

**ESTUDIO DE TRANSICIONES DE FASE E INCONMENSURABILIDAD
EN EL CRISTAL DE Rb_2CoBr_4 POR MEDIO DE LA TÉCNICA
DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL (DSC)**

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

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

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

RESUMEN

Muchas estructuras asociadas a las perovskitas cuya fórmula ideal es ABX_3 exhiben propiedades similares tales como inconmensurabilidad, ferroelectricidad, ferromagnetismo, formación de pares de Cooper, el efecto Jahn Teller y la superconductividad entre otras. A este grupo pertenecen algunas sales de la familia A_2BX_4 . El compuesto de interés en el presente trabajo es el cristal de Rb_2CoBr_4 , que fue crecido utilizando el Método de Brigman Modificado. Utilizando la técnica de calorimetría diferencial (DSC), se encontró que este cristal sufre una serie de transiciones pasando de una fase conmensurable a una fase inconmensurable a medida que se aumenta la temperatura partiendo de 0 °C hasta los 220 °C, con una razón de calentamiento de 5 °C/min. Corridas similares se realizaron con cristales de Rb_2CoBr_4 dopados al 1 y 2 % con MnBr_2 . De este estudio y de los trabajos encontrados en la literatura se hace plausible una conexión entre el efecto Jahn Teller, transiciones de fase conmensurable – inconmensurable y la superconductividad.

INTRODUCCION

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 entre otros el $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ y el material objeto de nuestro estudio Rb_2CoBr_4 ^[7].

En estudios realizados por nuestro grupo de trabajo se detectó un comportamiento anómalo de varios miembros de la familia de las sales antes mencionadas. Este comportamiento lo presenta el compuesto Rb_2CoBr_4 . Cuando se estudió este compuesto dopando el mismo con Mn^{2+} al 1 y 2 % por peso se encontró que el mismo pasa por varios cambios estructurales. Estos cristales mostraron en su fase normal, (paraelectrica), una estructura ortorrómbica con el espacio del grupo Pmcn ^[10, 11]. Exhiben además transiciones sucesivas de fase, de la fase normal a una fase inconmensurable, seguida de una fase conmensurable^[2, 3, 5].

Otros trabajos reportan^[10] que el cristal de Rb_2CoBr_4 es ferroelectrico bajo la temperatura de Curie T_C de 193 K. Además de la transición de fase ferroelectrica, una transición de fase adicional fue observada haciendo medidas de DTA (differential thermal analysis), para $T_i = 333 \text{ K}$ ^[9]. Esta es una técnica en la cual los efectos de absorción o emisión de energía calorífica, son registrados en función de la temperatura o el tiempo, en un proceso de calentamiento o enfriamiento de la muestra.

Como las transiciones de este cristal de Cobalto tiene una marcada semejanza a la existente con los cristales de Cs_2ZnI_4 , se espera naturalmente que la transición del Rb_2CoBr_4 sea del tipo incommensurable. Este es el propósito del presente trabajo.

CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE CRISTALES Rb_2CoBr_4 .

Los monocristales de tetrabromocobalto de rubidio, Rb_2CoBr_4 se crecieron utilizando la técnica de evaporación lenta^[8A]. Nuestros estudios de Rayos X demuestran que el monocristal de Rb_2CoBr_4 a temperatura ambiente tiene una estructura ortorrómbica^[8] estando en una transición de fase incommensurable^[7, 8]. La celda unidad tetramolecular es conocida por ser isomorfa con la estructura $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ ^[6] a temperatura ambiente. Estudios recientes^[1, 4, 5] sobre medidas de constante dieléctrica en función de la temperatura reportan que estos pasan por una serie sucesiva de transiciones pasando de una fase incommensurable a otra commensurable entre los 111.7 y 76.5 K, la estructura a estas temperaturas no es conocida pero estudios de resonancia nuclear^[2] revelan que el cristal tiene una alta simetría con la estructura del $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, frecuentemente estos cristales presentan una fase intermedia con una estructura incommensurable, al pasar a la fase commensurable se presenta el fenómeno de la ferroelectricidad cuando se esta disminuyendo la temperatura.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los monocristales de tetraibromocobalto de rubidio, Rb_2CoBr_4 , se crecieron puros y dopados al 1 y 2% con MnBr_2 , por peso. Nuestro interés era observar lo que sucedía cuando el ion 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^[8A]. Se sometieron a pruebas de difracción de rayos X (X.R.D.), a temperatura ambiente. El difractómetro que se utilizó es un equipo Siemens que trabaja con una longitud de onda de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Se aplicó un barrido angular de 0° a 60° . El análisis del espectro identifica los picos característicos del material para diferentes ángulos. Con estos ángulos y con la ley de Bragg, ($2d\sin\theta = n\lambda$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $n = 1, 2, 3, \dots$), podemos encontrar la distancia entre los planos cristalinos. Con estos datos se calcularon los parámetros de la red que resultaron ser: $a = 7.63 \text{ \AA}$, $b = 13.337 \text{ \AA}$ y $c = 9.724 \text{ \AA}$.

Los cristales fueron encapsulados en portamuestras herméticos de Aluminio, una cantidad aproximada de 10 miligramos. Se realizaron mediciones de flujo de calor como función de la temperatura utilizando la técnica de calorimetría ac^[8,9A], los resultados obtenidos se muestran en las figuras 1, 2, 3 y 4.

La figura 1 nos muestra la gráfica de calor vs temperatura, para una muestra de 10.400 miligramos de Rb_2CoBr_4 puro, la cual se corrió utilizando el sistema MDSC, modulación calorímetro diferencial, usando una rampa de 5°C por minuto ($5^\circ\text{C}/\text{min.}$), partiendo de 0°C hasta llegar a los 170°C . En esta se observa un pico endotérmico cerca de los 40°C que nos indica que la muestra absorbió calor y un pico exotérmico que se presenta a los 120°C . De este último no se conoce ningún reporte, por lo que creemos que somos los primeros en detectarlo.

En la figura 2 se muestran los resultados de una muestra de Rb_2CoBr_4 , sin dopar de masa 14.200 miligramos, la corrida fue modulada partiendo de los 0°C hasta los 220°C a razón de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Se corroboran los resultados detallados en la gráfica anterior.

La figura 3 corresponde a una muestra de Rb_2CoBr_4 dopado al 1% con MnBr_2 , de masa 9.700 miligramos, corrida modulada con una rapidez de $5^\circ\text{C}/\text{min}$., Partiendo desde los -20°C y termina en 180°C , en ella se observa un pico endotermico cerca de los 40°C , además de presentar una anomalía cerca de los 120°C , la cual tampoco ha sido reportada y que aparece en los cristales sin dopar.

La figura 4 corresponde a una muestra de Rb_2CoBr_4 dopado al 2% con MnBr_2 , de masa 21.600 miligramos, corrida modulada partiendo de 0°C hasta los 200°C , nuevamente observamos el pico endotermico cerca de los 40°C , el pico exotérmico también es evidente pero esta vez corrido unos 15°C hacia valores de mayor temperatura.

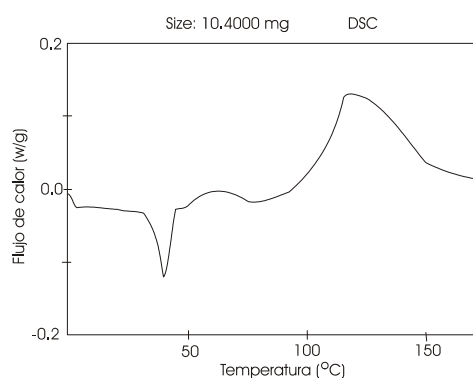


Fig. 1 Flujo de calor Vs temperatura. Rb_2CoBr_4 Sin dopar.

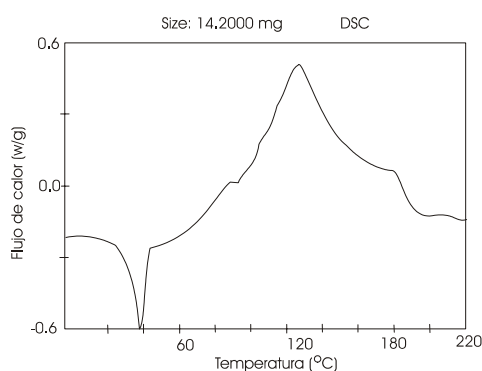


Fig. 2 Flujo de calor Vs temperatura. Rb_2CoBr_4 Sin dopar

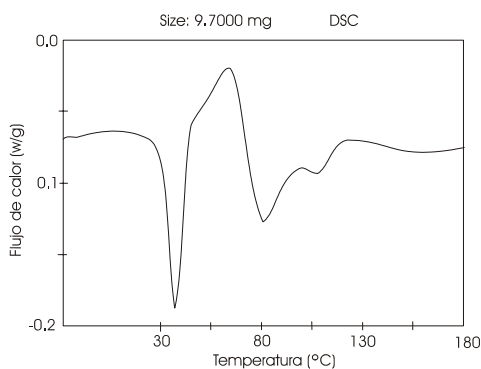


Fig. 3 Flujo de calor Vs temperatura. Rb_2CoBr_4 Dopado al 1% por peso con MnBr_2

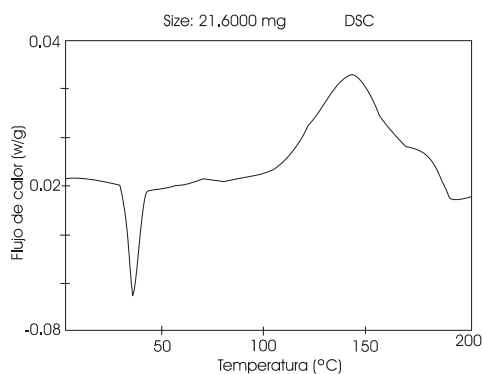


Fig. 4 Flujo de calor Vs temperatura. Rb_2CoBr_4 Dopado al 2% por peso con MnBr_2

CONCLUSIONES

El pico endotérmico presentado en las figuras 1, 2, 3 y 4 cerca de los 40 °C, creemos que corresponde a una fase intermedia dentro de la fase incommensurable, tal como lo reportan los trabajos^[6]. Podemos asegurar que el ion que ocupa la posición B, no es responsable de esta transición, ya que esta se presenta sin ningún cambio, tanto en los cristales puros como en los dopados a 1 y 2 % con MnBr₂. El pico exotérmico presentado en las figuras 1, 2, 3 y 4, creemos que corresponde a la transición de fase incommensurable a la fase normal. La muestra sede calor en esta transición y esto se debe a que el material se relaja, necesitando menos energía para mantener su nuevo estado.

RERERENCIAS

- [1]. Gesi K. 1985. Dielectric Evidence for Low Temperature Phase Transition in ferroelectric Rb₂CoCl₄ and Rb₂CoBr₄ Crystals. Journal of the Physical Society of Japan. 54(7): 2401-2403.
- [2]. Gesi K. And M. Iizumi: J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1979) 1777
- [3]. Gesi K. And M. Iizumi: J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 697
- [4]. Gesi K. 1981. Dielectric Study on the Phase Transitions in Cs₂ZnI₄. Journal of the Physical Society of Japan. 50(11): 3535 -3536
- [5]. Hironobu K., Hiroyuki M., Gesi K. Y Katsuhico H. 1987. X- Ray Study on phase Transitions in Ferroelectric Rb₂CoX₄ (X = Cl or Br) Crystal. Journal of the Physical Society of Japan. 56(2): 831-832.
- [6]. Kazusuki I., Akinori H., Hironori M. Y Eiji N. 1983. Disordered Structure of Rb₂ZnCl₄ in the Normal Phase. Journal of the Physical Society of Japan. 52(2): 664-670.
- [7]. Lamba O. P., Patel M. B., Ram S., Chand P. y Bist H. D. 1984. Raman Scattering Study of the Phase Sequence In A₂BX₄ Halides. Solid State Communications. 50(4): 324-325.
- [8]. Pasaje A. 1998. Crecimiento y Medidas de Calor Especifico en Cristales del tipo A₂BX₄. Tesis M. S. Universidad de Puerto Rico, Mayaguez, P. R. 20 – 76 pp.
- [9]. Sawada S., Shiroishi Y., Yamamoto A. And Matsuo M. 1978. Incommensurate Phase in Dielectric. Journal of the Physical Society of Japan. 48(2): 1395-1400.
- [10]. Sawada S., Shiroishi Y., Yamamoto A. And Matsuo M. 1978. Journal of the Physical Society of Japan. 43(1977) 2099.
- [11]. Sawada S., Shiroishi Y., Yamamoto A. And Matsuo M. 1978. Journal of the Physical Society of Japan. 43(1977) 2101.