



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE FISICA

“PRECIPITACION DE IMPUREZAS DE Ca^{++} EN CRISTALES DE NaCl ”

TRABAJO DE TESIS PARA OBTENER

EL GRADO DE

LICENCIADO EN FISICA

POR

OSCAR ARMANDO LOPEZ BENITEZ

SAN SALVADOR

FEBRERO

1983



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
"FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA"
DEPARTAMENTO DE FISICA

"PRECIPITACION DE IMPUREZAS DE Ca^{++} EN CRISTALES
DE NaCl "

TRABAJO DE TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIADO EN FISICA
P O R
OSCAR ARMANDO LOPEZ BENITEZ

SAN SALVADOR

FEBRERO

1983

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE FISICA

TRABAJO DE TESIS PREVIO A LA OPCIONAL GRADO DE
LICENCIADO EN FISICA

TITULO: "PRECIPITACION DE IMPUREZAS DE Ca^{++} EN
CRISTALES DE NaCl "

ESTUDIANTE: OSCAR ARMANDO LOPEZ BENITEZ

ESTA TESIS FUE APROBADA POR:

COORDINADORA: M.S. ETHELVINA MORILLO DE ESCOBAR

ASESOR : M.S. ORLANDO ZELAYA ANGEL

SAN SALVADOR

FEBRERO

1983

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR: DR. MIGUEL ANGEL PARADA
SECRETARIO: LIC. RICARDO ERNESTO CALDERON

FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA

DECANO: ING. MANUEL ANTONIO CAÑAS LAZO
SECRETARIO: ARQ. JOSE ALBERTO CALEDONIO

DEPARTAMENTO DE FISICA

JEFE DEL DEPARTAMENTO: ING. JOSE FRANCISCO AGUIRRE (M.S.)

SEMINARIO DE GRADUACION

COORDINADORA: M.S. ETHELVINA MORILLO DE ESCOBAR
ASESOR: M.S. ORLANDO ZELAYA ANGEL

RECONOCIMIENTO

La realización de este trabajo fue posible gracias al apoyo de la ORGANIZACION DE ESTADOS AMERICANOS, por medio del proyecto, Propiedades Físicas de los Materiales Semiconductores y sus Aplicaciones, que se desarrolla en el Departamento de Física de la Universidad de El Salvador y gracias también al apoyo material y humano brindado por el INSTITUTO DE FISICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

A G R A D E C I M I E N T O

A mis padres y hermanos, por su apoyo a través de todo el camino recorrido.

A mi Coordinadora General en el trabajo de Graduación, M.S. Ethelvina Morillo de Escobar, por su valiosa y constante colaboración y orientación para que el presente trabajo se desarrollara con éxito.

A mi Asesor, M.S. Orlando Zelaya Angel, por sus acertados consejos durante el desarrollo del trabajo.

A mi amigo, Doctor Julio Rubio, por su imponderable colaboración que hizo posible la realización de este trabajo.

Al Doctor Héctor Riveros y al Señor Ricardo Guerrero del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su valiosa colaboración al crecer el cristal utilizado en este trabajo.

Al Departamento de Física de la Universidad de El Salvador, en especial a la Sección de Estado Sólido, por cuyos medios se hizo una realidad este trabajo.

A la Sra. Mery de Vaquero, por haber hecho legible este trabajo al mecanografiarlo, y al Sr. Tomás Emilio Caprin, por la elaboración y montaje de las ilustraciones.

A mis compañeros de la Sección de Estado Sólido, en especial al compañero ausente Lic. Mauricio Machado, por su colaboración y ejemplo durante los años de compañerismo.

A todas las personas que de una manera u otra, colaboraron en la realización del presente trabajo.

DEDICATORIA

A MI MADRE:

ANGELINA BENITEZ DE LOPEZ

R E S U M E N

El objetivo del presente trabajo de tesis, "Precipitación de Impurezas de Ca^{++} en Cristales de NaCl ", es determinar el orden de la cinética de precipitación de los dipolos V-I en $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ (19 ppm) a $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$. Se utilizó el método ITC por medio del que se determinaron los parámetros característicos de la relajación dipolar cuyos valores son para la energía de activación $E = 0.64 \text{ eV}$ y para la constante de relajación $\tau_0 = 9.9 \times 10^{-14} \text{ seg}$. Los datos experimentales fueron ajustados al modelo de Unger y Perlman para la precipitación dipolar, el cual fue comparado con el modelo de Cook y Dryden; los resultados obtenidos permiten decir que la precipitación observada obedece a una cinética de segundo orden.



I N D I C E

	<u>PAG. No.</u>
INTRODUCCION.....	I
CAPITULO I: "FUNDAMENTOS TEORICOS".....	1
1- Introducción.....	1
2- El Método ITC.....	1
3- Modelos Propuestos para Determinar el Orden de la Cinética de Precipitación.....	6
3.1- Modelo de Cook y Dryden.....	6
3.2- Modelo de Unger y Perlman.....	9
CAPITULO II: "EQUIPO Y TECNICAS EXPERIMENTALES".....	13
1- Técnica del Método ITC.....	13
2- Preparación y Montaje de la Muestra.....	15
a) Descripción del Equipo.....	17
CAPITULO III: "ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS".....	19
1- Análisis de Resultados Experimentales.....	19
1.1- Parámetros del Proceso de Relajación Dipolar.....	19
1.2- Determinación del Orden de la Cinética de Precipitación de las Impurezas de Ca ⁺⁺ en la Red Cristalina de NaCl.....	21

	<u>PAG. No.</u>
1.2.1- Aplicación del Modelo Propues- to por Cook y Dryden.....	26
1.2.2- Aplicación del Modelo Propues- to por Unger y Perlman.....	28
2- Disucusión de Resultados.....	31
2.1- Acerca de los Parámetros de Relaja- ción.....	31
2.2- Acerca del Orden de la Cinética de Precipitación.....	32
CAPITULO IV: "CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES".....	36
1- Conclusiones.....	36
2- Recomendaciones.....	37
LISTA DE TABLAS.....	39
LISTA DE FIGURAS.....	40
REFERENCIAS.....	43
APENDICE "A".....	45

I N T R O D U C C I O N

El objetivo de este trabajo es determinar experimentalmente el orden de la cinética de precipitación, durante la primera fase del proceso, de las impurezas divalentes Ca^{++} en el cristal haluro alcalino NaCl a una concentración de 19 ppm y a una temperatura de $(100 \pm 2)^{\circ}C$. El fenómeno de la precipitación de impurezas divalentes en cristales haluro alcalinos, ha llamado la atención de diversos autores durante los últimos años (ver Refs. 1-7), debido tanto a su importancia teórica como a sus aplicaciones prácticas que van desde influencias en las propiedades mecánicas de los materiales (ver Refs. 8, 9) hasta la caracterización de los materiales utilizados en la construcción de aparatos para rayos laser (ver Ref. 10).

Existen varios métodos experimentales que son empleados para estudiar el mencionado proceso, entre ellos podemos mencionar los siguientes: Pérdidas Dieléctricas, con el que se analizan las características dieléctricas de los materiales; Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), en este método son aprovechadas las propiedades paramagnéticas de algunas impurezas; y el método de Termoluminiscencia en el que se analiza el comportamiento termolumínico de los sistemas estudiados. En el presente trabajo utilizamos un método más reciente: el de las Corrientes Iónicas Térmicamente estimuladas, o simplemente ITC, que consiste en la despolarización térmicamente estimulada de los complejos

vacancia-impureza. Elegimos este método, debido a que presenta entre otras, las siguientes ventajas sobre los demás métodos:

- a) Su aplicación es más amplia.
- b) Es de mayor sensibilidad.
- c) Posee un gran poder de separación de diferentes procesos de relajación cuando éstos se presentan muy próximos en un mismo fenómeno.
- d) Es de más bajos costos económicos, lo que permite que sea el de más factible utilización en la Universidad de El Salvador.

Al usar el ITC, encontramos para la energía de activación E , que gobierna el proceso un valor de 0.64 eV y para constante de relajación τ_0 un valor de 9.9×10^{-14} seg.

Para el análisis de nuestros resultados experimentales, aplicamos dos modelos que intentan explicar el proceso de precipitación, a saber: el propuesto por Cook y Dryden y el propuesto por Unger y Perlman. El primero de ellos está prácticamente descartado por todos los autores que consultamos, aquí lo empleamos con el objeto de corroborar su caducidad. En cambio, al utilizar el modelo de Unger y Perlman, logramos un ajuste aceptable de nuestros datos experimentales a este modelo, así llegamos a determinar que la precipitación de impurezas Ca^{++} (19 ppm) en NaCl a $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ obedece a una cinética de segundo orden para la primera etapa del proceso.

El presente informe está organizado de la siguiente manera:

En el Capítulo I, se exponen en forma concisa los fundamentos teóricos necesarios.

El Capítulo II, informa acerca del arreglo experimental usado y de la preparación de la muestra cristalina empleada para efectuar la medida ITC.

El Capítulo III, ofrece un breve análisis y discusión acerca de los resultados experimentales obtenidos.

El Capítulo IV, presenta las conclusiones y recomendaciones.

C A P I T U L O I

F U N D A M E N T O S T E O R I C O S

1- I N T R O D U C C I O N .

Estamos interesados en determinar el orden de la cinética de precipitación de los dipolos vacancia-impureza (V-I) en un cristal haluro alcalino, NaCl, dopado con impurezas de Ca⁺⁺; para ello usaremos el método experimental ITC, el cual nos permite determinar tan to los parámetros de relajación dipolar como seguir el decaimiento en el tiempo de los dipolos V-I y así poder, como veremos más adelan te, lograr nuestro objetivo, haciendo uso del modelo propuesto por Unger y Perlman el que comparamos con el modelo propuesto por Cook y Dryden.

2- E L M E T O D O I T C .

Haremos un resumen muy breve del método ITC, para mayores de talles pueden ser consultadas las referencias 7, 11 - 14.

Con este método se analiza la relajación dipolar, se conside ra que tal fenómeno obedece a una cinética monomolecular, es decir, suponemos que en el cristal contamos con una sola clase de dipolos

y un único tiempo de relajación τ .

La aplicación experimental del ITC puede ser resumida como sigue (ver Ref. 12): En ausencia de un campo eléctrico externo, los dipolos del cristal, están orientados al azar. Al aplicar un campo eléctrico E_p al cristal a una temperatura T_p durante un intervalo de tiempo t_p tal que $t_p \gg \tau(T_p)$, los dipolos se orientarán de acuerdo a la dirección de E_p hasta llegar a una polarización de saturación, entonces el cristal es enfriado hasta una temperatura T_0 tal que el tiempo de relajación $\tau(T_0) \rightarrow \infty$. A $T = T_0$, el campo eléctrico es quitado y el condensador que contiene al cristal es conectado directamente a la entrada de un detector de corriente. Mientras las polarizaciones atómicas y electrónicas se relajan, los dipolos se mantienen en la orientación lograda a T_p . Luego la muestra cristalina es calentada con una razón de calentamiento $b = dT/dt$, los dipolos adquieren así suficiente energía para desorientarse de nuevo, lo que produce una corriente de despolarización $i(T)$, esta corriente primero se incrementa exponencialmente, alcanza un máximo y luego cae a cero; conocemos a esta corriente como corriente termo-iónica.

Procedamos ahora a considerar la teoría del ITC: Si una muestra cristalina se encuentra en un instante con una polarización P , después de un intervalo de tiempo dt , la polarización sufrirá una pérdida tal que:

$$dP = - P b dt \quad (1-1)$$

donde $w = \tau^{-1} = \tau_0 \exp(-E/KT)$, E es la energía de activación del proceso, K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Si procuramos un calentamiento lineal en el tiempo, de modo que:

$$T = T_1 + bt \quad (1-2)$$

donde b es la razón de calentamiento constante, tendremos:

$$dt = \frac{1}{b} dT \quad (1-3)$$

Resolviendo la ecuación (1-1), tenemos:

$$P = P_0 \exp - \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp(-E/KT') dT' \quad (1-4)$$

donde P_0 es la polarización inicial de la muestra que se tiene a la temperatura de polarización T_p , y T_0 es la temperatura final de enfriamiento. Además:

$$P = \frac{Q}{A}$$

donde Q es la carga eléctrica y A es el área efectiva del electrodo que hace contacto con el cristal, así que:

$$- \frac{dP}{dt} = \frac{i}{A} = J$$

donde i es la corriente eléctrica y J es la densidad de corriente,

entonces:

$$J_{(T)} = -b \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (1-5)$$

$= -b \frac{dP}{dT}$

Cuando la ecuación (1-4) es sustituida en la ecuación (1-3), tenemos:

$$J_{(T)} = \frac{P_0}{\tau} \exp \left[- \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp(-E/KT') dT' \right] \quad (1-6)$$

que es la expresión de la densidad de corriente en función de la temperatura y tiene su máximo valor a una temperatura T_m cuando $dJ/dt = 0$ cuya expresión se deduce fácilmente que es:

$$T_m = \left[\frac{bE\tau(T_m)}{K} \right]^{1/2} \quad (1-7)$$

Puede verse que T_m es independiente del campo de polarización E_p y de la temperatura de polarización T_p .

Tomando en cuenta la relación que existe entre la temperatura y el tiempo, se integra J como función del tiempo en la ecuación (1-6), se obtiene:

$$P_0 = \frac{1}{A} \int_{t_0}^{t_f} i(t) dt \quad (1-8)$$

lo que nos dice que el área bajo la curva $i(t)$ del registro ITC es proporcional a la polarización inicial P_0 cuando $T = T_p$, lo que significa que con ayuda del método ITC, podemos seguir el cambio de polarización en el tiempo en una muestra, este hecho nos servirá para determinar el orden de la cinética de precipitación de los dipolos V-I.

Los valores de los parámetros de la relajación dipolar (E y τ_0), se pueden determinar mediante técnicas basadas en el método ITC, las cuales pueden ser estudiadas en detalle en las referencias 12-14. Aquí nos interesa analizar brevemente la técnica conocida como método de las áreas parciales, en ella se calculan áreas parciales bajo la curva $i(t)$ desde una $T = T_n$ hasta $T \rightarrow \infty$ de modo que tenemos:

$$\int_{t_1(T_1)}^{t_2(T_2)} J(t) dt = \frac{P_0}{\tau_0} \int_{t_1(T_1)}^{t_2(T_2)} \left\{ \exp(-E/KT') \exp \left[-\frac{t}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp(-E/KT') dT' \right] \right\} dt \quad (1-9)$$

Suponiendo que cuando $T \rightarrow \infty$ la muestra se ha despolarizado completamente, tendremos para $t \rightarrow \infty$, que:

$$\ln \left[\frac{1}{i(T_1)} \int_{t_1}^{\infty} i(t) dt \right] = \ln \tau_0 + \frac{E}{KT_1} \quad (1-10)$$

de modo que si graficamos $\ln(1/i(T_1)) \int i(t) dt$ contra $1/T$, obtendremos una recta a partir de cuya pendiente e intercepto calculamos E y τ_0 respectivamente.

3- MODELOS PROPUESTOS PARA DETERMINAR EL ORDEN DE LA CINÉTICA DE PRECIPITACION.

3.1- MODELO DE COOK Y DRYDEN.

Cook y Dryden^{1/} están entre los primeros investigadores que estudiaron la cinética de precipitación de dipolos V-I en cristales haluro alcalinos; ellos trabajaron con varios tipos de impurezas y de redes cristalinas utilizando el método de Pérdidas Dieléctricas que permite, al igual que el ITC, determinar los valores de los parámetros del proceso aquí estudiado; analizaron la evolución en el tiempo de los picos registrados y observaron que la gráfica de decaimiento en el tiempo de tales picos, decrece continuamente hasta llegar a una región plana o meseta, cuya posición es afectada por la temperatura a la cual se estudia el fenómeno (temperatura de envejecimiento, T_e), de modo que al aumentar T_e , la meseta aparece en las etapas más tempranas del proceso y a una concentración de dipolos V-I libres (sin precipitar) más baja, de tal manera que podemos decir que el proceso se realiza en dos fases: la fase inicial anterior a la meseta; y la fase tardía posterior a la meseta.

En este trabajo estudiamos la cinética de precipitación dipolar durante la fase inicial, por encontrarse el caso analizado en esta fase, por lo tanto nos limitaremos a detallar esta fase del proceso; si el lector está interesado en estudiar la fase tardía del fenómeno puede consultar las referencias 1, 3 y 15.

La meseta en la curva de decaimiento dipolar fue identificada tanto por Cook y Dryden, como por otros autores, entre ellos J.H. Grawford, Jr.^{3/} y Unger y Perlman^{5/} como una etapa de equilibrio entre los dipolos V-I aún libres y los complejos formados en la precipitación, sin embargo, originalmente no se le dió a ésto la debida importancia, lo que ocasionó serios problemas como veremos más adelante.

Cook y Dryden partieron de la ecuación de la teoría elemental de la cinética de reacciones homogéneas siguiente:

$$\frac{dn}{dt} = - C_{(T)} n^{\alpha} = - v_0 \exp(- E/KT)n^{\alpha} \quad (1-11)$$

donde n es la concentración de dipolos al tiempo t , $C_{(T)}$ es la constante de reacción relacionada con un cierto factor v_0 y con la energía de activación E del proceso, y α es el orden de la cinética.

Si para el tiempo $t = 0$ tenemos $n = n_0$, la integración de la ecuación (1-11), para $\alpha \geq 2$, nos da:

$$(n_0/n)^{\alpha-1} = 1 + (\alpha-1)n_0^{\alpha-1} v_0 t \exp(- E/KT) \quad (1-12)$$

Por lo tanto, si graficamos $(n_0/n)^{\alpha-1}$ contra el tiempo, obtendremos una recta para el adecuado valor de α , pudiendo así determinarse el orden de la cinética de precipitación.

De sus resultados experimentales Cook y Dryden, concluyeron que el proceso de precipitación es de tercer orden, $\alpha = 3$. Por lo tanto ellos sugirieron que los primeros productos que se forman en el proceso de precipitación de dipolos V-I en cristales haluro alcalinos, son trímeros o grupos de tres dipolos.

La cinética de tercer orden fue confirmada, usando diversos métodos (ITC, EPR y Pérdidas Dieléctricas), entre otros, por G. Alzetta^{16/} y colaboradores en NaCl:Mn⁺⁺ y R. Capelletti^{17/} y colaboradores en NaCl:Co⁺⁺

Sin embargo, aún quedaban algunas cuestiones muy importantes sin respuesta, tal situación hacía dudar seriamente del modelo propuesto por Cook y Dryden. En primer lugar, estaba lo relativo a la formación de trímeros como primeros productos de precipitación, lo cual no es muy convincente puesto que, como lo hicieron notar Naberhius y Fong^{18/}, la probabilidad de que se junten tres dipolos simultáneamente al inicio del proceso, es mucho menor que la probabilidad de que se junten dos dipolos para formar dímeros. Además, como observa Crawford^{3/} en su excelente trabajo, la formación de trímeros implica que los dímeros son inestables o mucho menos estables que los trímeros, dicho autor demuestra que tal implicación no tiene sentido.

Las cosas así, surgieron otras interpretaciones que intentaban esclarecer las dudas planteadas al considerar el tercer orden observado en la cinética de precipitación; tales interpretaciones se basaban ya sea en un proceso de dimerización controlada por difusión, propuesto por Wintle^{19/}; o como resultado de un proceso en dos fases con la formación de dímeros inestables previa al encuentro con un tercer dipolo, esta alternativa fue propuesta por Crawford^{3/}.

3.2- MODELO DE UNGER Y PERLMAN.

A pesar de los intentos anteriormente mencionados, persistían las dudas acerca del tercer orden observado en la cinética de precipitación de dipolos V-I en cristales haluro alcalinos. Hace relativamente poco tiempo (1974) fue propuesto por Unger y Perlman^{5/} un nuevo modelo en el que se presta mayor atención a un hecho que había sido descuidado en los trabajos anteriores, es decir, al proceso de disociación de los precipitados. Procedemos a considerar este modelo.

Partimos de la siguiente ecuación para el decaimiento dipolar:

$$\frac{dn}{dt} = - C_1 n^2 + C_2 p - C_3 np - C_4 n^3 + C_5 q \quad (1-13)$$

donde n es la concentración de dipolos, p es la concentración de dímeros, q es la concentración de trímeros y las C_i son constantes. El primer término representa la formación de dímeros; el segundo, la di

sociación de dímeros; el tercero, la formación de trímeros por asociación de un dímero y un dipolo; el cuarto, la formación de trímeros a partir de tres dipolos y el quinto, la disociación de trímeros.

Tomando en cuenta las consideraciones energéticas hechas por Crawford^{3/} y las estadísticas realizadas por Naberhius y Fong^{18/} es razonable asumir que la formación de trímeros debido al encuentro si multáneo de tres dipolos es descartable y que, al menos al inicio del proceso, la formación de trímeros a partir de un dímero y un dipolo es también descartable; entonces la ecuación (1-13) viene a ser:

$$\frac{dn}{dt} = - C_1 n^2 + C_2 p \quad (1-14)$$

expresión que nos indica que la cinética del proceso estudiado es de segundo orden.

Al inicio del proceso, mientras el número de dímeros formados es aún pequeño, tenemos que $p < n$, así que:

$$n + 2p = n_0 \quad (1-15)$$

donde n_0 es como antes, la concentración de dipolos al tiempo $t = 0$. El hecho de que $p < n$ implica que $(n/n_0) > 1/3$, lo que significa que, si la ecuación (1 - 14) es válida hasta alcanzar el equilibrio entre dipolos y dímeros, debe presentarse una región plana o meseta en la curva de decaimiento dipolar a un valor específico y relativamente al

to de n/n_0 , ésto está en concordancia con lo que se observa en los resultados experimentales en los cuales, como ya dijimos, se había observado la existencia de esta meseta y a la que no se le dió la importancia que merece al interpretar tales resultados.

Para resolver la ecuación (1-14), substituyamos p haciendo uso de la ecuación (1-15), lo que nos da:

$$\frac{dn}{dt} = - C_1 n^2 + \frac{1}{2} C_2 (n_0 - n) \quad (1-16)$$

de modo que tenemos:

$$\int \frac{dn}{n^2 + \frac{C_2 n}{2C_1} - \frac{C_2 n_0}{2C_1}} = - C_1 t + B \quad (1-17)$$

donde B es una constante de integración. Al hacer uso de la condición de equilibrio (durante la meseta) $dn/dt = 0$ y de la ecuación (1-15), tenemos:

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{n_s^2}{p_s} = \frac{2n_s^2}{(n_0 - n_s)} \quad (1-18)$$

donde n_s y p_s son las concentraciones de dipolos y dímeros respectivamente, para las cuales se alcanza el equilibrio.

Al integrar la ecuación (1-17), se resuelve utilizando el método de fracciones parciales, es obtenido el siguiente resultado:

$$\ln \left[\frac{\frac{n}{n_0} + \frac{1}{\frac{n_0}{n_s} - 1}}{\frac{n}{n_0} - \frac{n_s}{n_0}} \right] = (a-b)v_0 t \exp(-E/KT) + C_3' \quad (1-19)$$

donde $a = n_s$, $b = -n_0 n_s / (n_0 - n_s)$ y $C_3' = \ln (n_0 - b) / (n_0 - a)$

La ecuación (1-19), nos dice que si graficamos $\ln \left\{ \frac{(n/n_0 + 1 / (n_0/n_s - 1))}{(n/n_0 - n_s/n_0)} \right\}$ contra el tiempo t , haciendo uso de los valores de n mayores que n_s obtendremos una recta, lo que significará que la cinética de precipitación es de segundo orden.

C A P I T U L O I I

EQUIPO Y TECNICAS EXPERIMENTALES

1- TECNICA DEL METODO ITC.

En el Capítulo I, analizamos brevemente la teoría sobre la que se basa este método, aquí nos limitaremos a describir la técnica de su aplicación, la cual puede ser descrita como sigue:

- a) Después de ser templada la muestra cristalina que contiene los dipolos V-I, es llevada a una temperatura de polarización T_p , luego es polarizada con un campo eléctrico estático E_p durante un tiempo t_p . T_p debe ser lo suficientemente alta para permitirnos orientar los dipolos que deseamos considerar y lo suficientemente baja para evitar la contribución de cargas espaciales pesadas.
- b) La muestra es enfriada hasta una temperatura $T_0 \ll T_p$ con el objeto de impedir cualquier movimiento iónico, luego es quitado E_p . Se espera un tiempo prudencial para que desaparezcan corrientes parásitas.
- c) La muestra es calentada lentamente a una razón de calentamiento constante b , y la corriente de despolarización es registrada como una función de la temperatura produciéndose así el registro ITC.

d) La muestra es mantenida a una temperatura de envejecimiento T_e durante un intervalo conveniente de tiempo t_e , luego es obtenido otro registro ITC de acuerdo a los pasos anteriores.

e) Se efectúan registros hasta que el área bajo la curva ITC alcance un valor estable.

La técnica descrita puede ser esquematizada como lo muestra la

Figura 1.

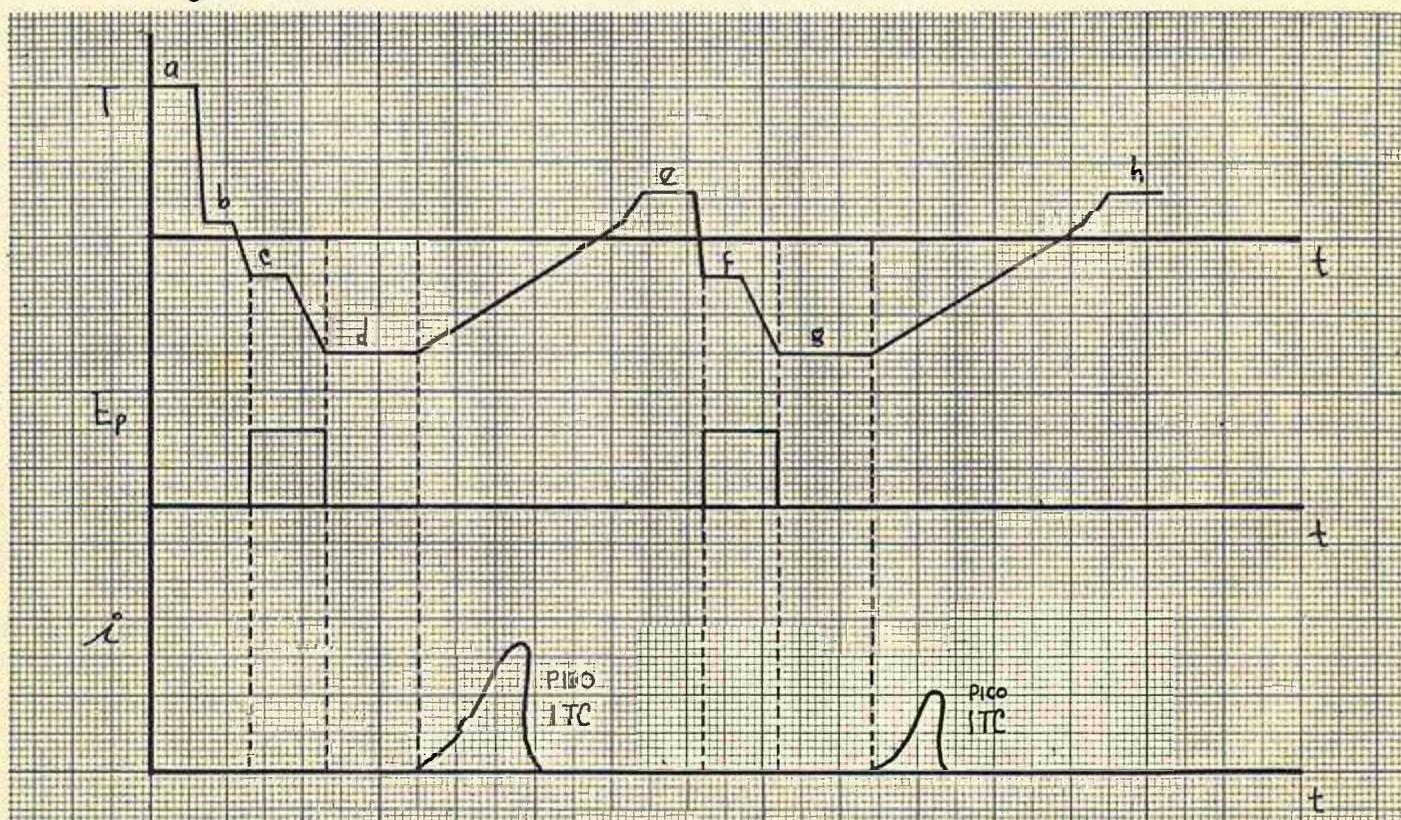


FIGURA No. 1: "REPRESENTACION GRAFICA DEL METODO ITC Y EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO EN FUNCION DEL TIEMPO"

- a) Temperatura de templado.
- b) Temperatura ambiental.
- c, f) Temperatura de polarización.
- d, g) Temperatura de enfriamiento.
- e, h) Temperatura de envejecimiento. Tomado de Ref. 20

2- PREPARACION Y MONTAJE DE LA MUESTRA.

El cristal de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ del cual se obtuvo la muestra fue Crecido en el Laboratorio de CreCimiento de Cristales del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM), por el método de CzoChral'ski bajo una atmósfera controlada de Argón seco. La Concentración de impurezas de Ca^{++} contenidas en la muestra, fue determinada en el Departamento de Materia Condensada del IFUNAM, usando espectrofotometría de absorción atómica, la cual es de 19 ppm.

La muestra fue cortada atendiendo los planos de Clivaje del Cristal con las siguientes medidas: $(6.29 \pm 0.02)\text{mm} \times (5.36 \pm 0.02)\text{mm} \times (1.15 \pm 0.02)\text{mm}$.

Antes de obtener el primer registro ITC, la muestra fue mantenida a una temperatura de $(550 \pm 5)^\circ\text{C}$ durante 48 minutos, luego fue templada al aire a temperatura ambiente sobre una placa de Cobre; después fue montada en el Criostato según se detalla esquemáticamente en la Figura 2.

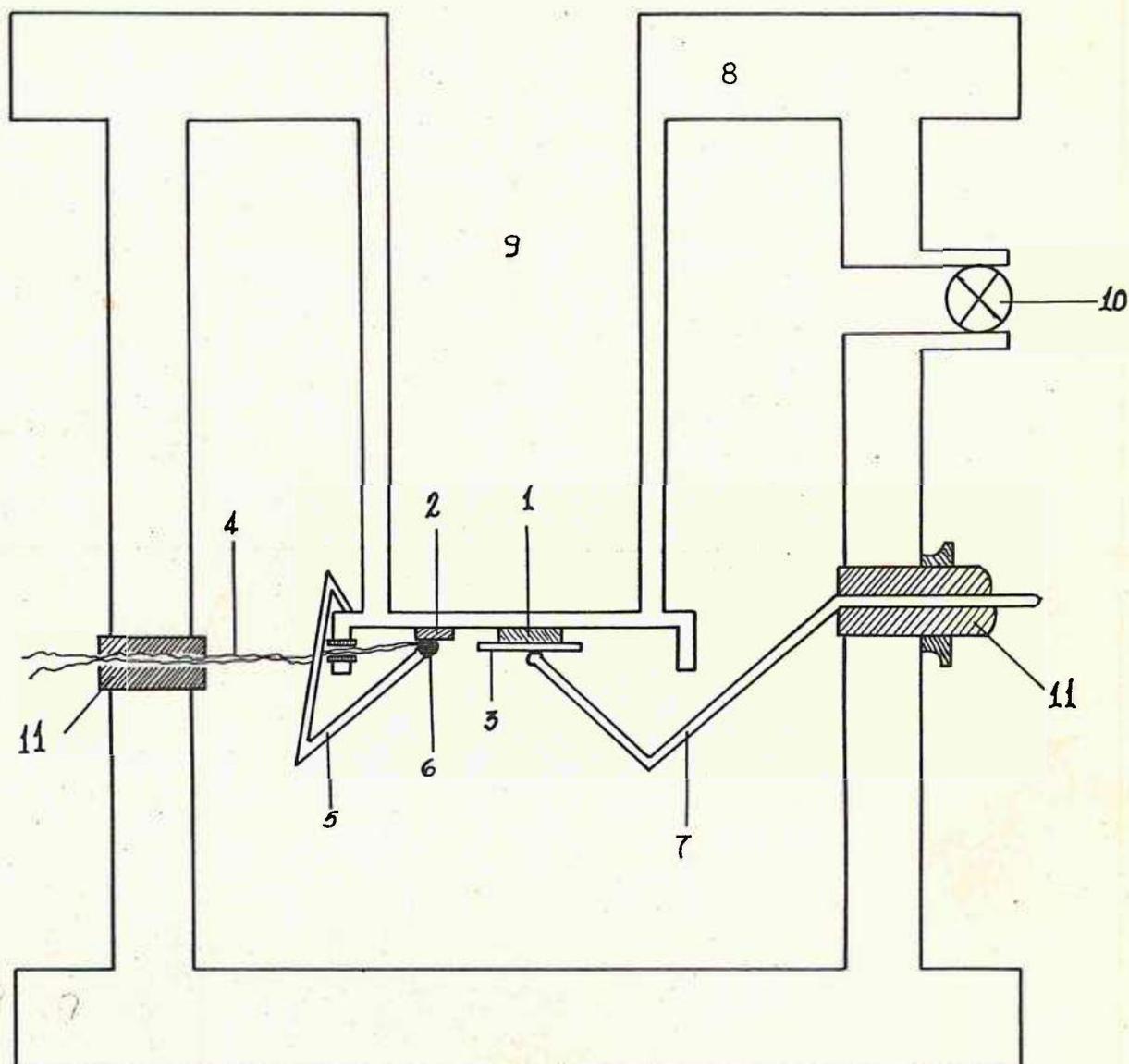


FIGURA No. 2: "CORTE ESQUEMATICO DEL CRIOSTATO CON LA MUESTRA MONTADA EN SU INTERIOR"

- 1) Muestra
- 2) Cristal testigo para control de la temperatura.
- 3) Placa de cobre.
- 4) Termopar.
- 5) Soporte.
- 6) Protector aislante.
- 7) Electrodo positivo.
- 8) Chasis del criostato.
- 9) Recámara para introducir nitrógeno líquido y/o el cautín.
- 10) Llave que comunica con el sistema de vacío.
- 11) Teflón.

Para obtener cada uno de los siguientes registros, la muestra fue previamente mantenida a una temperatura de $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ durante intervalos de tiempo que variaban desde 10 a 20 minutos, a ésto se le llama proceso de envejecimiento. Se tomaron registros hasta que el valor del área bajo la curva ITC dejó de presentar variaciones significativas, lo cual se logró a un tiempo de envejecimiento de 2 horas con 30 minutos; se efectuaron en total 10 registros.

Todas las medidas fueron hechas en el criostato a una presión de aproximadamente 10^{-6} Torr., con una T_p de -53°C y a una razón de calentamiento constante de $b = 0.07^\circ\text{K}/\text{Seg}$.

a) DESCRIPCION DEL EQUIPO.

El criostato usado para aplicar la técnica del método ITC, fue construido en los talleres del IFUNAM, su material es de acero inoxidable, lo cual además de permitir buena conducción eléctrica, evita contaminaciones al hacer vacío.

Como puede verse en la Figura 2, para controlar la temperatura se colocó un cristal testigo, el cual era de NaCl sin impurezas, muy cerca de la muestra con el objeto de reproducir lo mejor posible los cambios de temperatura de la muestra; el termopar utilizado para medir la temperatura, era de Chromel-Alumel, éste hacía contacto con el cristal testigo, por lo tanto es realmente la temperatura de este cristal la que registramos.

El campo polarizante E_p , aplicado a la muestra en la dirección (100), era de un valor de 4450 volts/cm², el cual fue obtenido de una fuente de alto voltaje marca Hewlett Packard, Modelo 6515A; para medir la corriente de despolarización se usó un electrómetro marca Keithley, Modelo 616. La temperatura y la corriente fueron obtenidas en función del tiempo con ayuda de un registrador de dos canales marca Perkin-Elmer, Modelo 56.

C A P I T U L O I I I

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

1- ANALISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

1.1- PARAMETROS DEL PROCESO DE RELAJACION DIPOLAR.

Los parámetros del proceso de relajación dipolar, energía de activación (E) y constante de relajación (τ_0), han sido determinados por medio de una sola medida ITC como normalmente se hace (ver Ref. 12), usando el método de las áreas parciales, a partir de la curva ITC registrada inmediatamente después de templar la muestra; con la ayuda del programa que se detalla en el Apéndice A, para la Computadora Hewlett Packard, Modelo 9830A del IFUNAM. Básicamente el programa consiste en obtener una gráfica de $\ln\left\{\int i(t)dt/i(T)\right\}$ contra $\left(\frac{1}{T} \times 10^4\right)$ a partir de la cual, como vimos en el Capítulo I, obtenemos E y τ_0 .

La Figura 3 nos muestra la gráfica de $\ln\left\{\int i(t)dt/i(T)\right\}$ contra $\left(\frac{1}{T} \times 10^4\right)$ obtenida a partir de nuestros datos experimentales, puede apreciarse que la linealidad se manifiesta para la mayor parte de la curva. Para efectuar los cálculos hemos despreciado los primeros ocho y los últimos veinte datos experimentales (ver programa en Apéndice A), con el objeto de garantizar un mejor ajuste de la pen-

diente en la zona de linealidad de la gráfica, a partir de esta pendiente obtuvimos para E un valor de 0.64 eV y del intercepto se calculó para τ_0 un valor de 9.9×10^{-14} seg. Estos son pues, nuestros valores experimentales para los parámetros de la relajación dipolar en el sistema NaCl:Ca⁺⁺ (19 ppm). Estos resultados son comparables con los obtenidos en otros trabajos, véase la Tabla I.

T A B L A I

COMPARACION DE LOS VALORES OBTENIDOS EN EL PRESENTE TRABAJO
PARA LA ENERGIA DE ACTIVACION E Y LA CONSTANTE DE RELAJACION
 τ_0 PARA NaCl:Ca⁺⁺ (19 ppm) CON LOS OBTENIDOS EN OTROS TRABAJOS

E (ev)	τ_0	TECNICA USADA	AUTOR	REFERENCIA
0.06	2.0×10^{-13}	I T C	F. Cussó	7
0.67	-	I T C	C. Bucci	21
0.60	3.98×10^{-12}	I T C	o. Zelaya	14
0.64	7.69×10^{-13}	Pérdidas dieléctricas	J.S. Dryden y Col.	22
0.63	8.3×10^{-15}	I T C	C. Bucci y R. Fieschi	12
0.64	9.9×10^{-14}	I T C	Presente trabajo	-

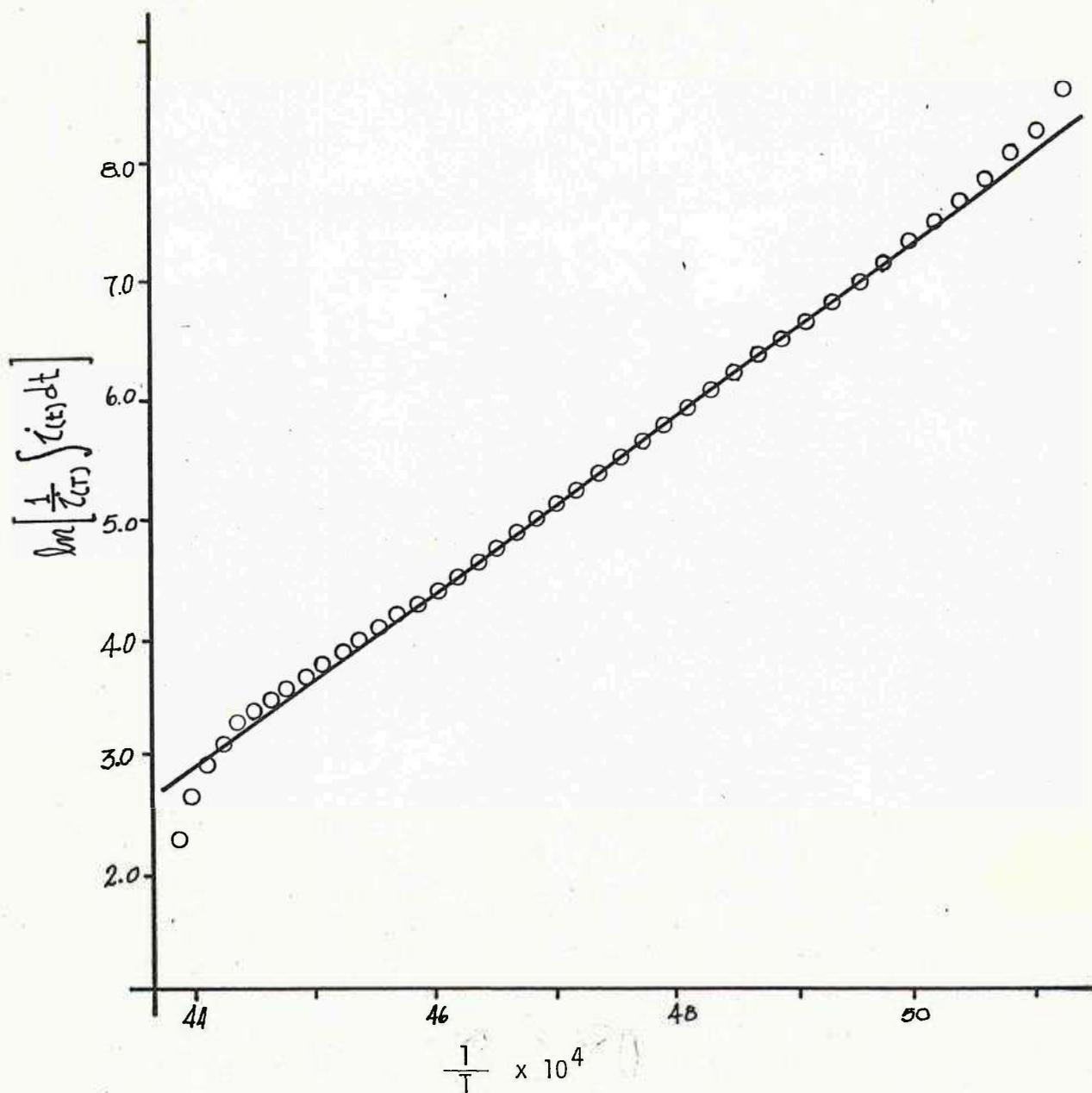


FIGURA No. 3: "Gráfica de $\ln \frac{\int i(t) dt}{i(T)}$ contra $(\frac{1}{T} \times 10^4)$, para la muestra de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ (19 ppm) recién templada, obtenida con ayuda del programa para la computadora Hewlett Packard, Modelo 9830A del IFUNAM."

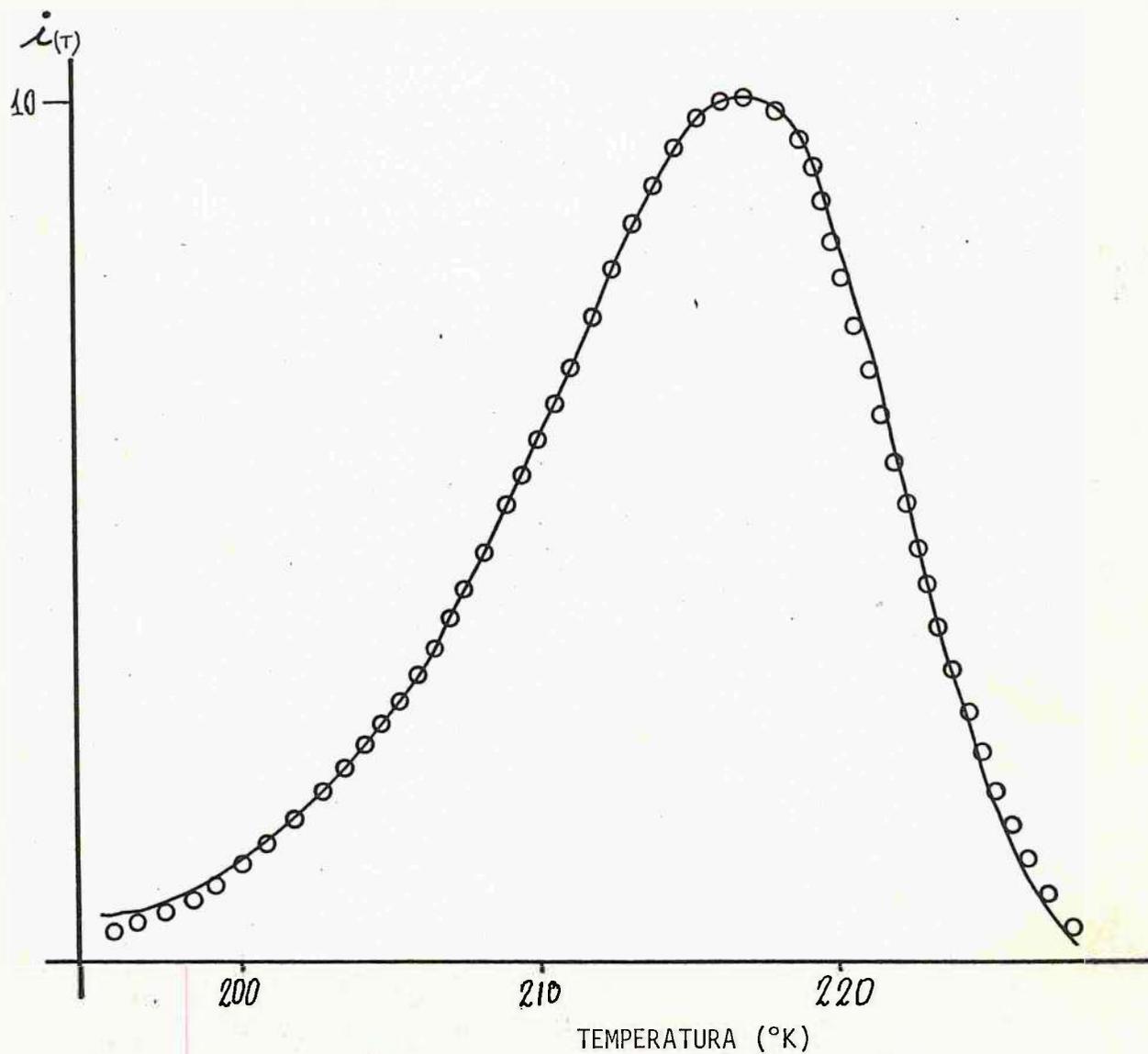


FIGURA No. 4: "Comparación entre las curvas ITC experimental (círculos) y teórica (línea continua), obtenida con la computadora, para los valores experimentales de $E = 0.64$ eV y $\tau_0 = 9.9 \times 10^{-14}$ seg. Puede observarse que existe un buen ajuste entre ambas."

De los resultados experimentales obtenidos para E y τ_0 y de nuevo con la ayuda de la computadora, generamos una curva ITC teórica con el objeto de compararla con nuestra curva ITC experimental y comprobar de esa manera si realmente hemos medido un proceso monomolecular (una sola clase de dipolos para nuestro caso); la Figura 4 nos muestra dicha comparación, en ella la línea continua representa la curva teórica y los círculos la curva experimental, puede apreciarse que existe un ajuste aceptable, lo cual indica que nuestra medición es confiable.

1.2- DETERMINACION DEL ORDEN DE LA CINETICA DE PRECIPITACION DE LAS IMPUREZAS DE Ca^{++} EN LA RED CRISTALINA DE NaCl

Como ya lo mencionamos en el Capítulo III, la precipitación de los dipolos V-I en $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ (19 ppm), fue seguida durante dos y media horas a una temperatura de envejecimiento, T_e , de $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$. Los datos experimentales obtenidos son mostrados en la Tabla II, en donde n es el área bajo la curva ITC en mm^2 , la cual como vimos en el Capítulo II, es proporcional al número de dipolos V-I libres en la muestra, es decir, a la concentración dipolar cuando $T = T_p$.

T A B L A II

RESULTADOS OBTENIDOS AL SEGUIR EL PROCESO DE PRECIPITACION DE
DIPOLOS V-I EN NaCl:Ca⁺⁺ (19 ppm) A T_e = (100 + 2)°C

t_e (hs:min)	n (mm ²)	n/n_0	n_0/n	$(n_0/n)^2$
0:00	31487	1.00	1.00	1.00
0:10	26449	0.84	1.19	1.42
0:30	19449	0.62	1.61	2.59
0:45	17826	0.57	1.75	3.06
1:00	16473	0.52	1.92	3.69
1:15	14507	0.46	2.17	4.71
1:30	11727	0.37	2.70	7.29
2:00	11451	0.36	2.78	7.73
2:15	10912	0.35	2.86	8.18
2:30	10987	0.35	2.86	8.18

La precipitación de dipolos V-I, puede visualizarse mejor en una gráfica de n/n_0 como una función del tiempo de envejecimiento. La Figura 5, nos muestra dicha gráfica; podemos ver que de acuerdo a lo esperado, se alcanza la meseta muy rápidamente y a un valor bajo de $(n_s/n_0) = 0.37$ (ver Refs. 1 y 7).

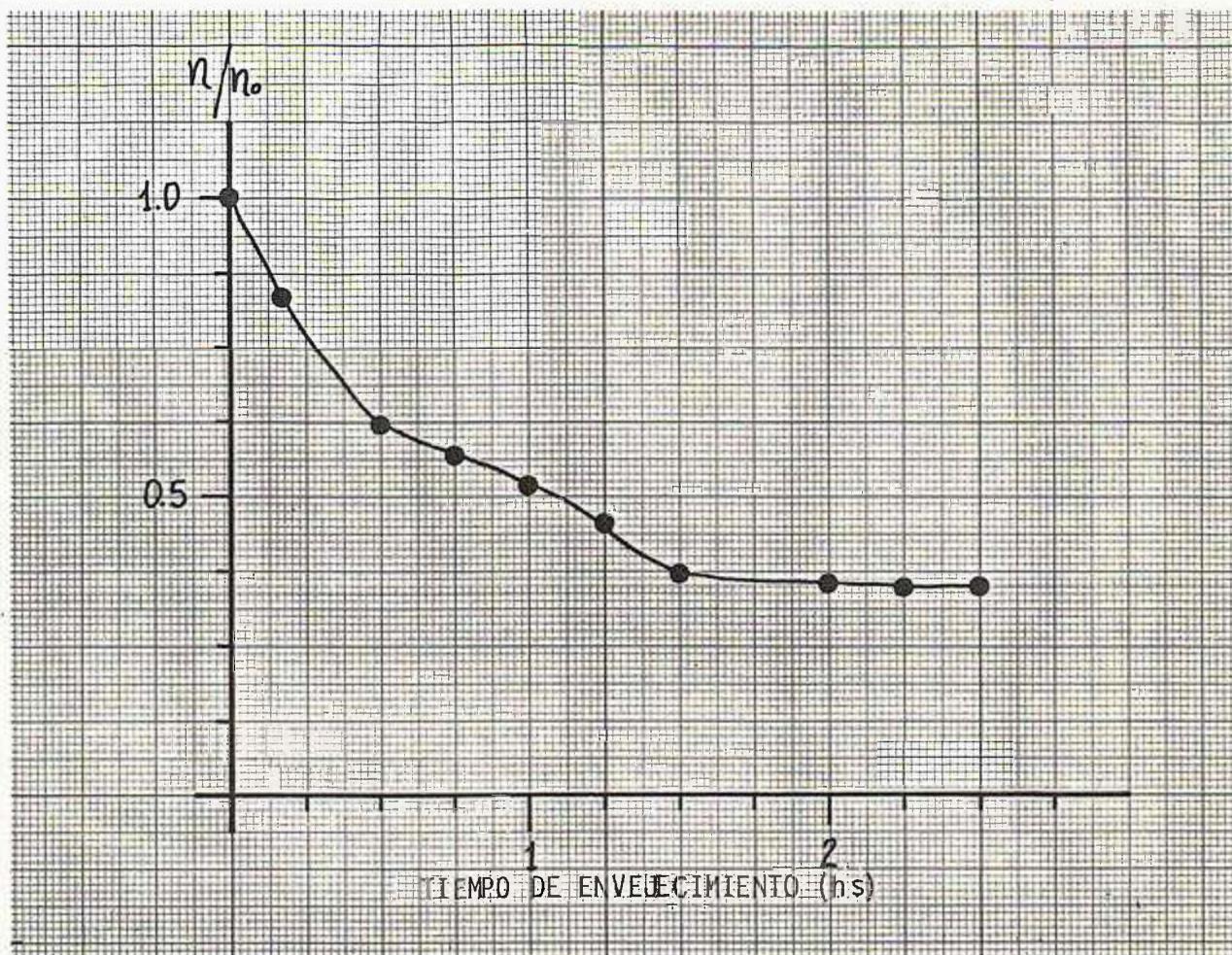


FIGURA No. 5: "GRAFICA DEL DECAIMIENTO DIPOLAR EN FUNCION DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO PARA EL SISTEMA NaCl:Ca⁺⁺ (19 ppm) A UNA TEMPERATURA DE ENVEJECIMIENTO DE (100 + 2)°C.

Puede verse que se alcanza la meseta para un valor de $n_s/n_0 = 0.37$.

1.2.1- APLICACION DEL MODELO PROPUESTO POR COOK Y DRYDEN.

Con el objeto de aplicar a nuestros resultados experimentales el modelo propuesto por Cook y Dryden, partamos de la ecuación (1-12):

$$(n_0/n)^{\alpha-1} = 1 + (\alpha - 1)n_0^{\alpha-1} v_0 t \exp(-E/KT) \quad (1-12)$$

y grafiquemos nuestros datos para $(n_0/n)^{\alpha-1}$ contra el tiempo usando los valores para α de 1 y 2 (segundo y tercer orden, respectivamente). La Figura 6, muestra las gráficas para ambos valores de α ; evidentemente existe un buen ajuste para los primeros 75 minutos, para los dos valores de α ; por lo tanto nos resulta imposible determinar, a partir de la ecuación (1-12), si la cinética de precipitación de dipolos V-I en NaCl:Ca⁺⁺ (19 ppm), es de segundo o de tercer orden.

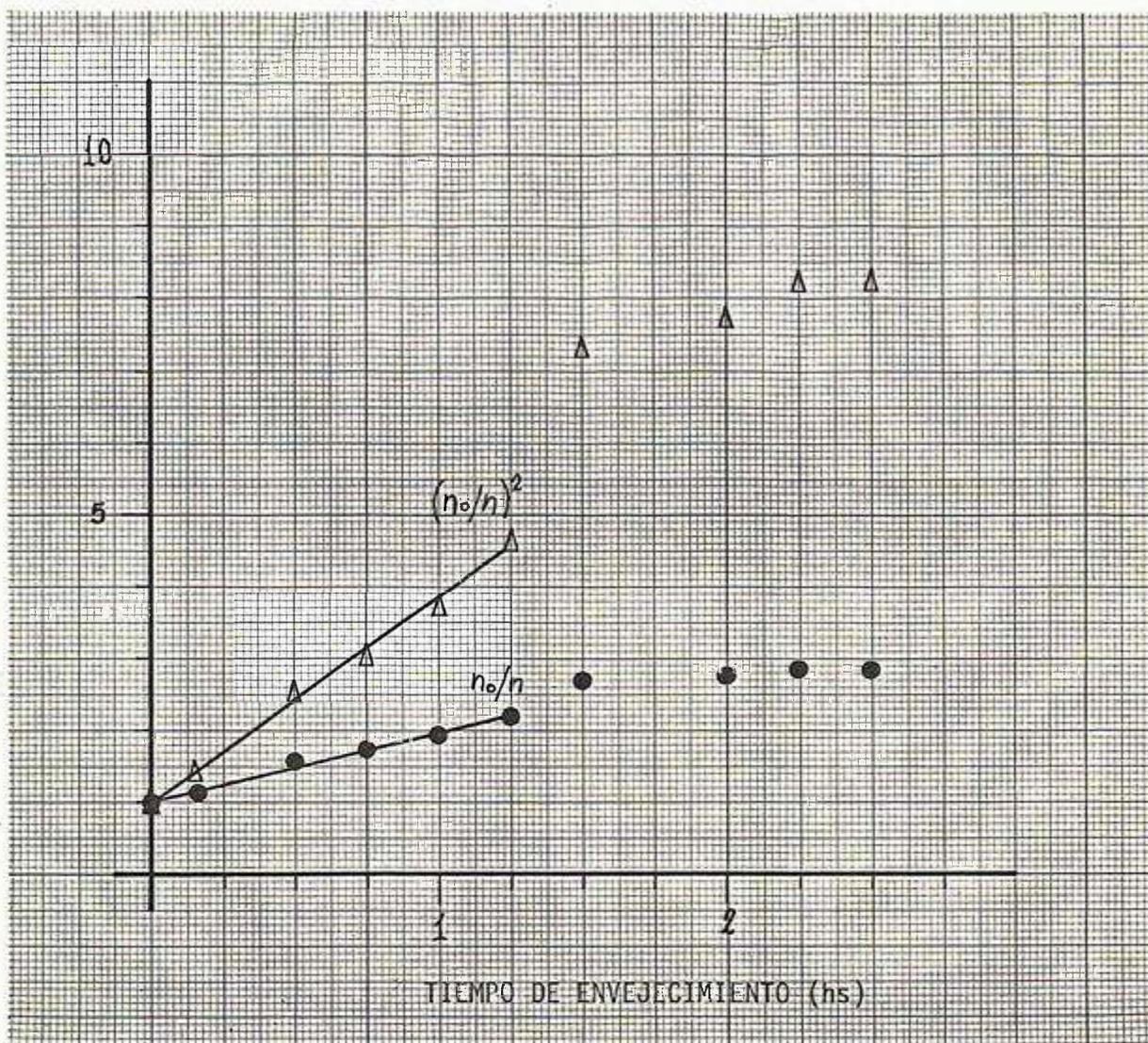


FIGURA No. 6: "GRAFICAS DE $(n_0/n)^{\alpha-1}$ CONTRA EL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO A PARTIR DE LA ECUACION (1-12) PARA $\alpha = 2(\bullet)$ Y $\alpha = 3(\Delta)$ "

Se aprecia que no podemos determinar el orden de la cinética, basándonos en el modo¹o propuesto por Cook y Dryden, puesto que los datos se ajustan para ambos va¹ores de α .

En vista de lo anterior, nos vemos obligados a descartar como válido para nuestros resultados experimentales, el modelo propuesto por Cook y Dryden para explicar el fenómeno que aquí estudiamos.

1.2.2- APLICACION DEL MODELO PROPUESTO POR UNGER Y PERLMAN.

En esta sección estamos interesados en aplicar el modelo propuesto por Unger y Perlman, a nuestros resultados experimentales, como veremos, este modelo presupone que la cinética de precipitación dipolar es de segundo orden. Partimos pues, de la ecuación (1-19):

$$\ln \left[\frac{\frac{n}{n_0} + \frac{1}{(n_0/n_s - 1)}}{\frac{n}{n_0} - \frac{n_s}{n_0}} \right] = (a-b)v_0 t \exp(-E/KT) + C'_3 \quad (1-19)$$

de modo que necesitamos obtener los valores de

$\ln \left\{ \frac{n/n_0 + 1/(n_0/n_s - 1)}{n/n_0 - n_s/n_0} \right\}$, lo que designaremos simplemente como $\ln \{ \}$, para nuestro dato experimental $(n_s/n_0) = 0.37$, por razones obvias usaremos únicamente los valores de n mayores que n_s ; los resultados se muestran en la Tabla III.

T A B L A III

VALORES DE $\ln \frac{n/n_0 + 1/(n_0/n_s - 1)}{n/n_0 - n_s/n_0}$
 OBTENIDOS A PARTIR DE NUESTROS DATOS USANDO EL VALOR EX-
 PERIMENTAL $(n_s/n_0) = 0.37$, NECESARIOS PARA APLICAR EL
 MODELO DE UNGER Y PERLMAN A NUESTROS RESULTADOS

t_e (hs:min)	n (mm ²)	$\ln \{ \}$
0:00	31487	0.92
0:10	26449	1.11
0:30	19449	1.57
0:45	17826	1.76
1:00	16473	2.00
1:15	14507	2.45
1:30	11727	-

Nuestro siguiente paso, es graficar los valores de $\ln \{ \}$ de la Tabla III contra el tiempo de envejecimiento. La Figura 7, muestra tal gráfica, en ella puede observarse que dentro del error experimental, nuestros datos se ajustan al modelo de Unger y Perlman. Apoyándonos en este resultado, podemos decir que el fenómeno estudiado obedece a una cinética de segundo orden.

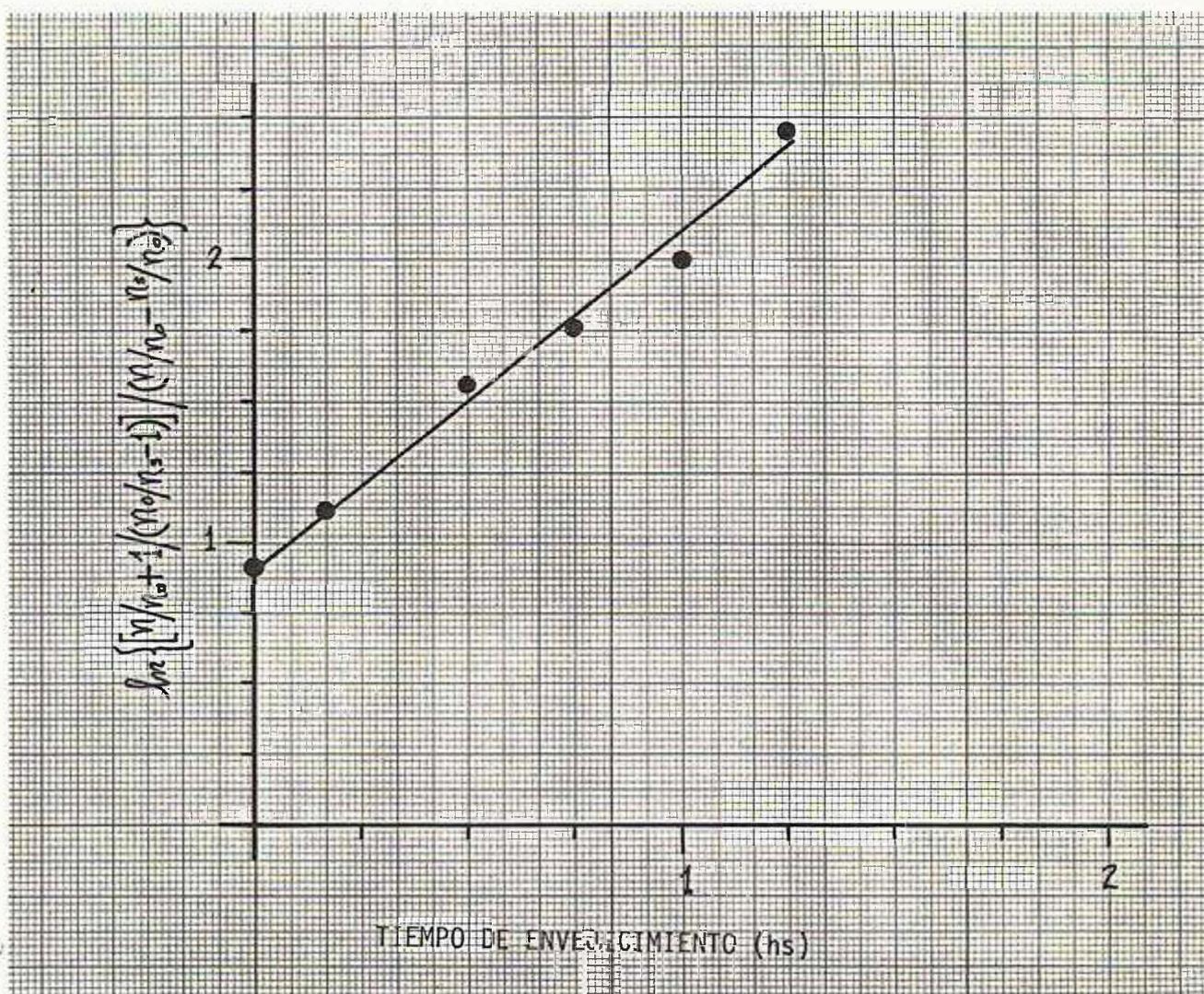


FIGURA No. 7: "AJUSTE A UNA CINÉTICA DE PRECIPITACION DE SEGUNDO ORDEN DE NUESTROS DATOS PARA EL DECAIMIENTO DE DIPOLOS V-I EN NaCl:Ca⁺⁺ (19 ppm) A (100 ± 2)°C DE ACUERDO A LA ECUACION (1-19) APLICANDO EL MODELO DE UNGER Y PERLMAN."

Se observa que existe un buen acuerdo entre la teoría y nuestros datos para el valor experimental $(n_s/n_0) = 0.37$.

2- DISCUSION DE RESULTADOS.

Presentamos una breve discusión de nuestros resultados. Dada la naturaleza de este trabajo, está fuera de los objetivos del mismo hacer un estudio exhaustivo del tema. Sin embargo, exponemos algunos argumentos que apoyan nuestros resultados.

2.1- ACERCA DE LOS PARAMETROS DE RELAJACION.

Al examinar la Tabla I, vemos que los valores para la energía de activación y la constante de relajación obtenidos en el presente trabajo, son confiables a pesar de la diferencia de tres órdenes de magnitud entre nuestro valor para τ_0 y el reportado por C. Bucci y colaboradores^{12/}, puesto que tales diferencias para τ_0 , son normales en esta clase de trabajos como lo hacen notar Cook y Dryden^{1/} y Crawford.^{3/}

Vale la pena mencionar que fue prácticamente imposible conocer las concentraciones de impurezas de Ca^{++} con las que trabajaron los autores mencionados en la Tabla I; sin embargo, ésto no debe preocuparnos puesto que, como reporta F. Cussó^{7/} al trabajar con valores de concentraciones de Ca^{++} en NaCl tan diferentes como 7 ppm y 600 ppm, dentro de cuyo rango están los valores de concentraciones con que normalmente se hacen este tipo de trabajos, no se observan variaciones apreciables en los valores de E y τ_0 .

2.2- ACERCA DEL ORDEN DE LA CINETICA DE PRECIPITACION.

Antes de continuar queremos mencionar una dificultad experimental que se presenta al estudiar el proceso de precipitación dipolar a temperaturas de envejecimiento relativamente altas, como es nuestro caso, y que ya fue observada por Unger y Perlman^{23/}, ésta se refiere al hecho de que en tales condiciones el equilibrio entre los dipolos libres y las impurezas precipitadas, se establece rápidamente, de modo que únicamente es posible obtener un número bajo de puntos experimentales en la curva de decaimiento dipolar como puede apreciarse en la Figura 3. Dicho lo anterior, procedamos a analizar nuestros resultados para el decaimiento dipolar.

Los resultados obtenidos al aplicar a nuestros datos para la precipitación en $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ (19 ppm), el modelo propuesto por Cook y Dryden, no son adecuados para determinar el orden de la cinética de precipitación dipolar, esto no nos extraña puesto que como mencionamos en el Capítulo I, existían serias dudas acerca de la validez de este modelo a pesar de que originalmente fue aplicado con cierto éxito por algunos autores, entre ellos: G. Alzetta y colaboradores^{16/} y R. Capelletti y colaboradores.^{17/}

En contraste, al aplicar a nuestros datos, el modelo propuesto por Unger y Perlman, obtuvimos resultados satisfactorios dentro del error experimental, a partir de este hecho podemos decir que la cinética de precipitación dipolar en $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ (19 ppm) a $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ es de segundo orden. Esto es lo que suponíamos más factible; de he-

cho los datos de Cook y Dryden^{1/} para $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$ (140 ppm) a 50°C , $\text{KCl}:\text{Ba}^{++}$ (34 ppm) a 50°C y $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ (200 ppm) a 40°C y 60°C fueron muy bien ajustados a este modelo por los mismos Unger y Perlman,^{5/} lo cual trajo como consecuencia un mejor esclarecimiento de los dos modelos que aquí discutimos (ver Refs. 24 y 25).

Trabajos posteriores, han dado apoyo al modelo de Unger y Perlman al aplicarlo a resultados obtenidos en diferentes cristales haluro alcalinos con diferentes tipos de impurezas divalentes. Así tenemos, para citar algunos ejemplos, el trabajo realizado por Unger y Perlman^{23/} en $\text{KCl}:\text{Ba}^{++}$ (67 ppm) a temperaturas de envejecimiento de 44°C , 51°C , 55°C y 59°C ; el de F. Cussó y colaboradores^{6/} en $\text{NaCl}:\text{Mn}^{++}$ (56 ppm) a 20°C y el de E.M. de Escobar y D.V. Loomis^{20/} en $\text{KCl}:\text{Ca}^{++}$ ($1.5 \times 10^{-4}\%$) a 100°C .

Existen otros resultados que apoyan el orden de la cinética en contrado. En primer lugar, como ya lo mencionamos en el Capítulo I, tenemos el trabajo de S.L. Naberhius y F.K. Fong^{18/}, en el cual concluyen que es más probable la formación de dímeros que la de trímeros. En segundo lugar; Crawford^{3/}, analizando los datos experimentales de diversos autores, entre ellos los de Cook y Dryden, observó que puede considerarse que la energía de activación que gobierna al proceso es menor que la energía del movimiento de los dipolos acoplados, lo que dificultaría la formación de trímeros. En tercer lugar; según este mismo autor, si partimos de expresiones simples para las cinéticas de segundo y tercer orden, puede mostrarse que para concentraciones de

10^{-4} fracciones molares y radios de captura dipolar de aproximadamente 10^{-7} cm, la razón de formación de dímeros sería al menos inicialmente 100 veces más grande que la de trímeros. Por último, Crawford menciona, basándose en un estimado de las estabilidades de los dímeros y trímeros, que podemos esperar que el proceso de precipitación esté caracterizado por una cinética de segundo orden en vez de una de tercer orden.

Vale la pena mencionar que aún no se ha llegado a un acuerdo definitivo entre los autores al interpretar los datos de laboratorio para la precipitación de impurezas divalentes en cristales haluro alcalinos. Ya en 1968, R. Capelletti y E. De Benedetti^{2/}, así como en 1971, W.C. Collins y J.H. Crawford, Jr^{4/}, llamaron la atención al hecho de que la cinética de precipitación dipolar durante la primera fase del proceso, no es tan simple como originalmente se supuso. En su trabajo R. Capelletti y E. De Benedetti^{2/}, reportaban que usando el método ITC y a una temperatura igual a la temperatura ambiente, para NaCl:Sr⁺⁺ a concentraciones iniciales normalizadas de 3.5×10^{17} dipolos/cm³, 7.1×10^{17} dipolos/cm³ y 1.1×10^{18} dipolos/cm³, observaron para la primera fase del proceso, una reacción inicial de segundo orden seguida de una reacción de tercer orden. Por su parte, W.C. Collins y J.H. Crawford, Jr^{4/}, empleando los métodos de Pérdidas Dieléctricas y el ITC y a temperaturas de envejecimiento de 37°C, 49°C y 61°C, estudiaron la precipitación de Pb⁺⁺ en NaCl y KCl a bajas con-

centraciones (10 ppm - 20 ppm) y concentraciones relativamente altas (100 ppm - 200 ppm), reportaron una cinética de tercer orden para concentraciones mayores que 100 ppm y en cambio para concentraciones menores de 20 ppm, no lograron determinar inequívocamente el orden de la cinética. Además en su reciente trabajo (1980), F. Cussó^{7/} reporta que para $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$, no pudo determinar si la cinética es de segundo o de tercer orden y que para $\text{KI}:\text{Sr}^{++}$ "se satisface con cierta precisión una cinética de tercer orden".

También es importante mencionar que respecto al fenómeno que aquí estudiamos, se presenta una situación particular, como en muchos campos de la ciencia, que dificulta el llegar a resultados definitivos, a saber: se cuenta con un número insuficiente de resultados experimentales y además éstos son muy dispersos debido quizás, al número de variables que afectan al proceso tales como la temperatura de envejecimiento, el radio iónico de la impureza, la concentración de las impurezas, la constante de la red cristalina, etc..

A pesar de lo dicho anteriormente, consideramos que nuestro resultado es satisfactorio, puesto que se ajusta razonablemente al modelo de Unger y Perlman, el cual como hemos visto, está bien fundamentado y ha sido aplicado por diversos autores con muy buenos resultados.

C A P I T U L O I V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1- CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos nos permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- a) Al analizar el fenómeno de relajación dipolar, utilizando el método ITC, en el sistema $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ (19 ppm), obtuvimos para la energía de activación que gobierna el proceso un valor de 0.64 eV y para la constante de relajación un valor de 9.9×10^{-14} seg.

- b) El modelo propuesto por Cook y Dryden para determinar el orden de la cinética de precipitación de las impurezas divalentes en cristales haluro alcalinos, el cual fue originalmente utilizado por varios autores, no es aplicable a nuestros datos experimentales; ello se debe, como lo observaron Unger y Perlman a que no toma en cuenta la disociación de las impurezas precipitadas.

- c) El modelo propuesto por Unger y Perlman para explicar el fenómeno que aquí estudiamos, nos permite realmente determinar el orden de la cinética de precipitación de los dipolos V-I durante la primera fase del proceso puesto que otorga la debida importancia a la disociación de las impurezas divalentes.
- d) Al aplicar el modelo de Unger y Perlman a nuestros resultados, podemos afirmar que la precipitación de las impurezas de Ca^{++} en NaCl a una concentración de 19 ppm y a una temperatura de envejecimiento de $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ obedece a una cinética de segundo orden durante la primera fase del proceso de precipitación.

2- RECOMENDACIONES.

En base a la experiencia adquirida al realizar este pequeño trabajo y tomando en cuenta la infraestructura que se tiene en la Sección de Estado Sólido del Departamento de Física de la Universidad de El Salvador, consideramos que las siguientes recomendaciones son viables:

- a) Montar y optimizar nuevamente el equipo necesario para realizar mediciones ITC en la Sección de Estado Sólido.

- b) Estudiar los efectos que sobre el proceso de precipitación de impurezas divalentes en cristales haluro alcalinos, producen los siguientes parámetros: la concentración de las impurezas, el radio iónico de las impurezas, el parámetro de la red cristalina y la temperatura de envejecimiento.
- c) Estudiar el proceso de precipitación dipolar más allá de la meseta con el objeto de determinar el orden a que obedece la cinética de precipitación en sus diferentes etapas.

"L I S T A D E T A B L A S"

"L I S T A D E F I G U R A S"

"R E F E R E N C I A S"

LISTA DE TABLAS

- TABLA I Comparación de los valores obtenidos en el presente trabajo para la energía de activación E y la constante de relajación τ_0 para $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ (19 ppm), con los obtenidos en otros trabajos.
- TABLA II Resultados obtenidos al seguir el proceso de precipitación de dipolos V-I en $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$ (19 ppm) a $T_e = (100 \pm 2)^\circ\text{C}$.
- TABLA III Valores de $\ln \frac{n/n_0 + 1/(n_0/n_s - 1)}{n/n_0 - n_s/n_0}$ obtenidos a partir de nuestros datos usando el valor experimental $(n_s/n_0) = 0.37$, necesarios para aplicar el modelo de Unger y Perlman a nuestros resultados.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Representación gráfica del método ITC y el proceso de envejecimiento en función del tiempo.
- a) Temperatura de templado.
 - b) Temperatura ambiental.
 - c, f) Temperatura de polarización.
 - d, g) Temperatura de enfriamiento.
 - e, h) Temperatura de envejecimiento.
- Tomado de Referencia 20.
- Figura 2 Corte esquemático del criostato con la muestra montada en su interior.
- 1) Muestra.
 - 2) Cristal testigo para control de temperatura.
 - 3) Placa de cobre.
 - 4) Termopar.
 - 5) Soporte.
 - 6) Protector aislante.
 - 7) Electrodo positivo.
 - 8) Chasis del criostato.
 - 9) Recámara para introducir el nitrógeno líquido y/o el cautín.
 - 10) Llave que comunica con el sistema de vacío.
 - 11) Teflón.

- Figura 3 Gráfica de $\ln \int i(t)dt/i(T)$ contra $(\frac{1}{T} \times 10^4)$, para la muestra de NaCl:Ca⁺⁺ (19 ppm) recién templada, obtenida con ayuda del programa para la computadora Hewlett Packard, Modelo 9830A del IFUNAM.
- Figura 4 Comparación entre las curvas ITC experimental (círculos) y teórica (línea continua), obtenida con la computadora, para los valores experimentales de $E = 0.64$ eV y $\tau_0 = 9.9 \times 10^{-14}$ seg. Puede observarse que existe un buen ajuste entre ambas.
- Figura 5 Gráfica del decaimiento dipolar en función del tiempo de envejecimiento para el sistema NaCl:Ca⁺⁺ (19 ppm) a una temperatura de envejecimiento de $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$. Puede verse que se alcanza la meseta para un valor de $n_s/n_0 = 0.37$.
- Figura 6 Gráficas de $(n_0/n)^{\alpha-1}$ contra el tiempo de envejecimiento, a partir de la ecuación (1-12) para $\alpha = 2$ (●) y $\alpha = 3$ (Δ). Se aprecia que no podemos determinar el orden de la cinética basándonos en el modelo propuesto por Cook y Dryden, puesto que los datos se ajustan para ambos valores de α .

Figura 7 Ajuste a una cinética de precipitación de segundo orden de nuestros datos para el decaimiento de dipolos V-I en NaCl:Ca⁺⁺ (19 ppm) a $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ de acuerdo a la ecuación (1-19), aplicando el modelo de Unger y Perlman. Se observa que existe un buen acuerdo entre la teoría y nuestros datos para el valor experimental $(n_s/n_0) = 0.37$

REFERENCIAS

- 1- J.S. Cook and J.S. Dryden, Proc. Phys. Soc. 80, 479 (1962).
- ~~X~~ 2- R. Capelletti and E. De Benetti, Phys. Rev. 165, 981 (1968).
- ~~X~~ 3- J.H. Crawford, Jr., J. Phys. Chem. Solids. 31, 399 (1970).
- ~~X~~ 4- W.C. Collins and J.H. Crawford, Jr., Phys. Rev. B 4, 3745 (1971).
- ~~X~~ 5- S. Unger and M.M. Perlman, Phys. Rev. B 10, 3692 (1974).
- 6- F. Cussó, F.J. López and F. Jaque, Cryst. Latt. Def. 7, 225 (1978).
- 7- F. Cussó, Tesis, Universidad Autónoma de Madrid (1980).
- 8- A. Edner, Z. Physik 73, 623 (1932).
- 9- W.G. Johnston, J. Appl. Phys. 33, 2050 (1962).
- 10- J. Rubio, Comunicación personal.
- ~~X~~ 11- C. Bucci and R. Fieschi, Phys. Rev. Lett. 12, 16 (1964).
- ~~X~~ 12- C. Bucci, R. Fieschi and G. Guidi, Phys. Rev. 148, 816 (1966).*
- 13- R. Chen, J. Appl. Phys. 40, 570 (1969).
- 14- O. Zelaya, Tesis de Licenciatura, Universidad de El Salvador, (1976).
- ~~X~~ 15- S. Unger and M.M. Perlman, Phys. Rev. B 15, 4105 (1977).
- ~~X~~ 16- G. Alzetta, P.R. Crippa and S. Santucci, N. Cimento 42, 100 (1966).
- 17- R. Capelletti, R. Fieschi, G. Martegani and L. Pirola, J. Phys. Suppl. 28, C4-130 (1967).
- ~~X~~ 18- S.L. Naberhius and F.K. Fong, J. Chem. Phys. 56, 1174 (1972).
- 19- H. Wintle, Phys. Rev. 179, 769 (1972).

- * 20- E.M. de Escobar and D.V. Loomis, *Kinam* 2, 49 (1980).
- * 21- C. Bucci, R. Capelletti, R. Fieschi, G. Guidi and L. Pirola,
Suppl. *Nuovo Cim.* 4, 607 (1966).
- 22- J.S. Dryden and R.S. Meakins, *Disc. Far. Soc.* 23, 39 (1957).
- * 23- S. Unger and M.M. Perlman, *Phys. Rev. B* 12, 809 (1975).
- * 24- J.S. Cook and J.S. Dryden, *Phys. Rev. B* 12, 5995 (1975).
- * 25- S. Unger and M.M. Perlman, *Phys. Rev. B* 12, 5997 (1975).

"A P E N D I C E "A""

A P E N D I C E "A"

"PROGRAMA PARA LA COMPUTADORA HEWLETT PACKARD - 9830A PARA CALCULAR LA ENERGIA DE ACTIVACION Y LA CONSTANTE DE RELAJACION UTILIZANDO EL METODO I T C"

Como vimos en el Capítulo I, la energía de activación E y la constante de relajación dipolar τ_0 pueden ser calculadas a partir de la pendiente y el intercepto respectivamente, de la gráfica $\ln \left[\int i(t)dt / i(T) \right]$ contra $1/T$.

El programa que está diseñado en lenguaje BASIC y capacitado para procesar un máximo de 100 pares de datos, en su primera parte (órdenes 5-370) calcula los puntos de dicha gráfica a partir de los datos experimentales. Es alimentado con los valores para el voltaje (mV) y su correspondiente valor para la corriente (amp. $\times 10^{-13}$) leídos directamente del registro ITC; convierte los mV en $^{\circ}\text{K}$ con ayuda de un archivo de memoria en el que están almacenados los datos de la tabla voltaje-temperatura para el termopar de Cromo-Aluminio. A medida que los datos van siendo introducidos, la computadora va calculando las áreas parciales correspondientes para que al terminar de alimentar el programa y después de introducir el número de puntos iniciales y finales que deseamos descartar para hacer más confiables los cálculos, con ayuda de la graficadora Hewlett Packard, Modelo 9862A, sea dibujada la gráfica $\ln \left[\int i(t)dt / i(T) \right]$ contra $(\frac{1}{T} \times 10^4)$ a partir de cuya pendiente e in-

tercepto calcula los valores de E y τ_0 , respectivamente.

En su segunda y última parte (órdenes 375-557), el programa está dividido en dos etapas. En la primera etapa elabora a partir de los datos del registro, una curva ITC experimental cuyos valores para la corriente son normalizados respecto al valor máximo de $i(T)$. En la segunda etapa elabora a partir de E y τ_0 calculados en la primera parte del programa, una curva ITC teórica, aquí básicamente evalúa numéricamente la ecuación (1-9). Al final de esta etapa, el programa posee una característica deseable: nos permite re-elaborar los cálculos si así lo consideramos conveniente, ya sea introduciendo valores para E y τ_0 tomados de otros trabajos o cambiando el número de puntos iniciales y finales que deseamos descartar reproduciendo en este último caso, los cálculos para obtener nuevos valores para E y τ_0 a partir de los mismos datos experimentales con los cuales podemos obtener nuevas curvas ITC experimental y teórica.

A continuación presentamos una lista paso por paso del programa.

```

5 DIM X(100),Y(100),A(100),M(100),V(100),W(100)
10 DISP "# Puntos, C:"
15 INPUT N,C
20 S5=L=0
25 PRINT " PUNTO          TIEMPO          TEMPERATURA          CORRIENTE"
30 LOAD DATA 14,M
35 R=1
40 FOR J=1 TO N
45 DISP "DA PTO",J;
50 INPUT X(J),Y(J)
55 FOR K=R TO 100
60 IF X(J)<M(K) THEN 80
61 R1=X(J)
65 X(J)=132+K-((X(J)-M(K))/(M(K-1)-M(K)))
70 R=K-1
75 GOTO 85
80 NEXT K
85 PRINT J,R1,X(J),Y(J)
95 NEXT J
100 S=S1=S2=S3=S4=0
101 IF S5=1 THEN 152
105 FOR I=1 TO N-1
110 A(I)=0.5*C*(Y(I+1)+Y(I))
115 S=S+A(I)
120 NEXT I
125 PRINT "POLARIZACION INICIAL="S,"1011-13 AMP-SG"
130 FOR I=1 TO N-2
135 S=S-A(I)
140 V(I)=LOG(S/Y(I+1))
145 W(I)=1/X(I+1)
150 NEXT I
151 GOTO 156
152 N=N
153 FOR I=1 TO N
154 V(I)=-LOG(Y(I+1))
155 NEXT I
156 DISP "DAME Puntos A QUITAR INIC, Y FINAL":
160 INPUT F,G
165 FOR I=1+F TO N-2-G
170 S1=S1+W(I)
175 S2=S2+W(I)*W(I)
180 S3=S3+V(I)
185 S4=S4+W(I)*V(I)
190 NEXT I
195 Q=F+G+2
200 D=(N-Q)*S2-S1*S1
205 B=(S3*S2-S1*S4)/D
210 P=((N-Q)*S4-S1*S3)/D

```

```

215 PRINT "INTERSEC="B,"PENDIENTE="P
220 L1=WC[N-2]*10^(4)-0.1
225 L2=WC[I]*10^(4)+0.1
230 F1=V[N-2]-0.4
235 F2=V[I]-0.4
240 SCALE L1,L2,F1,F2
245 PLOT L1,F1
250 PLOT L1,F2
255 PEN
260 PLOT L1,F1
265 PLOT L2,F1
270 PEN
275 FOR I=1 TO N-2
280 T1=WC[I]*10^(4)
285 PLOT T1,WC[I]
290 PEN
295 PLOT T1-0.0011*T1,WC[I]-0.04
300 PEN
305 LABEL (0,1,2,0,2)"0"
310 NEXT I
315 DISP "PLUMA";
320 STOP
325 FOR I=1 TO N-2
330 Z=P*WC[I]+E
335 PLOT WC[I]*10^(4),Z
340 PRINT I,WC[I]*10^(4),WC[I],Z
345 NEXT I
350 PEN
355 T=EXP(B)
360 E=(8.6170651E-05)*P
365 PRINT "TAO="T,"E="E
370 PRINT "ENERGIA="E,"EV"
375 DISP "DA MAX=";
380 INPUT K
385 I9=Y[K]
390 SCALE XC[I],XC[N],0,1.2
395 XAXIS 0
400 FOR I=1 TO N
405 VC[I]=Y[I]/I9
410 PLOT XC[I],VC[I]
415 NEXT I
420 PEN
425 DISP "PLUMA";
430 STOP
435 IF L<2 THEN 460
440 DISP "IFINE E Y T";
445 INPUT E,T
450 P=E/(8.6170651E-05)
455 PRINT "E="E,"T="T,P,LOG(T)

```

```
400 S=S1=0
465 X(N+1)=X(N)
470 FOR I=2 TO N
475 S1=S1+0.5*C*(EXP(-2*P/X(I)+X(I-1)))+EXP(-2*P/(X(I)+X(I+1)))
480 AC(I)=EXP(-(P/X(I)+S1/T))
485 NEXT I
490 FOR I=2 TO N
495 IF AC(I)<AC(I+1) THEN 510
500 G=AC(I)
505 GOTO 515
510 NEXT I
515 FOR I=2 TO N
520 PLOT X(I),AC(I)/G
525 NEXT I
530 PEN
535 DISP "REPITE?,SI=1,SI CON NUEVOS E,T=2,NO=0";
540 INPUT L
545 IF L=1 THEN 100
550 IF L=2 THEN 375
551 DISP "PENDIENTE INICIAL?, 1=S1, 0=NO";
552 INPUT S5
553 IF S5=1 THEN 100
554 DISP "DAME N,SI QUIERES AJUSTE AREAS";
555 INPUT N
556 IF N>K THEN 535
557 END
```