

Propiedades térmicas de un cristal dieléctrico ternario a bajas temperaturas

R. Rodríguez-Mijangos, G. Moroyoqui-Estrella^a, G. Vázquez-Polo^b y R. Pérez-Salas

*Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora,
Apartado Postal 5-88, 83190, Hermosillo, Sonora, México*

*^aPosgrado en Física, Universidad de Sonora,
Rosales y Luis Encinas, 83000, Hermosillo, Sonora, México*

*^bDirección permanente: Instituto de Física, UNAM,
Apartado Postal 20-364, México, D.F., México*

Recibido el 28 de mayo de 2004; aceptado el 7 de julio de 2004

Usando argumentos simples basados en principios básicos de la física térmica, estudiamos el comportamiento de la capacidad calorífica y la energía libre de Helmholtz de halógenos alcalinos cristalinos mixtos ternarios. Para la capacidad calorífica es considerada la posibilidad de la contribución de los centros F en muestras coloreadas, haciendo un simple cálculo, encontrando que es despreciable. Mostramos el comportamiento a bajas temperaturas de la temperatura de Debye versus la concentración de los componentes del cristal ternario mixto; con esta temperatura se obtiene la capacidad calorífica a cualquier concentración de la muestra mixta. Finalmente consideramos la función de partición, fuertemente relacionada con la energía de amarre promedio, que es función de la concentración de las componentes, valores de esta energía se muestran y con esta información obtenemos la energía libre de Helmholtz del material estudiado.

Descriptor: Propiedades térmicas de sólidos; mezclas cristalinas; física estadística.

Using simple arguments supported by basic principles of thermal physics we studied the behavior of heat capacity and Helmholtz free energy of ternary mixed alkali halide crystals. For heat capacity is considered the possibility of F centers contribution in colored samples making a simple calculus, finding that it is negligible. We showed the behavior at low temperatures of the Debye temperature versus the components concentration of mixed ternary crystal, with this temperature is obtained the heat capacity at any concentration of a mixed sample. Finally we consider the partition function strongly related with an average binding energy function of the components concentration, values of this energy are shown and starting with this information we obtain the Helmholtz free energy of the studied material.

Keywords: Thermal properties of solids; crystalline mixtures; statistical physics.

PACS: 65.40.+g

1. Introducción

Recientemente se han encontrado mezclas ternarias de halógenos alcalinos, no reportadas antes [1,2], ya que las únicas conocidas eran las binarias. Esto abre la posibilidad de estudiar propiedades físicas de estos materiales, tales como sus propiedades térmicas.

Los estudios teóricos de propiedades térmicas de cristales dieléctricos son muy escasos, algo de trabajo al respecto se ha realizado en halógenos alcalinos y materiales óxidos [3]. El conocimiento de toda clase de propiedades físicas en materiales dieléctricos es importante, ya que en la microelectrónica moderna la alta densidad de circuitos implica buenos dieléctricos rodeando las pistas metálicas para los acarreadores de corriente para evitar cortocircuitos.

Dieléctricos típicos son los halógenos alcalinos cristalinos, que desde el inicio de la física del estado sólido han abierto caminos: primero en difracción, siendo el análisis por rayos X del NaCl el punto de partida de esta importante técnica experimental. Los estudios teóricos y experimentales de los centros F dieron valiosas herramientas para el estudio de defectos en sólidos. El centro F es un electrón atrapado en una vacancia de anión y su papel en la física del estado sólido es equivalente al átomo de hidrógeno en física atómica [4]. Es posible tener centros F irradiando los cristales o por métodos químicos por coloración aditiva [5]. Debido a la simple

estructura cúbica son muy adaptables a muchos análisis que han sido la base para estudios en sistemas más complejos. Los cristales mixtos en soluciones sólidas abren la posibilidad de tener más materiales dieléctricos con diversos valores en sus parámetros físicos.

La capacidad calorífica del cristal se debe principalmente a la contribución de las vibraciones de la red en materiales dieléctricos y semiconductores. En metales hay una contribución debida a los electrones de conducción. En este trabajo estudiamos usando principios básicos de la física térmica, la capacidad calorífica de cristales mixtos ternarios, comenzando con una primera pregunta: en un cristal con muchos electrones atrapados en vacancias de anión o centros F, en gran cantidad, bajo condiciones de saturación, ¿hay contribución para la capacidad calorífica?

2. Experimental

Creciendo por el método de Czochralski el cristal ternario con una concentración en fracción molar de 0.50 de KCl, de 0.25 de KBr y 0.25 de RbBr, se obtiene un cristal perfectamente transparente, cuyo difractograma define una solución sólida de una sola fase (6). Como semilla para el crecimiento se usó KCl. Coloreando la muestra, se registró la banda F de absorción óptica, utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda 9.

3. Teoría

Respondiendo a la pregunta que aparece al final de la primera sección, consideraremos al centro F como un sistema de dos niveles, debido a que 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 [5]. Para la energía promedio del sistema con una concentración de N centros F a temperatura T se obtiene

$$E = N \frac{\Delta E}{1 + e^{\frac{\Delta E}{kT}}}. \quad (1)$$

Así, podemos obtener la capacidad calorífica a volumen constante, derivando respecto a la temperatura:

$$C_v = \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_v = \frac{N(\Delta E)^2 e^{\frac{\Delta E}{kT}}}{\left(kT(1 + e^{\frac{\Delta E}{kT}}) \right)^2}, \quad (2)$$

donde ΔE es la energía de la banda F.

El estudio de las vibraciones de la red implica considerar al sólido como un conjunto de osciladores acoplados. En el modelo simple de Einstein de osciladores desacoplados oscilando con una frecuencia única, tenemos que para un sistema ternario en donde las componentes son miscibles, la energía de cada componente se suma simplemente para darnos el valor total de la energía del sistema ternario. Para considerar la interacción entre los iones se utiliza el modelo de Debye en el cual, haciendo una transformación a coordenadas generalizadas en el hamiltoniano de los osciladores acoplados, podemos obtener otra vez un conjunto de osciladores desacoplados [7]. En este esquema podemos otra vez sumar simplemente la energía de cada componente del ternario para obtener su energía total y los iones van a vibrar en un espectro amplio de frecuencias posibles. Usando la expresión que se obtiene para la capacidad calorífica a bajas temperaturas [7] con el modelo de Debye, la correspondiente al material ternario es

$$C_v = \sum_{i=1}^3 C_{vi} = \frac{12\pi^4 kT^3}{5} \sum_{i=1}^3 x_i (\theta_{Di})^{-3}, \quad (3)$$

dónde en la sumatoria tenemos las concentraciones x_i en fracción molar de los componentes del ternario y las temperaturas de Debye correspondientes. Así, la temperatura de Debye del ternario es

$$\bar{\theta}_D = \sum_{i=1}^3 x_i (\theta_i)^{-3}, \quad (4)$$

dónde θ_{Di} es la temperatura de Debye de la i -ésima componente.

4. Resultados y conclusiones

Usando la Ec. (2) podemos obtener la capacidad calorífica, utilizando el valor de la energía de la banda F, que se mide de

la Fig. 1, que permite obtener experimentalmente este valor y sustituyendo el valor de kT para temperatura ambiente, llegamos a un resultado para la capacidad calorífica muy pequeño (es todavía menor a baja temperatura), el cual se puede despreciar, o sea, los centros F, incluso en condiciones de saturación no contribuyen a la capacidad calorífica. La condición de alta saturación de centros F en una muestra se puede obtener por coloración aditiva, bañando la muestra con vapor de sodio en una atmósfera inerte de argón, pudiéndose tener un centro F por cada 1000 iones, sin embargo la energía cinética del movimiento de los electrones atrapados en las vacancias no da un efecto relevante. En el caso extremo en que el baño continuara, se forma una película delgada de sodio metálico, donde los electrones se mueven en toda la red metálica, en este caso comienza a haber contribución a la capacidad calorífica, pero desde el sólido metálico.

Para obtener la capacidad calorífica usamos los valores de las temperaturas de Debye de los componentes puros del material ternario [8], los cuales se reproducen en la Tabla I. Sustituyendo estos valores en la Ec. (4) el cálculo nos da un valor para la temperatura de Debye igual a 175.23 K. Para el cristal ternario (Fig. 2) el comportamiento de la capacidad calorífica a bajas temperaturas, se compara con el resultado experimental clásico, obtenido para el KCl [7,9], obteniéndose un comportamiento similar con una desviación razonable, debido a que el 50 % está formado por otros dos componentes distintos al KCl. Ya que el cristal ternario tiene una gran concentración en sus componentes y crecimientos con otras concentraciones se han obtenido [1], es de esperarse que puedan existir cristales ternarios en cualquier concentración, así, en la Fig. 3 se obtiene gráficamente la temperatura de Debye para varias concentraciones posibles que puedan ocurrir en cristales ternarios del tipo aquí estudiado. Pudiéndose generalizar los resultados obtenidos aquí a cristales con cualquier concentración en sus componentes.

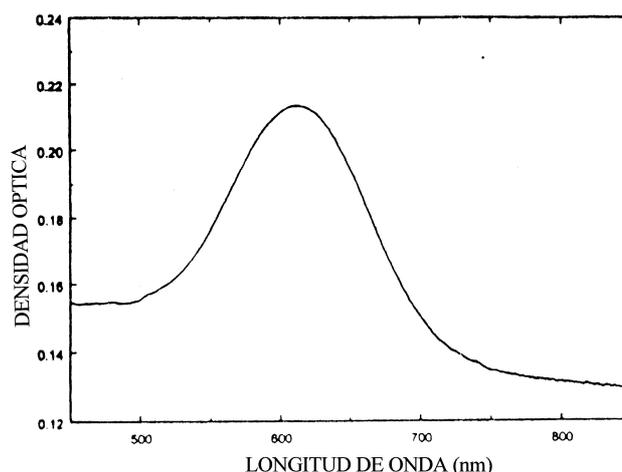


FIGURA 1. Espectro óptico de absorción, donde se aprecia la banda F registrada para el cristal ternario: $\text{KCl}_{0.50}:\text{KBr}_{0.25}:\text{RbBr}_{0.25}$, a temperatura ambiente.

TABLA I. Valores de las temperaturas de Debye de las componentes del cristal ternario (a baja T).

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

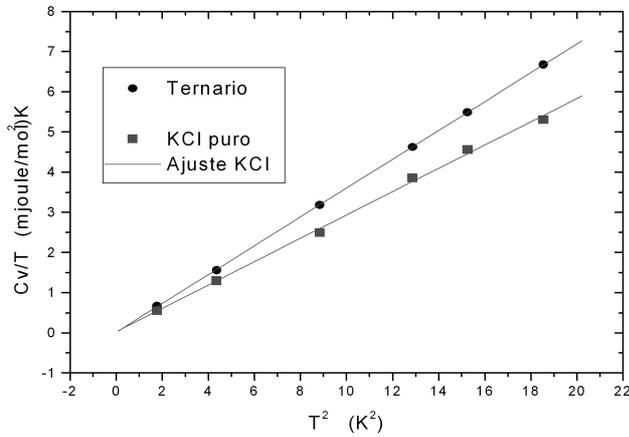


FIGURA 2. Comportamiento de la capacidad calorífica en relación con la temperatura, en el límite de bajas temperaturas, según nuestros cálculos teóricos (recta superior). Esta gráfica se compara con resultados experimentales del KCl puro (7,9).

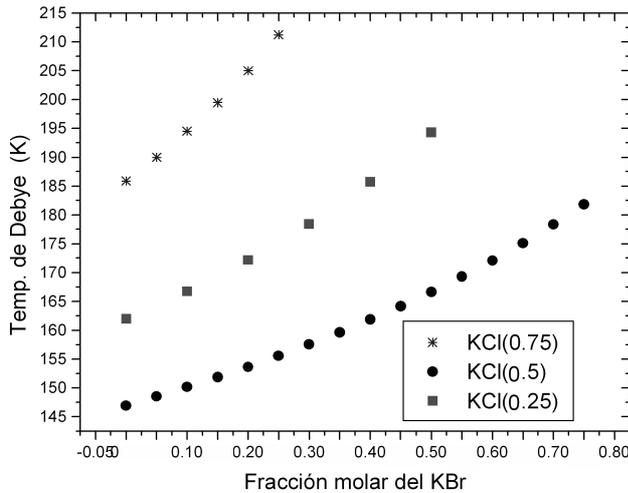


FIGURA 3. Comportamiento de la capacidad calorífica a bajas temperaturas en función de diversas concentraciones de los componentes del cristal ternario.

Con el mismo argumento utilizado para obtener la Ec. (3) podemos sumar el logaritmo de la función de partición de cada una de las componentes del ternario, teniéndose para éste que

$$LnZ = \sum_{i=1}^3 \beta \eta_i N_i - \int_0^{\infty} Ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \sigma(\omega) d\omega, \quad (5)$$

dónde β es equivalente a $1/kT$ (k , constante de Boltzman), $N_i = x_i N$, siendo x_i fracción molar de la componente i -ésima

TABLA II. Valores de las constantes usadas para los cálculos y el valor de la energía de amarre obtenida usando la aproximación de Born para el ternario estudiado y se da el resultado para otro ternario.

Cristal ternario	m	r_0	$\bar{\eta}_T$	Valor Exp*
			(A)	(KJ/mol)
KCl _{0.50} KBr _{0.25} RbBr _{0.25}	9.00	3.43	- 658.29	- 655.02
KCl _{0.50} KBr _{0.25} RbCl _{0.25}	8.84	3.21	- 665.78	- 658.79

*Ref. 11

del material y N el número de Avogadro, con lo cual tenemos una ley del tipo generalizada de Vegard para la energía de amarre, o sea, tenemos una energía de amarre promedio

$$\bar{\eta} = \sum x_i \eta_i. \quad (6)$$

Así, la Ec. (5) justifica la validez de la ley generalizada de Vegard para la energía de amarre (Ec. (6), para el material ternario). Para hacer el cálculo de las energías de amarre, se necesitan conocer

- a) el valor de la constante de Madelung A ,
- b) el valor del exponente m de la fuerza repulsiva,
- c) el valor del parámetro de red r_0 de la nueva estructura ternaria.

Según el difractograma de la estructura ternaria KCl_{0.50}KBr_{0.25}RbBr_{0.25} [6] su estructura cristalográfica es la conocida sal de roca tipo fcc, por lo que el valor de la constante A se considera para la estructura tipo NaCl $A = 1.7475$ [10].

Para el cálculo de los valores de r_0 y m se toma en cuenta un comportamiento tipo ley de Vegard generalizada como se propone en la Ref. 11.

Los valores de la energía de amarre para la estructura ternaria se obtienen usando la aproximación de Born

$$\bar{\eta}_T = - \frac{N A n^- n^+ e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{m} \right), \quad (7)$$

donde N representa el número de Avogadro, A la constante de Madelung, n^+ y n^- las cargas electricas del catión y del anión, respectivamente y ϵ_0 la permitividad del vacío, los valores de ρ y m se calculan usando la ley de Vegard generalizada tal como se explica en la Ref. 11.

En la Tabla II se muestran los valores obtenidos para la energía de amarre para un cristal ternario equivalente, los cuales se pueden utilizar para construir la función de partición de cualquier tipo de ternario mencionado en la Ref.2, que estaría dado por la expresión

$$LnZ = \beta \bar{\eta} N - \int_0^{\infty} Ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \sigma(\omega) d\omega, \quad (8)$$

con la cual podemos obtener la energía libre de Helmholtz a la temperatura T : $F = -kT \ln Z$ (k constante de Boltzman), que debe ser un mínimo para el sistema en equilibrio, ya que los materiales ternarios de una sola fase existen [2], debe estar en equilibrio y cumplir la condición de mínima F y la cantidad representativa es la energía de amarre promedio. En la Tabla II aparecen los valores teóricos de dos ternarios, obtenidos para la energía promedio, los cuales se comparan con el promedio de los valores experimentales de los componentes puros, resultando razonablemente cercanos, lo cual garantiza

que la función de partición que obtenemos describe aceptablemente a un cristal ternario y a través de ésta función podemos encontrar otras propiedades térmicas de interés.

Agradecimientos

Agradecemos al Dr H. Riveros el crecimiento del cristal ternario. El apoyo de CONACyT a través del Proyecto:CONACyT-2002-CO2-40497 y el apoyo del Programa PIFOP de la SEP.

-
1. R.R. Mijangos, A. Cordero-Borboa, E. Alvarez y M. Cervantes, *Physics Letters A* **282** (2001) 195.
 2. R.R. Mijangos *et al.*, *Radiation Effects and Defects in solids* **158** (2003) 513.
 3. Shinji Nambu and Masaki Oiji, *J. Phys. Soc. Japan* **59** (1990) 4366.
 4. F.C. Brown, *Física de los Sólidos* (Editorial Reverté, Barcelona, 1970).
 5. W. Beall Fowler, *Physics of color centers* (Academic Press, N.Y., 1968)
 6. R.R. Mijangos, E. Alvarez, R. Perez y H. Riveros, *Optical Materials* **25** (2004) 279.
 7. F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* (Mc Graw Hill, 1965).
 8. D.B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh y K.G. Subhara, *Alkali Halides: A Handbook of physical properties* (Springer-Verlag, Berlin-New York, 2001) p. 82.
 9. P.H. Keesom y N. Pearlman, *Phys Rev* **91** (1953) 1354.
 10. N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt. Rinehart and Winston, 1997) Ch. 20 p. 408.
 11. G. Vázquez-Polo, E. Cabrera, R.R. Mijangos, E. Valdez y C. Duarte, *Rev. Mex. Fís.* **47** (2001) 521.