

TRANSICIONES DE FASE INCONMENSURABLE – CONMENSURABLE EN EL CRISTAL DE Rb_2CoCl_4 UTILIZANDO LA TÉCNICA DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL (DSC)

A. Pasaje^{1,2}, J. B. Florez¹, G. E. Ramos¹

¹Departamento de Física, Universidad de Nariño, Torobajo, Pasto, Nariño, Colombia.

²Departamento de Física, Recinto Universitario de Mayagüez, Puerto Rico, 00680.

RESUMEN

Propiedades similares a las de las perovskitas exhiben algunas sales de la familia A_2BX_4 . En el presente trabajo las propiedades en consideración son la inconmensurabilidad y el efecto Jahn Teller en el cristal de Rb_2CoCl_4 . Este cristal es un miembro defectuoso de la familia de las perovskitas cuya fórmula ideal es ABX_3 , a este grupo pertenecen los superconductores de alta temperatura, por lo que una conexión entre las características es lógicamente posible. Se encontró que este cristal pasa por una serie de transiciones inconmensurable – conmensurable y el acoplamiento entre niveles energéticos y electrónicos, detectadas de manera fácil por la técnica de calorimetría diferencial (DSC). La técnica que se utilizó para el crecimiento del cristal de Rb_2CoCl_4 fue el método de Bridgman modificado.

INTRODUCCIÓN

La investigación y caracterización de materiales por rayos X, de electrones y resonancia paramagnética ha producido gran cantidad de información experimental sobre el comportamiento de muchos materiales. Las características de interés como la ferroelectricidad, el ferromagnetismo y la conductividad térmica y eléctrica entre otras, se han aplicado exitosamente en campos tales como la electrónica, la química, la ingeniería, la física y la medicina. El interés en sustancias que exhiben propiedades eléctricas y magnéticas diversas, como son las perovskitas, han arrojado luz sobre fenómenos tales como la inconmensurabilidad, el efecto Jahn-Teller, la formación de los pares de Cooper y la superconductividad entre otros. A esta familia pertenecen los superconductores de altas temperaturas y estructuras asociadas como aquella de la familia de compuestos cuya fórmula general es A_2BX_4 . Ejemplos de compuestos de este grupo lo son el β - K_2SO_4 y el Rb_2CoCl_4 [11, 6].

En trabajos realizados por nuestro grupo de trabajo se detectó un comportamiento anómalo de varios miembros de la familia de las sales antes mencionadas. El caso más notable lo ofrece el compuesto Rb_2CoCl_4 . Cuando se estudió este compuesto dopando el mismo con Mn^{2+} al 1% por peso se corrobora la existencia de cambios estructurales predichos por otras técnicas en compuestos similares^[9, 10, 12, 13]. Los espectros de absorción muestran además una superposición en las líneas de absorción según se disminuye la temperatura a la cual estaban sometidos los cristales de Rb_2CoCl_4 . Creemos que esta superposición es debida al ensanchamiento de las líneas por el efecto Jahn Teller ya que al disminuir la temperatura y no existir acoplamiento, la contribución vibracional debe desaparecer y debemos recobrar el espectro, cosa que no sucedió. El acoplamiento entre niveles vibracionales y electrónicos hace que el comportamiento del calor específico tanto de estas sales como de los superconductores presenten anomalías cuando se baja la temperatura en comparación con

crisales normales. El calor específico se determina por la ecuación ^[1]:

$$c = gT + bT^3 + \dots$$

Al disminuir la temperatura en las sustancias normales el término cúbico se debe a las vibraciones de la red del cristal y por tanto debe desaparecer, predominando los modos electrónicos representados por el primer término de la ecuación anterior. La relación entre este comportamiento, el efecto Jahn Teller, la transición incommensurable – commensurable y la superconductividad son el propósito del presente trabajo.

CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE CRISTALES Rb₂CoBr₄.

La técnica que se utilizó para el crecimiento de los cristales de tetraclorocobalto de rubidio, Rb₂CoCl₄, fue el Método de Bridgman modificado ^[8, 4], se crecieron puros y dopados al 1% por peso con cloruro de manganeso, MnCl₂. Los estudios de rayos X, muestran que el monocristal de Rb₂CoCl₄ a temperatura ambiente tiene una estructura ortorrómbica del tipo β-K₂SO₄ con el grupo espacial Pmnc ^[4, 9, 13], los cuales son ferroeléctricos bajo la temperatura de Curie T_c de 192 K. Además de esta transición ferroeléctrica fue observada por medidas de DTA para Ti = 295. Como las transiciones sucesivas de estos cristales de cobalto tienen una marcada semejanza a la existente en los cristales de zinc de Rb₂ZnCl₄ y Rb₂ZnBr₄, se espera naturalmente que la fase intermedia en Rb₂CoCl₄ sea una fase incommensurable ^[2].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron mediciones de flujo de calor en función de la temperatura en los monocristales de Rb₂CoCl₄, puros como dopados al 1%. Nuestro interés era observar lo que sucedía cuando el ion cobalto, Co, es sustituido en algunos sitios de la red, por el ion de manganeso, Mn. Para esto, se utilizó la técnica de dopaje con diferentes porcentajes ^[8]. Se sometieron a pruebas de difracción de rayos X (X.R.D.), a temperatura ambiente y se encontró que el espectro coincide con el presentado por β-K₂SO₄, que corresponde a una estructura cristalina ortorrómbica perteneciente al grupo espacial Pmnc. En el espectro se observan picos bien definidos en los ángulos 20.75°, 23.50°, 28.5°, 29.25°, 31.75°, 32.00° y 35.50°. Con estos ángulos se encontró que las constantes de red son a = 7.643 Å, b = 12.716 Å y c = 9.227 Å. Nuestros resultados son comparables con los obtenidos por otros autores ^[5, 2].

Las mediciones de flujo de calor como función de la temperatura, se realizaron utilizando la técnica de calorimetría diferencial ac ^[3, 6], los resultados obtenidos se presentan en las figuras 1, 2, 3 y 4.

En La figura 1, se presenta una gráfica de una muestra de una muestra de Rb₂CoCl₄, sin dopar de masa 13.300. Esta fue corrida con el sistema MDSC partiendo de 0° hasta llegar a los 350 °C en ella se observa un pico endotérmico cerca de los 35 °C y un pico exotérmico cerca de los 110 °C.

Las figuras 2, 3 y 4 corresponden a muestras dopadas al 1% con MnCl₂ pero de diferente masa. En ellas se puede observar un pico endotérmico cerca de los 35 °C y un pico exotérmico cerca de los 105 °C.

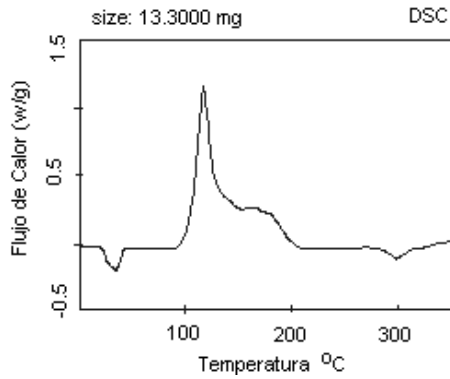


Fig. 1 Flujo de calor Vs temperatura. Rb_2CoCl_4 Sin dopar.

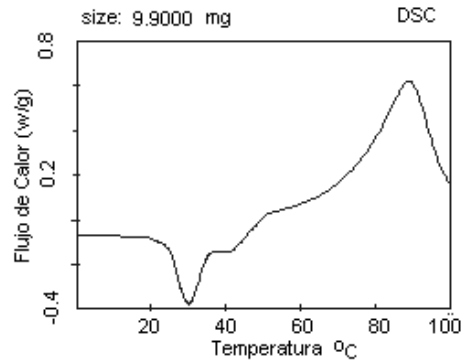


Fig. 2 Flujo de calor Vs temperatura. Rb_2CoCl_4 , Dopada al 1% con MnCl_2 .

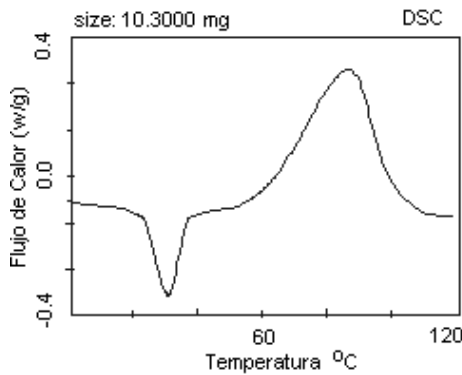


Fig. 3 Flujo de calor Vs temperatura. Rb_2CoCl_4 Dopado al 1% por peso con MnCl_2

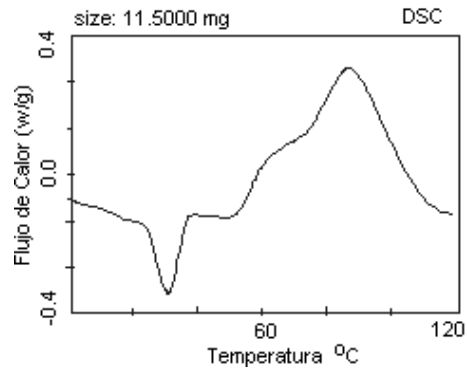


Fig. 4 Flujo de calor Vs temperatura Rb_2CoCl_4 , dopado al 1% por peso con MnCl_2

CONCLUSIONES

El pico endotérmico presentado en las anteriores gráficas cerca de los $35\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde al paso de la fase inconmensurable a la fase normal tal como se reporta en otro trabajo^[3], el efecto del dopaje en esta transición hace que el pico se corra unos $5\text{ }^\circ\text{C}$ hacia valores de menor temperatura. En la transición que se presenta cerca de los $105\text{ }^\circ\text{C}$, el material sede calor según se aumenta la temperatura, lo que nos hace pensar en una transición de fase que envuelve modos fonón, el material se relaja mostrando un pico exotérmico ya que necesita menos energía para mantener su estructura.

En general, en este compuesto del tipo A_2BX_4 , la transición previa a la transición de fase tipo estructural relaciona modos fonónicos, pues siempre encontramos que un pico endotérmico esta seguido de un exotérmico a una temperatura más alta. El sistema se encuentra excitado (vibraciones de red) y necesita liberar energía para llegar a una fase normal según se aumenta la temperatura. Lo anterior nos hace pensar que el advenimiento de una fase inconmensurable esta conectada a los modos electrónicos y los modos vibracionales. El pico

exotérmico culmina con la transición de tipo estructural de la fase normal a la fase incommensurable.

REFERENCIAS

- [1]. Ashcroft N. W. and Mermin N. D. 1976. *Solid State Physics*. Harcourt Brace college Publishers, Orlando, Florida. 463-464, 530 pp.
- [2]. Cervantes, J. M. 1995. Estudio de Transiciones de Fase e Incommensurabilidad por medio de Resonancia Magnética de Electrones ESR. Tesis M. S. Universidad de Puerto Rico, Mayaguez, P. R. 37-43 pp.
- [3]. Cummis H. Z. 1989. Experimental Studies of Structurally Incommensurate Crystal Phase. Tesis Ph. D. City College of the City University of New York, E.U., 323, 207 pp.
- [4]. Gesi K. 1985. Dielectric Evidence for Low Temperature Phase Transition in ferroelectric Rb_2CoCl_4 and Rb_2CoBr_4 Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*. 54(7): 2401-2403.
- [5]. Hironobu K., Hiroyuki M., Gesi K. Y Katsuhico H. 1987. X- Ray Study on phase Transitions in Ferroelectric Rb_2CoX_4 (X = Cl or Br) Crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*. 56(2): 831-832.
- [6]. Lamba O. P., Sinha S. K. 1985. Polarized Raman Scattering from Oriented Single Crystals of A_2BX_4 Halides (A = Cs, B = Zn, X = Cl, Br, I). *Solid State Communications*. 57(5): 365-371.
- [7]. Lamba O. P., Patel M. B., Ram S., Chand P. y Bist H. D. 1984. Raman Scattering Study of the Phase Sequence In A_2BX_4 Halides. *Solid State Communications*. 50(4): 324-325.
- [8]. Pasaje A. 1998. Crecimiento y Medidas de Calor Especifico en Cristales del tipo A_2BX_4 . Tesis M. S. Universidad de Puerto Rico, Mayaguez, P. R. 20 – 76 pp.
- [9]. Quilichini, M. Mathieu, J. P. Le Postollec & Toupry, N. *Jounal Physique*, 43, 787 (1982).
- [10]. Sawada, S. Shiroishi, Y. & Yamamoto, Y. *Ferrelctrics* 21, 413 (1978).
- [11]. Sawada S., Shiroishi Y., Yamamoto A. And Matsuo M. 1978. *Journal of the Physical Society of Japan*. 43(1977) 2099.
- [12]. Scaife, D. E. *Austral. J. Chem.* 24,1315 (1971).
- [13]. Takashige, M. Nacamura, T. Udagawa, M. Kojima, S. Hirtsu, &. Sawada, S. *J. Phys. Soc. Japan* 48, 150 (1980).