

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física



Estudio de relajación dipolar eléctrica en algunos halogenuros alcalinos dopados con impurezas divalentes

Tesis que para obtener el título de

Maestro en Ciencias (Física)

Presenta:

L.F. Bernardo Misael Moreno Calles

Agosto de 2013

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

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
OBJETIVO GENERAL	v
OBJETIVOS PARTICULARES	v
INTRODUCCIÓN	vi
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES	1
CAPÍTULO II: TEORÍA	5
CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL	11
3.1. Materiales y condiciones experimentales	11
3.2. Análisis de los datos experimentales	13
CAPÍTULO IV: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	15
4.1 Relajación dipolar de los cristales puros	15
4.2. Relajación dipolar de los cristales simples	16
4.3. Relajación dipolar de los cristales ternarios	20
4.4. Relajación a alta temperatura	21
4.5. Discusión de los datos experimentales	23
CONCLUSIONES	31
REFERENCIAS	32
APÉNDICE I	38
APÉNDICE II	40
APÉNDICE III	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Pasos a seguir para la obtención de una curva ITC	4
Fig. 2. Arreglo experimental	12
Fig. 3. Corte transversal del criostato	13
Fig. 4. Curva de temperatura vs tiempo de una corrida ITC	14
Fig. 5. Espectro ITC del KCl puro	16
Fig. 6. ITC del KCl: Sr^{2+}	17
Fig. 7. ITC del KCl: Eu^{2+}	18
Fig. 8. ITC del KBr: Eu^{2+} (0.1%)	19
Fig. 9. ITC del KBr: Eu^{2+} (0.15%)	19
Fig. 10. Espectro ITC del $\text{KCl}_{50}\text{KBr}_{25}\text{RbCl}_{25}$: Eu^{2+}	20
Fig. 11. ITC del $\text{KCl}_{50}\text{KBr}_{25}\text{-RbCl}_{25}$: Eu^{2+}	21
Fig. 12. Espectro ITC del KBr: Eu^{2+} (0.15%)	22
Fig. 13. Espectro ITC sin cristal	22
Fig. 14. Espectro ITC sin cristal	23
Fig. 15. Ajuste de cinética de primer orden del sistema KCl: Eu^{2+}	26
Fig. 16. Ajuste de cinética de primer orden del sistema KCl: Sr^{2+}	27
Fig. 17. Ajuste de cinética de primer orden del sistema KBr: Eu^{2+} (0.1%)	27
Fig. 18. Ajuste de cinética de primer orden del sistema KBr: Eu^{2+} (0.15%)	28
Fig. 19. Ajuste de cinética de primer orden del sistema NaCl: Eu^{2+}	28
Fig. 20. Ajuste de cinética de primer orden del sistema $\text{KCl}_{50}\text{KBr}_{25}\text{RbCl}_{25}$: Eu^{2+} ...	29

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme la paciencia y la salud necesarias para dar fin a este trabajo.

A mis padres que me han apoyado económica y moralmente en el trayecto de esta parte de mi vida.

A mi esposa por su paciencia y apoyo incondicional en todo momento.

A Trinidad y Luz por el respeto y cariño que me tienen.

A mis hermanos, sobrinos(as) por seguirme apoyando en los proyectos que realizo.

Al Dr. Raúl Pérez Salas por su gran apoyo técnico, académico y humano para que este trabajo se pudiera realizar.

Al M.C. Alain Pérez Rodríguez por su apoyo en muchas de las partes técnicas del trabajo, así como de discusiones que me permitieron hacer un mejor análisis de lo encontrado.

A las personas que trabajan en el Laboratorio de Estado Sólido, por su apoyo y respeto.

A Juan de Dios por su apoyo técnico en una de las partes del criostato que se utilizó para los experimentos.

A Conchita, bibliotecaria del Difus, por su apoyo bibliográfico.

A las secretarias del departamento que me apoyaron en la obtención de recursos y el proceso administrativo.

Al jefe y coordinador del programa por estar atentos a lo que requería para mi investigación.

A los maestros que me enseñaron lo necesario para que este trabajo se llevara a cabo.

A mis compañeros de la maestría que continuamente me apoyaron en mi desarrollo profesional.

A Conacyt por su apoyo económico

A la Universidad de Sonora por su apoyo académico.

OBJETIVO GENERAL

Encontrar y analizar procesos de relajación dipolar en materiales cristalinos simples y ternarios para entender su comportamiento ante la presencia de un campo eléctrico estático.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Aprender a realizar la técnica experimental con el fin de obtener los resultados que me permitan comprender el fenómeno de depolarización.
2. Analizar los resultados experimentales de depolarización estimulada térmicamente y compararlos con la teoría mono-genética para determinar la de cinética de relajación.
3. Aplicar la técnica de depolarización estimulada térmicamente a compuestos ternarios de halogenuros alcalinos y comparar los resultados con los de cristales simples

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades dieléctricas de materiales halogenuros alcalinos se ha realizado utilizando técnicas diferentes. En este trabajo se ha utilizado una de ellas que comúnmente se le conoce como ITC o corrientes estimuladas térmicamente. Con esta técnica se estudia el fenómeno de depolarización con una gran sensibilidad.

La estructura de la investigación realizada cuenta con cuatro partes. En la primera de ellas se hace un resumen de lo que se ha investigado con la técnica tanto de materiales halogenuros alcalinos como de otros más complejos en su estructura. En la segunda parte incluyo la teoría que modela el fenómeno de depolarización; esto con la finalidad de fundamentar que los resultados experimentales pueden ser correctamente modelados. Posteriormente se encontrará con la información sobre la técnica experimental, los materiales y condiciones experimentales, así como del análisis que se hace de los datos experimentales utilizados. Finalmente, hablando propiamente del cuerpo del trabajo, aparecen los resultados experimentales y las discusiones generadas por los mismos. Al término de esta parte se encuentran las conclusiones, los apéndices y las referencias.

Originalmente el trabajo tenía el objetivo de conocer a detalle los procesos de relajación dipolar de dos cristales ternarios, sin embargo, en el desarrollo del mismo nos dimos cuenta que sería muy poco el análisis que podría alcanzar al analizar estos materiales con una sola técnica. Por lo que procuramos aumentar el número de materiales a estudiar y compararlos con los datos ya publicados. Esto también nos sirvió para comparar los ternarios que fueron el objetivo principal en un inicio.

Es conveniente precisar que dicho trabajo es un ejercicio académico en el que se pretende demostrar que se cuenta con habilidades teóricas y experimentales para explicar un fenómeno. Por lo que, sin demeritar su calidad, no se pretende agotar todo lo que se puede hacer con la técnica ni todo lo que se pudiera estudiar a los materiales utilizados.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

Materiales tales como halogenuros alcalinos,^[1-24] polímeros,^[25-41] sílica pirogénica,^[42] agua en aceite,^[43] vidrios,^[44-54] cristales simples de zeolita,^[55] fluoruros de tierras alcalinas,^[56] fosfolípidos,^[57] proteínas,^[58] celulosas,^[59-60] películas delgadas^[61-75] y otros tipos de materiales^[76-78] han sido estudiados mediante el método de termocorriente iónica (ITC) introducido por Bucci y Fieschi^[4] en 1964. Ese fue el nombre comúnmente utilizado hasta 1978. A partir de esa fecha se comenzó a manejar más comúnmente el de corriente de depolarización estimulada térmicamente (TSDC)^[79]. Aunque también se le había reportado como termocorriente (TC)^[1] y depolarización estimulada térmicamente (TSD)^[42-44]. Algo importante que no podemos dejar de mencionar es que la mayoría de las investigaciones realizadas a los distintos materiales mediante esta técnica se complementaron con otras, tales como resonancia paramagnética electrónica (EPR)^[3,81], corriente de polarización estimulada térmicamente (TSPC)^[82], espectroscopia de relajación dieléctrica (DRS)^[84], absorción y emisión ópticas^[3] entre otras.

Otro tipo de investigaciones surgidas en torno a la técnica ITC han sido encaminadas a mejorar el prototipo experimental^[85], a motivar investigaciones usando dicha técnica^[86,92], a simular las TSDC mediante la llamada ley de compensación^[87,88], a comparar las corrientes estimuladas térmicamente con la distribución de la energía de activación dependiente o no del tiempo^[89], a comparar el modelo clásico ITC con un cálculo numérico usando una teoría microscópica^[90], a sintetizar resultados experimentales^[91], etc.

Por otro lado, la información más preponderante que obtenemos de las curvas ITC son las relajaciones dependientes de la temperatura que permiten conocer los parámetros de relajación dieléctrica del material estudiado, es decir, el tiempo de relajación dieléctrico (τ_D) y la energía de activación de rotación (E)^[4,12]. Del conocimiento de lo anterior es posible hacer diferentes tipos de hipótesis sobre el material estudiado. Por ejemplo uno puede darse una idea de cómo son afectados los procesos de relajación al colorearse un material^[1], de cómo son influenciados

los complejos dipolares impureza-vacancia (IV) por la conversión óptica de centros $F \rightarrow Z_1$ a diferentes temperaturas ^[5], de determinar la cantidad de complejos dipolares al obtener el área bajo la curva ITC ^[4], de procesos moleculares durante la fricción de películas poliméricas ^[67], entre otras cosas.

Antes del surgimiento de esta técnica la forma de estudiar los fenómenos de relajación en los materiales era a través de mediciones de pérdidas dieléctricas y de carga y descarga de corriente del dieléctrico en un campo eléctrico constante ^[4, 12]. En palabras de Carlo Laj ^[91] y Bucci *et. al.* ^[12] el método ITC da mejores resultados que éstos dos anteriores y comparándolo con el de pérdidas dieléctricas tiene una sensibilidad de 50 veces más grande. Ahora bien, dos ventajas de usar este método especialmente en cristales coloreados son: 1) Las mediciones pueden llevarse a cabo a más bajas temperaturas que el de pérdidas dieléctricas, pues los dipolos pueden ser detectados alrededor de ~ -50 °C como una banda TC mientras que la temperatura más baja a la que se puede medir un pico de Debye en mediciones de $\tan\delta$ es $\sim +40$ °C. 2) Cuando hay algunos mecanismos de relajación presentes, los picos de Debye pueden traslaparse mientras que las correspondientes bandas TC pueden fácilmente separarse en componentes simples ^[1].

Como se puede observar, en la caracterización dieléctrica de los materiales la técnica ITC ha jugado un papel muy importante.

Ahora bien, durante las primeras dos décadas de haber surgido la técnica ITC, la mayoría de los materiales estudiados fueron los halogenuros alcalinos dopados con distintas impurezas divalentes. La presencia de una impureza divalente en estos materiales genera complejos dipolares permanentes impureza-vacancia ^[1,95], mismos que son estudiados por esta técnica.

Los materiales conocidos como halogenuros alcalinos son aquellos que se forman de la unión de los elementos de la tabla periódica de la familia VII A (**F**, **Cl**, **Br** y **I**), que son considerados no metálicos y I A (**Li**, **Na**, **K**, **Rb** y **Cs**), que son considerados metálicos. Los elementos del grupo VII son llamados halógenos o formadores de sal y los del grupo I son conocidos como metales alcalinos. El enlace entre un halógeno y un alcalino se da porque existe una atracción electrostática entre ellos, pero también se previene el colapso por su

impenetrabilidad que es consecuencia del principio de exclusión de Pauli. En física del estado sólido la unión de estos elementos forman los conocidos cristales iónicos, mismos que son eléctricamente neutros. Los iones halógenos son llamados aniones y su carga neta es negativa, mientras que los iones alcalinos se les conocen como cationes y cuentan con carga neta positiva ^[93, 94].

Los cristales halogenuros alcalinos estudiados y publicados hasta la fecha son KCl, NaCl, KBr, LiF, KI, CsBr, RbCl, NaI, NaBr, RbBr los cuales son llamados cristales simples o de una sola componente. Cuando dos o más de estos compuestos se mezclan se pueden obtener cristales binarios o de dos componentes tales como $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$ y $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ o cristales ternarios o de tres componentes como KCl:KBr:RbBr y KCl:KBr:RbCl y así sucesivamente. Todos estos materiales fueron dopados con distintas impurezas divalentes que permitieron la generación de complejos dipolares impureza-vacancia (I-V) que son detectados en una medición ITC. De hecho, la técnica es tan sensible que permite detectar concentraciones que las técnicas anteriores a ésta no detectaban. Esto lo corroboraron Bucci y Fieschi ^[4] cuando estudiaron el KCl puro. Sin embargo, los investigadores de estos sistemas cristalinos no sólo doparon los materiales sino que también, en algunos de los casos, los sometieron a diferentes situaciones para obtener de ellos respuestas muy interesantes. Por ejemplo, los sometieron a coloración aditiva ^[1,5], los irradiaron con γ ^[81] y UV ^[95,96], etc.

Un resumen excelente sobre materiales estudiados con la técnica ITC y que no son halogenuros alcalinos se encuentran en V.M. Gun'ko, *et al* ^[97].

Los pasos para obtener una curva de depolarización o ITC son básicamente cuatro. Cada uno de ellos es explicado en la mayoría de la literatura reportada junto con un esquema en alguno de los casos (ver Fig. 1)

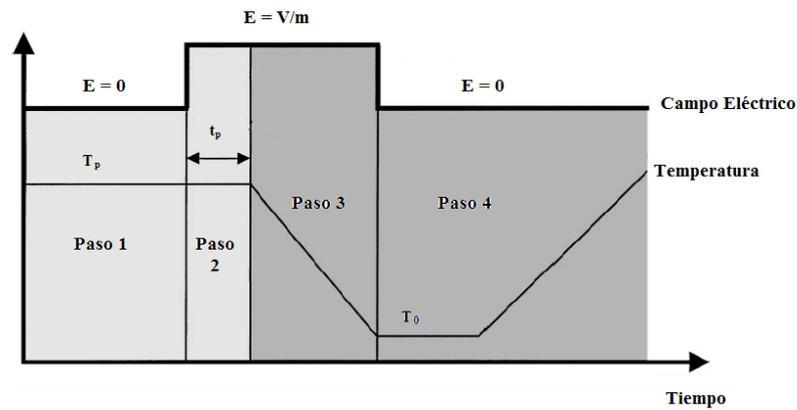


Fig. 1. Pasos a seguir para la obtención de una curva ITC.

Una forma de explicar el proceso es el siguiente. Consideremos por el momento un dieléctrico ideal, conteniendo sólo un tipo de dipolos que no interactúen entre ellos con momento dipolar p y tiempo de relajación τ . En ausencia de campo eléctrico los dipolos están orientados azarosamente (paso 1). Si uno aplica un campo eléctrico ε_p , a la temperatura T_p por un intervalo de tiempo $t_p \gg \tau (T_p)$, los dipolos se polarizan a saturación (paso 2). En este punto el dieléctrico es enfriado a baja temperatura (T_0) de tal manera que el tiempo de relajación $\tau (T_0)$ es del orden de horas o más (paso 3). En $T=T_0$ se retira el campo eléctrico y se conecta a un medidor de corriente; cuando el dieléctrico se calienta a una razón constante $q=dT/dt$ los dipolos pierden su polarización y comienza a generarse una curva de corriente que depende de la temperatura (paso 4). Inicialmente la corriente incrementará exponencialmente hasta llegar a un máximo para después disminuir rápidamente hasta cero. Todo este proceso se le conoce como una corrida ITC. Ahora bien, cuando se realiza una corrida normal de ITC no se obtiene un espectro de corriente contra temperatura directamente. Como se puede observar en el esquema, la toma de datos de la temperatura es a través del tiempo así como los de la corriente. Después de obtener los gráficos de corriente y temperatura contra tiempo, se hace el de corriente contra temperatura que es propiamente el espectro ITC.

CAPÍTULO II

TEORÍA

En la mayoría de las investigaciones publicadas acerca de corrientes de depolarización estimuladas térmicamente podemos apreciar en su apartado de teoría, la matemática que modela el proceso de depolarización del material. Son algunas las que han surgido para interpretar el fenómeno, sin embargo, para la que involucra depolarización dipolar se sigue considerando la propuesta original de Bucci y Fieschi (ec. 1) con sus ligeras correcciones para que sus modelos teóricos concuerden con los datos experimentales encontrados por ellos.

Por lo tanto, cuando a un material polarizado y congelado, que contenga dipolos permanentes, se le aumenta la temperatura comienza aparecer un espectro de corriente de depolarización conocido como ITC. Este espectro será, pues, dependiente de la temperatura y, además, asimétrico. A este tipo de curva asimétrica se le considera que involucra cinética de primer orden o mono-molecular y su forma matemática es la siguiente

$$I_D(T) = \frac{Q_0}{\tau_0} \left[\exp\left(\left(-\frac{W}{\kappa T}\right)\right) \exp\left(-\frac{1}{q\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{\kappa T'}\right) dT'\right) \right] \quad (1)$$

donde T representa la temperatura absoluta correspondiente a un tiempo t , T_0 es la temperatura desde donde comienza aparecer la curva ITC, W es la energía de activación de rotación de los dipolos, κ es la constante de Boltzmann, Q_0 es la carga liberada durante la corrida ITC y está dada por

$$Q_0 = \frac{1}{q} \int_{T_0}^{\infty} I(T') dT' \quad (2)$$

q es la razón de calentamiento lineal constante de acuerdo a la ecuación

$$T = T_0 + qt \quad (3)$$

y τ_0 es el tiempo de relajación fundamental o tiempo de relajación a temperatura infinita dada por la relación de Arrhenius como

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{\kappa T}\right) \quad (4)$$

donde τ es el tiempo de relajación en T . La técnica ITC ha surgido, pues, como una herramienta muy efectiva y útil para estudiar el comportamiento de reorientación de los dipolos dado su sensibilidad, precisión y conveniencia.

De la forma de la ec. 1, podemos apreciar que la corriente inicialmente incrementa lentamente de acuerdo con $\exp(-W/\kappa T)$ y cae rápidamente a temperatura alta por la segunda exponencial de la ecuación. El pico resultante de esta subida y bajada de la función es tal que

$$T_m^2 = \frac{qE\tau_m}{\kappa} \quad (5a)$$

o bien

$$T_m^2 = \frac{qW}{\kappa} \tau_0 \exp\left(\frac{W}{\kappa T_m}\right) \quad (5b)$$

sustituyendo el valor τ_m que es el tiempo de relajación en T_m . Esta ecuación se deduce en un trabajo previo.^[101] Otra forma de obtenerla se realiza un poco más adelante.

Ahora bien, cuando involucramos en el fenómeno de depolarización del material el concepto de densidad de corriente de depolarización, es posible encontrar, con ayuda de la ecuación de continuidad de electrodinámica, una relación entre la densidad de corriente y el cambio en el tiempo de la polarización. Dicha relación es

$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} \quad (6)$$

Si restringimos la función $P(t)$ a una polarización dipolar que tiene una dependencia con el tiempo pero también con la temperatura, pues compiten la acción orientadora del campo y la acción al azar de los movimientos térmicos, la

forma de $P(t)$ será como la propuso Debye cuando los dipolos están bajo la acción de un campo pero a $t = \infty$, para hacer que el tiempo de relajación para la polarización y depolarización del dieléctrico sean idénticos, es decir,

$$P(t) = P_e \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (7)$$

donde P_e es la polarización de equilibrio y tiene la forma

$$P_e = \frac{N\mu_0^2 E}{3\kappa T} \quad (8)$$

donde N es el número de dipolos por unidad de volumen, μ_0 es el momento dipolar molecular, E es el campo eléctrico, κ la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Sustituyendo la ec. (7) en la ec. (6) tenemos que

$$J(t) = \frac{P(t)}{\tau} \quad (9)$$

Con la ayuda la ec. (4) se puede escribir la ec. (7) como

$$P(t) = P_e \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{\kappa T}\right)\right) \quad (10)$$

Esta forma de la polarización es isotérmica, es decir, aunque se puede apreciar la temperatura absoluta en la expresión aún no la hacemos depender de la temperatura. Para que esto ocurra es preciso reescribirla en una forma no isotérmica, que matemáticamente nos obligará a introducir una integral dentro del argumento de la primera exponencial de la forma siguiente

$$P(t) = P_e \exp\left(-\frac{1}{\tau_0} \int_0^t \exp\left(-\frac{W}{\kappa T}\right) dt\right) \quad (11)$$

Cuando el sistema es calentado siguiendo una razón constante de calentamiento lineal q de acuerdo con la ec. (3), uno obtiene de la ec. (11)

$$P(T) = P_e \exp \left(- \frac{1}{q \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{W}{\kappa T'} \right) dT' \right) \quad (12)$$

Cuando las ecs. (4) y (12) son sustituidas en (9) resulta

$$J_D(T) = \frac{P_e}{\tau_0} \exp \left(\left(- \frac{W}{\kappa T} \right) - \frac{1}{q \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{W}{\kappa T'} \right) dT' \right) \quad (13)$$

Esta ecuación es conocida como la densidad de corriente de depolarización, es decir, es la corriente de depolarización por unidad de área. Esta área sería la transversal del sistema estudiado. Por lo que podemos decir que la carga total liberada Q_0 de la ec. 1 va ser igual a la polarización de equilibrio por el área transversal del sistema estudiado, es decir, $Q_0 = P_e A$.

Como ya se mencionó más arriba, la densidad de corriente o corriente de depolarización tienen un máximo, es decir, se cuenta con un pico. Aunque en otro lado ya se ha calculado la forma que tienen dichos picos, con ayuda de la ec. (9) es posible tener dicha forma. Lo que se requiere es diferenciarla respecto del tiempo por lo que la forma será la siguiente

$$\dot{J} \tau + J \dot{\tau} = \dot{P} \quad (14)$$

Ahora bien, en el pico del espectro el valor de \dot{J} es cero y por lo tanto, utilizando la ec. (6) obtenemos

$$J \left(\dot{\tau} + 1 \right) = 0 \quad (15)$$

Usando el valor $\dot{\tau}$ de la ec. (4) uno puede obtener el mismo resultado de la ec. (5a) o (5b). La resolución de esta derivada la encuentra en el Apéndice I.

El pico o temperatura máxima de la curva ITC es independiente de los parámetros de relajación pero, según la literatura, sí se ve afectado por la razón de calentamiento.

Por otro lado, la polarización P en cualquier temperatura T es proporcional al área delimitada por la banda de depolarización ITC entre la temperatura y el infinito; entonces de las ecs. (4), (6) y (9) uno puede escribir

$$P(T)A = \int_T^{T_f} J(T')AdT' = \int_{i(T)}^{\infty} i(t')dt' \quad (16)$$

Si esta ecuación se combina con la expresión de la razón de cambio de $P(T)$

$$\frac{P(T)A}{\tau(T)} = J(T)A \quad (17)$$

tal que

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{\kappa T}\right) = \frac{\int_{i(T)}^{\infty} i(t')dt'}{i(T)} \quad (18)$$

y siguiendo los resultados de la ecuación tendremos que

$$\ln(\tau(T)) = \ln(\tau_0) + \frac{W}{\kappa T} = \ln\left(\int_{i(T)}^{\infty} i(t')dt'\right) - \ln(i(T)) \quad (19)$$

La integral en la ecuación puede reemplazarse por una integración gráfica de la curva ITC con muy buena aproximación. Graficando $\ln \tau$ como función de $1/\kappa T$ uno obtiene una línea recta. La pendiente de esta línea es la energía de activación W y su intersección da el tiempo de relajación característico τ_0 .

Otra forma de obtener el parámetro de la energía de activación es utilizando el método de la cola de baja temperatura o de la subida inicial reduciendo la ecuación 1 a la siguiente expresión

$$\ln(i(T)) = cte - \frac{W}{\kappa T} \quad (20)$$

Graficando $\ln i$ como función de $1/\kappa T$ uno obtiene una línea recta cuya pendiente es negativa, pero tomando su valor absoluto obtenemos un valor aproximado de la energía de activación que sustituyéndola en la ecuación (5b) obtenemos el valor de τ_0 .

Así como en la ec. 2 se expresó la carga liberada en toda una corrida ITC podemos decir que la carga liberada en una curva ITC tiene la misma forma, sólo que esta carga es más pequeña. Por lo tanto, su forma es similar, es decir,

$$Q = \frac{1}{q} \int_{T_0}^{\infty} I(T') dT' \quad (21)$$

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y condiciones experimentales

Se estudiaron cristales halogenuros alcalinos simples y ternarios, puros y dopados crecidos en el laboratorio de crecimientos de cristales del Instituto de Física de la UNAM utilizando la técnica Czochralski. Todas las muestras se calentaron con el fin de disolver los posibles agregados. Las temperaturas utilizadas en este proceso fueron de 400 C y 500 °C. La primera fue para los materiales ternarios y la segunda para los simples. Esta diferencia en temperatura fue para evitar que el cristal ternario se ajara al momento de enfriarlo rápidamente.

Los sistemas simples que se estudiaron fueron el KCl, $\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$, $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$ con dos concentraciones molares 0.1% y 0.15%, $\text{RbBr}:\text{Eu}^{2+}$ y $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$. Por el lado de los ternarios se estudiaron el $\text{KCl}_{50}\text{KBr}_{25}\text{RbBr}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ y el $\text{KCl}_{50}\text{KBr}_{25}\text{RbCl}_{25}:\text{Eu}^{2+}$. Todas las muestras se clivaron con diferentes espesores. Dicha información está plasmada al pie de las figuras donde se muestra la curva ITC de cada uno de los materiales.

Los valores de temperatura, voltaje y tiempos de polarización fueron de 273 y 296 K, 1500 y 2000V y 3 y 10 min., respectivamente. La literatura publicada ha obtenido resultados satisfactorios en este rango de valores, por lo que se consideró conveniente utilizarlos. Por lo que respecta a la temperatura de polarización es más sencillo hacerlo a temperatura ambiente pues es más fácil mantener la temperatura constante que cuando está a bajas temperaturas.

Las medidas de corriente se llevaron a cabo con un electrómetro *Keithley 610C* con una aproximación de $\pm 2\%$ y un ruido menor de $\pm 3 \times 10^{-15}$ A. La temperatura se midió con un termopar tipo K cuyo rango de temperaturas que puede medir es de -200 °C hasta 1250 °C y una sensibilidad de $41 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ y un error de 2%. Para poder conocer la temperatura de la muestra estudiada se ubicó debajo del termopar un cristal de KCl puro con espesor de 0.41 mm. La manera de disminuir

la temperatura fue utilizando nitrógeno líquido y depositándolo en el dedo del criostato (ver Fig. 3). El llenado del criostato se hizo con especial cuidado ya que el derrame de N_2 líquido podría producir pérdida de vacío así como que el termopar y la terminal de corriente se vean afectados por el exceso de humedad que se condense sobre ellos. Por otro lado, el calentamiento se efectuó con un caufín comercial de 25 watts. Para registrar tanto la señal de corriente como de la temperatura fue necesario utilizar una tarjeta de digitalización PCI20428W-1A con una rapidez de 100 KHz. Por otro lado, la aplicación del voltaje de polarización se realizó con una fuente de poder *Hewlett-Packard* modelo 6516A con resolución de 1 Volt. Por lo que respecta al vacío del sistema éste se hizo con una bomba *Alcatel Drytel 31* cuya capacidad de evacuación es de 7.5 libras por segundo y puede lograr un vacío de 1×10^{-6} Torr en una hora. Hay que precisar que por falta de medidor de muy baja presión no se pudo saber el valor del vacío, pero éste fue suficiente para evitar arco de corriente.

El arreglo experimental se muestra en la Fig. 2

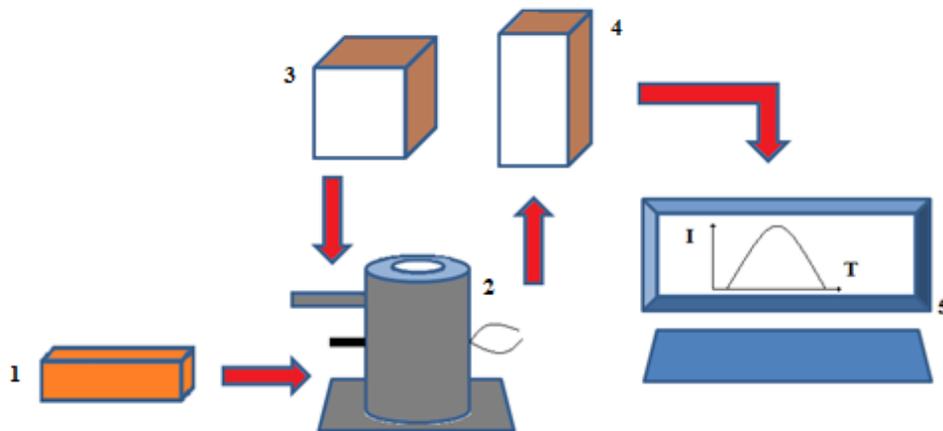


Fig.2. Arreglo experimental. 1. Bomba de vacío; 2. Criostato; 3. Administrador de voltaje; 4. Electrómetro; 5. Computadora.

Las flechas indican el proceso que se sigue al realizar una corrida ITC. La siguiente figura muestra el criostato.

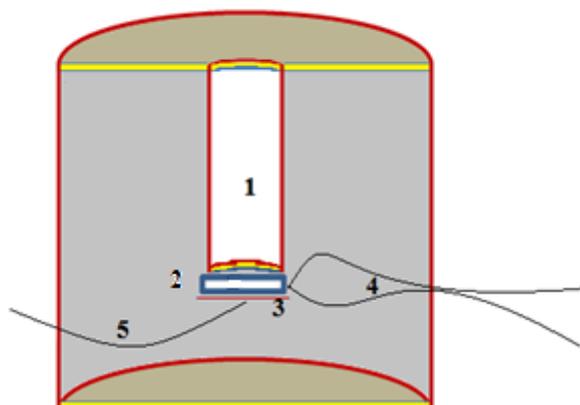


Fig.3 Corte transversal del criostato. 1. Dedo para el nitrógeno líquido y que a la vez hace la función de uno de los lados del capacitor; 2. Muestra o cristal a estudiarse; 3. Placa de cobre que es el otro lado del capacitor; 4. Termopar; 5. Conexión que permite sostener la placa de cobre, suministrar el voltaje y medir la corriente de depolarización.

3.2. Análisis de los datos experimentales

Como ya se dijo anteriormente (Cap. 1), el espectro ITC se forma de unir dos gráficas que dependen del tiempo, es decir, la de temperatura y la de corriente. Dado que los resultados guardados de estos dos parámetros con respecto al tiempo están en milivolt y en volt, respectivamente, se hizo la conversión de cada uno de ellos. Sin embargo, fue preciso limpiarlas de ruido, por lo que utilizamos un programa que promedia los puntos (ver Apéndice III). A dicho programa se le puede decir qué tantos puntos quiere promediar. Para nuestras corridas el número de puntos a promediar fue de 12. En la Fig. 4 se puede ver una de las columnas de la temperatura promediada con distintos puntos.

Después de esto se redujo el espectro ITC a la región con interés de depolarización dipolar, mismo que se analizó obteniéndose los parámetros de interés, a saber, la energía de activación E y el tiempo de relajación característico τ_0 .

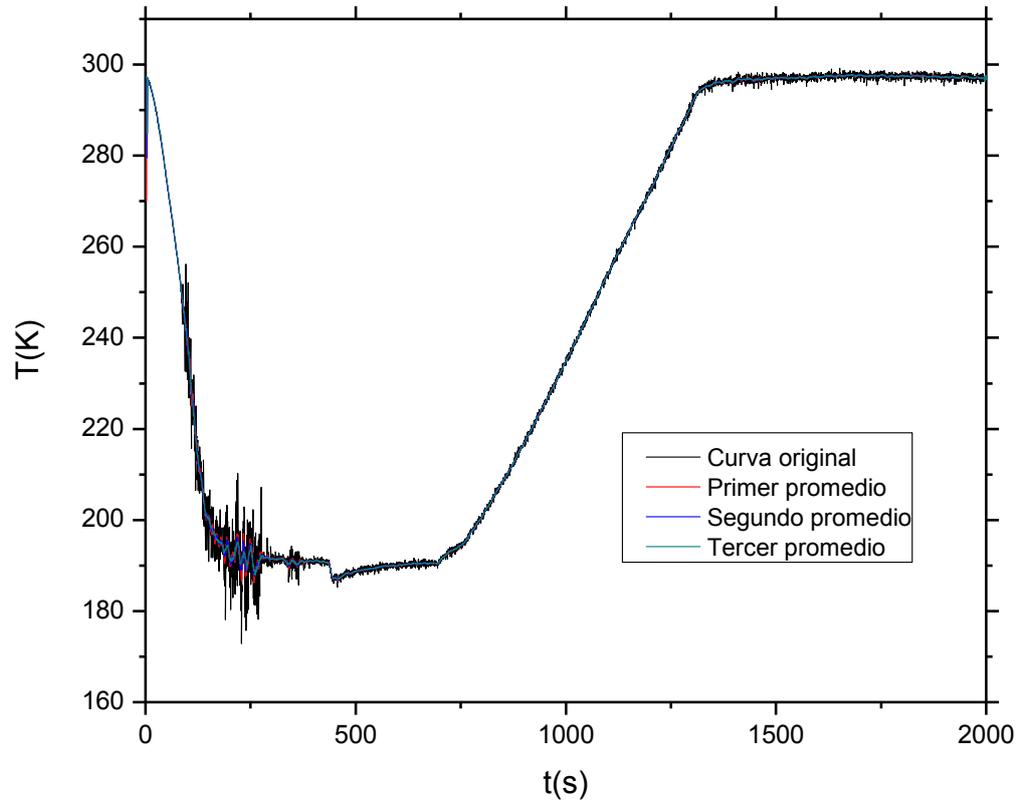


Fig. 4. Curva de temperatura vs tiempo de una corrida ITC para un cristal de KCl: Eu^{2+} donde puede apreciarse la reducción del ruido mediante el promedio de puntos.

El primero se obtuvo utilizando el método de la subida inicial que se expresa en la ecuación 20 y el segundo de la ecuación 5b. Otra forma de análisis utilizada fue un programa que modela la ecuación 13(ver Apéndice II). Mediante este análisis se ajustaron cada uno de los espectros ITC analizados. Para conocer la razón de calentamiento se tomó la gráfica de la temperatura vs tiempo y se ajustó a una recta la parte desde donde inicia el calentamiento hasta donde la temperatura cambió su pendiente. Otro de los valores que se obtuvieron fue el de la carga total bajo la curva utilizando la ecuación 21.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Los cristales halogenuros alcalinos, dopados con impurezas divalentes, analizados con la técnica ITC presentaron, como había de esperarse, un proceso de relajación dependiente de la temperatura. Esto está en concordancia con la gran cantidad de literatura publicada que expresa que cuando un halogenuro alcalino es dopado con alguna impureza divalente se genera en su interior, por compensación de carga, complejos dipolares impureza-vacancia. Estos materiales, cuando son sometidos a un proceso como el realizado en una corrida ITC, generan una corriente de depolarización dependiente de la temperatura. Por otro lado, cuando una matriz es pura se espera que no haya manifestación alguna de dicho fenómeno, sin embargo, ya desde la primera publicación se sabe que aún en ese tipo de materiales es posible observar cierto grado de depolarización. Esto puede deberse, según Bucci y Fieschi ^[4], a pequeñas cantidades de impurezas divalentes presentes en los materiales puros, mismas que son detectadas por la finura de la técnica.

4.1. Relajación dipolar de los cristales puros

En la literatura se ve reportado ^[1,4] este comportamiento en KCl. De hecho Bucci y Fieschi ^[4] presentan un máximo de corriente en la misma posición de temperatura que para el KCl dopado con Sr^{2+} .

Otro comportamiento también reportado ^[1] de este material es una banda muy intensa y ancha que comienza en 300 K con un máximo en 420 K. A dicha banda la llamó caos dieléctrico.

Ahora bien, el KCl puro analizado en este trabajo (ver Fig. 5) no presenta este último comportamiento. Sin embargo, en el rango de baja temperatura se puede apreciar una banda entre 240 y 300 K que no es posible asociarla con un proceso de relajación que involucre cinética de primer orden.

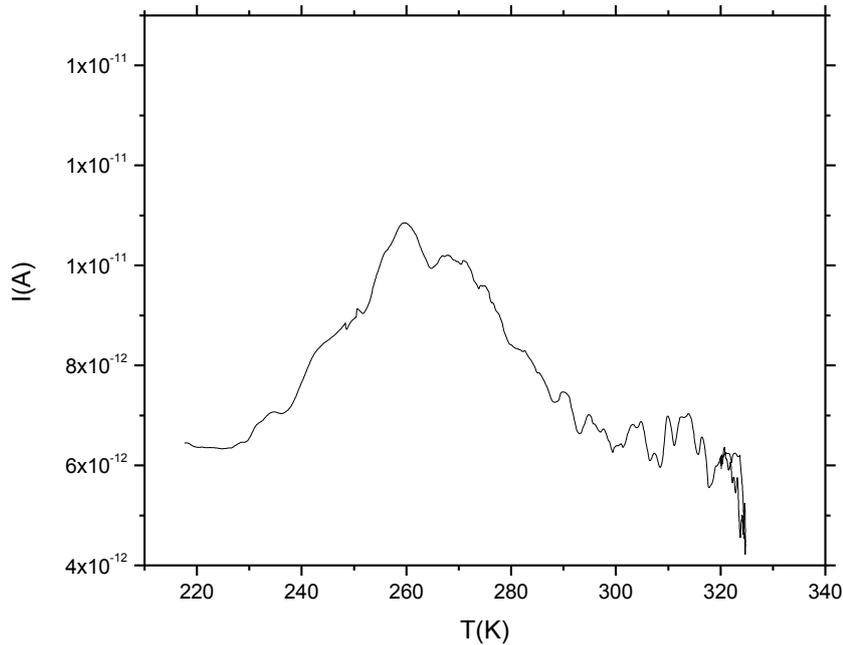


Fig. 5. Espectro ITC del KCl puro. Aquí se puede notar la ausencia del pico de mayor temperatura y una banda muy ancha a baja temperatura.

Bucci y Riva ^[7] realizaron un estudio en KCl puro a altas temperaturas y encontraron evidencia de bandas con una serie de picos en el rango de 350-450 K. El origen de estas bandas, según estos autores, se debe a la carga espacial. Con estos resultados presentados es muy probable tener una confusión con lo presentado por Bucci ^[1]. Por lo que es importante aclarar si en el KCl se presenta la banda de caos dieléctrico que comenta Bucci o se refiere a la carga espacial de Bucci y Riva ^[7].

4.2. Relajación dipolar de los cristales simples

Uno de los sistemas por nosotros estudiados es el KCl: Sr²⁺. Este fue el primero en ser analizado en el surgimiento de la técnica. Bucci y Fieschi ^[4] pudieron detectar un pico en 235 K. También dicen ver detectado otros a menor temperatura y de menor intensidad. Por lo que a nosotros respecta, el pico de

depolarización encontrado fue muy cercano al de estos investigadores. La Fig. 6 muestra dicho pico.

Comparando la intensidad de la curva de Bucci y Fieschi ^[4] con la de este trabajo se puede apreciar que la cantidad de voltaje aplicado influye directamente en este parámetro. Sin embargo, no lo es para los parámetros de relajación dieléctrica, ni para la posición del pico del espectro.

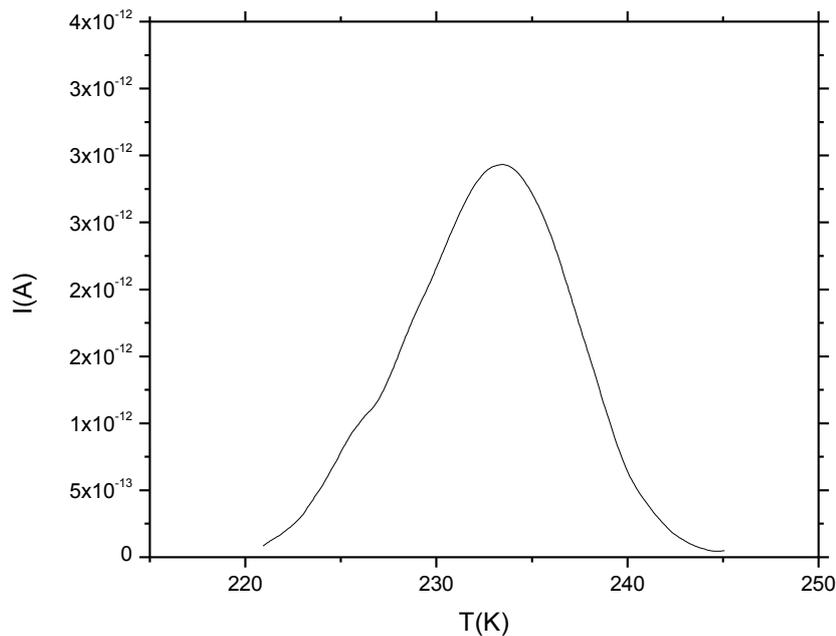


Fig. 6. ITC del KCl: Sr²⁺. El tiempo de polarización fue de 3 min. mientras que la temperatura de polarización se mantuvo en 296 K. El voltaje de polarización fue de 1500V/mm. La dimensión de la muestra fue 0.67x5.42x6.11mm³.

Un trabajo de Hernandez *et. al.*^[6] reportó curvas ITC para todos los demás simples que hemos estudiado. Los valores de la posición del máximo de ellos se diferencian de los de este trabajo, pero el orden en aparecer es el mismo. Tal vez esta diferencia se deba a la razón de calentamiento utilizada y las condiciones de la toma de datos de la temperatura. Se sabe por Prakash y Gida ^[100] que a mayor rapidez la posición del máximo cambia hacia mayor temperatura. En la Fig. 7 se aprecia el ITC de KCl: Eu²⁺. Desafortunadamente no es posible comparar la intensidad de esta curva de ITC con los reportados en la literatura ya que éstas

están normalizadas. Sin embargo, los parámetros de relajación si han podido compararse.

El otro sistema estudiado es el KBr: Eu^{2+} (0.1%) y se encuentra en la Fig. 8. Otro cristal similar al anterior se muestra en la Fig. 9; la diferencia estriba en el porcentaje del dopante, que en esta ocasión es de 0.15%. Entre estos dos últimos resultados existe una enorme diferencia en la posición del pico. Es probable que esta situación se presente por la diferencia de cantidad de dopante, sin embargo no hay nada concluyente. En la literatura a la que hemos tenido acceso no se ha encontrado comparación con lo ocurrido. Habría que hacerse un análisis con diferentes concentraciones para saber cómo es que dicho parámetro afecta a la posición del pico y a los parámetros de relajación.

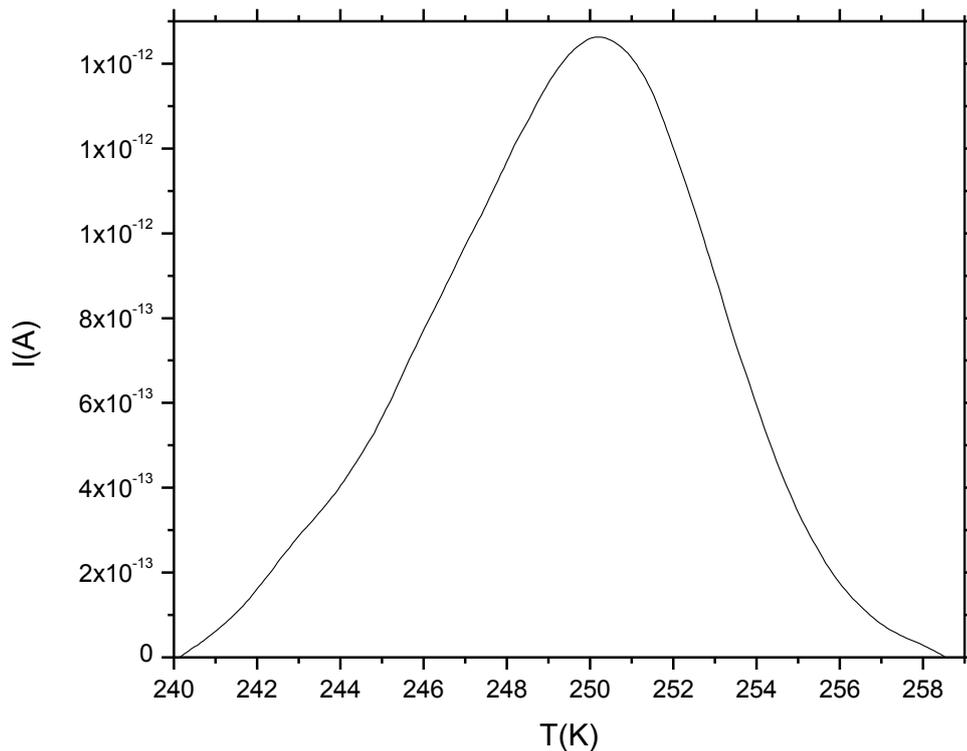


Fig. 7. ITC del KCl: Eu^{2+} . El tiempo de polarización fue de 3 min. mientras que la temperatura de polarización se mantuvo en 296 K. El voltaje de polarización fue de 1500V/mm. La dimensión de la muestra fue $0.69 \times 8.96 \times 6.93 \text{mm}^3$.

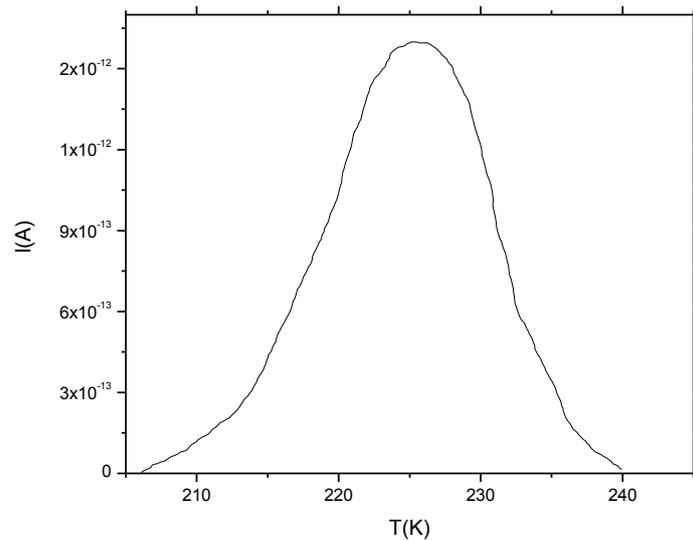


Fig. 8. ITC del KBr: Eu^{2+} (0.1%). El tiempo de polarización fue de 3 min. mientras que la temperatura de polarización se mantuvo en 296 K. El voltaje de polarización fue de 1500V/mm. La dimensión de la muestra fue $0.9 \times 8.30 \times 7.34 \text{ mm}^3$.

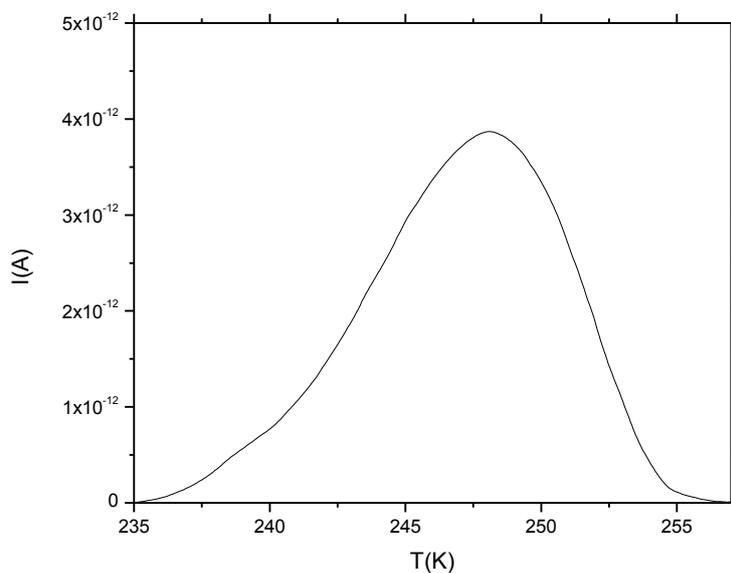


Fig. 9. ITC del KBr: Eu^{2+} (0.15%). El tiempo de polarización fue de 5 min. mientras que la temperatura de polarización se mantuvo en 296 K. El voltaje de polarización fue de 2000V/mm. La dimensión de la muestra fue $0.87 \times 6.22 \times 7.56 \text{ mm}^3$.

Por lo que respecta a los sistemas simples del RbBr: Eu^{2+} y el NaCl: Eu^{2+} no pudimos encontrar algo concluyente pues no se pudo reproducir

satisfactoriamente una situación. Además, según las temperaturas en las que se supone hay una relajación dipolar, el ruido de corriente espuria en nuestras medidas fue muy fuerte.

4.3. Relajación dipolar de los cristales ternarios

De los cristales ternarios no existe reporte de un estudio ITC. Lo más cercano ha sido un artículo de *Clark et al* ^[3] en 1987 que presentó algunas curvas de cristales binarios con diferentes cantidades de concentración de la matriz. Por tanto, es un tema nuevo y existe mucho por estudiar. En este trabajo se logró obtener una curva de relajación dipolar en el ternario $\text{KCl}_{50}\text{KBr}_{25}\text{RbCl}_{25}:\text{Eu}^{2+}$. Dicho proceso de relajación se encuentra como un pequeño hombro en un pico de mucha intensidad. La forma de separar los picos fue creando una línea base hasta lograr desacoplarlos. La Fig. 10 muestra el espectro total y la Fig. 11 el pico desacoplado.

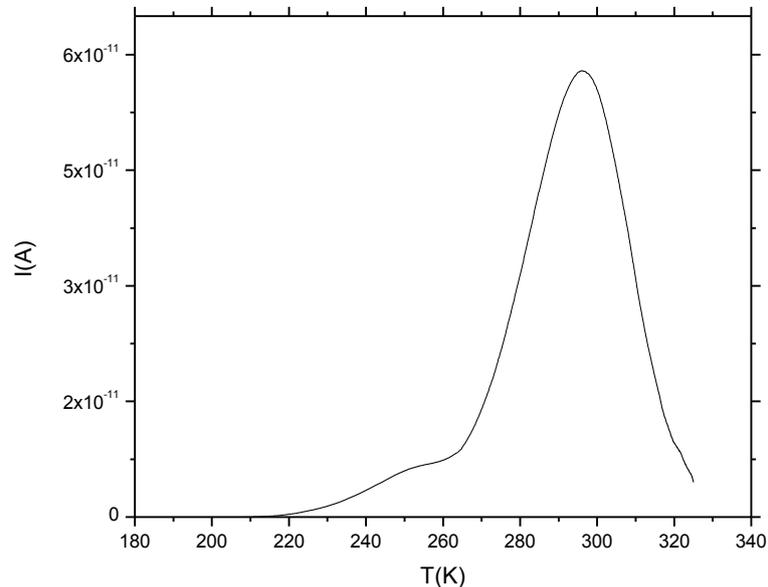


Fig. 10. Espectro ITC del $\text{KCl}_{50}\text{KBr}_{25}\text{RbCl}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ donde se aprecia un pequeño hombro en la banda de mayor intensidad.

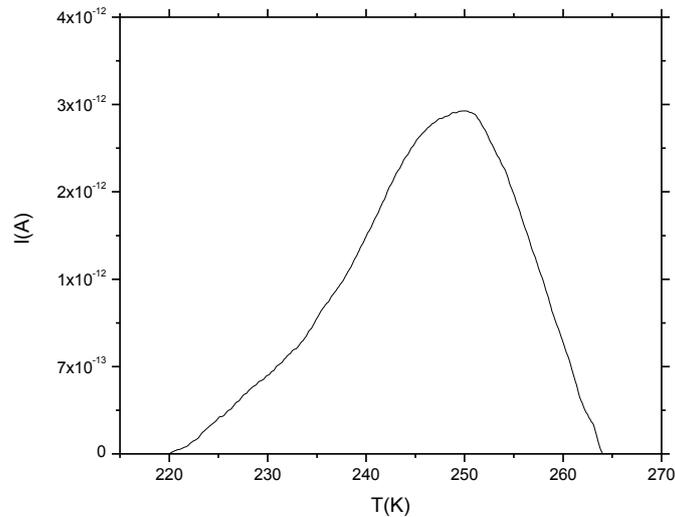


Fig. 11. ITC del $\text{KCl}_{50}\text{KBr}_{25}\text{-RbCl}_{25}:\text{Eu}^{2+}$. El tiempo de polarización fue de 13 min. mientras que la temperatura de polarización se mantuvo en 295 K. El voltaje de polarización fue de 2000V/mm. La dimensión de la muestra fue $1.8 \times 7.5 \times 4.65 \text{mm}^3$.

Por lo que respecta al ternario $\text{KCl}_{50}\text{KBr}_{25}\text{RbBr}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, en el rango de baja temperatura, no presentó ningún proceso de relajación dipolar.

4.4. Relajación a alta temperatura

En todos los materiales dopados utilizados se presentó un pico de depolarización muy intenso y ancho que inició por debajo de 273 K. Según Bucci ^[1], el origen de dicha banda, que llamó caos dieléctrico, pudiera estar relacionado con el efecto producido del contacto entre la muestra y los electrodos del capacitor. De hecho, en su publicación presenta el pico para el KCl puro y dopado con Sr^{2+} . Los resultados aquí presentados muestran un resultado similar en $\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$ y se puede ver que en el cristal puro (ver Fig.5), en el rango que se muestra, no está presente. En la Fig. 10 se muestra dicha banda de depolarización un cristal ternario. En la Fig. 12 se muestra para el caso de un cristal simple. Con el objetivo de entender este comportamiento se realizaron dos corridas ITC sin cristal. Los resultados se muestran en las Figs. 13 y 14. Como se podrá ver, en la Fig. 13 hay una tendencia a aparecer, mientras que en la Fig. 14 su tendencia es la de no presentarse. La

tabla I muestra los valores de la posición del pico para cada cristal que presentó dicho comportamiento.

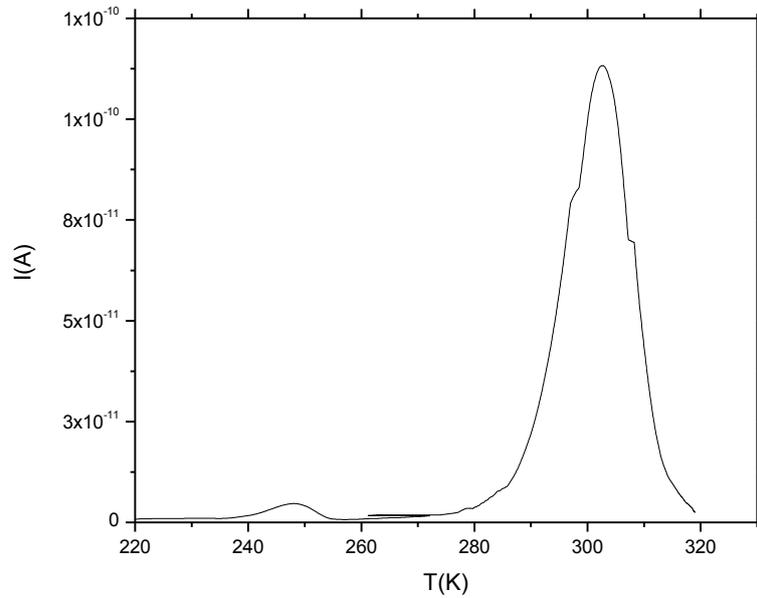


Fig. 12. Espectro ITC del KBr:Eu²⁺ (0.15%) donde se aprecian dos picos, el de menor temperatura asociado a la relajación dipolar y el de mayor intensidad y temperatura llamado caos dieléctrico.

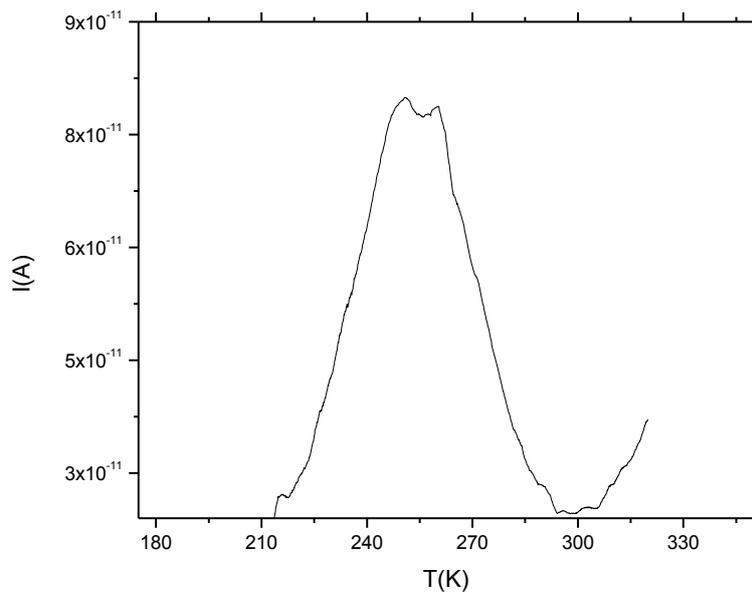


Fig. 13. Espectro ITC sin cristal en el que se puede apreciar el comportamiento del ruido.

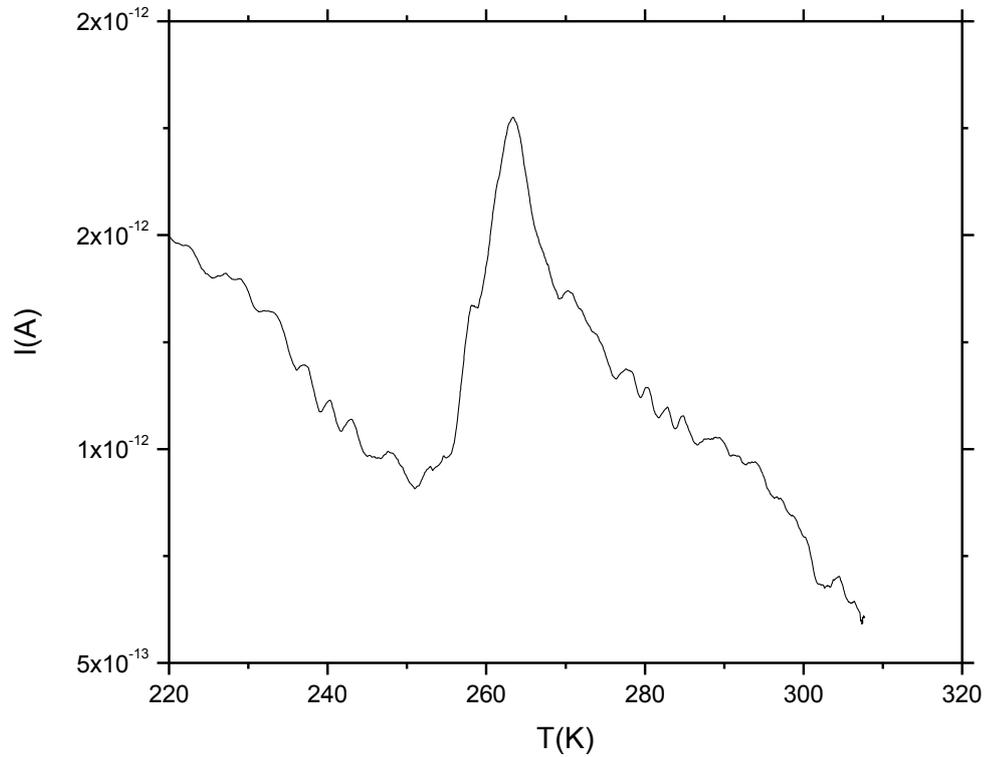


Fig. 14. Espectro ITC sin cristal en el que se puede apreciar otro comportamiento del ruido.

4.5. Discusión de los datos experimentales

En la tabla I se presenta los valores de la posición de los picos de la banda de alta temperatura y constante de red de los cristales estudiados. En la tabla II se muestran los valores de la energía de activación, tiempo de relajación característico, la posición del pico, la razón de calentamiento y las referencias de los cristales simples y ternarios que presentaron relajación dipolar. En la tabla III presentamos los valores de la carga depolarizada de algunos de los cristales estudiados.

Tabla I. Valores de la posición de los picos de la banda de alta temperatura y constante de red de los cristales estudiados.

Cristal	Constante de red (Å)	Temperatura del máximo (K)
KCl:Sr ²⁺	6.29	328
KCl:Eu ²⁺	6.29	327
KBr:Eu ²⁺ (0.1%)	6.60	317
NaCl:Eu ²⁺	5.64	316
RbBr:Eu ²⁺	6.85	311
KBr:Eu ²⁺ (0.15%)	6.60	302
RbBr:Eu ²⁺	6.85	299
KCl ₅₀ KBr ₂₅ RbBr ₂₅ : Eu ²⁺	6.45 ^a	299
KCl ₅₀ KBr ₂₅ RbCl ₂₅ : Eu ²⁺	6.42 ^b	296
KCl puro	6.29	No se presenta

^aRef. 98. y ^bRef. 99.

De los valores de la tabla se puede inferir que el tamaño de la constante de red probablemente está influyendo a que el pico aparezca a mayor temperatura exceptuando el NaCl:Eu²⁺ que es de menor dimensión y el KCl puro que según Bucci ^[1] tiende a mostrar el pico a mayor temperatura. En el caso del RbBr pueden notarse dos situaciones. Esto es porque la temperatura de polarización fue diferente. En el caso en que el pico se ubicó en 299 K fue cuando la muestra se polarizó a 273 K y el otro caso (311 K) cuando se polarizó a 196 K. De estos resultados se ve que la posición del pico es afectado por la temperatura de polarización. Algo también interesante que puede apreciarse de estos valores es que en un mismo sistema (KCl) el ion de mayor tamaño es depolarizado ligeramente más abajo.

En lo que respecta a los sistemas simples el ajuste de la cinética se muestra en las figuras 15-19 y para el sistema ternario en la figura 20. Como se observa, todas las curvas ITC se ajustan a una cinética de primer orden, excepto el NaCl:Eu²⁺. La presencia de un alto grado de corriente espuria pudiera ser la razón de que la cinética no esté bien definida.

Ahora bien, para la parte de los espectros a temperaturas bajas, es decir, debajo de 273 K, tenemos lo que propiamente se ha denominado relajación de los complejos dipolares impureza-vacancia.

Ahora bien, por lo que respecta a los sistemas simples el ajuste de la cinética se puede observar en las figuras 15-19 y para el sistema ternario en la figura 20. Como se puede apreciar de las figuras ajustadas, todas tendieron a comportarse como cinética de primer orden, excepto la de NaCl: Eu²⁺. Según Hernandez *et al.*^[6] los procesos de depolarización de todas sus muestras simples se deben a los complejos dipolares de primeros vecinos, por lo que con mucha probabilidad pudiéramos estar presentando curvas ITC con esta característica de complejos dipolares, pues cada una de la muestras fue calentada por 30 min. ó más a 500 C y enfriadas rápidamente en una placa metálica. Este proceso se llevó a cabo para deshacer cualquier tipo de agregado que se haya presentado en las muestras por el envejecimiento.

Tabla II. Valores de energía de activación (**W**), tiempo de relajación característico (**τ₀**), posición de la temperatura del pico máximo (**T_M**) y razón de calentamiento (**q**) de cada una de las muestras que presentaron cinética de primer orden.

Cristal	W(eV)	τ₀(s)	T_M(K)	q(K/s)	Referencia
KCl: Eu ²⁺	.76	2.046x10 ⁻¹⁴	250.11	0.17	Este trabajo
KCl: Eu ²⁺	.66	6.5 x10 ⁻¹⁴	219	0.1	6
KCl: Sr ²⁺	.79	-----	235	0.2	4
KCl: Sr ²⁺	.69	5.4x10 ⁻¹⁴	233..45	0.16	Este trabajo
KBr: Eu ²⁺ (0.1%)	.26	1.13x10 ⁻⁴	225.505	0.23	Este trabajo
KBr: Eu ²⁺	.54	5.6x10 ⁻¹²	210	0.1	6
KBr: Eu ²⁺ (0.15%)	1.16	7.5 x10 ⁻²³	248.12	0.17	Este trabajo
KBr: Eu ²⁺ (0.15%)	0.8	2.22x10 ⁻¹⁵	248.12	0.17	Este trabajo
KCl ₅₀ -KBr ₂₅ -RbCl ₂₅ : Eu ²⁺	0.62	1.45x10 ⁻¹¹	249.5	0.18	Este trabajo

Tabla III. Valores de la carga característica del proceso de relajación dipolar.

Cristal	Q(C)x 10⁻¹⁰
KCl: Eu ²⁺ (0.15%)	70.2
KCl: Sr ²⁺	1.98
KBr: Eu ²⁺ (0.1%)	1.02
KBr: Eu ²⁺	2.08
KBr: Eu ²⁺	2.08
KCl ₅₀ -KBr ₂₅ -RbCl ₂₅ : Eu ²⁺	3.31

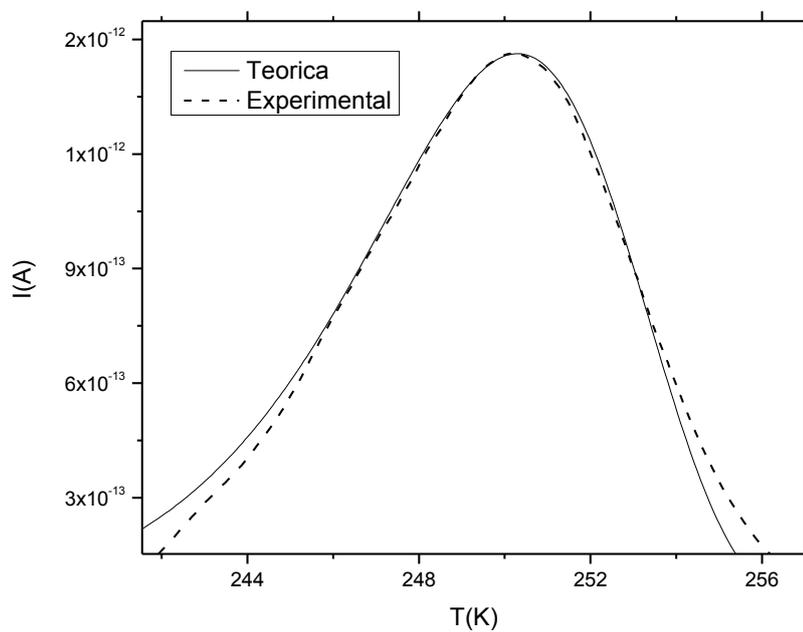


Fig. 15. Ajuste de cinética de primer orden del sistema KCl: Eu²⁺.

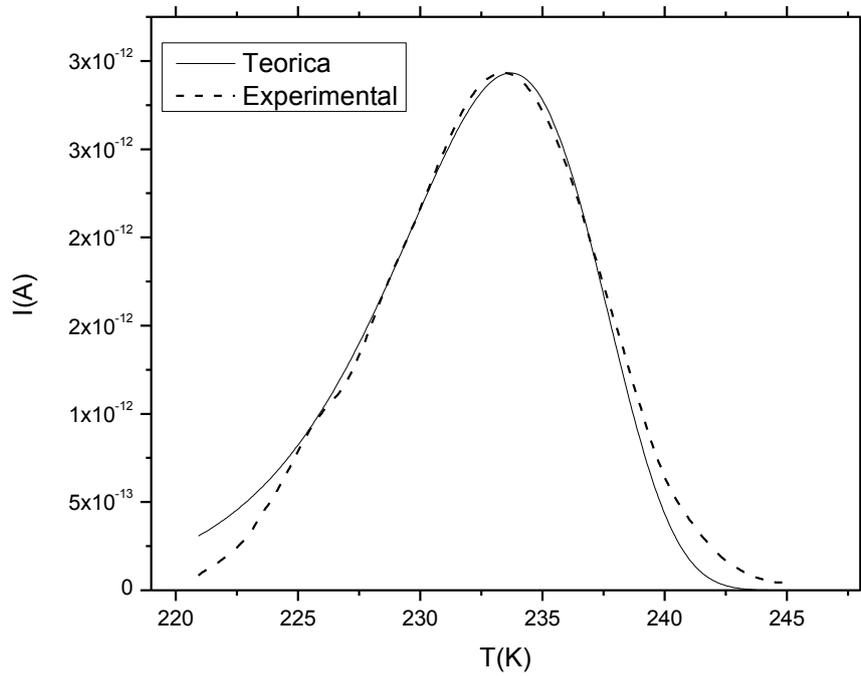


Fig. 16. Ajuste de cinética de primer orden del sistema KCl: Sr^{2+} .

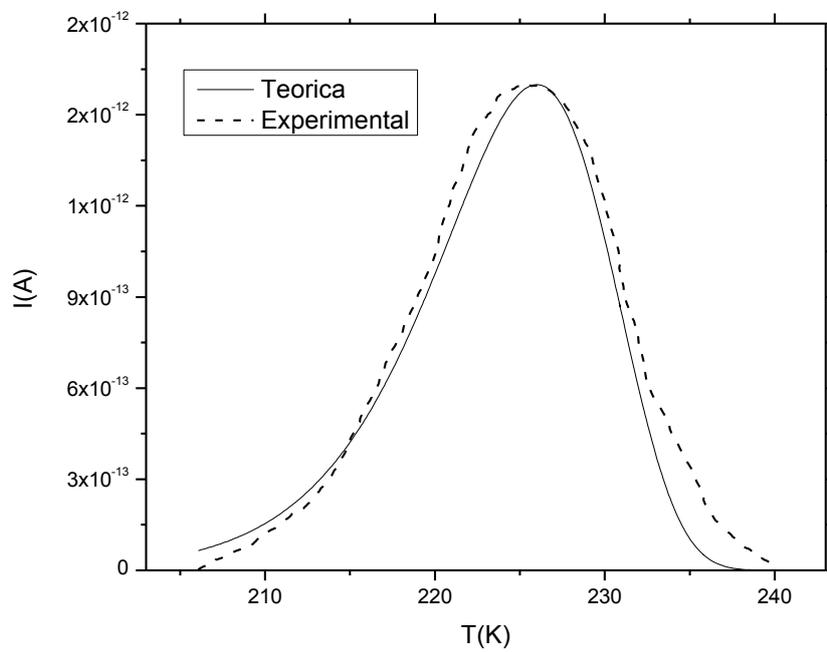


Fig. 17. Ajuste de cinética de primer orden del sistema KBr: Eu^{2+} (0.1%).

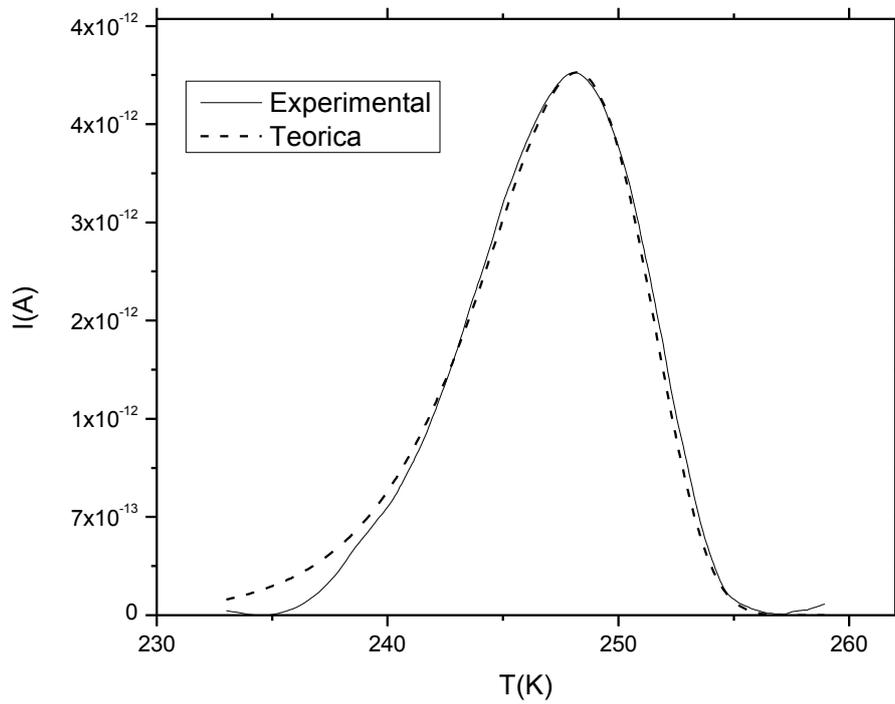


Fig. 18. Ajuste de cinética de primer orden del sistema KBr: Eu^{2+} (0.15%).

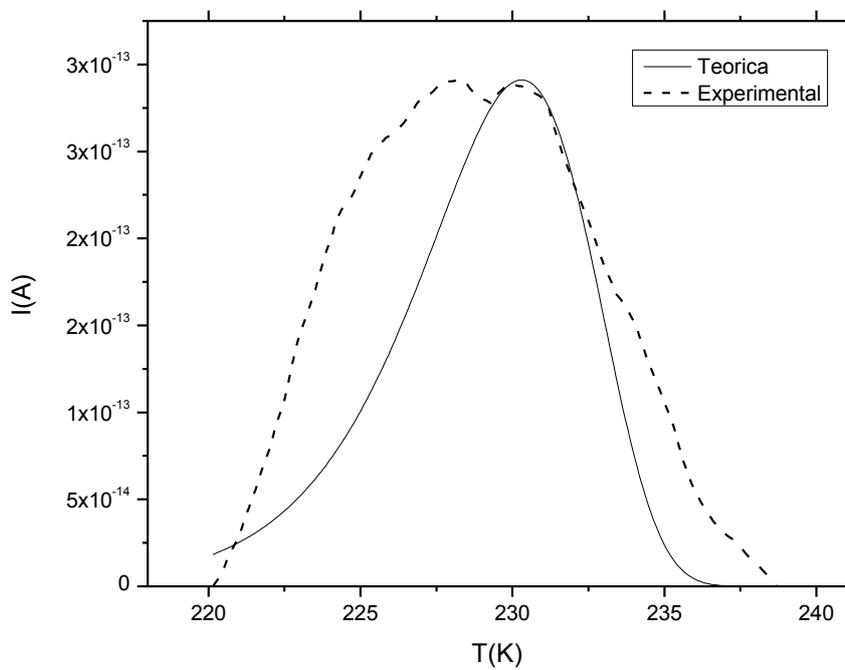


Fig. 19. Ajuste de cinética de primer orden del sistema NaCl: Eu^{2+} .

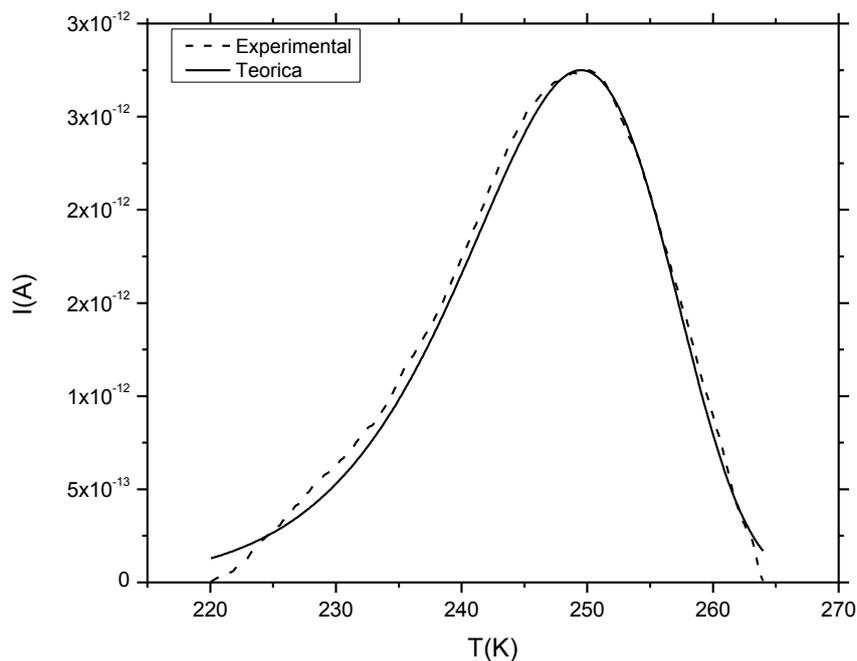


Fig. 20. Ajuste de cinética de primer orden del sistema $\text{KCl}_{50}\text{KBr}_{25}\text{RbCl}_{25}:\text{Eu}^{2+}$.

Por la similitud de nuestros resultados y los ya publicados en cristales simples, podemos asegurar que no se encuentra otro tipo de proceso en el espectro. Por tanto es posible asumir, que no existe interacción entre los dipolos, es decir, se puede estar tratando de un proceso de relajación en el que los dipolos son relativamente independientes. Esto debido a que los datos experimentales se ajustan al modelo que no toma en cuenta la interacción dipolo-dipolo, y que Hernández *et. al.*^[6] lo llama mono-energético. Este tipo de relajación se hizo presente también en el ternario.

Una situación que se esperaba para el caso de este último era ver un espectro que contara con más de un pico de relajación. Esto debido en que la impureza se pudiera alojar en cualquiera de los dos cationes del cristal y poder formar así dos tipos de complejos dipolares impureza-vacancia. Sin embargo, aparece sólo uno que comparándolo con los simples tiene mucha similitud con los valores del $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$. Una posible razón de este hecho es que existe mayor proporción de cloros y de potasio que de rubidios y bromos, llevándonos a pensar que en este material el europio elige sustituir potasios que se encuentran en vecindad con aniones de

cloro. Esta idea nos permitiría formular una hipótesis de que este cristal, que cuenta con una estructura *fcc*, como lo han publicado Mijangos *et al* ^[99], pudiera estar conformado con impurezas de Eu rodeadas por aniones de cloro y que tanto el bromo como el rubidio probablemente estarían ubicados en la parte restante de la estructura que no estaría en contacto directo con el catión impureza. Algo que pudiera ver dado más fundamento a esta idea es que el otro ternario, que cuenta con igual proporción de cloros que de bromos, nos hubiera presentado un proceso de relajación impureza-vacancia a baja temperatura. Sin embargo, de todas las corridas ITC realizadas a este material no se presentó nada concluyente, a menos que por estar equilibradas las cantidades de los aniones, los europios se encuentren ubicados en posiciones que generen complejos dipolares de igual magnitud pero de signo contrario que no permita ningún tipo de polarización dipolar o simplemente los complejos dipolares se unan formando dímeros, mismos que serían eléctricamente neutros.

CONCLUSIONES

Es posible reproducir curvas de depolarización de varios materiales halogenuros alcalinos simples, utilizando la conocida técnica ITC. Las diferencias entre los resultados publicados y los generados en este trabajo pudieran ser producto de las condiciones experimentales, concretamente de la obtención de los datos y posibles problemas técnicos con el arreglo experimental.

El estudio y análisis de materiales mediante la técnica ITC, además de generar conocimiento de procesos de relajación dipolar, puede permitir idear hipótesis sobre la estructura de los mismos. Esto basándonos en el resultado obtenido en el cristal ternario y que es comparable con los resultados de los simples.

Por otro lado, la técnica permite un excelente ejercicio experimental y teórico de uno de los muchos fenómenos que ocurren cuando un campo eléctrico entra en contacto con un medio dieléctrico. Por lo que sería conveniente incluirla en los planes de estudio de la materia de laboratorio de los últimos semestres de la licenciatura en física así como en la maestría.

REFERENCIAS

1. Cesare Bucci, *Phys. Rev.*, **152**, 833 (1966).
2. A. Brun, P. Dansas and P. Sixou, *Solid State Communications*, **8**, 613 (1970).
3. A. Clark, R. Pérez, R. Aceves, J. Hernandez, J. Rubio, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, **14**, 91 (1987).
4. C. Bucci and R. Fieschi, *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 16 (1964).
5. C. Bucci, R. Fieschi and L. Pirola, *Phys. Rev.*, **143**, 619 (1966).
6. J. Hernández, H. Murrieta, F. Jaque and J. Rubio *Solid State Communications*, **39**, 1061 (1981).
7. C.A. Bucci and S. C. Riva, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 363 (1965).
8. Cesare Bucci, *Phys. Rev.*, **164**, 1200 (1967).
9. F. Cusso, J.L. Pascual and F. Jaque, *Journal of Electrostatics*, **3**, 125 (1977).
10. C. Medrano, J. Hernandez and M. Georgiev, *Solid State Communications*, **57**, 13 (1986).
11. F. Cussó and F. Jaque, *Solid State Communications*, **35**, 965 (1980).
12. C. Bucci, R. Fieschi and G. Guidi, *Phys. Rev.*, **148**, 816 (1966).
13. F. Cussó, P. Aceituno, H. Murrieta and F.J. López, *Phys. Rev. B*, **31**, 8119 (1985).
14. J. García, J. Hernández, E. Carrillo and J. Rubio *Phys. Rev. B*, **21**, 5012 (1980).
15. J. P. Stott and J. H. Crawford, Jr., *Phys. Rev. B*, **4**, 639 (1971).
16. Maximo Sui Li and Milton de Souza, *Phys. Rev. B*, **7**, 4677 (1973).
17. R. Capelletti and Edmondo de Benedetti, *Phys. Rev.*, **165**, 981 (1968).
18. S. Unger and M.M. Perlman, *Phys. Rev. B*, **10**, 3692 (1974).
19. W. C. Collins and J. H. Crawford, Jr., *Phys. Rev. B*, **4**, 3745 (1971).
20. A. B. Vassilikou, J. G. Grammatikakis and C. A. Londos, *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 727 (1986).
21. J. R. Marat-Mendes and J. D. Comins, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 1003 (1977).
22. S. W. S. McKeever and E. Lilley, *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 885 (1982).

23. R. E. Chaney and W. J. Fredericks, *Journal of Solid State Chem.*, **6**, 240 (1973).
24. B. Macalik and M. Sunszynka, *Materials Chemistry and Physics*, **43**, 62 (1996).
25. I. Diaconu and Sv. Dumitrescu, *European Polymer Journal*, **14**, 971 (1978).
26. I. Diaconou, Svetlana Dumitrescu and Cr. Simionescu, *European Polymer Journal*, **16**, 515 (1980).
27. T. S. Gancheva and P. D. Dinev, *European Polymer Journal*, **18**, 159 (1982).
28. T. S. Gancheva and P. D. Dinev, *European Polymer Journal*, **19**, 5 (1983).
29. A. Kyritsis, P. Pissis, C. Tsonos, J. Laudat and J. Ren, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **172-174**, 1431 (1994).
30. L. Guerdoux, *Polymer*, **22**, 1199 (1981).
31. J. Vanderschueren, A. Janssens, M. Ladang and J. Niezette, *Polymer*; **23**, 395 (1982).
32. A. Alegría, J. Colmenero, J.J. del Val and J. M. Barandiarán, *Polymer*, **26**, 913 (1985).
33. J. J. del Val, A. Alegría, J. Colmenero and J. M. Barandiarán, *Polymer*, **27**, 1771 (1986).
34. M. Topic and Z. Katovic, *Polymer*, **26**, 1141 (1985).
35. M. Topic, A. Mogus-Milankovic and Z. Katovic, *Polymer*, **28**, 33 (1987).
36. A. Ribes-Greus, V. Soria, J. B. Figueruelo and R. Diaz Calleja, *Polymer*, **29**, 981(1988).
37. J. Fraile, A. Torres, J. Jimenez and J. A. de Saja, *Polymer*, **30**, 1977(1989).
38. N. Suarez, E. Laredo, A. Bello, M.A. Gomez, C. Marco and J.M. G. Fatou, *Polymer*, **37**, 3207 (1996).
39. J. J. del Val, J. Colmenero and C. Lacabanne, *Solid State Communications*, **69**, 707 (1989).
40. M. Topic, *Thermochimica Acta*, **285**, 231 (1996).
41. A. Kyritsis, P. Pissis, J. L. Gómez Ribelles and M. Monleon Pradas, *Polymer Gels and Networks*, **3**, 445 (1995).

42. Francoise Ehrburger and Jean-Baptiste Donnet, *Journal of Colloid and Interface Science*, **66**, 405 (1978).
43. Donatella Senatra, Cecilia M. C. Gambi and Antonio P. Neri, *Journal of Colloid and Interface Science*, **79**, 443 (1981).
44. I. Thurzo, D. Barankok, J. Doupovec, E. Mariani, J. Janci, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **18**, 129 (1975).
45. C. M. Hong, D. E. Day, R. A. Weeks and D.L. Kinser, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **46**, 389 (1981).
46. A. H. Bhuiyan and S. Ahmed, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **43**, 353 (1981).
47. Bipradas Dutta and Delbert E. Day, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **48**, 345 (1982).
48. W. Soppe, V. Althof and H. W. den Hartog, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **104**, 22 (1988).
49. R. Braunstein, I. Lefkowitz and J. Snare, *Solid State Communications*, **28**, 843 (1978).
50. R. Braunstein and K Bärner, *Solid State Communications*, **28**, 847 (1978).
51. R. Braunstein and K. Bärner, *Solid State Communications*, **33**, 941(1980).
52. M. S. F da Rocha, A. R. Blak, W.M. Pontuschka, R.P.M. Carvalhaes and P.V.A. Bergo, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **218**, 183 (2004).
53. Elisabeth M. Yoshimura, Emico Okuno, Ludwina Krajczyk and Maria Suszynska, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **141**, 304 (1998).
54. T. M Kowal, L. Krajczyk, B. Macalik, K. Nierzewski, E. Okuno, M. Suszynska, M. Szmida and E.M.Yoshimura , *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **166-167**, 490 (2000).
55. J. M. Kalogeras, E. Vitoyianni, A. Vassilikou-Dova and S. Bone, *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 545 (1994).
56. Kasuaki Tanaka, Quan Zhuang, Karsumi Tanaka, Katsuyasu Kawano and Ryouhei Nakata, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 307 (1996).
57. P. Pissis, A. Enders and G. Nimtz, *Chemical Physics*, **171**, 285 (1993).

58. P. Pissis, *Journal of Molecular Liquids*, **41**, 271 (1989).
59. I. M. Talwar and D. L. Sharma, *Journal of Electrostatics*, **9**, 49 (1980).
60. P. Pissis and D. Daoukaki-Diamanti, *Chemical Physics*, **123**, 165 (1988).
61. A. Thielen, J. Niezette, G. Feyder and J. Vanderschueren, *Journal Phys. Chem. Solids*, **57**, 1581 (1996).
62. Qu Guoli and Zhang Guangchun, *Solid-State Electronics*, **38**, 1227 (1995).
63. A. Servini and A. K. Jonscher, *Thin Solid Films*, **3**, 341 (1969).
64. Ai Bui, H. Carchano, J. Guastavino, D. Chatain, P. Gautier and C Lacabanne, *Thin solid Films*, **21**, 313 (1974).
65. P. C. Mehendru, J.P. Agrawal, K. Jain and A.V.R. Warriar, *Thin Solid Films*, **78**, 251 (1981).
66. L. Oliveira and M. Siu Li, *Thin Solid Films*, **268**, 30 (1995).
67. Keiji Ohara, *Wear*, **73**, 147 (1981).
68. S. M. Babulanam, *Solid State Ionics*, **20**, 191 (1986).
69. K. Lakshminarayana, Y. Dasaradhu and V.V.R. Narasimha Rao, *Materials Chemistry and Physics*, **42**, 206 (1995).
70. Keiji Ohara, *Journal of Electrostatics*, **18**, 179 (1986).
71. Keiji Ohara, *Journal of Electrostatics*, **19**, 287 (1987).
72. Maneesha Garg and J.K. Quamara, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **246**, 355 (2006).
73. Maneesha Garg and J.K. Quamara, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **179**, 83 (2001).
74. Anu Sharma, Sridharbabu Yarramaneni and J. K. Quamara, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*, **269**, 759 (2011).
75. Pei Xu and Xingyuan Zhang, *Radiation Physics and Chemistry*, **80**, 842 (2011).
76. Yu. Gorokhovatski and Yu. Sezonov, *Journal of Electrostatics*, **23**, 223 (1989).
77. D. Triantis and C Anastasiadis, *Journal of Electrostatics*, **22**, 37 (1988).
78. Ke-Pi Chen, Xiao-Wen Zhang, Xiang-ong Zhao and Hao-Su Luo, *Materials Letters*, **60**, 1634 (2006).

79. J. Van Turnhout, in; G. M. Sessler (Ed), Electrets, (Topics in Currents Physics Series), Springer Verlag, Berlin, 1978. Citado por D. Triantis and C Anastasiadis, *Journal of Electrostatics*, **22**, 37 (1988).
80. S. W. S. McKeever and D. M. Hughes, *J. Phys.Chem. Solids*, **39**, 211 (1978).
81. Carlo Laj and Pierre Berge, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 845 (1969).
82. S. W. S. McKeever and D. M. Hughes, *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 211 (1978)
83. J. Rubio O., *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 101 (1991).
84. J. M. Kalogeras, E. Vitoyianni, A. Vassilikou-Dova and S. Bone, *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, 545 (1994).
85. J. E. Strutt, M. W. Weightman and E. Lilley, *Journal of Physics E:Scientific Instruments*, **9**, 683 (1976).
86. Richard M. Fuller and Robert G. Fuller, *AJP*, **40**, 883 (1972).
87. E. R. Neagu and R. Neagu, *Thermochimica Acta*, **395**, 183 (2003).
88. C. Christodoulides, *Physica B*, **405**, 1374 (2010).
89. G. F. Leal Ferreira, *Journal of Electrostatics*, **50**, 159 (2001).
90. F. Cussó and F. Jaque, *Solid State Communications*, **29**, 283 (1979).
91. Carlo Laj, *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, **4**, 77 (1970).
92. Raúl Pérez Salas, *Revista de Física*, **13**, 8 (1984).
93. Raymond Chang, *Química*, Ed. McGrawHill, 10 ed., 2010, p. 51-54.
94. Frederick C. Brawn, *Física de los Sólidos*, Ed. Reverté, 1970, p. 7.
95. J. Prakash and F. Fischer, *Journal de Physique C7*, **37**, 167 (1976).
96. Prakash, J. and Fischer, F., *Phys. Status Solidi*, **39**, (1977).
97. V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, E.V. Goncharuuk, V.V. Turov, Y.M. Nychiporuk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, A.L. Gabchak, V.D. Osovskii, Y. G. Ptushinskii, G.R. Yurchenko, O. A. Mishchuk, P.P.Gorbik, P.Pissis and J. P. Blitz, *Advances in Colloid and interface Science*, **131**, 1(2007).
98. R. R. Mijangos, E. Camarillo, R. Guerrero y G. Vázquez Polo, *Rev. Mex. Fis.*, **44(3)**, 71(1998).

99. R. R. Mijangos, E. Alvarez, R. Perez Salas and C. Duarte, *Optical Materials*, **25**, 279 (2004).
100. J. Prakash and Gida, *Journal of Physics*, **80**, 143 (2013)
101. Moreno Calles Bernardo Misael, *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Sonora, Enero de 2012.

APENDICE I

Obtención de T_m^2 a partir de la ecuación 15

La ecuación tiene la forma siguiente

$$J\left(\dot{\tau}+1\right)=0 \quad \text{A1}$$

De entrada se puede ver que lo que queremos que sea igual a cero es lo que está dentro del paréntesis, por lo tanto, considerando la forma de τ de la ec. 4 $\dot{\tau}$ será

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \right) \quad \text{A2}$$

Dado que lo único que depende del tiempo es T cuya forma se encuentra representada en la ec. 3, tanto τ_0 como E son constantes en la derivada por lo que

$$\frac{d\tau}{dt} = \tau_0 \frac{d}{dt} \left(\exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \right) = \tau_0 \left(\exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \right) \frac{d}{dt} \left(\frac{E}{\kappa T} \right) \quad \text{A3}$$

$$\frac{d\tau}{dt} = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \frac{E}{\kappa} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T} \right) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \frac{E}{\kappa} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T_0 + qt} \right) \quad \text{A4}$$

$$\frac{d\tau}{dt} = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \frac{E}{\kappa} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{T_0 + qt} \right) = -\tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \frac{qE}{\kappa} \left(\frac{1}{(T_0 + qt)^2} \right) \quad \text{A5}$$

Por lo que

$$\frac{d\tau}{dt} = -\tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \frac{qE}{\kappa} \left(\frac{1}{T^2} \right) \quad \text{A6}$$

Sustituyendo la ec. A6 en A1 obtenemos por lo que ya habíamos dicho anteriormente que

$$\left(-\tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \frac{qE}{\kappa} \left(\frac{1}{T^2}\right) + 1\right) = 0 \quad \text{A7}$$

$$1 = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \frac{qE}{\kappa} \left(\frac{1}{T^2}\right) \quad \text{A8}$$

Ahora bien, despejando T^2 tenemos la forma de 5b.

APÉNDICE II

Programa en Quick Basic que permite ajustar la curva teórica a la experimental

```
DIM t(3000), f(3000), z(3000), j(3000), x(500), w(500)
```

```
DIM name$(8)
```

```
SCREEN 12
```

```
CLS
```

```
'Lee los datos experimentales
```

```
LOCATE 25, 1: PRINT SPACE$(40)
```

```
LOCATE 25, 1: INPUT "Exp Data file (*.txt) (< 8 ch)"; dfile$
```

```
dfile$ = "c:\qb45\" + dfile$ + ".txt"
```

```
OPEN dfile$ FOR INPUT AS #1
```

```
    i = 0
```

```
60 IF EOF(1) THEN GOTO 70
```

```
    i = i + 1
```

```
    INPUT #1, x(i), w(i)
```

```
    'IF i > 1 THEN PRINT x(i) - x(i - 1),
```

```
    GOTO 60
```

```
70
```

```
    CLOSE #1
```

```
    ndata = i
```

```
wmax = w(1)
```

```
FOR i = 1 TO ndata
```

```
IF w(i) > wmax THEN wmax = w(i): wm = i
```

```
NEXT i
```

```
tm = x(wm)
```

```
k = .0000862
```

```
w0 = .6          'Energía de Activación
```

```
q = 12 / 60      'Razón de calentamiento 7K/min
```

```
25
```

```
tau0 = k * tm * tm * EXP(-w0 / (k * tm)) / (q * w0)
```

```

c = 1 / (q * tau0) 'Factor preexponencial del integrando
'calcula las temperaturas y las exponenciales
FOR i = 1 TO ndata
t(i) = x(i)
f(i) = EXP(-w0 / (k * t(i))) 'Estas son las exponenciales de Jd
NEXT i
z(1) = 0 'integral de T0 a T0
'Calcula las integrales parciales a partir de un T0.
'Estas son las integrales de Jd
FOR i = 2 TO ndata
z(i) = z(i - 1) + .5 * (x(i) - x(i - 1)) * (f(i) + f(i - 1))
NEXT i
a = 100
'Calcula la corriente de depolarización
FOR i = 1 TO ndata
j(i) = a * f(i) * EXP(-c * z(i))' Esta es la corriente de depolarización
NEXT i
jmax = j(1)
FOR i = 1 TO ndata
IF j(i) > jmax THEN jmax = j(i)
NEXT i
FOR i = 1 TO ndata
j(i) = wmax * j(i) / jmax
NEXT i
jmax = j(1)
FOR i = 1 TO ndata
IF j(i) > jmax THEN jmax = j(i)
NEXT i
'*****En esta parte Grafica*****
CLS
VIEW (50, 30)-(550, 240), , 7
WINDOW (x(1) - 5, 0)-(x(ndata) + 5, 6 * wmax / 5)'8.11E-13)

```

```

FOR i = 1 TO ndata
  CIRCLE (x(i), w(i)), .1, 15
100 NEXT i
  FOR i = 1 TO ndata
    IF i = 1 THEN PSET (x(i), j(i)), 10: GOTO 200
    LINE -(t(i), j(i)), 14
200 NEXT i

*****

LOCATE 18, 1
PRINT "Tm="; tm, "EA="; w0
PRINT "Selecciona el parámetro que deseas cambiar2"
PRINT "(1) Tm"
PRINT "(2) EA"
PRINT "(3) EXIT"
LOCATE 23, 1: PRINT SPACE$(20)
LOCATE 23, 1: INPUT ""; index
SELECT CASE index
CASE 1
  LOCATE 23, 2: PRINT SPACE$(20)
  LOCATE 23, 2: INPUT "Dar nueva Tm"; tm
  GOTO 25
CASE 2
  LOCATE 23, 2: PRINT SPACE$(20)
  LOCATE 23, 2: INPUT "Dar nueva EA"; w0
  GOTO 25
CASE 3
  GOTO 350
END SELECT
LOCATE 22, 1: INPUT "Dar nueva Tm"; tm
IF tm = 0 THEN GOTO 300

```

```
GOTO 25
300 LOCATE 22, 2: INPUT "Dar nueva EA"; w0
IF w0 = 0 THEN GOTO 350
GOTO 25

350
LOCATE 25, 1: PRINT SPACE$(40)
LOCATE 25, 1: INPUT "Filename of results (< 8 ch)"; name$
name$ = "c:\qb45\" + name$ + ".txt"
OPEN name$ FOR OUTPUT AS #1
FOR i = 1 TO ndata
PRINT #1, t(i), j(i)
NEXT i
CLOSE
LOCATE 26, 1: PRINT SPACE$(40)
LOCATE 26, 1: PRINT "File Saved"
END
```

APÉNDICE III

Programa en Quick Basic que permite promediar los valores experimentales para quitar el ruido generado en la corrida experimental y obtener mejor resolución en el análisis de los resultados.

```
DIM X(5200), z(5200)
CLS
OPEN "c:\qb45\corregir\Tp42.txt" FOR INPUT AS #1
I = 0
60 IF EOF(1) THEN GOTO 70
I = I + 1
INPUT #1, X(I)
PRINT I, X(I)
GOTO 60
70
CLOSE #1
np = I
'PRINT X(I)
'Rutina para promediar los valores recogidos
l = 12
FOR I = 1 TO np
z(I) = 0
IF (I < l) OR (I > np - l) THEN z(I) = X(I): GOTO 22
FOR q = -l TO l
z(I) = z(I) + X(I + q) / (2 * l + 1)
NEXT q
22 NEXT I
OPEN "c:\qb45\corregir\T42.txt" FOR OUTPUT AS #1
FOR I = 1 TO np
PRINT #1, z(I)
NEXT I
CLOSE #1
PRINT "Archivo guardado"
```