecerán en los

estados metaestables por un tiempo determinado τ y dependerá del tipo de defectos y la temperatura del material. Sin embargo, los electrones atrapados en la trampa N , con la estimulación térmica (transición 3), podrán tener la energía necesaria para escapar del nivel localizado. La probabilidad por unidad de tiempo de liberar un electrón de la trampa N depende exponencialmente de la temperatura, según el factor de Boltzmann

$$p = s e^{-\frac{E}{kT}} \quad 2.23$$

Donde

s = Factor de frecuencia (1/s)

E = Energía de activación (eV)

k = Constante de Boltzmann (0.862×10^{-4} eV/K)

T = Temperatura absoluta (K)

La energía de activación es la requerida para liberar al electrón del estado metaestable (trampa N), también llamada profundidad de la trampa. El valor de E es la diferencia de energía entre la trampa N y la BC. La trampa N , físicamente es una barrera de potencial y s es el producto del número de veces que el electrón golpea las paredes de la barrera de potencial y el coeficiente de reflexión, su valor es del orden de la frecuencia vibracional del cristal, 10^{12} (1/s).

La rapidez de desatrapamiento de los electrones con la excitación térmica y suponiendo el posible reatrapamiento de los mismos hacia la trampa N es

$$\frac{dn}{dt} = -s n e^{-\frac{E}{kT}} + n_c(N - n)A_n \quad 2.24$$

$\frac{dn}{dt}$ = Rapidez de cambio en el número de electrones liberados por unidad de tiempo

n = Concentración de electrones atrapados en la trampa N (cm^{-3})

n_c = Concentración de electrones libres en la BC (cm^{-3})

N = Concentración total de trampas (cm^{-3})

A_n = Probabilidad de reatrapamiento en la trampa N (cm^3/s)

La estimulación térmica perturba al sistema de su estado metaestable y eventualmente libera al electrón de la trampa N , los electrones libres podrán permanecer en la BC o reatraparse en la trampa N , así como también atraparse en el centro de recombinación m (transición 4). Sin embargo, después de la relajación estimulada térmicamente, el material llegará a la condición de equilibrio térmico, haciéndolo con la emisión de luz TL o cediendo el exceso de energía a la red cristalina. Si la interacción electrón-hueco en el centro de recombinación m es radiativa, habrá emisión de luz TL. La intensidad de luz emitida está dada por la expresión

$$I(t) \propto -\frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad 2.25$$

Donde

m = Concentración de huecos atrapados en el centro de recombinación (cm^{-3})

A_m = Probabilidad de recombinación

El flujo de electrones libres en la BC es

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad 2.26$$

$$\frac{dn_c}{dt} = s n e^{-\frac{E}{kT}} - n_c(N - n)A_n - A_m m n_c \quad 2.27$$

Con la suposición de cuasiequilibrio (Chen and McKeever, 1997)

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad 2.28$$

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dm}{dt} \right| \quad 2.29$$

La concentración de electrones libres en la BC es

$$n_c = \frac{s n e^{-\frac{E}{kT}}}{m A_m + (N - n) A_n} \quad 2.30$$

La intensidad de emisión de luz TL es

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = \frac{s n e^{-\frac{E}{kT}}}{m A_m + (N - n) A_n} m A_m \quad 2.31$$

Definiendo la sección transversal de reatrapamiento-recombinación como

$$\sigma = \frac{A_n}{A_m} \quad 2.32$$

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = s n e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 - \frac{\sigma(N - n)}{\sigma(N - n) + m} \right] \quad 2.33$$

Es la ecuación general de una trampa N para la intensidad de TL (Furetta and Weng, 1998, Furetta and Kitis, 2004, Furetta, 1998).

2.8.1.1.- CINÉTICA DE PRIMER ORDEN

Como lo sugirieron Randall y Wilkins en 1945 [McKeever, 1985], cuando un electrón es liberado cuando se estimula por calor y transportado a la BC, éste se recombina inmediatamente con un hueco emitiendo un fotón. Es decir, el reatrapamiento de los portadores de carga es insignificante durante la etapa del calentamiento de la muestra

$$mA_m \gg (N - n)A_n \quad 2.34$$

$$\sigma = 0$$

Por lo que la intensidad de luz TL

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = sne^{-\frac{E}{kT}} \quad 2.35$$

Por otro lado, considerando la condición de neutralidad de la carga para una trampa N y un centro de recombinación m

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad 2.36$$

Y de la suposición de cuasiequilibrio, mencionado anteriormente

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad 2.37$$

Entonces

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} \quad 2.38$$

De esta forma la intensidad de emisión de luz TL

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = sne^{-\frac{E}{kT}} \quad 2.39$$

La ecuación diferencial describe el transporte (flujo) de portadores de carga en la red en un proceso de primer orden, donde n es la densidad de ocupación (electrones en la trampa N). Las curvas de TL calculadas a partir de ésta ecuación son conocidas como curvas de TL de primer orden.

$-\frac{dn}{dt}$ representa la rapidez de cambio del número de portadores de carga por unidad de tiempo, además, s es una constante característica de la trampa y del material termoluminiscente y E es la energía de activación requerida para liberar a un electrón atrapado (profundidad de la trampa).

$I(t)$ es el número de fotones por unidad de volumen y por unidad de tiempo, $I(t) = \text{cm}^3\text{s}^{-1}$. Para obtener el número de fotones, por unidad de volumen y por unidad de tiempo, en una situación física en la que la liberación de electrones se logra mediante una estimulación térmica.

$$-\frac{dn}{dt} = sne^{-\frac{E}{kT}} \quad 2.40$$

Si utilizamos una rapidez de calentamiento lineal

$$\frac{dT}{dt} = \beta$$

$$T = T_i + \beta t \quad 2.41$$

Integrando

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\frac{s}{\beta} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \quad 2.42$$

$$n(T) = n_0 \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right] \quad 2.43$$

Donde el número de electrones desatrapados durante el estímulo térmico. Suponiendo que todos los electrones se recombinan radiativamente con un centro de recombinación cercano a la BV, la intensidad I de la luz emitida (proporcional a la razón de desatrapamiento)

$$I(t) = -c \frac{dn}{dt} \quad 2.44$$

$$I(T) = S n_0 e^{-\frac{E}{kT}} \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right] \quad 2.45$$

La gráfica de I en función de T es la curva de brillo (Glow Curve). Solo depende de tres parámetros E , s , b . Donde b es el orden de la cinética en la recombinación radiativa, en cinética de primer orden $b = 1$. La energía de activación E puede tener valores alrededor de $20kT$ en el rango de los picos de TL y el factor $e^{-\frac{E}{kT}}$ puede ser del orden de 10^{-7} . $I(T)$ en la forma anterior es la expresión de Randall-Wilkins para primer orden de un pico aislado de TL y la forma de la curva de brillo es una campana asimétrica con una intensidad máxima a una temperatura característica T_{max} .

La curva de brillo generalmente puede incluir varias curvas traslapadas que a su vez pueden tener las características de un proceso de primer o segundo orden separadamente. Sin embargo, cada pico o banda en la curva de brillo es debido a un tipo de trampa y en principio puede involucrar la existencia de distintos centros de recombinación (con distinta profundidad). Para conocer la energía de activación de los centros de recombinación, es necesario encontrar el máximo de temperatura T_{max} .

$$\frac{dI(t)}{dT} = 0 \text{ en } T = T_{max} \quad 2.46$$

La derivada logarítmica

$$\left[\frac{d(\ln I)}{dT} \right]_{T=T_{max}} \quad 2.47$$

El logaritmo de la expresión de Randall-Wilkins para primer orden

$$\ln I(T) = \ln(cn_0 s) + \left[-\frac{E}{KT} + \left(-\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{KT}} dT \right] \quad 2.48$$

Evaluando en $T = T_{max}$

$$\frac{E\beta}{KT_{max}^2} = s e^{-\frac{E}{KT_{max}}} \quad 2.49$$

De la última expresión se puede determinar E, la energía de activación si se conoce s, el factor de frecuencia.

2.8.1.2.- CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN

Garlick y Gibson en 1948 [McKeever, 1985], suponen que existe igual probabilidad de que los electrones se reatrapen y desatrapen con la estimulación térmica. La cinética de segundo orden describe la situación física en la cual el reatrapamiento de electrones es predominante, es decir,

$$mA_m \ll (N - n)A_n \quad 2.50$$

Los electrones excitados térmicamente son re-atrapados antes de recombinarse en un centro. La intensidad de emisión de luz TL está dada por la expresión

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = \frac{sn e^{-\frac{E}{kT}}}{mA_m + (N-n)A_n} mA_m \quad 2.51$$

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = \frac{sn e^{-\frac{E}{kT}}}{(N-n)A_n} mA_m \quad 2.52$$

Si la trampa N está lejos de la saturación, es decir, $N \gg n$

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = \frac{sn e^{-\frac{E}{kT}}}{NA_n} mA_m \quad 2.53$$

Y con la condición $m = n$

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \frac{sn^2 e^{-\frac{E}{kT}}}{NA_n} A_m \quad 2.54$$

$-\frac{dn}{dt}$ es proporcional a n^2 (una reacción de segundo orden). Hacemos

$$s' = s \frac{A_m}{NA_n}$$

Por lo que la emisión de luz TL

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = s'n^2 e^{-\frac{E}{kT}} \quad 2.55$$

Es la expresión de segundo orden (Garlick y Gibson). La cinética de segundo orden es

conocida como cinética bimolecular ($I = -\frac{dn}{dt} \propto n^2$). Por otro lado, si suponemos que

$A_m = A_n$, $s' = \frac{s}{N}$, donde s' es el valor pre-exponencial con $[s]=cm^3 s^{-1}$. Se desea obtener

el número de fotones por unidad de volumen y por unidad de tiempo, cuando existe un

retrapamiento de electrones después del estímulo térmico y considerando nuevamente una razón de calentamiento lineal e integrando

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = s' \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \quad 2.56$$

Cuya solución es

$$n(T) = n_0 \left[1 + \frac{n_0 s'}{\beta} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right]^{-1} \quad 2.57$$

En una cinética de segundo orden

$$I(T) = c \frac{dn}{dt} = c s' n^2 e^{-\frac{E}{kT}} \quad 2.58$$

Sustituyendo $n(T)$, la intensidad de emisión de luz TL para una situación física donde existe retrapamiento de electrones después del estímulo térmico

$$I(T) = \frac{c s' n^2 e^{-\frac{E}{kT}}}{\left[1 + \frac{n_0 s'}{\beta} \int_{T_i}^T e^{-\frac{E}{kT}} dT \right]^2} \quad 2.59$$

Físicamente existe igual número de centros y huecos susceptibles a recombinarse simultáneamente con el calentamiento. Una curva de brillo simétrica generalmente es característica de un proceso termoluminiscente con una cinética de segundo orden. La banda de TL correspondiente a una cinética de primer orden decae más rápidamente que la curva de una cinética de segundo orden.

2.7.2.- TL PARA HALOGENUROS ALCALINOS Y MEZCLAS BINARIAS DE HA

Recientemente se ha estudiado el problema de encontrar una relación para predecir la temperatura de recombinación (TC) [Rodríguez, 2007, Niki, 1995, Brown, 1969] de los principales defectos inducidos por radiación ionizante de mezclas binarias de halogenuros alcalinos (HA) dopados con Europio divalente Eu^{2+} .

Algunos resultados obtenidos para $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{Eu}^{2+}$ indican que la temperatura de la emisión más intensa puede ser expresada como función de la composición (x), por medio de la relación lineal

$$T(x) = xT_1 + (1 - x)T_2 \quad 2.60$$

Donde T_1 y T_2 son las TC de KClEu y KBrEu .

Sin embargo, debido a que la ecuación 2.60 posee similitud con la ley de Vegard y tomando en cuenta que [Mijangos 1998] aplicó la generalización de la ley de Vegard para calcular el parámetro de red de una mezcla cristalina de HA, obteniendo muy buen acuerdo, se propuso una extensión para determinar la temperatura característica de una mezcla de tres HA, tomando en cuenta las concentraciones de los componentes en la muestra y sus respectivas temperaturas características.

La comparación de los resultados arriba mencionados, se realizaron suponiendo que la emisión principal tiene por origen la recombinación de los centros F y los centros H, llamada recombinación (H-F). Se sabe que los centros de color [Fowler, 1968] son defectos generados cuando cristales de HA son expuestos a radiación ionizante. Consisten en centros F y agregados de centros F asociados con impurezas.

El más simple y más abundante de los defectos creados son los centros F, seguidos de los centros F^{2+} , los cuales se forman cuando un electrón es atrapado por dos vacancias adyacentes. Recientemente se ha llevado a cabo un estudio teórico para explicar sus energías, modelando los defectos como un sistema confinado [Marín, 2008].

Otro defecto ampliamente estudiado es el centro F_A , el cual consiste en un centro F cercano a una impureza de ión alcalino, el efecto de la proximidad de una impureza de ión alcalino afecta el espectro de absorción del centro F puede ser fácilmente detectado. Sin embargo el efecto de una impureza de anión no se detecta en el espectro del centro F. Un estudio teórico [Marín, 2008] muy detallado concluye que la impureza de anión no es detectable debido a que su tamaño es muy pequeño.

Un defecto interesante, con un centro F cercano a una impureza de catión divalente, recibe el nombre de centro F_z . Una impureza de interés es el Eu^{2+} , el cual es un absorbedor de alta eficiencia. Existen modelos teóricos para explicar la absorción óptica del centro F [Rodríguez, 1993]. Las propiedades ópticas del centro F han sido estudiadas en varias mezclas cristalinas de HA, los resultados muestran que la energía de absorción depende de la constante de red. En particular, la explicación del cambio de la banda de absorción óptica del centro F en función de la composición del binario ha recibido mucha atención [Rodríguez, 1989].

A principios de los 90, los centros de color fueron estudiados en mezclas binarias de HA; sin embargo, a finales de esa década se reportó la banda F de una solución sólida de una mezcla cristalina ternaria irradiada [Mijangos, 1998]. Esto fue el inicio de un estudio sistemático de los defectos inducidos por radiación en HA en solución sólida con más de

dos componentes. Estos estudios fueron relacionados con la constante de red de tal forma que la ley de Vegard fue generalizada a sistemas multicomponentes miscibles.

La termoluminiscencia es una técnica experimental para detectar la luz emitida durante el proceso de recombinación de los centros F-H, cuando el cristal es calentado. La obtención de la curva TL de HA dopados con Eu^{2+} previamente sujeto a radiación ionizante es muy complejo; sin embargo, la luminiscencia durante este proceso puede ser identificado [Aceves, 1994] y al parecer se realiza a una temperatura característica (TC) muy bien definida para el cristal en cuestión. Debido a que este efecto está relacionado con las propiedades térmicas del material podría ser significativo que la población de centros F y los átomos intersticiales tengan una influencia en las propiedades térmicas del cristal iónico. Sin embargo, cálculos recientes que la influencia de los centros F es mínima sobre la capacidad calorífica en un cristal de HA y podría despreciarse [Rodríguez, 2005]. Por lo tanto, establecer un modelo para predecir la Temperatura a partir de la señal termoluminiscente continua como un reto. Hasta ahora, se han obtenido solo valores empíricos a partir del manejo de los espectros experimentales [Pérez, 2004]. Recientes avances en modelos fenomenológicos para estas temperaturas en HA se han dado solo en sistemas binarios. En estos sistemas, las temperaturas características se comportan linealmente con la concentración x (de manera similar a la ley de Vegard) [Pérez, 2004, Rodríguez, 2007]. Además, con esta regla, el estudio revela que el principal factor en el corrimiento de la TC de TL es el halógeno, que a su vez, está asociado con la creación y destrucción de los centros F

CAPITULO III. EXPERIMENTAL

3.1.- CRECIMIENTO DE LOS CRISTALES TERNARIO Y CUATERNARIO

Los cristales ternario y cuaternario fueron crecidos por el método de Czochralski, (cuyo procedimiento fue descrito en el capítulo II) en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. El cristal ternario cuyos componentes y concentraciones son $\text{KCl}_{0.5}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ y el cuaternario $\text{KCl}_{0.25}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{RbBr}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ con 0.1% de EuCl , el Europio se ha añadido para actuar como sensor óptico. Los cristales iniciaron su crecimiento a partir de una semilla de KCl debido a que es el componente de la mezcla que posee mayor punto de fusión. Para obtener la constante de red del cristal ternario se utilizó un difractómetro, el espectro de difracción se obtuvo usando un difractómetro de rayos X marca Advanced Bruker Analytical Diffractometer X-ray with Cu-radiation. Las muestras fueron irradiadas con un fuente $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$ β -ray, proporcionando una dosis de radiación de 5Gy/min, aproximadamente.

3.2.- MEDICIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA A VOLUMEN CONSTANTE CV

La capacidad calorífica a volumen constante C_v es una de las más importantes propiedades térmicas de los materiales, debido a que a partir de ella podemos obtener otras propiedades en las áreas de almacenamiento de energía y conducción de calor; además, entalpías, entropías y energía de Gibbs, etc. [Qiu, 2001]. Sin embargo, a pesar de que cada año se reportan muchos materiales nuevos, no siempre es posible medir C_v , debido a que se

deben cubrir dos requisitos fundamentales: tener el material y poseer también el equipo para medirla.

Esta medición se realizó en la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (DMA-IPICYT), ubicado en la ciudad de San Luis Potosí, México y para ello se utilizó un Sistema de Medición de Propiedades físicas (PPMS por sus siglas en inglés), en su opción medición de la capacidad calorífica. Este equipo es muy versátil y adicional a la capacidad calorífica es posible medir magnetización, resistividad, transporte AC, efecto Hall. EL equipo que tienen en la DMA-IPICYT es tipo *EverCool* el cual consta de un sistema de enfriamiento cerrado que permite manejar temperaturas desde 400 K hasta 2 K. Contiene además, un software con el que se controlan automáticamente las variables temperatura, campo magnético ± 9 tesla y vacío, con una presión cercana a $0.01\mu\text{bar}$, así como la adquisición de datos y construcción de gráficos.

La opción capacidad calorífica del PPMS, usa un método híbrido de relajación adiabática que combina una medición con buen nivel de exactitud y un apropiado análisis del error.

La opción para capacidad calorífica del PPMS incluye los siguientes aditamentos: i) Dos discos para capacidad calorífica y un portamuestras; ii) Precisión electrónica para el control de las mediciones; iii) Un sistema de alto vacío para aislar térmicamente la muestra; iv) Una estación de montaje que permite la preparación de la muestra; v) Un software asociado que desarrolla automáticamente un sofisticado análisis de datos; vi) Calibración termométrica automatizada a través de toda la secuencia de operación.

El protocolo experimental que se sigue para realizar la medición de la capacidad calorífica en el PPMS consiste primeramente en medir la contribución del porta muestra. En el porta muestra se coloca una grasa criogénica que sirve para sujetar la muestra. Precisamente, la corrida inicial es para medir la capacidad calorífica de esta grasa que sujeta la muestra, sin esa medida no podemos estar seguros que estamos midiendo la capacidad calorífica de la muestra que nos ocupa. Aunque la C_v de la grasa es muy pequeña y pudiera ser que no afectara, se recomienda hacer la medición de su C_v y hacerlo de nueva cuenta cada vez que se mide la C_v de algún material.

El pequeño disco donde se coloca la muestra utiliza doce pins para conexiones eléctricas y consta de un pequeño microcalorímetro. La plataforma de la muestra está suspendida por ocho alambres eléctricos para un termómetro y un calentador embebidos. Los alambres también proporcionan una conexión entre la plataforma de la muestra y el disco y un escudo térmico ayuda a mantener estable y uniforme la temperatura de la muestra.

Una vez se ha medido la capacidad calorífica de la grasa, sin removerla, se coloca sobre ella la muestra, se cierra el disco y se inserta en la cámara de alto vacío para realizar la medición de la C_v . Mediante un calentamiento, se homogeniza la temperatura del disco y de la muestra y una vez logrado esto, se le da al sistema un tiempo de relajación.

Con el propósito que el calor no se pierda por intercambio con el gas existente dentro de la cámara, y que esto pudiera dar una medición errónea de C_v , la opción capacidad calorífica del PPMS, incluye un sistema de alto vacío el cual mantiene a la muestra a una presión de $0.01\mu\text{bar}$ y es controlada automáticamente por el software, el cual

almacena los datos generados en la medición y simultáneamente va desplegando en pantalla la gráfica de C_v versus temperatura.



Figura 3.1.- Sistema de Medición de Propiedades Físicas PPMS.

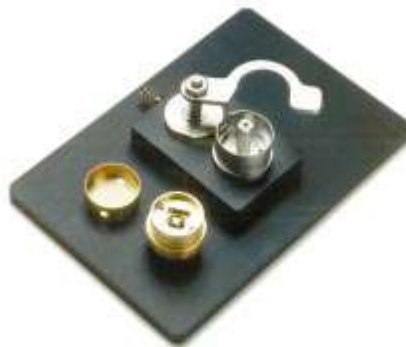


Figura 3.2.- Plataforma que contiene el disco en el cual se coloca la muestra



Figura 3.3.- Cámara de alto vacío del PPMS.

3.3.- MEDICIÓN DE TERMOLUMINSCENCIA

Otra de las mediciones realizadas a la muestra ternaria fue Termoluminiscencia (TL), la cual es una técnica más reciente y se mide la emisión de luz de una muestra previamente irradiada. Nuestro interés, es ubicar la temperatura característica (TC) a la cual

la emisión de luz es más intensa y a partir de ese conocimiento, proponer un modelo para predecir la temperatura característica (TC) de las mezclas de HA usadas en el desarrollo de este trabajo.

La intensidad de la Termoluminiscencia fue medida desde temperatura ambiente hasta 400 °C en un RISO TL/OSL-DA-15 System con una velocidad de calentamiento lineal de 5 °C/seg. Este sistema permite obtener la curva de brillo (Glow Curve) de la muestra previamente irradiada y esta curva es fundamental en nuestro estudio debido a que a partir de ella podemos analizar la temperatura característica de la muestra usada y determinar las posibles causas del corrimiento cuando cambiamos la concentración de los componentes.

CAPITULO IV RESULTADOS

4.1.- DIFRACTOGRAMA DEL CRISTAL TERNARIO

El difractograma de una muestra de $\text{KCl}_{0.5}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ se muestra en la figura 4.1, la cual indica que el material es una solución sólida o monocristal con estructura tipo NaCl y aplicando la ley de Bragg, se obtiene su constante de red como 0.647 nm. Este valor es muy aproximado al valor obtenido por la fórmula promedio generalizada $a = xa_1+ya_2+(1-x-y)a_3$, donde a_1 , a_2 y a_3 son las constantes de red de KCl, KBr y RbCl, respectivamente, y x , y y $(1-x-y)$ son las concentraciones molares respectivas en el cristal ternario.

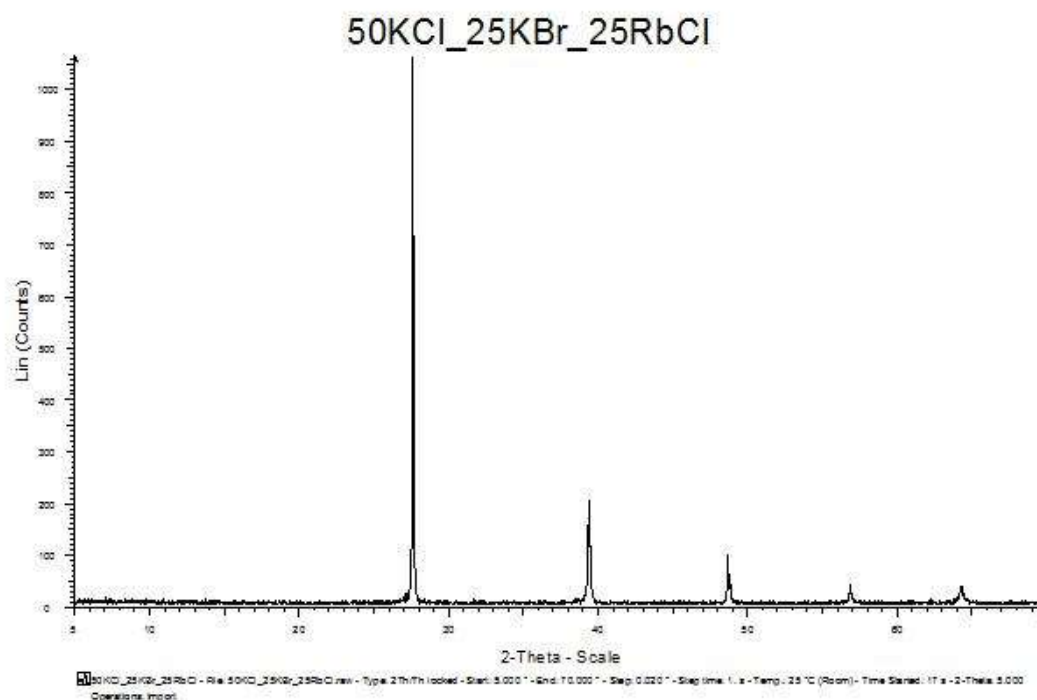


Figura 4.1. Difracción de rayos X de un cristal ternario de $\text{KCl}_{0.50}\text{KBr}_{0.25}\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$

4.2.- RESULTADOS DE CAPACIDAD CALORIFICA A VOLUMEN CONSTANTE

(C_v)

Se ha mencionado que la capacidad calorífica es la propiedad que tienen los cuerpos para absorber energía en forma de calor; así, por ejemplo, si añadimos la misma cantidad de calor, durante la misma cantidad de tiempo a la misma masa de dos sustancias diferentes, digamos aluminio y cobre, al final del experimento observaremos que los cuerpos tendrán temperaturas diferentes debido a que uno de los dos posee mayor capacidad calorífica, es decir, tiene la “capacidad” de absorber más calor que el otro material.

La capacidad calorífica es quizá la más importante de las propiedades térmicas de los materiales debido a su gran aplicación, por ejemplo, en la industria de los alimentos, es necesario conocer cuál es el tiempo de cocción de un alimento en particular, en la física de estado sólido y en particular el área de electrónica es necesario conocer las capacidades caloríficas de los materiales que se utilizan en la fabricación de circuitos integrados y utilizar ese conocimiento en el diseño y evitar posibles sobrecalentamientos o daños y desperfectos.

En general, en cualquier proceso que utilice energía en forma de calor es vital el conocimiento de la capacidad calorífica.

4.3.- RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DE CAPACIDAD CALORÍFICA A VOLUMEN CONSTANTE DEL CUATERNARIO

En esta parte del trabajo se hace un análisis del comportamiento de la capacidad calorífica a volumen constante (C_v) a bajas temperaturas para una mezcla de cuatro (Cuaternario) halogenuros alcalinos, los componentes y las fracciones molares son: $\text{KCl}_{0.25}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{RbBr}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ y del cristal ternario $\text{KCl}_{0.5}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$

Con el propósito de conocer el comportamiento de la capacidad calorífica de esta mezcla y corroborar que se asemeja a la curva típica de la capacidad calorífica, se hizo una corrida en el PPMS desde temperatura ambiente 295 K hasta 2 K. La figura 4.2 muestra este comportamiento desde 170 K hasta 2 K, tomando en cuenta que la temperatura de Debye para el cuaternario es 165 K

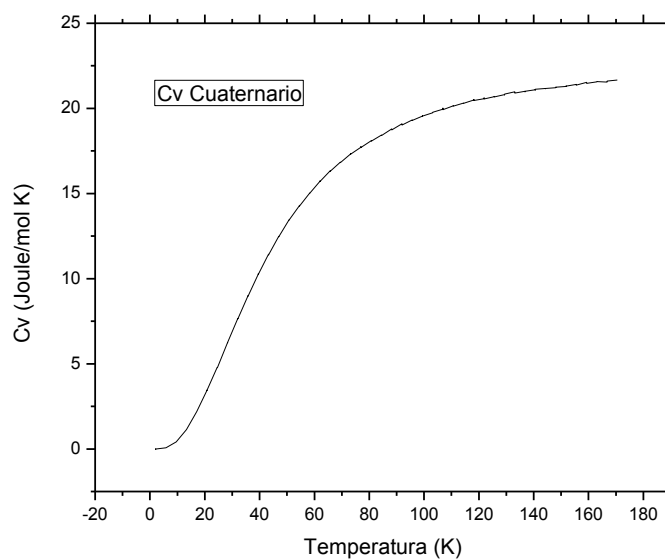


Figura 4.2.- Comportamiento de C_v del Cuaternario medida en el PPMS

Sin embargo, nuestra investigación está enfocada a estudiar el comportamiento de las mezclas de halogenuros alcalinos a bajas temperaturas debido a que al tratarse de un material de reciente creación, no existen datos disponibles en la literatura sobre la medición de sus propiedades, pero, en la referencia de Keeson [Keeson, 1953] hacen un análisis de KCl a bajas temperaturas y al ser éste uno de los componentes del cuaternario permitirá hacer una valoración aproximada de los valores de C_v en la región de baja temperatura.

La figura 4.3 representa el comportamiento de la capacidad calorífica del KCl experimental a bajas temperaturas [Keeson, 1953]. Dado que la mezcla cuaternaria se ha creado recientemente, no existe en la literatura reportes sobre medición de sus propiedades y para tener una referencia de comparación, se genera la gráfica 4.4, graficando C_v/T Versus T^2 , para ello es necesario tomar los valores de temperatura y capacidad calorífica (experimental) obtenidos de la medición en el PPMS, los cuales se encuentran en las columnas 1 y 2 de la tabla 4.1, respectivamente. Haciendo un ajuste lineal se obtienen las ecuaciones de ambas rectas, del KCl en la figura 4.3 y del cuaternario en la figura 4.4.

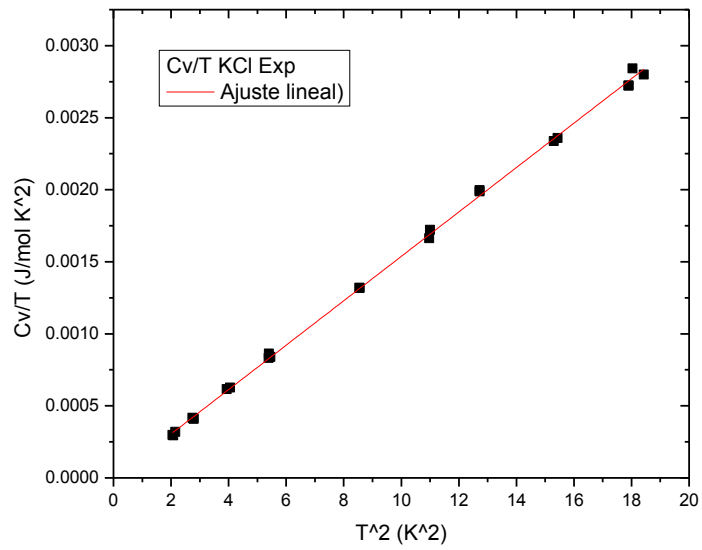


Figura 4.3.- Comportamiento del C_v/T versus T^2 de KCl experimental [Keeson, 1953] La ecuación de la línea recta que ajusta los puntos es: $C_v/T = 1.541 \times 10^{-4} T^2 - 3.54 \times 10^{-6}$

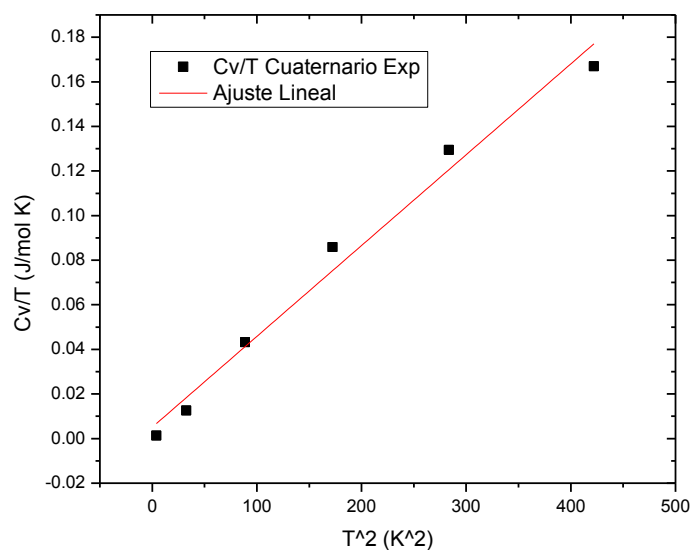


Figura 4.4. C_v/T versus T^2 del cuaternario experimental a bajas temperaturas. La ecuación de la recta de C_v/T experimental es: $C_v/T = 4.075 \times 10^{-4} T^2 + .00509$

Los datos que aparecen en la columna 3 de la tabla 4.1, corresponden a la capacidad calorífica teórica, para obtener dichos datos es necesario utilizar el modelo de Debye (ecuación 2.19), para calcular la temperatura de Debye de cuaternario, se ha utilizado la generalización de la ley de Kopp-Neumann, ecuación para cuatro componentes (en la literatura se reporta la validez para mezclas binarias de halogenuros alcalinos, Perumal y Mahadevan en el 2005 la aplicaron para una mezcla de ternaria KCl:KBr:KI) y para su aplicación es necesario conocer las temperaturas de Debye de los componentes, éstas se presentan en la tabla 4.2. Con esa información se obtiene una temperatura de Debye para el cuaternario de 165.94 K

Tabla 4.1.- Datos del Cuaternario

Temperatura K	Cv Exp J/mol K	Cv Teórica J/mol K	T ² K ²	Cv/T Exp J/mol K ²	Cv/T Teórica J/mol K ²
20.544	3.429	3.86	422.0683	0.1669	0.1879
16.835	2.179	2.009	283.4105	0.1294	0.1193
13.125	1.127	1.003	172.2761	0.0859	0.0764
9.416	0.407	0.364	88.6618	0.0432	0.0387
5.703	0.072	0.083	32.5241	0.0126	0.0146
1.999	0.003	0.003	3.9974	0.0015	0.0015

Tabla 4.2.- Temperaturas de Debye de los componentes del cuaternario [Sirdeshmukh, 2001]

Componente	Temperatura de Debye (K)
KCl	236.1
KBr	172
RbCl	168.8
RbBr	136.3

Las columnas 4, 5 y 6 de la tabla 4.2 se utilizan para generar la figura 4.4 y en ella podemos observar los comportamientos de Cv/T experimental y teórico del cuaternario

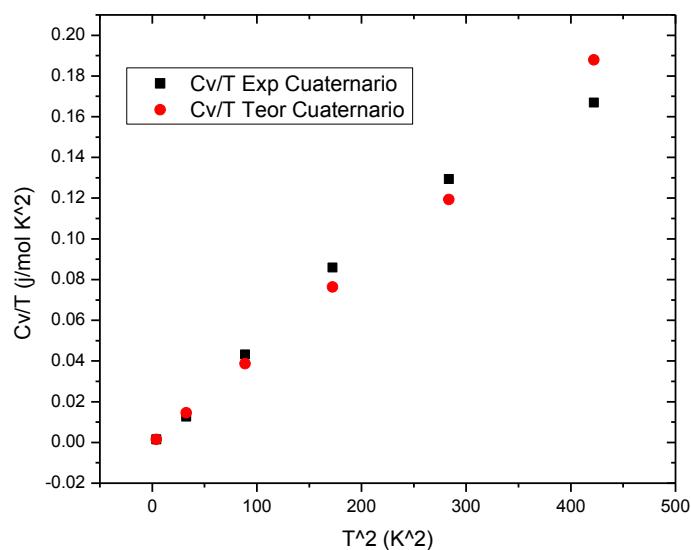


Figura 4.5.- Comparación de Cv teórica y experimental del cuaternario

4.4.- RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DE CAPACIDAD CALORÍFICA A VOLUMEN CONSTANTE DEL TERNARIO

La tabla 4.3 es similar a la tabla 4.1 para el cristal ternario $\text{KCl}_{0.5}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$, las columnas 1 y 2 se obtuvieron en la medición en el PPMS. Utilizando los valores de la tabla 4.2 para el ternario en la generalización de la ley de Kopp-Neumann (ecuación 2.22) se obtiene una temperatura de Debye de 175.23 y al sustituir este valor y los valores de temperatura de la columna 1 de la tabla 4.3 en el modelo de Debye (ecuación 2.19) se obtienen los datos de la columna 3 correspondientes a la capacidad calorífica teórica.

Tabla 4.3.- Datos del ternario en la región de baja temperatura

Temperatura K	Cv Exp J/mol K	Cv Teórica J/mol K	T ² K ²	Cv/T Exp J/mol K ²	Cv/T Teórica J/mol K ²
22.46	4.35	4.093	504.45	0.1937	0.1822
17.4	2.24	1.903	302.76	0.1287	0.1094
12.25	0.764	0.664	150.06	0.0624	0.0542
7.14	0.09	0.131	50.98	0.0126	0.0183
2.03	0.0016	0.003	4.12	0.0008	0.0015

La figura 4.6 se obtiene utilizando las columnas 4, 5 y 6 de la tabla 4.3 y en ella se muestra el comportamiento de Cv/T versus T² para el cristal ternario.

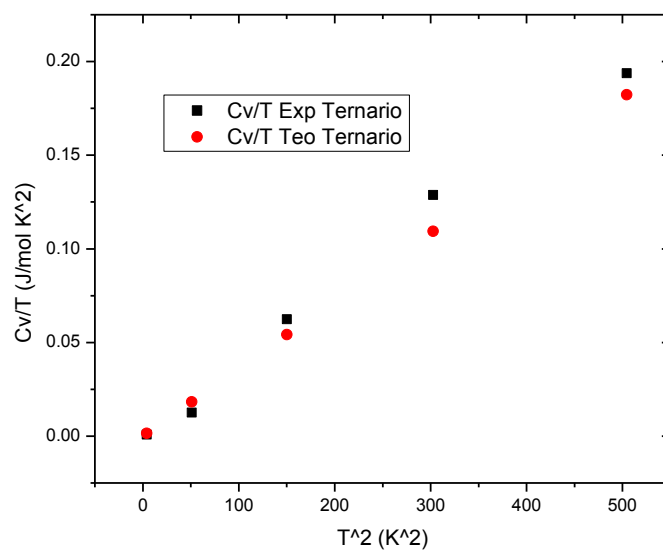


Figura 4.6.- Comparación de Cv teórica y experimental del Ternario

4.5.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA

De las gráficas 4.2 y 4.3 en las que se muestra el ajuste lineal de C_v/T versus T^2 para el KCl y cuaternario, respectivamente se observa muy buen acuerdo, las pendientes de ambas rectas poseen el mismo grado de magnitud ($\times 10^{-4}$), pero difieren en los valores de la ordenada. Tales diferencias pueden deberse a múltiples factores, destacando el hecho de que en el cuaternario, además de KCl existen tres componentes más y ese hecho modifica, sin duda, el comportamiento no solo de la capacidad calorífica sino de todas las propiedades que se midan y se comparen con los valores del KCl puro. También, debe ser significativo que el experimento para el KCl se realizó desde 4 K hasta 2 K y en nuestro caso, para el cuaternario, se tomaron valores desde 20.54 K hasta 2 K y al momento de hacer el ajuste lineal los datos pueden presentar una mayor desviación.

En las gráficas 4.5 y 4.6, se presenta el comportamiento de la capacidad calorífica medida en el PPMS y los calculados mediante el modelo de Debye, se observa que en esa región de temperatura, los valores experimental y teórico de capacidad calorífica presentan un comportamiento muy similar, tanto para el cuaternario y el ternario. Lo cual indica que la forma en que se calcula la temperatura de Debye de las mezclas ternaria y cuaternaria es apropiada, es decir, la generalización de la ley de Kopp-Neumann que originalmente había sido probada su validez para mezclas metálicas binarias y compuestos orgánicos. Posteriormente, un grupo de investigación de la India [Sirdeshmukh,1986] la aplicó para calcular la temperatura de Debye para siete mezclas binarias de HA, también utilizaron otras formas para calcular la Temperatura de Debye, sin embargo, la ley de Kopp-Neumann usada en su investigación les ofrece mejores resultados. Posteriormente [Pearlman, 2005],

la utilizó en una 15 mezclas ternarias de KCl:KBr:KI con diferentes concentraciones y comparó los resultados con los obtenidos por otros métodos y reportan que solo en pocos casos hay acuerdo entre los valores comparados. Es importante hacer la acotación que obtuvieron dos fases en esa mezcla ternaria y posiblemente sea la causa de las diferencias entre la aplicación de la ley de Kopp-Neumann y los otros métodos utilizados, el de Madelung, que involucra aspectos de compresibilidad, masa molecular y volumen molar y otra relación en la que aparece, velocidad de sonido en el cristal, densidad, número de Avogadro y número de vibraciones en la molécula. Lo anterior nos animó a usarla en muestras de tres y cuatro componentes de HA. El valor de la temperatura de Debye se utiliza en el modelo de Debye para calcular la capacidad calorífica obteniendo los resultados anteriormente expuestos. En general, consideramos que la generalización de la ley de Kopp-Neumann se puede utilizar en los materiales objeto de la presente investigación.

Por otro lado, al observar las gráficas 4.5 y 4.6, en las que se muestra C_v/T versus T^2 para el cristal cuaternario y ternario, respectivamente, se puede apreciar que a temperaturas muy cercanas a 0 K, existe una gran coincidencia entre los valores experimental y teórico de C_v , pero para temperaturas mayores a 10 K, los valores tienden a separarse. Este hecho puede tener las diferentes explicaciones, primero, puede deberse a un error de tipo experimental, es decir aquel que es inherente a la exactitud del aparato de medición, el cual de acuerdo al manual del PPMS es del orden de 2% en la región de baja temperatura. La segunda causa de la desviación puede ser causada por el modelo de Debye debido a que este tiene mucha consistencia en la región muy cercana a 0 K y es donde adquiere sentido la región verdadera propuesta a mediados del siglo XX, definiéndola como

la región en que la C_v es directamente proporcional T^3 , y más allá de esa región C_v empieza a mostrar una desviación a T^3

4.3.- RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DE TERMOLUMINISCENCIA EN EL CRISTAL TERNARIO

Al medir experimentalmente la TL de una muestra de KCl:Eu se obtiene la figura 4.7, en ella se observa una TC de aproximadamente 206 C, por otro lado, al cambiar el anión Cl, es decir, medir TL en una muestra de KBr:Eu, donde el ión bromo sustituye al cloro se obtiene la gráfica 4.8, la TC de esta muestra se corre hacia la región de baja temperatura resultando un valor aproximado de 106 C. A partir de este comportamiento, surge la pregunta, ¿Cómo se comporta la TC si se cambia el catión?. Para dar respuesta se midió TL en una muestra de RbCl y se comparó con el KCl, el resultado de TC es aproximadamente 190 C (figura 4.9). Por lo anterior, existe indicio de que el anión es responsable en mayor medida del corrimiento de la TC.

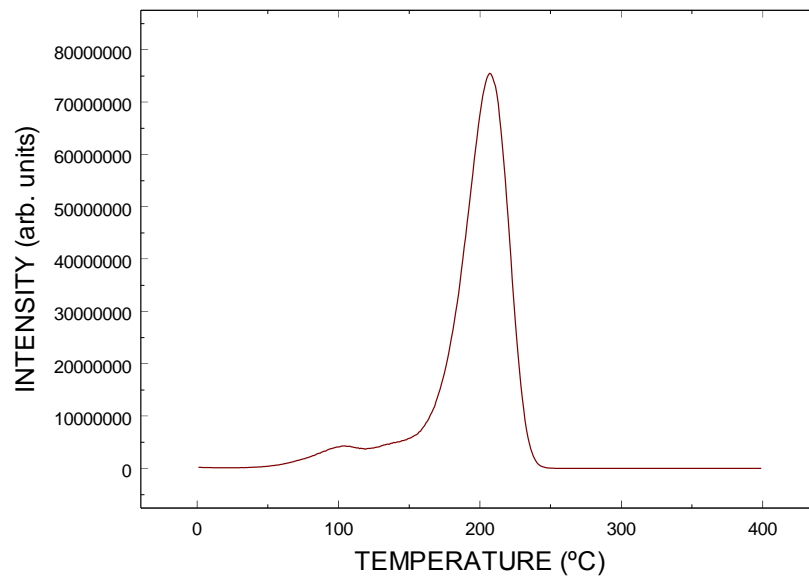


Figura 4.7.- TL de KCl:Eu

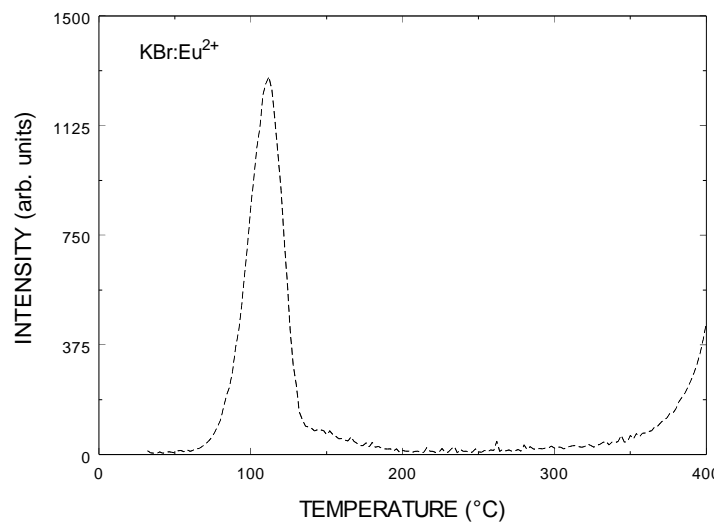


Figura 4.8.- TL de KBr:Eu

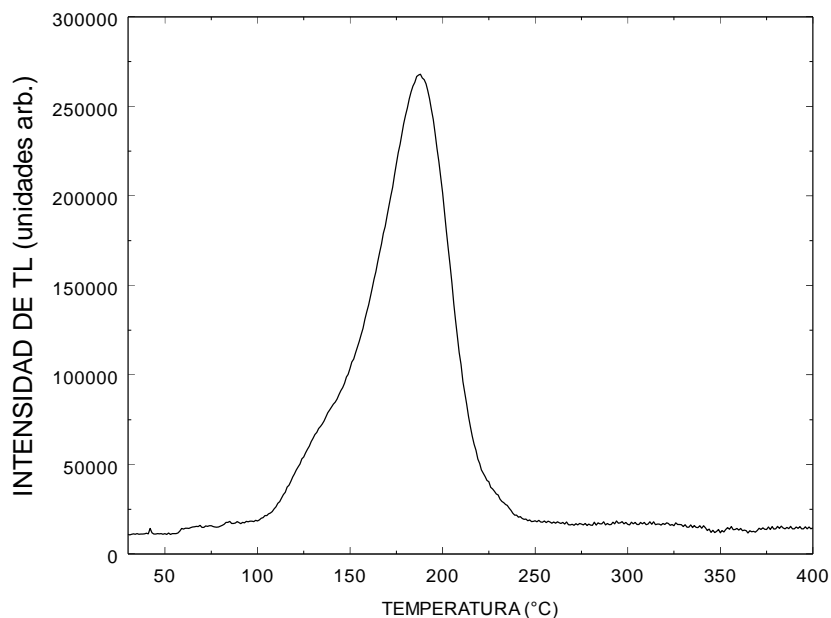


Figura 4.9.- TL RbCl:Eu

La curva de Termoluminiscencia (TL) de una muestra de un $\text{KCl}_{0.5}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ puede observarse en la figura 4.11 (línea sólida), en ella se observan dos emisiones. La emisión más intensa se encuentra alrededor de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la emisión más débil aparece alrededor de $96\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una curva de TL similar se encontró para el cristal de $\text{KCl}_{0.5}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbBr}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ en esta muestra la emisión más intensa en la curva de TL se observa alrededor de $138\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La relación entre la emisión y la luz ha sido investigada irradiando una muestra y midiendo la Termoluminiscencia (TL). La figura 4.10 es el resultado de irradiar una muestra $\text{KCl}_{0.5}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbCl}_{0.25}\text{Eu}^{2+}$, con una dosis de radiación β de 630 nm durante 20 segundos. El resultado indica que la emisión más intensa se redujo en más del 60 %, mientras que la temperatura característica permanece casi constante y la emisión menos

intensa se mantiene alrededor de 160 °C siendo menos afectado por la luz de 630 nm. Este fenómeno de aniquilación de pares E-H por medio de luz que afecta la intensidad de las emisiones de TL en una muestra irradiada se conoce como fotoblanqueo o blanqueo óptico.

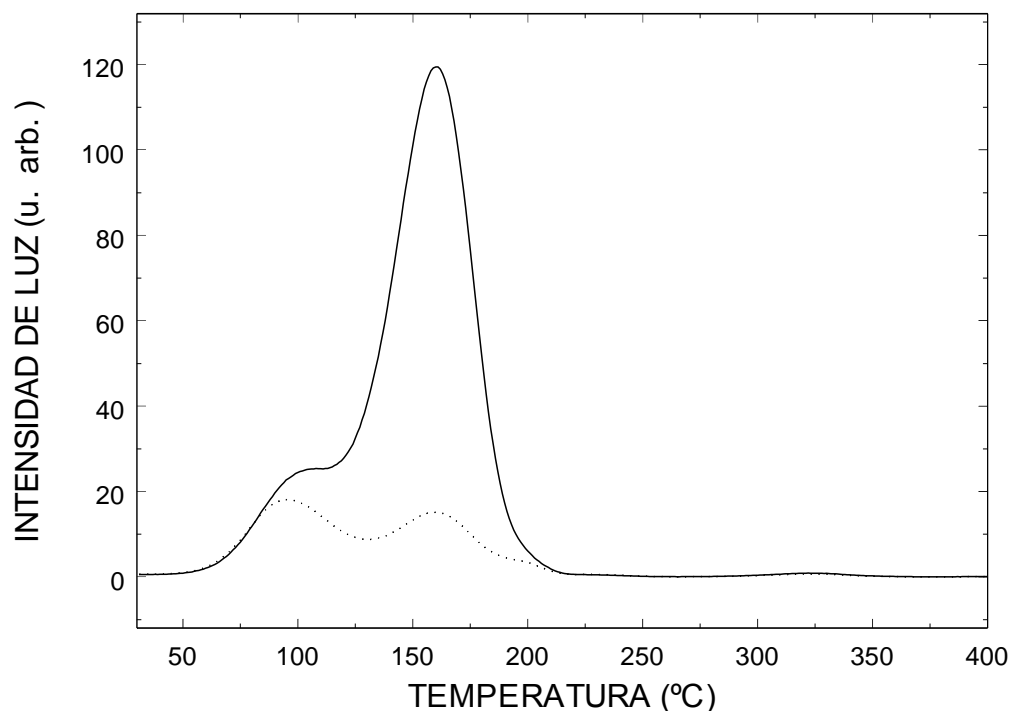


Figura 4.10.- Curva de brillo termoluminiscente de un cristal $\text{KCl}_{0.50}\text{KBr}_{0.25}\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ línea continua inmediatamente después de radiación beta durante 5 seg y (línea punteada)

Los efectos sobre la emisión de 160 °C debido a las diferentes longitudes de onda en la región 450-470 nm se muestran en la figura 4.11. El mayor efecto de la luz visible sobre esta emisión de 160°C se obtiene con una luz de 620 nm, aproximadamente. Por otra parte, el espectro de absorción del cristal irradiado, el cual se presenta en la Figura 4.12, muestra el ancho de banda típico del Eu^{2+} en la región de 200-420 °C y el ancho de banda de 450-700 nm con un máximo a 620 nm. Al realizar una comparación del espectro de absorción con el espectro de fotoblanqueo se encuentra una fuerte correlación que nos permite

considerar que la emisión de 160°C se debe a la recombinación de huecos con centros F. Este comportamiento es muy similar al encontrado cuando se irradia con β cristales de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ [Aceves, 1994]. De estos resultados se puede ver que las emisiones observadas de los cristales ternarios en TL tienen un origen similar a las emisiones observadas en otros cristales de HA. Estas evidencias permiten comparar la Temperatura Característica (TC) observada en cristales ternarios con las de las mezclas cristalinas binarias $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{K}_x\text{RbCl}_{1-x}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{RbCl}_x\text{KBr}_{1-x}:\text{Eu}^{2+}$.

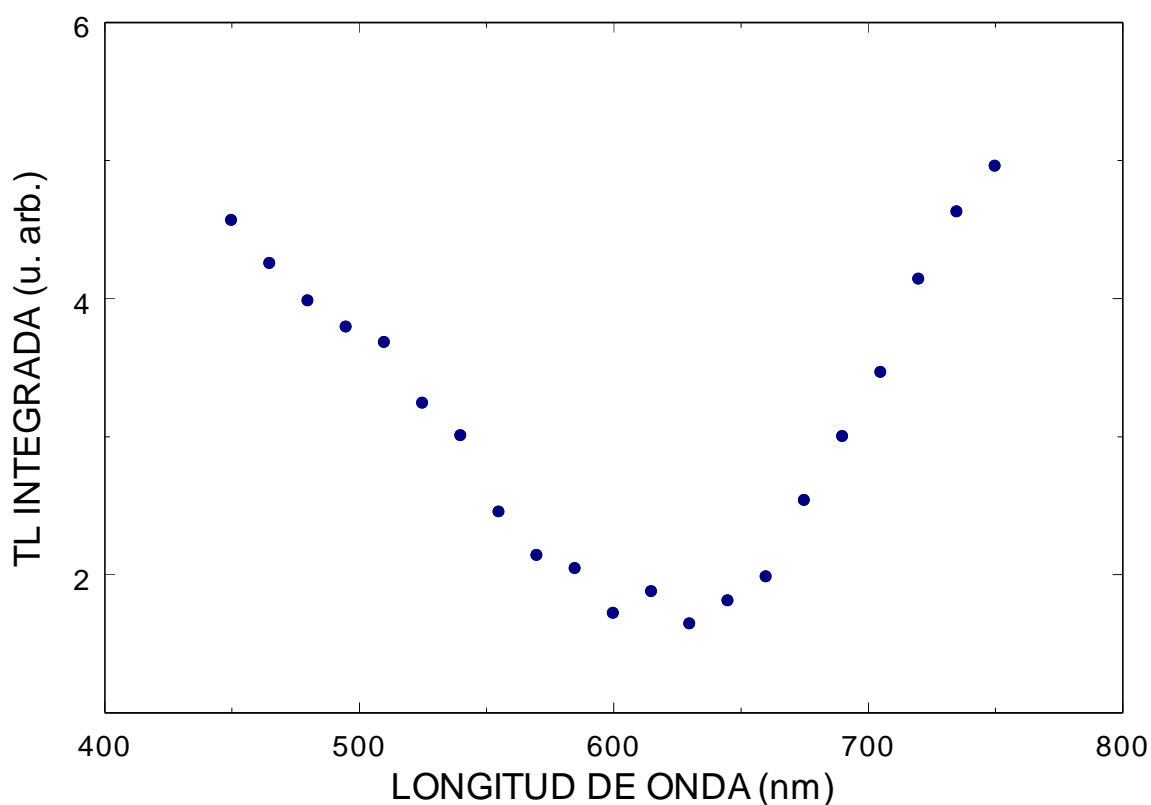


Figura 4.11 Termoluminiscencia total en función de la longitud de onda de una muestra de $\text{KCl}_{0.50}\text{KBr}_{0.25}\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ irradiada con beta 5s.

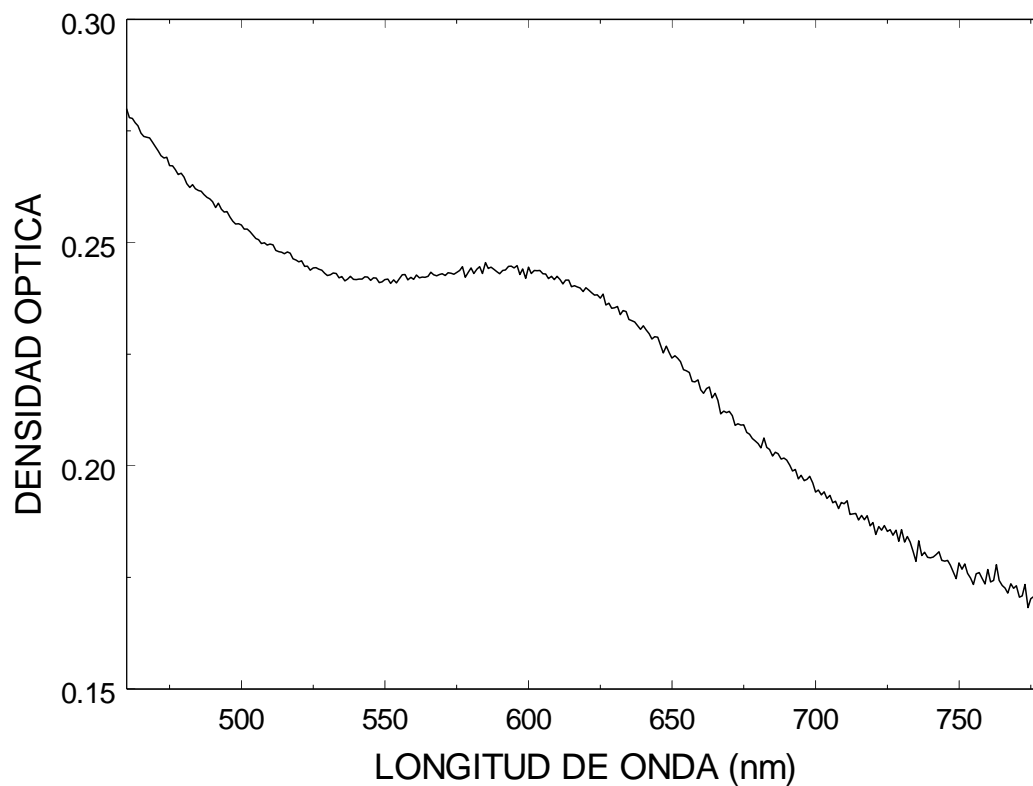


FIGURA 4.12. Espectro de absorción óptica de los defectos inducidos por radiación beta por 1800 s en un cristal $\text{KCl}_{0.50}\text{KBr}_{0.25}\text{RbCl}_{0.25}:\text{Eu}^{2+}$ a temperatura ambiente.

La TC de estos cristales como función de la concentración del ión Br^- se observa en la figura 4.13. Los círculos llenos corresponden al cristal ternario similar al comportamiento de otros materiales tal que su cambio en la CT depende de la concentración del ion Br^- .

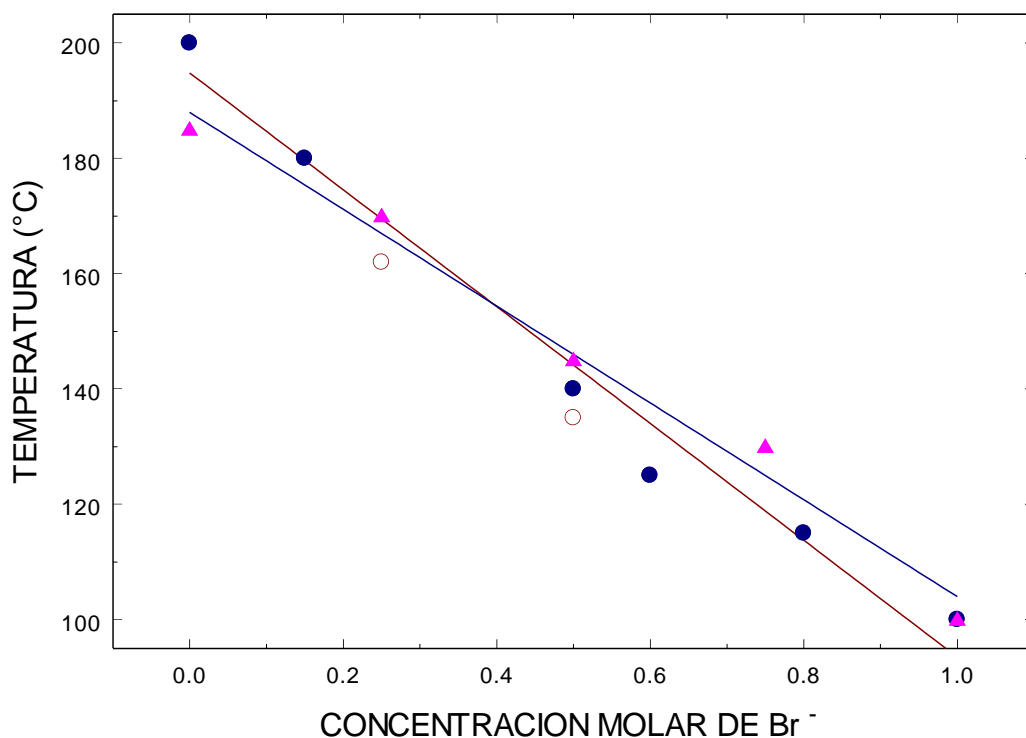


Figura 4.13.- Dependencia de la concentración del ión Br⁻ con la temperatura característica (círculos llenos) KCl_xKBr_{1-x}, (triángulos llenos) RbCl_xKBr_{1-x}, (círculos vacíos) KCl_{0.50}KBr_{0.25}RbCl_{0.25}:Eu²⁺ y KCl_{0.50}KBr_{0.25}RbBr_{0.25}:Eu²⁺

4.7- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DE TERMOLUNISCENCIA

De los resultados de la medición de TL, los valores de temperatura obtenidos a partir de la ecuación 2.17 aplicada a 3 componentes, el valor es 10 °C mayor que el resultado experimental, esto puede ser originado por el tamaño del ión, la composición del alcalino o de un defecto estructural no identificado. Sin embargo, la constante de red del

cristal ternario, obtenida con la generalización de la ley de Vegard tiene buena concordancia con el valor obtenido en el difractograma, la regla aplicada para la obtención de la temperatura característica, da valores superiores al experimental, tal discrepancia podría ser efecto del proceso de mezclado el cual puede producir pérdida de simetría, requiriendo menos energía térmica para permitir la liberación del hueco.

Sin embargo, el proceso inicial de recombinación de un halógeno intersticial con un centro F, es la movilidad del hueco de su trampa cuando la amplitud de oscilación del anión alcanza cierto valor de temperatura cuando la temperatura aumenta.

En dosimetría hay interés por aquellos materiales que tienen una temperatura de recombinación entre 250 y 350°C porque entre más alejado se encuentre de la temperatura ambiente menos probable es que se recombinen los defectos, y en ese caso los daños durarían un tiempo mayor hasta que se hiciera el calentamiento para recombinar y conocer la dosis de radiación que recibió el cristal.

CAPITULO V- CONCLUSIONES

La fabricación de cristales halogenuros alcalinos ternarios y cuaternarios se publicó en 1997 por el grupo de Rodríguez Mijangos. Desde entonces se ha venido trabajando de manera sistemática en el estudio de sus propiedades físicas de tal manera que, además de obtener conocimiento fundamental, se vislumbren posibles aplicaciones. En este sentido este grupo de investigación ha logrado avances considerables al grado se sintetizar materiales quaternarios y sexenarios. Este trabajo doctoral aporta un estudio de la capacidad calorífica en los ternarios y cuaternarios debido a que en la literatura no existen reportes sobre estos novedosos materiales. Se obtuvo que en el rango de temperatura ambiente a 2 K tienen un comportamiento similar a los sólidos cumpliendo con ello con los modelos de Dulong y Petit para altas temperaturas y con el modelo de Debye en la región de baja temperatura. El enfoque que le dimos al estudio fue en la región de baja temperatura y en particular, la forma de calcular la temperatura de Debye, el cual es un parámetro básico para la aplicación del modelo de Debye, con los resultados obtenidos se comprueba que el método utilizado para calcularla es apropiado para estos materiales.

Con respecto a la termoluminiscencia y a partir del análisis de la curva de brillo del ternario se concluye que la curva tiene un comportamiento similar a los componentes puros, los cuales han sido ampliamente estudiados en ese sentido. Este hecho proporciona el indicio que las emisiones más intensas tienen un origen común y según reportes en la literatura se debe a un proceso de recombinación electrón-hueco

De los resultados obtenidos por difracción y termoluminiscencia para las mezclas cristalinas ternarias de $\text{KCl}_{(0.5)}:\text{KBr}_{(0.25)}:\text{RbX}_{(0.25)}\text{Eu}^{2+}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), se observa que se

comportan de manera similar a los halogenuros alcalinos de uno y dos componentes. Después de ser irradiados con β , en la curva de brillo termoluminiscente aparece un pico de brillo característico, cuyo valor de temperatura se encuentra entre la de los cristales KBr:Eu y KCl:Eu.

Se ha visto que el cambio en la temperatura en el proceso de recombinación electrón-hueco en este tipo de cristales depende fuertemente de la composición del anión, pero parece ser afectada también por la composición del alcalino; además, se encuentra que la constante de red obedece la regla del promedio, la cual puede ser considerada como una generalización de la regla aplicada a cristales binarios.

En el caso de la temperatura característica (CT), aún no queda claro si una regla de este tipo arroja resultados apropiados, por lo cual, es necesario realizar más pruebas para este tipo de materiales con diferentes concentraciones. Actualmente, existen experimentos para confirmar este comportamiento, usando un método empírico para obtener cristales ternarios de HA de la ley de Mollwo-Ivey de centros F.

La curva obtenida al medir la Cv de los dos sistemas de mezclas de HA se asemeja a la curva típica y los valores obtenidos a alta temperatura coinciden con el predicho por la Ley de Dulong-Petit para sólidos.

A bajas temperaturas se obtiene un buen acuerdo entre los valores experimentales medidos por el PPMS y los valores teóricos obtenidos con el modelo de Debye para el ternario y el cuaternario. Por lo tanto, la generalización de la ley de Kopp-Neumann a sistemas de tres y cuatro componentes de HA y que permite obtener la temperatura de Debye para ambas mezclas es válida para estos sistemas.

En este trabajo, el modelo de Debye es aplicado en el rango 20.5 K a 2 K, El rango es mayor que el reportado para KCl, el cual incluye información desde 4.3 K hasta 1.4 K.

Es importante caracterizar materiales nuevos, midiendo sus propiedades, en este caso sistemas de alto orden de cristales iónicos debido a que estos estudios abren nuevas perspectivas de investigación, los valores reportados aquí para la capacidad calorífica aporta información valiosa para las áreas de aplicación de mezclas de halogenuros alcalinos.

PERSPECTIVAS

El hecho de que los materiales estudiados en este trabajo no existan en la naturaleza y por tanto fue necesario crearlos y estudiar dos de sus propiedades, ofrece una atractiva oportunidad de investigaciones futuras debido a que toda la información generada a partir de otras mediciones físicas será, por consecuencia, novedosa.

Es posible, también, la creación de nuevos compuestos de HA, ya sea utilizando los mismos componentes de las muestras ternaria y cuaternaria utilizadas en este estudio pero variando sus concentraciones o creando materiales de HA con otros componentes pero, tomando en cuenta los criterios de miscibilidad descritos en este trabajo.

Por otro lado, la literatura reporta que el modelo de Debye es incapaz de explicar la dilatación térmica del cristal, un estudio interesante sería abordar esta temática partiendo del conocimiento que se tiene sobre el modelo.

Finalmente, como se ha mencionado en el desarrollo de este trabajo que a partir de la capacidad calorífica se pueden obtener otras propiedades, con la información aquí presentada se pueden continuar estudios tendientes a la obtención de esas propiedades termodinámicas.

REFERENCIAS

- Aceves R., Pérez Salas R. and Barboza Flores M.** (1994) *Journal Physics Condensed Matter*, Vol 6 10397-10405.
- Ashcroft Neil W. and Mermin N. David,** (1976) *Solid State Physics*
- Barron T.H.K. and Morrison J.A.** (1959) *Physical Review*, Volume 115 Number 6
- Beths, Battia and Wyman,** (1956) *Physical Review*, volume 104, 37
- Blackman M.** (1937) *Proc Cambridge Phil Soc*, volume 39, 94
- Born M y von Kármán T,** (1912)*Vibrations in space-gratings (Molecular frequencies)*
Phys. Z. 13, 297-309
- Brown F. C.,** (1967) *The physics of solids, Ionic crystals, lattice vibrations and imperfections*, Benjamin. N. Y.
- Callister William D. Jr** (2006), *Materials Science and Engineering: An introduction*, 7th edition, New York, John Wiley & Sons
- Chen R. and McKeever S. W. S** (1997) *Theory of Thermoluminescence and related Phenomena*, World Scientific Publishing Co. Singapore
- Cordero-Borboa A. E., Mijangos R. R. and Flores-Morales M D** (2008) *J. of Materials Science* 43, 4573
- Cordero-Borboa A. E., Mijangos R. R. and Schabes P. S.** (2006) *Journal of Materials Science*. 41, 7119
- De Launay J.** (1956) *Journal Chem Phys*, Volume 24, 1071
- Debye P.** (1912) *Theory of specific heats, Ann Physik*, 39, 789-839
- Fowler W. B.** (1968) *Physics of color centers*, Academic Press N. Y.
- Furetta C. and Kitis G,** (2004) *Journal of Materials Science*, 39, 2277-2294
- Furetta C. and Weng P. S.,** (1998) *Operational Thermoluminescence Dosimetry*

World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd

Furetta C. (1998) *La Rivista del Nuovo Cimento della Società Italiana di Fisica* 21 (2) 1-62

Geeta Krishna P., Subhadra K. G., Kumara Swamy T. and Sirdeshmukh D. B., (1999)

Journal of physics, Indian Academy of Sciences, Vol **52**, No 5 pp 501-509

Katsika V.T. and Aglais V.D. (2008) *Journal of Applied Physics*, vol **103**, 083552

Keeson P. H. and Pearlman N. (1953) *Phys Rev* Vol **01** No 6, 1354-1355

Kittel Ch. (2005) *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition Jhon Wiley & sns Inc.

Marin J. L., Aceves R., Rosas R. A. and Grijalva S. (2008) *Rev. Mex. de Fis E.* **54**, 25.

McKeever S. W. (1985) *Thermoluminescence in solids*, Cambridge University Press.

Mijangos R. R., Cordero-Borboa A., Camarillo E., Riveros H., and Castaño V. (1998),
Phys, Letters A, 245, 123.

Niki M., Nitsch K., Polak K., Pazzi G. P., Fabeni P., Citrin D. S. and Gurolli M. (1995)

Phys. Rev. B, **51**, 5192.

Pérez Salas R, Piters T. M, Aceves R., Rodríguez Mijangos R. and Barboza Flores M.

(1997) *Journal Phys Chem Solid* vol 58 No 6 1027-1031.

Perez-Salas R., Aceves R., Rodriguez-Mijangos R., Riveros H. G. and Duarte C.

(2004) *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 491.

Perumal S. and Mahadevan C.K. (2005) *Physica B*, Vol **369** 89-99, *Growth and characterization of multiphased*

Qiu Liyan and White Mary Anne, (2001) *Journal of Chemical Education*, Vol **78**, No 8

pp1076-1079

Reichl L. E. (2004) *A Modern Course in Statistical Physics 2nd edition*

Wiley-VCH, Germany

Rodríguez Mijangos R. and Ruíz Mejía C. (1989) *Phys Rev B* vol 39 No 15 11120-11124

Rodriguez-Mijangos R., and Perez-Salas R.. (2007), *Physica Status Solidi* ©, **4**, 954..

Rodriguez-Mijangos R., Moyoroqui-Estrella G, Vazquez-Polo G, Perez-Salas R.

(2005), *Rev. Mex. de Fis.* **51**, 149.

Rodríguez Mijangos R., Vázquez Polo G., Palafox J.J., and Pérez Salas R., (2008)

Revista Mexicana de Física Vol **54** No. 2 15-20

Rodríguez-Mijangos R. and Ruíz Mejía C. (1993) *Rev. Mex. de Fís.*, **39**, , 77.

Scales William W., (1958) *Physical review*, Volume 112, Number 1

Schackelford James F. (2008) *Introducción a la ciencia de los materiales para*

ingenieros, Sexta edición

Sirdeshmukh D. B., Sirnivas K. (1986) *J. Matter Sci* **21**, 4117,

Sirdeshmukh D. B, Sirdeshmukh L., Subhara K. G. (2001), *Alkali Halides: A handbook of Physical properties*, Spring-Verlag, Berlin Pag. 81

Smakula A, Maynard M.C, Repucci A. (1963) *Physical Review* **130** 113

Subhadra K. G. Sirdeshmukh D. B. (1978) *Indian J. Pure Appl Phys*, **16** 693

Vegard L., Schjeklerup H. Z. (1917) *Phys.* **18**, , 93.

APENDICE A

Artículo publicado: A generalized rule of average for glow peak temperature ternary alkali halide systems

APENDICE B

Artículo publicado: Propiedades térmicas de un cristal dieléctrico ternario a bajas temperaturas.