

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física



Técnica ITC: un método de caracterización eléctrica que obedece la cinética de primer orden.

Tesis que para obtener el título de
Licenciado en Física
Presenta:

Bernardo Misael Moreno Calles

Enero de 2012.

ÍNDICE

JUSTIFICACIÓN	i
AGRADECIMIENTOS	ii
INTRODUCCIÓN	iii
OBJETIVO GENERAL	iv
OBJETIVOS PARTICULARES	iv
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES	1
CAPÍTULO II: POLARIZACIÓN	6
2.1 Polarización de la materia	6
2.2 Dieléctricos	9
2.3 Vector de polarización	9
2.4 Polarización en la teoría de Bucci y Fieschi	10
CAPÍTULO III: TÉCNICA ITC	14
3.1 Principio del método	14
3.2 Teoría de Bucci y Fieschi en la Técnica ITC	15
3.2.1 Obtención de la expresión de la temperatura máxima	17
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES	22
4.1 Simulación	22
4.2 Curvas experimentales	25
4.3 Ajuste	27
CONCLUSIONES	32
REFERENCIAS	33
APÉNDICE 1	35
APÉNDICE 2	37
APÉNDICE 3	39
APÉNDICE 4	42
APÉNDICE 5	45

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1	7
FIGURA 2.2	7
FIGURA 2.3	8
FIGURA 2.4	8
FIGURA 3.1	14
FIGURA 4.1	22
FIGURA 4.2	24
FIGURA 4.3	25
FIGURA 4.4	26
FIGURA 4.5	27
FIGURA 4.6	29
FIGURA 4.7	30

JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo busca explicar y recuperar una técnica de caracterización eléctrica de materiales llamada ITC. Esta técnica tuvo sus inicios en 1964 por Bucci y Fieschi, cuyo objetivo fue la de dar una mejor resolución a los datos obtenidos por otras técnicas respecto al fenómeno de la corriente de depolarización.

El estudio que se ha realizado tiene como finalidad exponer y explicar la técnica mediante la teoría que implica la misma, a saber, el concepto de polarización y de depolarización de un material.

Se ha pretendido, finalmente, comparar curvas experimentales con teóricas usando la cinética de primer orden.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la vida, la fuerza y el empeño para poder concluir este trabajo.

A mis padres que me han apoyado totalmente en cada una de las decisiones de mi vida.

A mi esposa e hijas por tenerme tanta paciencia en el proceso de la elaboración de esta investigación.

A mis hermanos por creer que podía terminar este estudio y apoyarme económica y moralmente.

Al Dr. Raúl Pérez Salas por su paciencia y apoyo incondicional en este trabajo y otros que han servido a mi formación académica.

Al M.C. Alain Pérez Rodríguez por apoyarme en algunas partes del trabajo que hoy presento.

A las personas encargadas del Laboratorio de Estado Sólido por permitirme un espacio de trabajo.

Al Dr. Arturo Rosas por su apoyo en la revisión del examen de idioma.

A mis sinodales por el tiempo y el apoyo en la revisión de este trabajo.

A tantos maestros y compañeros que me fueron forjando un espíritu crítico en el estudio.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene como objetivo exponer una técnica eléctrica de caracterización de materiales conocida en la literatura científica como ITC: Termocorriente iónica. Esta técnica tuvo sus inicios en la primera mitad de la década de los 60's con Bucci y Fieschi y permitió tener una mejor resolución de datos que la de pérdidas dieléctricas manejada hasta ese entonces, según Carlo Laj.

He considerado organizar y presentar esta investigación en cuatro capítulos íntimamente relacionados. En el primero, tratamos los antecedentes de la técnica ITC; en el segundo desarrollamos el tema de polarización en el que se busca introducir los elementos necesarios, tanto físicos como matemáticos, para comprender lo que le pasa a la materia cuando se ve expuesta a un campo eléctrico externo; en el tercero, se hace propiamente un desarrollo de la técnica ITC mostrando en qué consiste, así como la presentación de su teoría matemática; en el cuarto, usamos los conceptos anteriores para realizar un análisis de curvas ITC mediante el modelo de cinética de primer orden.

Posteriormente se podrán apreciar las conclusiones, bibliografía y cinco apéndices que fueron herramienta necesaria y suficiente para interpretar el cuarto capítulo del trabajo.

Originalmente se pretendía obtener curvas experimentales, sin embargo, no fue posible obtenerlas ya que el dispositivo a usar no alcanzó el vacío requerido para tal tarea. Por tal motivo, nos abocamos a realizar un estudio teórico de la técnica haciendo uso de dos curvas experimentales publicadas con permiso de los autores.

El trabajo logró este cometido, dejando lo que inicialmente se pretendía para otro momento.

OBJETIVO GENERAL

Se pretende, en forma general, comparar curvas ITC experimentales con curvas teóricas para determinar que el comportamiento de la corriente de depolarización de un material obedece cinética de primer orden.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Explicar el fenómeno de polarización de un material con el fin de entender el primer paso de la técnica ITC.
2. Exponer la teoría de Bucci y Fieschi para poder interpretar el fenómeno de depolarización de un material.
3. Interpretar el comportamiento de curvas ITC experimentales para determinar que obedece cinética de primer orden.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

Antes de 1964 dos formas de estudiar las propiedades dieléctricas de los sólidos fueron: el método de pérdidas dieléctricas y el método de mediciones de corriente de carga y descarga. Pero a principios de ese año, C. Bucci y R. Fieschi¹, publicaron un artículo en el que proponían una nueva forma de estudio de dichas propiedades con una especial atención al estudio de los dipolos divalentes impureza-cación en los halogenuros alcalinos². Según Carlo Laj², este método, en mucho de los casos, tiene mayor sensibilidad y precisión global que los mencionados al principio.

Dicho método está basado en un fenómeno análogo a la termoluminiscencia, que se le ha denominado termoconductividad iónica (ITC)¹. Éste permite investigar las propiedades eléctricas de los sólidos de alta resistividad a través de los estudios de los efectos de relajación térmica³. El modelo matemático que nos ayuda a describir dichos fenómenos es similar, también, al de emisión electrónica estimulada térmicamente y al de calorimetría diferencial de barrido o análisis termogravimétrico³.

A raíz de la propuesta de Bucci y Fieschi comenzaron a aparecer publicaciones con resultados experimentales utilizando la técnica ITC. Algunos de éstos los presento a continuación.

En 1965 Bucci y Riva⁴ demostraron que la técnica podía ser usada también en estudios de polarización de espacio-carga en KCl puro. En su artículo se encuentra que los efectos de relajación dieléctrica de un dipolo natural están presentes con el fenómeno de polarización no lineal.

Posteriormente, en 1966, Bucci^{2,5}, fue capaz de detectar algunas transiciones electrónicas en KCl coloreados aditivamente, en relación con la conversión de centros F (electrones atrapados en vacancias de anión) a otros centros después de irradiar con luz F ($\lambda \approx 560nm$) a diferentes temperaturas. En este proceso de irradiación encontraron varias bandas nuevas que no estaban presentes en KCl no coloreado. Dichas bandas que se detectaron se debe, como se acaba de mencionar, a transiciones electrónicas y no a la orientación de los dipolos iónicos. Estos electrones pueden presumiblemente estar atrapados en varios sitios en cristales

coloreados y ser liberados térmica y ópticamente. En el caso particular de los centros Z_2 , uno de los tantos centros convertidos por luz F, que pueden obtenerse sólo en los cristales que contienen impurezas metálicas divalentes, la ITC y la medición de dicroísmo inducido por el campo no dio ninguna evidencia de la existencia de un momento dipolar eléctrico propio del centro Z_2 . Mediciones cuantitativas de la concentración de dipolos impureza-vacancia en cristales de KCl: $SrCl_2$ indican que el crecimiento de los centros Z_2 está acompañado por un decremento de la banda de impureza-vacancia. La constante de proporcionalidad entre el número creado de centros Z_2 y el número de dipolos impureza-vacancia destruidos durante la conversión de F a Z_2 fue un poco mayor de 3. Estos resultados apoyan un modelo para el centro Z_2 con simetría esférica y sugieren que el proceso de formación de los centros Z_2 está estrechamente relacionado a la asociación de dipolos impureza-cación en trímeros.

En ese mismo año, en otro artículo Bucci, Fieschi y Germano Guidi⁶ muestran que el área de la curva ITC es proporcional al campo de polarización y, además, que la solubilidad de las impurezas puede ser estudiada mediante esta técnica. Comentan, además, que la energía de activación puede ser obtenida con una precisión de 0.1% cuando no hay bandas superpuestas. Expresan, también, que existen otros trabajos que han demostrado lo anterior^{7,8}. Por otro lado, haciendo mediciones en otras sustancias, a saber, cuarzo, calcita y teflón, muestran que con una sola medición de ITC se obtiene una imagen completa cualitativa de la polarización en el dieléctrico.

Bucci, Cappelletti y Pirola⁹, en 1966, expusieron que resultados obtenidos por mediciones ITC, llevadas a cabo por irradiación a 0°C, eran consistentes con los obtenidos por mediciones de pérdidas dieléctricas y absorción óptica a 40 °C. La finalidad de estas mediciones era discernir si los complejos dipolares impureza-vacancia estaban involucrados en la conversión óptica de centros F a centros Z_1 . Estos últimos fueron creados por irradiación de las muestras que contenían sólo centros F a 40 °C por medio de luz de alta intensidad absorbida por los centros F. La concentración que se obtuvo, alrededor de 30 segundos de exposición, fue de aproximadamente 10^{17} Z_1 . Muestran, además, que la concentración de dipolos impureza-vacancia no

es instantáneamente afectada por el crecimiento de los centros Z_1 sino que disminuye lentamente en un tiempo de alrededor de 20 minutos después de la iluminación con luz F, cuyo cambio total fue de 10%, es decir, 10^{17} dipolos por cm^3 .

Un año después, en 1966, Bucci¹⁰ estudió, mediante la técnica ITC, relajaciones dieléctricas de monocristales de NaCl y KCl conteniendo iones de Berilio en el rango de temperatura de 1.2 a 300 °K. Los espectros obtenidos fueron caracterizados por tres tipos de relajaciones en ambos cristales base. El análisis de tales relajaciones y la dependencia de la temperatura observada de sus tiempos de relajación indican que:

- a) Una gran parte de los iones de Berilio están asociados con vacancias catiónicas que ocupan la posición de los primeros vecinos (n,n) así como las posiciones de los siguientes vecinos cercanos (n,n,n) con respecto a la impureza.
- b) La proporción de relajación con la que los dipolos Be-vacancia cambian su orientación bajo la influencia de un campo eléctrico está dominado por la frecuencia de intercambio directo de Be y vacancia (ω_2) y por las frecuencias de salto entre posiciones (n,n) y (n,n,n) (ω_3 , ω_4).
- c) La energía de activación para la difusión de iones de Be es 0.5 eV para NaCl y 0.45 eV para KCl.

Por otra parte, Laj, Dansas y Sixou aplicaron el método ITC a alcoholes¹¹, para caracterizar el momento dipolar a cristales de hielo¹² y a moléculas orgánicas más complejas del tipo de urea.

Un poco más adelante, W. van Weperend *et al.*¹³, haciendo uso de la misma técnica, buscaron los efectos de la concentración de impurezas de Ce^{3+} en la reorientación de complejos dipolares en SrF_2 . Comentan que en un artículo anterior¹⁴ encontraron que el ancho de la banda de reorientación, medida por el método de termocorriente iónica, aumenta con el incremento de la concentración. Afirman, pues, que esto se puede entender cuando se asume que la energía de activación, asociada con la reorientación de los dipolos, es modificada por la interacción dipolo-dipolo. Ahora bien, continuando con el contenido del artículo citado al inicio del párrafo, los autores propusieron la existencia de una distribución gaussiana de los

valores para la energía de activación. El ancho de esta distribución lo calcularon mediante un modelo que toma en cuenta la interacción electrostática y mostraron que dicha anchura incrementaba con el aumento de concentración de Ce^{3+} .

En 1978 W. van Weperend y H. W. den Hartog¹⁵ estudiaron cristales iónicos de SrF dopados con iones trivalentes de tierras raras obteniendo curvas ITC experimentales que las ajustaron con una fórmula ITC refinada. Haciendo uso de esta fórmula dieron valores a los parámetros de relajación E y τ_0 para ampliar el valor de la anchura, mismo que explica la interacción entre los dipolos. Consideran que este efecto puede ocurrir ya sea por la interacción electrostática entre los dipolos o por deformación elástica de la red causado por la distancia de los defectos dipolares. Ambos efectos los consideraron teóricamente. Para una comparación con los resultados experimentales infirieron que cada uno de los efectos contribuye significativamente para ampliar las bandas ITC.

Estudiando el efecto de los radios iónicos de las impurezas trivalentes en los parámetros de reorientación de centros de compensación de carga tetragonal en CaF_2 , Z. C. Nauta-Leeffers *et al*¹⁶, concluyeron que en $\text{CaF}_2:\text{R}^{3+}$ existe una tendencia apreciable de las impurezas por agruparse y que el tiempo de relajación característico τ_0 asociado con los brinco dipolares no dependen del tamaño de la impureza trivalente. Sin embargo, la energía de activación incrementa con el aumento del radio del ión R^{3+} y la tendencia encontrada para los centros tetragonales en CaF_2 es el mismo que para los observados en SrF_2 por W. van Weperend *et al*¹⁵. Sugirieron que las variaciones se deben a los cambios en la proyección de la carga positiva efectiva de la impureza trivalente.

V. Madhusudan *et al.*¹⁷, haciendo un estudio en monocristales DLP: Fe^{3+} (dicalcium lead propionate), obtuvieron un pico ITC en 513 °K que lo atribuyen a un mecanismo de salto del dipolo la impureza-vacancia obteniendo para éste una energía de activación de 0.36 eV.

D. Kostopoulus *et al.*¹⁸ mostraron bandas ITC traslapadas de KCl dopado con SO_4^{-2} con máximos de 240 y 255 °K que las relacionaron con la entalpía de migración con un valor de 1.06 (aproximadamente 1.1 eV).

J. Schoonman¹⁹ reportó en 1986 que la técnica ITC proporcionaba una información detallada sobre mecanismos de conductividad iónica en el estudio de los movimientos iónicos localizados, diluidos y concentrados en soluciones sólidas tipo fluorita y Tisonita.

Clark *et al.*²⁰ reportaron, en 1987, curvas de ITC de dipolos Eu^{2+} -vacancia de catión en cristales mixtos de $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$ y $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$. Tales curvas las analizaron como función de la composición de las muestras. Para las de $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ con proporciones x de 0.08, 0.88 y 0.94 observaron un pequeño pico de corriente de depolarización que se hizo muy amplio y no pudo ser ajustado a un solo proceso de relajación. Según ellos en estas mezclas el gran número de dislocaciones existentes en el cristal pudo impedir el proceso de depolarización, por lo que cualquier información valiosa pudiera inferirse de la observación de los picos de ITC. Para las muestras de $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$ con proporciones menores o iguales a 0.03 se observó un pico complejo que no es posible ajustar con un solo tipo de dipolos. La evidencia de que este pico fuera un compuesto se obtuvo cuando los parámetros para la reorientación de la vacancia catiónica compleja de Eu^{2+} en el sistema de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ fue usado para ajustar el pico experimentalmente determinado. De hecho suponen que la diferencia obtenida entre el pico experimental y el teórico reveló un pequeño hombro en la región de baja temperatura de la curva de relajación. Por otra parte, la temperatura máxima del pico de relajación del compuesto para mezclas cercanas a $x=0$, resultó ser desplazado a temperaturas bajas cuando la concentración de iones de Bromo incrementó en la red de KCl. Reportan que para mezclas cercanas a $x=1$ se encontraron mejores curvas. El pico a baja temperatura mostró un incremento en la carga de polarización, mientras que a altas temperaturas decrece cuando la concentración de iones de cloro incrementa en la red de KBr. Los resultados de los parámetros de relajación obtenidos son similares a los encontrados por Robert *et al.*²¹ para complejos de calcio e impureza-vacancia en algunos tipos de mezclas de halogenuros alcalinos.

Hubo muchos otros resultados pero con estos son suficientes para tener un panorama general del trabajo que se puede realizar con la técnica ITC.

CAPITULO II

POLARIZACIÓN

2.1 Polarización de la materia

La polarización de la materia se entiende como el desplazamiento relativo de cargas a escala atómica cuya extensión depende de qué tan rígida sea la unión entre las cargas^{22,23}. En el electromagnetismo clásico, la polarización eléctrica es el campo vectorial que expresa la densidad de los momentos eléctricos dipolares permanentes o inducidos en un material dieléctrico. El vector de polarización \vec{P} se define como el momento dipolar por unidad de volumen, recordando que el momento dipolar total de una distribución de carga viene dado por la ecuación

$$\vec{p} = \sum q_n \vec{r}_n \quad 2.1$$

siendo \vec{r}_n el vector de posición de la carga q_n . Por otro lado, el vector polarización tiene la siguiente forma:

$$\vec{P} = N\vec{p} \quad 2.2$$

donde N es el número de moléculas²⁴.

La polarización eléctrica \vec{P} es uno de los tres campos eléctricos macroscópicos que describen el comportamiento de los materiales, los otros dos son el campo eléctrico \vec{E} y el campo de desplazamiento eléctrico \vec{D} ^{22,25,26,27}.

Se sabe, por estudios anteriores y reconocidos ya en la literatura científica, que "el origen último del comportamiento dieléctrico está en la naturaleza eléctrica de la materia. Aunque de manera normal es eléctricamente neutra como conjunto, en detalle, la materia, está constituida por cargas positivas y negativas en igual número. A diferencia de los electrones de conducción, en las sustancias dieléctricas estas cargas no son libres de moverse, bajo la influencia de un campo eléctrico de origen externo"³.

Pues bien, cuando sobre un medio dieléctrico se aplica un campo eléctrico, ya sea estático o dinámico, se produce en su interior una reordenación de carga que microscópicamente da lugar a la aparición de dipolos eléctricos. El efecto de la aparición de dichos dipolos se observa macroscópicamente.

La aparición de estos dipolos se puede producir mediante distintos tipos de mecanismos:

- Polarización de orientación. Este mecanismo da lugar a la aparición inducida debido a la orientación, en la dirección del campo aplicado, de los momentos dipolares que poseen las moléculas que componen ciertos medios (sustancias polares). En las siguientes figuras presentamos un esquema dipolar de un material arbitrario sin y con campo eléctrico.

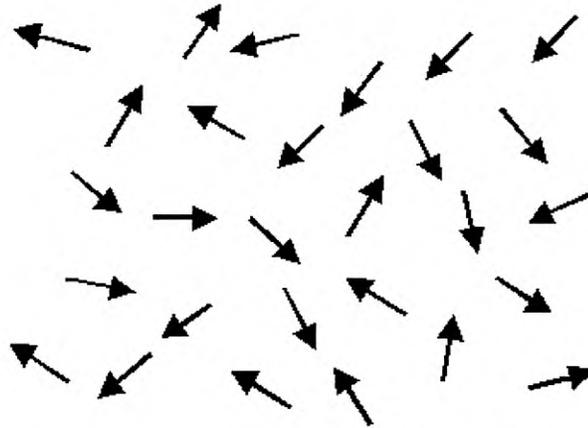


Fig. 2.1 Esquema de orientación dipolar al azar sin la presencia de un campo eléctrico

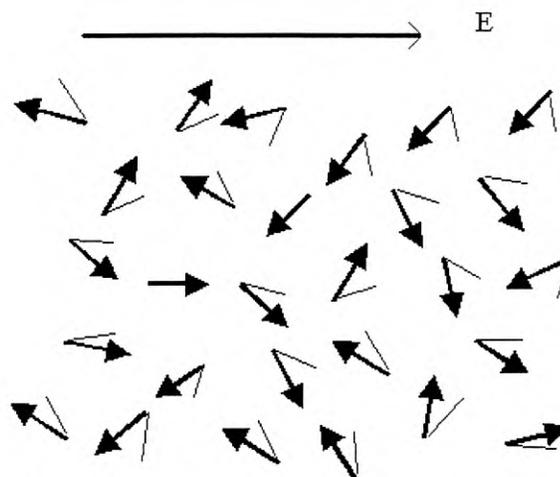


Fig. 2.2 Esquema de orientación dipolar en presencia de un campo eléctrico. Las líneas junto a las flechas indican hacia donde se orientan los dipolos en presencia del campo.

- Polarización de distorsión. La aplicación de campos eléctricos sobre medios materiales puede producir la modificación de distribuciones de carga generando la aparición de dipolos eléctricos. Dependiendo de la forma en que son inducidos los dipolos se distinguen dos tipos de polarizaciones:

*Polarización electrónica. Se puede decir que el dipolo es inducido a nivel atómico debido a un desplazamiento relativo entre el centro de cargas de la corteza electrónica y el núcleo atómico

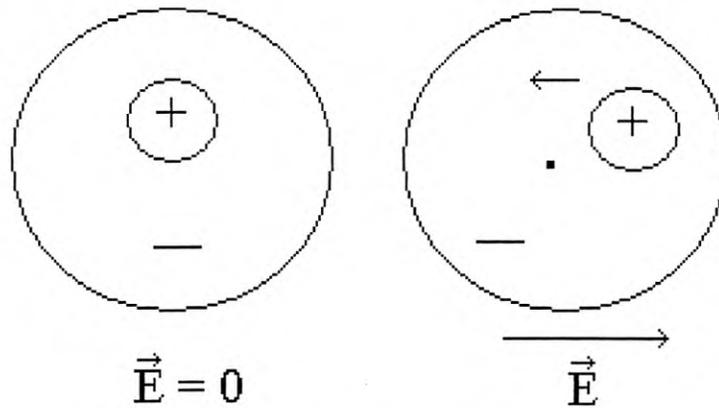


Fig. 2.3 Esquema de polarización electrónica

*Polarización iónica. Los dipolos son inducidos a nivel cristalino debido a un desplazamiento relativo entre iones positivos y negativos.

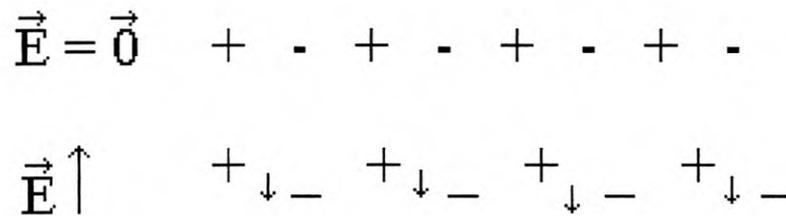


Fig. 2.4 Aparición de momento dipolar eléctrico por desplazamiento relativo de las capas iónicas

Desde el punto de vista macroscópico, estos mecanismos de polarización pueden aparecer simultáneamente y por ende su estudio puede ser complicado. Por esto, presento a continuación, unas breves palabras sobre dieléctricos conectándolo con el tema de polarización.

2.2 Dieléctricos

Puede entenderse por dieléctrico a toda aquella materia no conductora que cuenta con una constante K llamada constante dieléctrica²³ o, en otras palabras, es un material que no contiene cargas libres²⁸. La constante K es una cantidad adimensional definida ya sea por la permitividad ϵ o por la susceptibilidad χ ²⁸.

Cuando un capacitor contiene entre sus placas una substancia dieléctrica y se le aplica un campo eléctrico, las placas del capacitor tendrán una carga mayor que si no hubiera dicha substancia. La razón de este hecho es debido a que el material dieléctrico polarizado reorienta sus dipolos existentes dejando en la superficie de si mismo, tanto superior como inferior, una densidad superficial de carga que no es compensada con los dipolos internos sino con las cargas existentes, de signo contrario a las del dieléctrico, en las placas del capacitor por causa del campo eléctrico externo aplicado; de esta manera obtendremos el equilibrio entre las cargas. Si la constante dieléctrica es igual a 1 entonces la carga de las placas y la carga originada por el material son iguales, pero si es mayor que 1 entonces tendremos una carga mayor que la inicial.

2.3 Vector de polarización^{30,31,32}

El vector de polarización es el que nos permite describir todos los momentos dipolares existentes en el material, como ya se mencionó anteriormente.

Otra forma matemática de representarlo es la siguiente:

$$\bar{P} = \frac{d\bar{p}}{dV} \quad 2.3$$

Aquí dV debe ser lo suficientemente pequeño para ser considerado como infinitesimal pero lo suficientemente grande como para poder contener un número elevado de dipolos que nos permita hacer esta expresión macroscópica.

Ahora bien, dado que el interés del trabajo es presentar una técnica de caracterización eléctrica de materiales estimulada térmicamente, misma que

tiene un comportamiento de cinética de primer orden, llamada ITC, el vector de polarización lo abordaremos desde el concepto de polarización por orientación. Cuando este tipo de polarización está presente vamos observar un proceso de relajación, esto es, los dipolos permanentes asociados a moléculas, relajan a una posición de equilibrio. Esta relajación se produce a una dada por un determinado tiempo de relajación τ que estará directamente relacionado con el tiempo característico de las rotaciones moleculares posibles dentro de un material. Este tiempo corresponde normalmente a frecuencias.

2.4 Polarización en la teoría de Bucci y Fieschi

La dependencia del tiempo y la temperatura de la polarización dipolar se determinan por la competencia entre la acción orientadora del campo y la acción al azar de los movimientos térmicos. Para tratar este problema, Debye propuso que el comportamiento de los dipolos bajo la acción de un campo es el típico comportamiento asintótico de los fenómenos transitorios. Por tanto, la polarización por orientación vendrá dada por la expresión:

$$P(t) = P_e \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad 2.4$$

donde τ es el tiempo de relajación dipolar y P_e es la polarización de equilibrio. Esta polarización tiene una forma matemática sencilla que obtendremos a partir del siguiente desarrollo.

La polarización de equilibrio esta dada por la siguiente expresión

$$P_e = \frac{N\mu}{V} \quad 2.5$$

donde N es el número de dipolos, μ es el momento dipolar y V es el volumen. Ahora bien, el momento dipolar promedio es

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 \langle \cos \theta \rangle$$

Aquí μ_0 es el momento dipolar molecular y $\langle \cos \theta \rangle$ el valor medio del ángulo de todos los dipolos existentes en el material. Este último valor promedio, el del ángulo, es el promedio de la distribución de Boltzmann que se expresa de la siguiente manera

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp\left(\frac{\mu_0 E \cos \theta}{\kappa T}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu_0 E \cos \theta}{\kappa T}\right) \sin \theta d\theta}$$

Haciendo un cambio de variable de la forma

$$u = \frac{\mu_0 E}{\kappa T} \quad y \quad x = \cos \theta$$

tendremos que

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_{-1}^1 x \exp(ux) dx}{\int_{-1}^1 \exp(ux) dx}$$

Resolvamos ahora las integrales. Primeramente la del numerador

$$\int_{-1}^1 x \exp(ux) dx$$

Integrando por partes haciendo el siguiente cambio de variable:

$$l = x \quad dv = e^{ux} dx$$

$$dl = dx \quad v = \frac{1}{u} e^{ux}$$

$$\int_{-1}^1 x \exp(ux) dx = \left[\frac{x}{u} e^{ux} \right]_{-1}^1 - \frac{1}{u} \int_{-1}^1 e^{ux} dx$$

$$= \left[\frac{x}{u} e^{ux} \right]_{-1}^1 - \frac{1}{u} \left[\frac{1}{u} e^{ux} \right]_{-1}^1$$

$$= \frac{1}{u} e^u + \frac{1}{u} e^{-u} - \frac{1}{u^2} e^u + \frac{1}{u^2} e^{-u}$$

$$= \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{u^2} \right) e^u + \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{u^2} \right) e^{-u}$$

Haciendo uso de la propiedad siguiente

$$e^u = \text{Cosh}(u) + \text{Senh}(u) \quad ; \quad e^{-u} = \text{Cosh}(u) - \text{Senh}(u)$$

Tendremos que

$$\int_{-1}^1 x \exp(ux) dx = \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{u^2} \right) (\text{Cosh}(u) + \text{Senh}(u)) + \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{u^2} \right) (\text{Cosh}(u) - \text{Senh}(u))$$

$$= \frac{\text{Cosh}(u)}{u} - \frac{\text{Cosh}(u)}{u^2} + \frac{\text{Senh}(u)}{u} - \frac{\text{Senh}(u)}{u^2} + \frac{\text{Cosh}(u)}{u} - \frac{\text{Cosh}(u)}{u^2} - \frac{\text{Senh}(u)}{u} + \frac{\text{Senh}(u)}{u^2}$$

$$= \frac{2\text{Cosh}(u)}{u} - \frac{2\text{Cosh}(u)}{u^2} = \frac{2\text{Cosh}(u)}{u} \left(1 - \frac{1}{u} \right)$$

Ahora resolvamos la del denominador

$$\int_{-1}^1 \exp(ux) dx = \left[\frac{1}{u} e^{ux} \right]_{-1}^1 = \frac{1}{u} [e^u - e^{-u}]$$
$$= \frac{1}{u} (\text{Cosh}(u) + \text{Senh}(u) - \text{Cosh}(u) + \text{Senh}(u)) = \frac{2}{u} \text{Senh}(u)$$

Dividiendo estos dos resultados tenemos finalmente que

$$\langle \text{Cos} \theta \rangle = \text{Coth}(u) - \frac{1}{u}$$

Sustituyendo en P_e esta solución tendremos que

$$P_e = \frac{N}{V} \left(\text{Coth}(u) - \frac{1}{u} \right)$$

Ahora bien, sustituyendo el valor de $u = \frac{\mu_0 E}{\kappa T}$ y haciendo un desarrollo de

Taylor de la función $\text{Coth}\left(\frac{\mu_0 E}{\kappa T}\right)$ tendremos finalmente que

$$P_e = \frac{N\mu_0^2 E}{3V\kappa T} \tag{2.6}$$

Que es la expresión sencilla que habíamos predicho.

CAPITULO III

TÉCNICA ITC

3.1 Principio del método

Tanto Bucci y Fieschi^{1,6} como Laj² expresan la técnica de la siguiente manera:

1. La muestra se polariza con un campo eléctrico E , a un tiempo t , a una temperatura T_p , por lo general mucho más largo que el tiempo de relajación $\tau(T_p)$ con el fin de alcanzar la saturación.
2. Con el campo de polarización encendido, la muestra se enfría rápidamente a una temperatura T_0 en la que el tiempo de relajación $\tau(T_0)$ es del orden varias horas o más. Aquí el movimiento iónico es completamente polarizado, procediendo a apagar o desconectar el campo externo y a conectar el capacitor a un electrómetro.
3. La muestra se calienta a razón constante, registrándose una corriente como función de la temperatura.

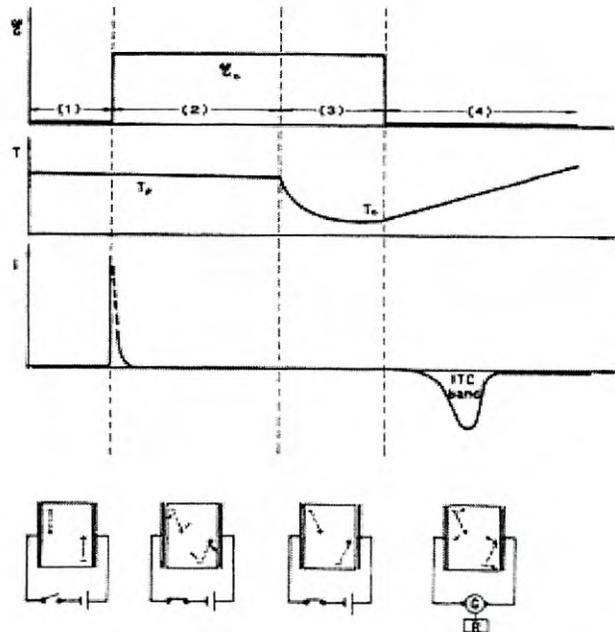


Fig. 3.1. Proceso esquemático de Tercera Técnica de Corriente ITC.

3.2 Teoría de Bucci y Fieschi³ en la técnica ITC

Para que el tiempo de relajación para la polarización (Ec. 2.4) y la depolarización del dieléctrico sea considerado idéntico, la polarización después de remover el campo a $t = \infty$ estará dada por

$$P(t) = P_e \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad 3.1$$

y la correspondiente densidad de corriente de depolarización puede estar escrita por

$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau} \quad 3.2$$

En orden a obtener la densidad de corriente producida por el decremento progresivo de la polarización en el curso de un experimento, donde el tiempo y la temperatura son variables simultáneas, la diferenciación se debe realizar en términos de una variable T . Este parámetro se puede introducir asumiendo un simple programa de temperatura, con un incremento lineal de temperatura desde T_0 , de modo que

$$T = T_0 + qt \quad 3.3$$

donde $q = \frac{dT}{dt}$ es la razón de calentamiento.

Reescribiendo 3.1 tenemos

$$P(t) = P_e \left[\exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right) \right] \quad 3.4$$

y asumiendo que I) esta relación se aplica a diferentes temperaturas, II) la polarización congelada $P(T_0)$ es igual a la polarización de equilibrio llegada a la temperatura de polarización $P_e(T_p)$ y III) la variación de temperatura de τ está dada por una ecuación tipo Arrhenius

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \quad 3.5$$

donde τ_0 es el tiempo de relajación a temperatura infinita (τ_0^{-1} es el factor de frecuencia característica y es usualmente relacionada directamente a frecuencias vibracionales de la materia) y E es la energía de activación de la orientación o desorientación dipolar, la densidad de corriente J_D durante un experimento es

$$J_D(T) = \frac{P_e(T_p)}{\tau_0} \left[\exp\left(\frac{-E}{\kappa T}\right) \exp\left(-\frac{1}{q\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{\kappa T'}\right) dT'\right) \right] \quad 3.6$$

A continuación se hace un desglose de lo dicho anteriormente para la obtención de 3.6. Partimos de la ecuación 3.4.

Aplicando la consideración I, la expresión quedará de la forma siguiente:

$$P(t) = P_e \left[\exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau}\right) \right] \quad 3.7$$

tomando en cuenta lo que dice la ecuación 3.3. Ahora bien, aplicando la consideración III, la ecuación 3.7 tomará la forma

$$P(t) = P_e \left[\exp\left(-\frac{1}{q\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{\kappa T'}\right) dT'\right) \right] \quad 3.8$$

de donde utilizando la ecuación 3.2 se llega a la forma de 3.6.

Esta expresión (la ecuación 3.6), similar a la descrita en termoluminiscencia o procesos de conductividad estimulados térmicamente obedeciendo cinética de primer orden, representa la amplitud de una curva asimétrica de la que es función lineal del campo aplicado que se encuentra presente en el término de la polarización de equilibrio de la ecuación 2.6 y que aparece en la ecuación 3.6. La primera exponencial, que domina en el rango de bajas temperaturas, es responsable para el incremento inicial de la corriente con la temperatura (en el aumento de la movilidad de rotación de los dipolos), mientras que la segunda exponencial, que domina a altas temperaturas,

muy rápidamente, especialmente para altas energías de activación. Es obvio, de 3.6, que los parámetros que afectan la forma de la curva serán el factor de frecuencia característica τ_0^{-1} y la energía de activación E . Sus influencias mutuas pueden ser apreciadas en la ecuación trascendental obtenida diferenciando 3.6 al llegar al máximo pico de temperatura T_m .

A continuación hacemos el desarrollo para encontrar esta relación.

3.2.1 Obtención de la expresión de la temperatura máxima (pico de la curva ITC).

Tomando la diferencial de la ecuación 3.6 e igualando a cero, podemos encontrar su máximo valor.

$$\frac{d}{dT} J_D(T) = \frac{d}{dT} \left(\frac{P_e(T_p)}{\tau_0} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{q\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT'\right) \right) = 0 \quad 3.9$$

Como puede apreciarse, es la derivada de un producto. La segunda exponencial cuenta con una integral que se debe primero resolver para dejar todo en términos de la variable T. Para encontrar la solución es necesario, por la forma de la misma, hacer un cambio de variable, de tal manera, que se asemeje a una integral conocida. Dicho cambio de variable es el siguiente:

$$\int \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT' = -\int \frac{\exp^{a\mu}}{\mu^2} d\mu \quad 3.10$$

donde

$$\mu = \frac{1}{T'}, \quad dT' = -\frac{1}{\mu^2}, \quad a = -\frac{E}{k}.$$

La propuesta de solución es

$$\int \frac{\exp^{ax}}{x^n} dx = -\frac{\exp^{ax}}{(n-1)x^{n-1}} + \frac{a}{n-1} \int \frac{\exp^{ax}}{x^{n-1}}$$

Por tanto, haciendo uso de los parámetros de la integral de interés nos queda;

$$\int \frac{\exp^{a\mu}}{\mu^2} d\mu = -\frac{\exp^{a\mu}}{\mu} + \frac{a}{1} \int \frac{\exp^{a\mu}}{\mu} d\mu$$

Esta solución nos exige encontrar el valor de la integral que vemos en la parte derecha que es el siguiente

$$\int \frac{\exp^{a\mu}}{\mu} d\mu = -\frac{\exp^{a\mu}}{\mu} + a \left(\ln \mu + \frac{a\mu}{1} + \left(\frac{(a\mu)^2}{4} \right) + \dots \right)$$

Por tanto, la solución de la integral de la parte izquierda de la ecuación 3.10 tiene como resultado la suma de estos dos que acabamos de encontrar con su respectivo cambio de variable que se hizo. Es decir,

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{\kappa T'}\right) dT' &= \left[\frac{\exp\left(-\frac{E}{\kappa T'}\right)}{\frac{1}{T'}} + \frac{E}{k} \left(\ln\left(\frac{1}{T'}\right) - \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T'}\right) + \frac{1}{4} \left(-\frac{E}{\kappa T'}\right)^2 + \dots \right) \right] \\ &= \left[T \exp\left(-\frac{E}{\kappa T}\right) + \frac{E}{k} \left(\ln\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{4} \frac{E^2}{k^2 T^2} + \dots \right) \right] \\ &- \left[T_0 \exp\left(-\frac{E}{\kappa T_0}\right) + \frac{E}{k} \left(\ln\left(\frac{1}{T_0}\right) - \frac{E}{k} \frac{1}{T_0} + \frac{1}{4} \frac{E^2}{k T_0^2} + \dots \right) \right] = U \end{aligned} \quad 3.11$$

Este valor lo introducimos, ahora, en la ecuación 3.9 y la derivamos

$$\frac{d}{dT} \frac{P_e(T_p)}{\tau_0} \left[\exp\left(\frac{-E}{\kappa T}\right) \exp\left(-\frac{1}{q \tau_0}(U)\right) \right] = 0$$

Lo constante sale de la derivada y desaparece al pasarlo al lado derecho. El resultado de la integral lo dejo indicado con la letra U por cuestión de espacio. Por tanto, la derivada del producto de las exponenciales será el siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left[\exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{q\tau_0}(U)\right) \right] &= \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(\frac{1}{q\tau_0}(U)\right) \frac{d}{dT} \left[-\frac{1}{q\tau_0}(U) \right] \\ &+ \exp\left(\frac{1}{q\tau_0}(U)\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(\frac{E}{kT^2}\right) = 0 \end{aligned}$$

Como puede apreciarse, las exponenciales aparecen en los dos términos de la ecuación, por lo que se les puede factorizar y al enviarlas a la derecha desaparecen por el cero, quedándonos únicamente lo siguiente:

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{1}{q\tau_0}(U) \right] = \frac{E}{kT^2} \quad 3.12$$

Realizando la derivada tendremos que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{q\tau_0} \right) \left[T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + \frac{E}{k} \left(\ln\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{4} \frac{E^2}{k^2 T^2} + \dots \right) \right] \\ - \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{q\tau_0} \right) \left[T_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right) + \frac{E}{k} \left(\ln\left(\frac{1}{T_0}\right) - \frac{E}{k} \frac{1}{T_0} + \frac{1}{4} \frac{E^2}{kT_0^2} + \dots \right) \right] = \frac{E}{kT^2} \end{aligned}$$

La segunda derivada, expresada en la parte izquierda de esta ecuación, se va a cero por ser todos sus términos constantes para T quedando por realizar, únicamente, la primera derivada que nos da de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{q\tau_0} \right) \left(\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(\frac{E}{kT^2} \right) + \frac{E}{k} \left(-\frac{1}{T} + \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T^2}\right) - \frac{1}{2} \frac{E^2}{k^2 T^3} + \dots \right) \right) \\ = \frac{E}{kT^2} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{1}{q\tau_0}\right)\left(\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)+\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\left(\frac{E}{kT}\right)+\frac{E}{k}\left(-\frac{1}{T}+\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T^2}\right)-\frac{1}{2}\frac{E^2}{k^2T^3}+\dots\right)\right)$$

$$=\frac{E}{kT^2}$$

Desarrollando en serie la segunda exponencial tendremos

$$\left(\frac{1}{q\tau_0}\right)\left(\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)+\frac{E}{kT}\left(1-\frac{E}{kT}+\frac{1}{2}\frac{E^2}{k^2T^2}\right)+\frac{E}{kT}\left(-1+\frac{E}{kT}-\frac{1}{2}\frac{E^2}{k^2T^3}+\dots\right)\right)$$

$$=\frac{E}{kT^2}$$

Como puede apreciarse, sólo sobrevive de la expresión lo siguiente:

$$\frac{1}{q\tau_0}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)=\frac{E}{kT^2}$$

Esta expresión nos permite determinar finalmente el resultado de diferenciar la ecuación 3.9 con el objetivo de encontrar el pico máximo de temperatura quedando

$$T_m = \left[\frac{E}{\kappa} q \tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T_m}\right)\right]^{1/2} \quad 3.13$$

En esta expresión podemos observar claramente que la temperatura del máximo está relacionada con los parámetros de Energía de activación y tiempo de relajación. Si conocemos los valores de E y τ_0 podemos determinar el valor de T_m . Generalmente el valor de T_m se obtiene de la curva experimental. Por esto, si damos un valor determinado a E, obtenemos directamente el valor de τ_0 .

También puede notarse, que sólo de manera numérica será posible despejar claramente el parámetro de la temperatura máxima, pues analíticamente no lo es.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Simulación

Un camino que nos permite ver que el comportamiento de las curvas ITC obedecen cinética de primer orden es el factor geométrico³³. En el presente trabajo se presentan dos parámetros geométricos, a saber, el factor geométrico de simetría μ_g , y el factor geométrico γ . Estos dos factores se obtienen relacionando los términos que presenta la Fig. 4.1. Las formas son las siguientes:

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega}$$

y

$$\gamma = \frac{\tau}{\delta}$$

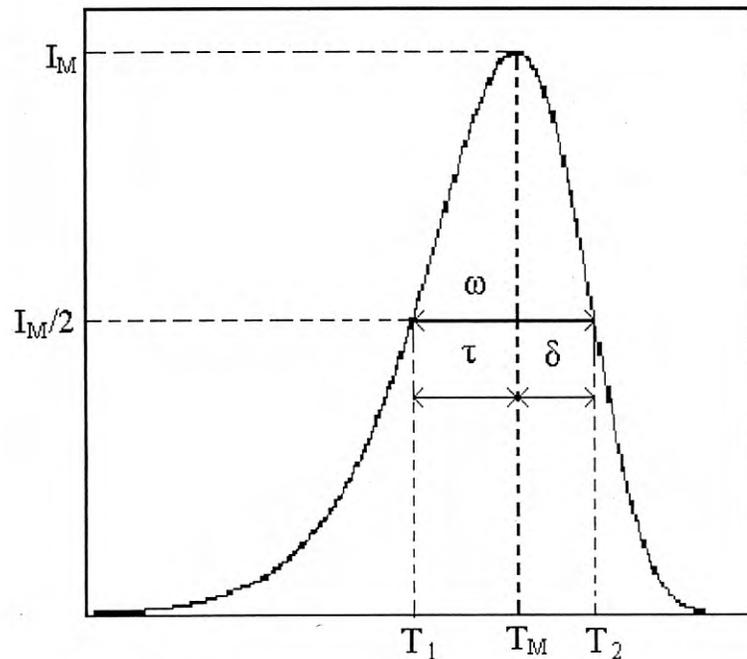


Fig. 4.1. Caracterización de parámetros geométricos

En estas relaciones el término δ es la distancia entre T_M y T_2 , τ es la diferencia entre T_M y T_1 y ω es T_2 menos T_1 . Ahora bien, T_M viene siendo la temperatura máxima del pico, T_1 y T_2 son los puntos máximos correspondientes a la mitad de la intensidad de T_M .

De acuerdo a la propiedad asimétrica del pico de primer orden, τ es casi 50% más grande que δ . Para cinética de primer orden μ_g es igual a 0.42, mientras que para cinética de segundo orden es 0.52. Por otro lado, de la relación

$$|0.52 - \mu_g| - |0.42 - \mu_g|$$

pueden deducirse dos posibilidades. Si es menor que cero se considera o tiende a cinética de segundo orden, porque dicha cinética produce una curva simétrica, mientras que si el resultado es positivo se trata de primer orden.

En el caso de la curva experimental 1, figura 4.4, el valor de μ_g es de 0.44, muy cercano al valor que se predice teóricamente. Al realizar la operación del valor absoluto arriba señalada, nos da un valor de 0.06, mismo que es positivo y por ende, se trata de una cinética de primer orden. Para el caso de la curva experimental 2, figura 4.5, μ_g dio un valor de 0.426, muy cercano de nuevo a 0.42. Al realizar la misma operación del caso anterior nos da el valor de 0.08, que es positivo nuevamente.

En el punto 4.3 se pueden apreciar los ajustes a las curvas experimentales que se presentan en el punto 4.2. Teniendo como fundamento estos resultados presento a continuación una figura en el que se presentan tres curvas simuladas con la expresión de la cinética de primer orden, con parámetros de la técnica ITC. Por la ecuación 3.13 sabemos que E y τ_0 , que son la energía de activación y el tiempo de relajación del material, son los valores que nos ayudan a determinar las características de las curvas. En esta ocasión el parámetro de variación fue la energía de activación, siendo el resultado como sigue:

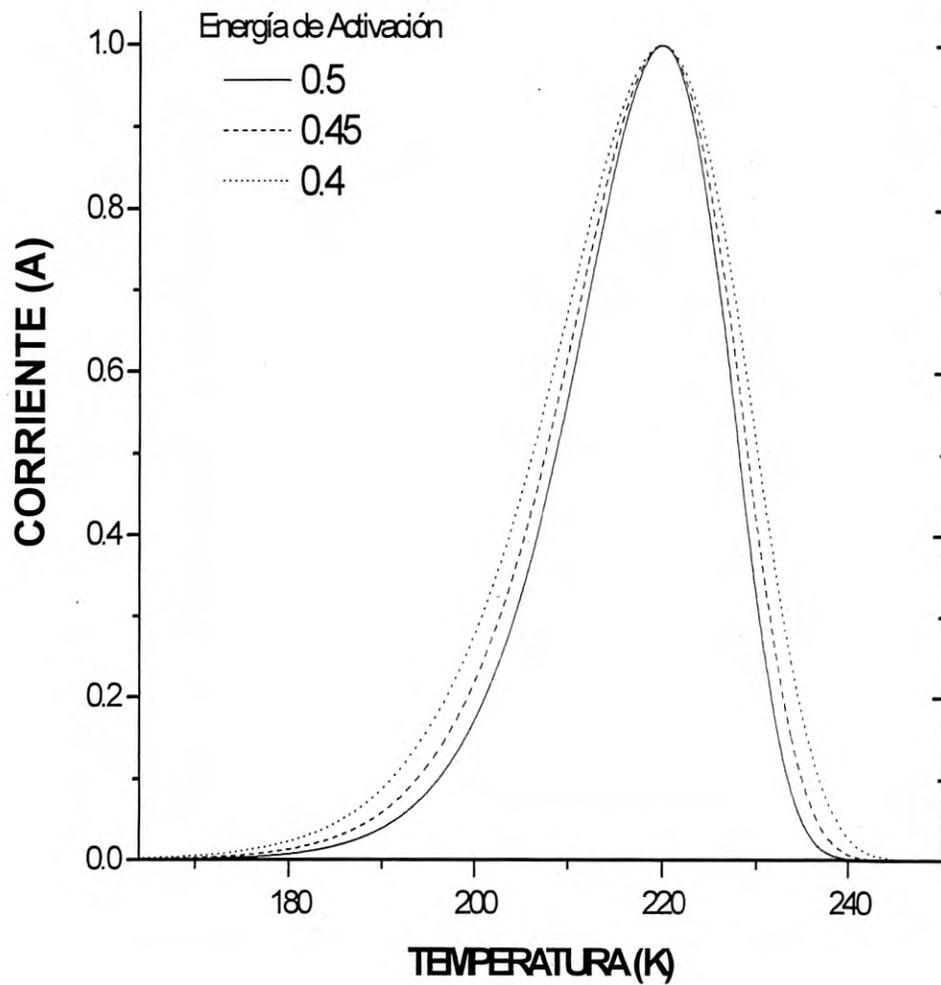


Fig. 4.2. Aquí se muestra el cambio de la anchura de la curva dependiente de los valores de energía de activación

Haciendo este procedimiento para varios valores de la energía de activación podemos observar un comportamiento más claro de lo que ocurre con el ancho de la curva en la medida en que aumente o disminuya la energía de activación (el programa que se utilizó está presentado en el Apéndice 5). Esto se puede ver claramente en la siguiente figura

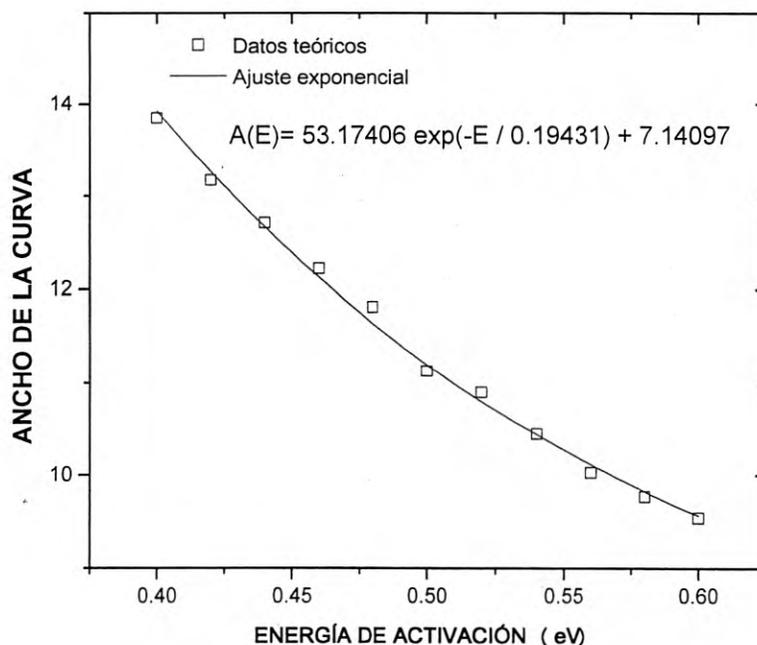


Fig. 4.3. Comportamiento de la anchura de la curva como función de la energía de activación con un ajuste exponencial.

Ahora bien, el factor γ es otro parámetro que nos permite confirmar de qué cinética se trata. Si el valor oscila entre 0.7 y 0.8 será cinética de primer orden, mientras que si es entre 1.05 y 1.20 estaremos tratando con segundo orden.

En resumen, tanto estos parámetros geométricos como el ajuste teórico a la curva experimental nos darán elementos suficientes para saber qué tipo de cinética se nos está presentando.

4.2 Curvas experimentales

La corriente de depolarización generada por la técnica ITC, como ya se ha mencionado anteriormente, obedece cinética de primer orden. En el presente punto se mostrará, con ayuda de dos curvas experimentales (ver figuras 4.4 y 4.5), presentadas aquí con permiso de los autores²⁰, un estudio que permite corroborar que se cumple lo dicho anteriormente.

Los cristales utilizados fueron $Na_{1-x}K_xCl$ y $KCl_{1-x}Br_x$: El factor x tiene que ver con la composición del material. La temperatura de polarización, el voltaje aplicado y la razón de calentamiento fueron iguales para ambos casos: 234 K, 1200 V y 0.08 K/s, respectivamente.

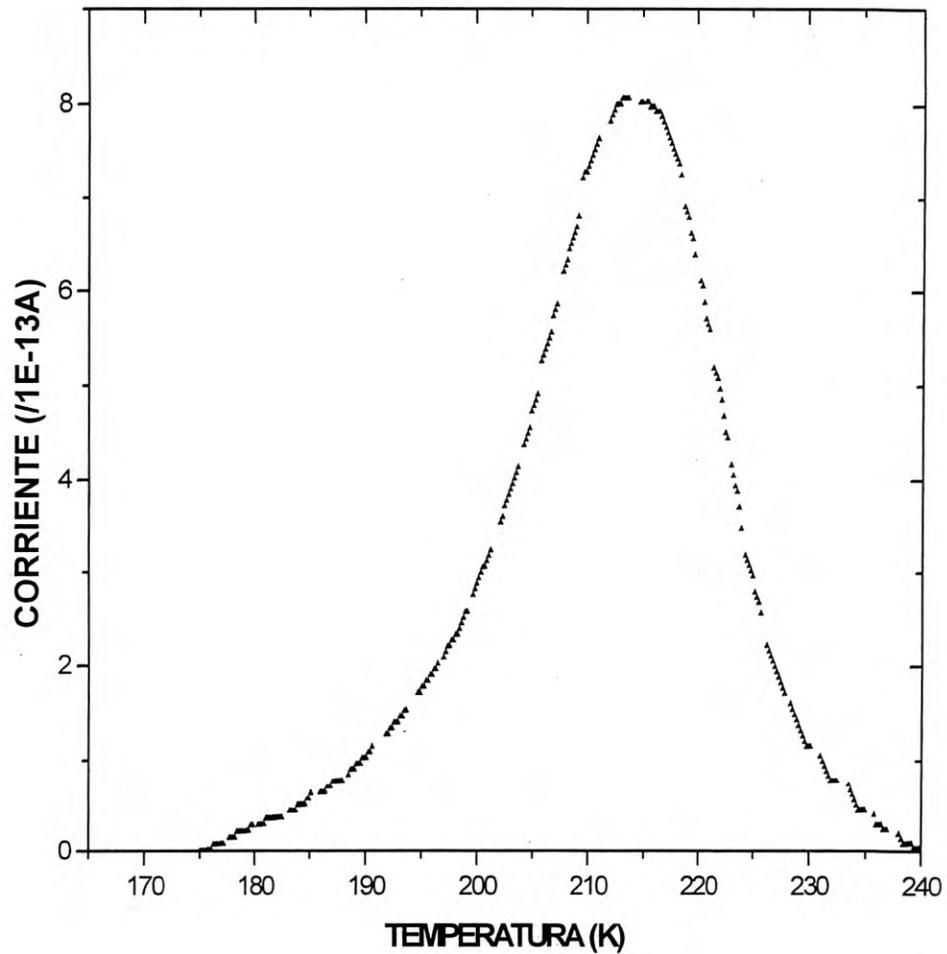


Fig. 4.4. Curva ITC de un cristal $Na_{1-x}K_xCl$ con una composición de $x = 0.04$. La energía de activación obtenida fue de 0.56 eV. La temperatura máxima fue 213.1 K

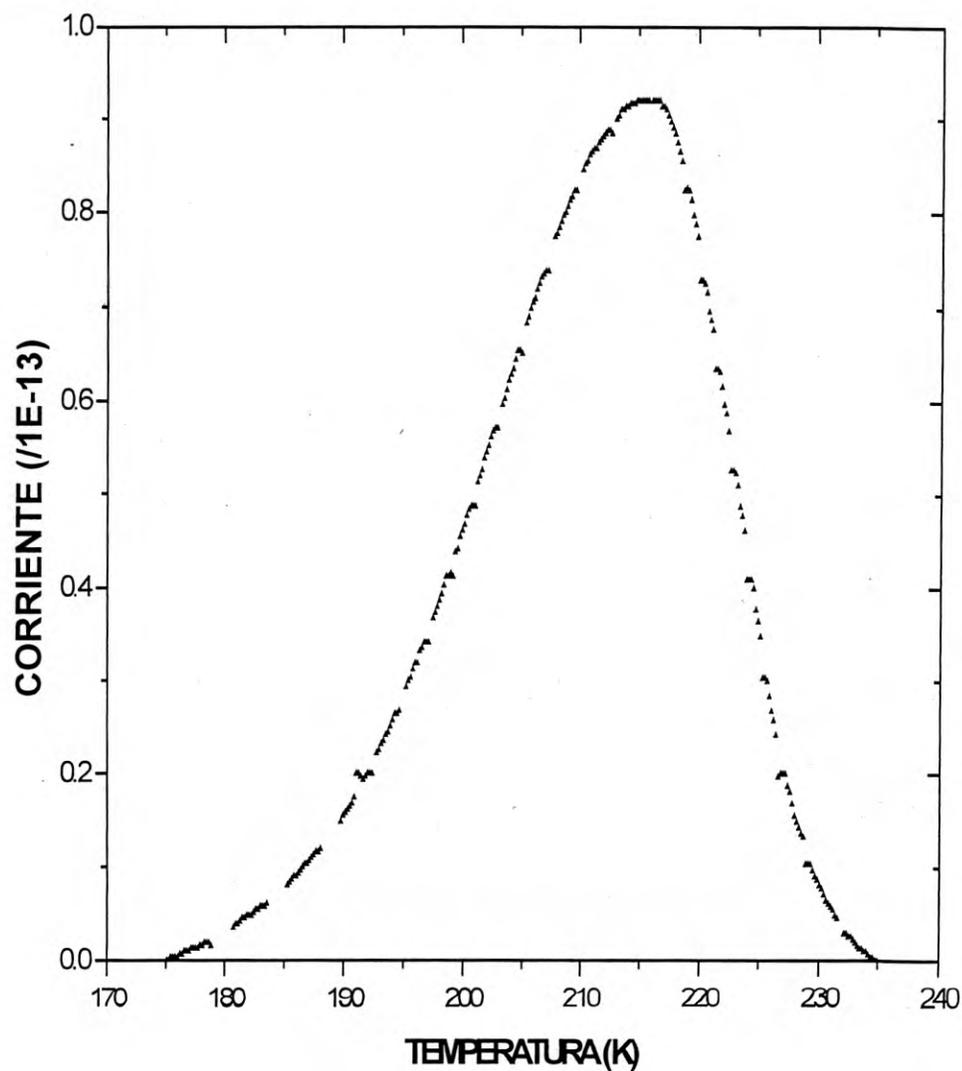


Fig. 4.5 Curva ITC de un cristal de $KCl_{1-x}Br_x$ con una composición de $x = 0.03$. La energía de activación fue 0.59 eV. La temperatura máxima fue 214.8 K.

4.3 Ajuste

En esta ocasión se presenta un ajuste que permitirá observar gráficamente que el modelo de cinética de primer orden ajusta satisfactoriamente el comportamiento experimental. Los ajustes se presentan en las figuras 4.6 y 4.7.

Las diferencias que se observan pueden deberse a varios factores.

Primero, el tratamiento teórico siempre nos va dar un comportamiento bien definido, mientras que los datos experimentales no siempre se ajustan a dicho comportamiento, como se puede apreciar en las gráficas.

Segundo, los materiales utilizados en los experimentos nunca son totalmente puros, es decir, siempre contarán con algunos defectos que no son contemplados al momento de iniciar un estudio de cualquier índole.

Tercero, concretándose en las curvas experimentales que se presentan en las figuras 4.4 y 4.5, los puntos que no se asemejan en el ajuste puede deberse a la presencia de otros tipos de dipolos que hacen que la curva se desfase del tratamiento teórico, es decir, quizá la cantidad de éstos últimos sea muy pequeña comparada con los del otro tipo de dipolos que permiten la curva mayor y también generen una curva, pero, de dimensiones tan pequeña que no se logra apreciar contundentemente. También pudiera ocurrir que en el material existieran dipolos con mayor o menor distancia, con mayor o menor carga, etc.

Cuarto, en todo experimento siempre existen situaciones a su alrededor que afectan a la obtención de los datos. Por ejemplo, las corrientes medidas por la técnica ITC son tan pequeñas que pueden verse afectadas hasta con los mismos aparatos de medición, la electrostática de quien realiza el experimento, etc.

Cada uno de estos comentarios anteriores permite tener argumentos necesarios para explicar el por qué de las diferencias en los parámetros que se observan en las figuras 4.4 y 4.5 con la de los ajustes.

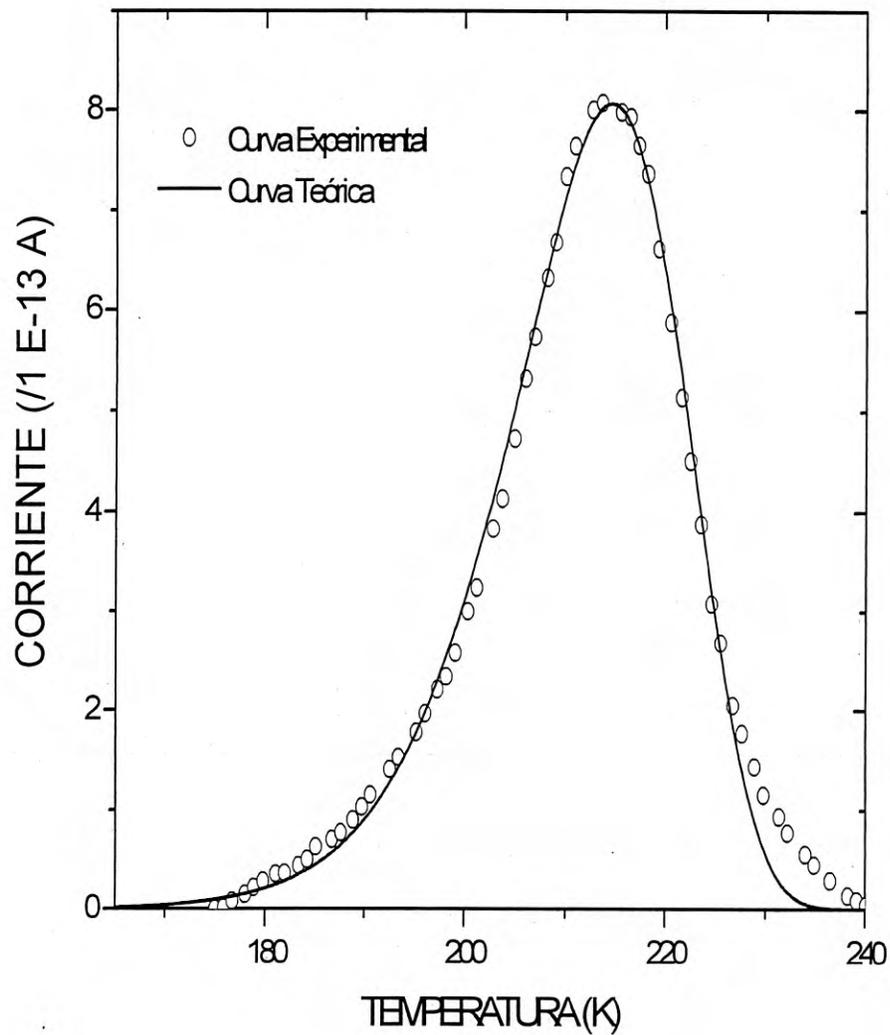


Fig. 4.6. Ajuste de la muestra $Na_{1-x}K_xCl$ con una composición de $x = 0.04$. La energía de activación fue .48 eV. Su temperatura máxima fue de 214.5 K.

La curva experimental del cristal $Na_{1-x}K_xCl$ con una composición de $x = 0.04$, como puede observarse en la Fig. 4.6, se acercó mucho al modelo teórico, así como también la del cristal de $KCl_{1-x}Br_x$ con una composición de $x = 0.03$, como lo ilustra la gráfica siguiente.

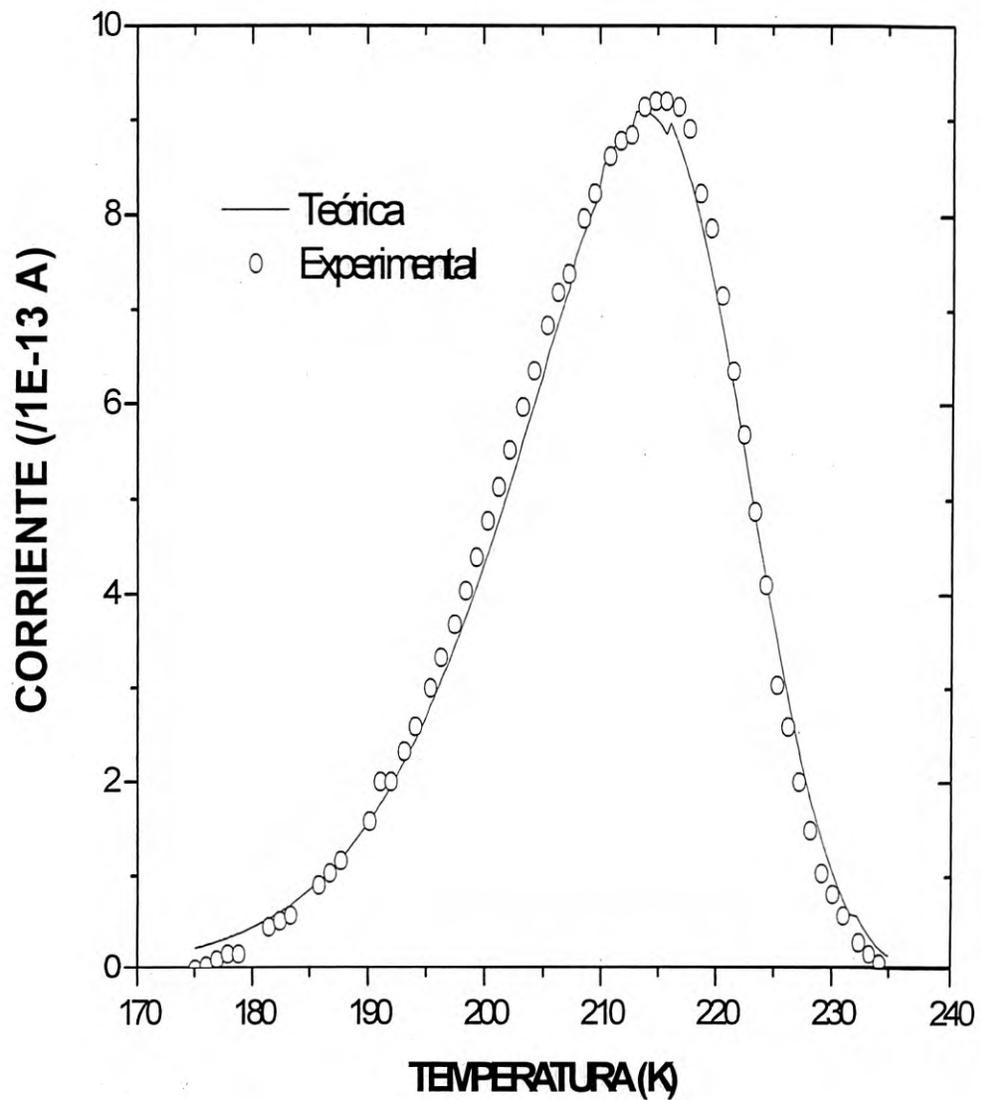


Fig. 4.7 Ajuste de la muestra $KCl_{1-x}Br_x$ con una composición de $x = 0.03$. La energía de activación fue de 0.375. Temperatura máxima de 213.5 K

En síntesis, como puede apreciarse en los valores del tratamiento geométrico, como en el de los ajustes, el comportamiento de ambas curvas experimentales se puede considerar como cinética de primer orden. Como ya se ha mencionado anteriormente, los datos obtenidos de la

experimentación pueden verse afectados por varias causas físicas presentes alrededor de los mismos. Esto no quiere decir que el comportamiento de la cinética sea diferente a la de primer orden. Si estuviéramos tratando con termoluminiscencia (TL) la situación sería diferente, pues en ese caso sí se puede dar en los materiales cinética de primer, de segundo orden o de orden general. Pero en el caso de ITC solo se habla de comportamiento de primer orden.

Ahora bien, si por alguna razón un ajuste teórico no toca todos o la mayoría de los puntos experimentales, no significa que el comportamiento sea diferente a la cinética de primer orden. Se está tratando simplemente de un ajuste, que en un caso ideal debiera ser perfecto, pero que en la física real no lo es. Pueden realizarse, seguramente, modelos matemáticos que nos permitan un mejor acercamiento al comportamiento de los sistemas físicos, pero ése no es el caso del presente trabajo.

CONCLUSIONES

Pudimos apreciar en el capítulo cuarto, que las curvas experimentales que tomamos no pudieron ajustarse perfectamente a las curvas teóricas. Sin embargo, puede verse un comportamiento de cinética de primer orden en su forma y en los datos geométricos obtenidos.

Estudiar cinética de primer orden para el caso de ITC da herramienta necesaria para poderlo hacer en otros fenómenos que tienen comportamiento similar, como es el caso de TL.

Trabajar la técnica ITC nos permitió, en primera instancia, visualizar otras que tienen un comportamiento similar y que pueden ser útiles en la enseñanza de una parte de la física de materiales y segundo, hacer un recorrido teórico de conceptos de electrostática, electrodinámica y de teoremas matemáticos que sustentan las anteriores.

En la actualidad está en auge el estudio de los nanomateriales, que al parecer no se les ha caracterizado mediante esta técnica. Por tal motivo, existe la posibilidad de abrir una línea de investigación en esta dirección que pudiera arrojar resultados interesantes.

REFERENCIAS

1. C. Bucci and R. Fieschi, *Phys. Rev. Letters*, **12**, 16 (1964).
2. Carlo Laj, *Radiations Effects and Defects in solid*, **4**, 77 (1970).
3. **P. Bräunlich**, *Thermally Stimulated Relaxation in solids*, Springer-Verlag, 1979.
4. C. Bucci and S. Riva, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 363 (1965).
5. C. Bucci, *Phys. Rev.*, **152**, 833 (1966).
6. C. Bucci and R. Fieschi, *Phys. Rev.*, **148**, 816-817 (1966).
7. M. Beltrami, R. Capelletti, and R. Fieschi, *Phys. Letters*, **10**, 3 (1964).
8. R. Cappelletti and E. De Benedetti, *Bull. Italian Phys. Soc.*, **46**, 24 (1965).
9. C. Bucci, R. Cappelletti and L. Pirola, *Phys. Rev.*, **143**, 619 (1966).
10. C. Bucci, *Phys. Rev.*, **164**, 1200 (1967).
11. P. Dansas and P. Sixou, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, **266**, 459 (1968).
12. P. Dansas, S. Mounier and P. Sixou, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, **267**, 1223 (1968).
13. W. van Meperend, B. P. M. Lenting, E. J. Bijavank and H. W. den Hartog, *Phys. Rev. B*, **16**, 2953 (1977).
14. B. P. M. Lenting, J. A. J. Numan, E. J. Bijvank and H. W. den Hartog, *Phys. Rev. B*, **14**, 1811 (1976).
15. W. van Weperend and H. W. den Hartog, *Phys. Rev. B*, **18**, 2857 (1978).
16. Z.C. Nauta-Leeffers and H. W. den Hartog, *Phys. Rev. B*, **19**, 4162 (1979).
17. V. Madhusand, S. G. Sathyanarayan and G. Sivarama Sastry, *Pramana*, **17**, 297 (1981).
18. D. Kostopoulus, S. Mouriskis and P. Varotsos, *J. Physique*, **42**, 1481 (1981).
19. J. Schoonman, *Revue de Chemie minérale*, **23**, 665 (1986).
20. A. Clark, R. Pérez, R. Aceves, et. al, *Dryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, **14**, 101-102 (1987).

21. R. Roberts, R. Barboza, G. F. L. Ferreira and M. Ferreira de Souza, *Phys. Stat. Sol.(b)*, **59**, 335, (1973).
22. **F. KIP, Arthur**, *Fundamentos de Electricidad y Magnetismo*, McGRAW-HILL, 1975.
23. **M. PURCELL, Edward**, *Electricidad y Magnetismo*, Reverté, 1988.
24. **FLEISCH, Daniel**, *A Students Guide to Maxwell's Equations*, Jhon Wiley & Sons, Inc., 1965.
25. **WEINREICH, Gabriel**, *Solids: Elementary Theory for advanced Students* Jhon Wiley & Sons, Inc., 1965.
26. **KOVETZ, Attay**, *Electromagnetic Theory*, Oxford, 2000.
27. **P.KING, Ronold y PRASAD, Sheila**, *Fundamental Electromagnetic Theory and Applications*, Prentice-Hall Hispanoamericana, 1986.
28. **REITZ-MILFORD-CHRISTY**, *Fundamentos de la teoría electromagnetica*, Addison-Wesley Iberoamericana, 1996.
29. **SMITH AND COOPER**, *Elements of Physics*, McGRAW-HILL, 1964.
30. **KITTEL, Charles**, *Introduction to Solid State Physics*, Ed. Jhon Wiley & Sons, Inc, 1986.
31. **ASHCROFT, Neil W. y MERMIN, N. David**, *Solid State Physics*, Holt, Rinchart and Winston, 1976.
32. **PAVLOV, P. V. y JOJLOV, A. F.**, *Física del Estado Sólido*, Mir, 1987.
33. **FURETA Claudio**, *Handbook of Thermoluminescence*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.

APÉNDICE 1

Este programa, hecho en Quick Basic, permite obtener la curva experimental 1 en términos de la temperatura y de la corriente.

```
DIM t(1000), j(1000), x(1000), y(1000), z(1000), ymax, u(1000), w(1000)

SCREEN 12

OPEN "c:\curva1.txt" FOR INPUT AS #1

i = 0

20 IF EOF(1) THEN GOTO 55

i = i + 1

INPUT #1, x(i), y(i)

GOTO 20

55 CLOSE #1

np = i

VIEW (50, 30)-(550, 240), 7

FOR i = 1 TO np

z(i) = 355 - y(i)

NEXT i

FOR i = 1 TO np

t(i) = (14 / 79) * (x(i) - 86) + 189

j(i) = z(i) * (5E-13 / 86)

NEXT i

'buscar el máximo experimental

jmax = j(1)

FOR i = 2 TO np

IF jmax < j(i) THEN jmax = j(i): m = i

NEXT i
```

```

WINDOW (t(1), 0)-(t(np), 6 * jmax / 5)

FOR i = 1 TO np
  PSET (t(i), j(i)), 15:
100 NEXT i

'LINE (t(1), j(1))-(t(300), j(300)), 14
a = (j(300) - j(1)) / (t(300) - t(1))
b = j(1) - a * t(1)
FOR i = 1 TO np
  u(i) = a * t(i) + b
  w(i) = j(i) - u(i)
NEXT i

PRINT t(m), w(m): CIRCLE (t(m), w(m)), 2, 11

FOR i = 1 TO np
  PSET (t(i), u(i)), 12
  PSET (t(i), w(i)), 9
NEXT i

OPEN "curva2.txt" FOR OUTPUT AS #2
FOR i = 1 TO np
  PRINT #2, t(i), w(i)
NEXT i

CLOSE #2

1000 END

```

APÉNDICE 2

Este programa, hecho en Quick Basic, permite obtener la curva experimental 2 en términos de la temperatura y de la corriente.

```
DIM t(1000), j(1000), x(1000), y(1000), z(1000), ymax, u(1000), w(1000)

SCREEN 12

OPEN "c:\FIG2DAT2.txt" FOR INPUT AS #1

i = 0

20 IF EOF(1) THEN GOTO 55

i = i + 1

INPUT #1, x(i), y(i)

GOTO 20

55 CLOSE #1

np = i

VIEW (40, 30)-(600, 240), 7

FOR i = 1 TO np

z(i) = 344 - y(i)

NEXT i

FOR i = 1 TO np

t(i) = (16 / 85) * (x(i) - 180) + 170

j(i) = z(i) * (2E-13 / 62)

NEXT i

'buscar el máximo experimental

jmax = j(1)

FOR i = 2 TO np

IF jmax < j(i) THEN jmax = j(i): m = i
```

```

NEXT i
WINDOW (t(1), 0)-(t(np), 5 * jmax / 5)
FOR i = 1 TO np
  PSET (t(i), j(i)), 15:
100 NEXT i
  'LINE (t(1), j(1))-(t(300), j(300)), 14
  ' GOTO 1000
  a = (j(np) - j(1)) / (t(np) - t(1))
  b = j(1) - a * t(1)
  FOR i = 1 TO np
    u(i) = a * t(i) + b
    w(i) = j(i) - u(i)
  NEXT i
  PRINT t(m), w(m): CIRCLE (t(m), w(m)), 2, 11
  FOR i = 1 TO np
    PSET (t(i), u(i)), 12
    PSET (t(i), w(i)), 9
  NEXT i
  OPEN "C:\curva3.txt" FOR OUTPUT AS #2
  FOR i = 1 TO np
    PRINT #2, t(i), w(i)
  NEXT i
  CLOSE #2
1000 END

```

APÉNDICE 3

Este programa, hecho en Quick Basic, permite ajustar la curva experimental 1.

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

SCREEN 12

CLS

l = 4.45E-10 'Distancia dipolar

e = 1.602E-19 'Carga del electrón

W0 = .44 'energía de activación

k1 = 1.381E-23 'constante de Boltzamann

k = .0000862

s = 1 'Factor geométrico

Nd = 3.9E+24 'Concentración dipolar

Tm = 214.6

Pm = l * e 'Momento dipolar

Fp = 1200000!'Intensidad del campo eléctrico

Tp = 300 'Temperatura de polarización

q = .08 'Razón de calentamiento

tau0 = k * Tm * Tm * EXP(-W0 / (k * Tm)) / (q * W0)

a = .0435

pe = a * tau0

Nd = (pe * k1 * Tp) / (s * (Pm ^ 2) * Fp)

PRINT Nd

delta = .1

b = .5 * delta

np = (300 - 80) / delta

```

c = 1 / (q * tau0) 'Factor preexponencial del integrando
z(1) = 0 'integral de T0 a T0
'calcula las temperaturas y las exponenciales
FOR i = 1 TO np
t(i) = 80 + delta * (i - 1) ' Estas T's son temperaturas
f(i) = EXP(-W0 / (k * t(i))) 'Estas son las exponenciales de Jd
NEXT i
'Calcula las integrales parciales a partir de un T0.
FOR i = 2 TO np
z(i) = z(i - 1) + b * (f(i) + f(i - 1)) 'Estas son las integrales de Jd
NEXT i
'Calcula la corriente de depolarización
FOR i = 1 TO np
j(i) = a * f(i) * EXP(-c * z(i)) ' Esta es la corriente de depolarización

NEXT i
FOR i = 1 TO np
IF j(i) > max THEN
max = j(i)
Tmax = t(i)
END IF
NEXT
PRINT "Tmax,jmax: "; Tmax, max

OPEN "curva2.txt" FOR INPUT AS #1

i = 0

```

```

60 IF EOF(1) THEN GOTO 70

    i = i + 1

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

    GOTO 60

70
    CLOSE #1

    ndata = i

VIEW (50, 30)-(550, 240), 7

WINDOW (80, 0)-(300, 8.11E-13)

    FOR i = 1 TO np

        IF i = 1 THEN PSET (t(i), j(i)), 15: GOTO 100

        LINE -(t(i), j(i)), 15

100    NEXT i

        FOR i = 1 TO ndata

            IF i = 1 THEN PSET (x(i), w(i)), 15: GOTO 200

            LINE -(x(i), w(i)), 12

200    NEXT i

OPEN "itc6" FOR OUTPUT AS #1

FOR i = 1 TO np

PRINT #1, t(i), j(i)

NEXT i

CLOSE

```

APENDICE 4

Este programa, hecho en Quick Basic, permite ajustar la curva experimental 2.

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

SCREEN 12

CLS

Fp = 1200000 'Intensidad del campo eléctrico

Tp = 300 'Temperatura de polarización

l = 4.45E-10 'Distancia dipolar

e = 1.602E-19 'Carga del electrón

Pm = l * e 'Momento dipolar

k1 = 1.381E-23 'constante de Boltzmann

k = .0000862

s = 1 'Factor geométrico

'Nd = 3.9E+20 'Concentración dipolar

q = .08 'Razón de calentamiento

Tm = 213.5

W0 = .376 'energía de activación

'a = .0043

tau0 = (k * Tm * Tm * EXP(-W0 / (k * Tm))) / (q * W0)

'pe = a * tau0

'Nd = (pe * k1 * Tp) / (s * (Pm ^ 2) * Fp)

'PRINT Nd

'np = (300 - 80) / delta 'número de puntos del cálculo de j(i)

c = 1 / (q * tau0) 'Factor preexponencial del integrando

z(1) = 0 'integral de T0 a T0

```

'calcula las temperaturas y las exponenciales

OPEN "curva3.txt" FOR INPUT AS #2
i = 0

60 IF EOF(2) THEN GOTO 70

i = i + 1

INPUT #2, x(i), w(i)

GOTO 60

70
CLOSE #2

ndata = i

np = ndata

delta = x(2) - x(1)

b = .5 * delta

FOR i = 1 TO np

t(i) = 80 + delta * (i - 1) 'Estas T's son temperaturas

t(i) = x(i)

f(i) = EXP(-w0 / (k * t(i))) 'Estas son las exponenciales de Jd

NEXT i

'Calcula las integrales parciales a partir de un T0.

FOR i = 2 TO np

z(i) = z(i - 1) + b * (f(i) + f(i - 1)) 'Estas son las integrales de Jd

NEXT i

'Calcula la corriente de depolarización

a = .008

500

FOR i = 1 TO np

```

```

j(i) = a * f(i) * EXP(-c * z(i)) ' Esta es la corriente de depolarización
NEXT i
'IF j(169) < w(169) THEN a = a + .00001: GOTO 500
IF j(169) > w(169) THEN a = a - .00001: GOTO 500
FOR i = 1 TO np
IF j(i) > max THEN
max = j(i): nr = i
Tmax = t(i)
END IF
NEXT
PRINT "Tmax,jmax: "; Tmax, max
VIEW (50, 30)-(550, 240), , 7
WINDOW (t(1), 0)-(t(np), 1E-12)
    FOR i = 1 TO np
        IF i = 1 THEN PSET (t(i), j(i)), 15: GOTO 100
        LINE -(t(i), j(i)), 15
100    NEXT i
        FOR i = 1 TO ndata
            IF i = 1 THEN PSET (x(i), w(i)), 15: GOTO 200
            LINE -(x(i), w(i)), 12
200    NEXT i
OPEN "itc12" FOR OUTPUT AS #1
FOR i = 1 TO np
PRINT #1, t(i), j(i)
NEXT i
CLOSE

```

APÉNDICE 5

Este programa, hecho en Quick Basic, permite obtener las curvas teóricas para ver la diferencia de las mismas al cambio de las energías de activación.

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

```
SCREEN 12
```

```
CLS
```

```
l = 4.45E-10 'Distancia dipolar
```

```
e = 1.602E-19 'Carga del electrón
```

```
W0 = .5 'energía de activación
```

```
k1 = 1.381E-23 'constante de Boltzamann
```

```
k = .0000862
```

```
s = 1 'Factor geométrico
```

```
Nd = 3.9E+24 'Concentración dipolar
```

```
Tm = 220
```

```
Pm = l * e 'Momento dipolar
```

```
'PRINT Pm
```

```
Fp = 1200000!'Intensidad del campo eléctrico
```

```
Tp = 300 'Temperatura de polarización
```

```
q = .08 'Razón de calentamiento
```

```
tau0 = k * Tm * Tm * EXP(-W0 / (k * Tm)) / (q * W0)
```

```
'PRINT tau0
```

```
Pe = (s * Nd * (Pm ^ 2) * Fp) / (k1 * Tp)
```

```
'PRINT Pe
```

```
'a = (Pe / tau0) 'Factor preexponencial
```

```
a = .0435
```

```
' Pe = a * tau0
```

```

' Nd = (Pe * k1 * Tp) / (s * (Pm ^ 2) * Fp)

' PRINT Nd

'PRINT pe

delta = .1

b = .5 * delta

np = (300 - 80) / delta

c = 1 / (q * tau0) 'Factor preexponencial del integrando

'PRINT c

z(1) = 0 'integral de T0 a T0

'calcula las temperaturas y las exponenciales

FOR i = 1 TO np

t(i) = 80 + delta * (i - 1) 'Estas T's son temperaturas

f(i) = EXP(-W0 / (k * t(i))) 'Estas son las exponenciales de Jd

NEXT i

'Calcula las integrales parciales a partir de un T0.

FOR i = 2 TO np

z(i) = z(i - 1) + b * (f(i) + f(i - 1))'Estas son las integrales de Jd

NEXT i

'Calcula la corriente de depolarización

FOR i = 1 TO np

j(i) = a * f(i) * EXP(-c * z(i))' Esta es la corriente de depolarización

'PRINT t(i), j(i)

NEXT i

FOR i = 1 TO np

IF j(i) > max THEN

```

```

max = j(i)
Tmax = t(i)
END IF
NEXT
PRINT "Tmax,jmax: "; Tmax, max
' OPEN "curva2.txt" FOR INPUT AS #1
i = 0
'60 IF EOF(1) THEN GOTO 70
i = i + 1
' INPUT #1, x(i), w(i)
'GOTO 60
70
CLOSE #1
ndata = i
VIEW (50, 30)-(550, 240), , 7
WINDOW (80, 0)-(300, 1.21E-11)
FOR i = 1 TO np
IF i = 1 THEN PSET (t(i), j(i)), 15: GOTO 100
LINE -(t(i), j(i)), 15
100 NEXT i
WINDOW (80, 0)-(300, 8.11E-13)
FOR i = 1 TO ndata
IF i = 1 THEN PSET (x(i), w(i)), 15: GOTO 200
LINE -(x(i), w(i)), 12
200 NEXT i

```

```
OPEN "itc7" FOR OUTPUT AS #1
```

```
FOR i = 1 TO np
```

```
PRINT #1, t(i), j(i)
```

```
NEXT i
```

```
CLOSE
```