

ANÁLISIS DE RELAJACIÓN IÓNICA Y ESTRUCTURAL DEL SISTEMA VITREO $x\text{AgI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}+\text{KI}$

Analysis of ionic and structural relaxation of the vitreo system $x\text{AgI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}+\text{KI}$

R. D. Maza¹
A. Garcia²

Recibido: 06/11/2017

Aceptado: 02/08/2018

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de los procesos de relajación eléctrica en los sistemas ternarios $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$ en variadas concentraciones, mostraron relajación estructural, característica de sistemas vítreos. Su estudio sistemático ha permitido establecer una metodología para estudios térmicos, la interpretación y determinación de las temperaturas de transición, dados los procesos de relajación entálpica presentes, los cuales según se observa son dependientes de la concentración del ion amonio (NH_4I). De aquí la importancia de considerar historia térmica de los sistemas. Es por esto que, se utilizó el formalismo de la conductividad, en el dominio de la frecuencia, y del módulo eléctrico, en el dominio del tiempo, para estudiar la dinámica del transporte iónico en estos materiales cuyas especies iónicas mayoritarias son cationes de plata. Los datos experimentales

conducen con los modelos teóricos propuestos. Los esfuerzos se dirigieron a efectuar mediciones de espectroscopia de impedancias a bajas temperaturas, para análisis de relajación iónica, en el rango de frecuencias de 40 Hz a 1 MHz. Se observó una dependencia potencial de la conductividad σ con la frecuencia, la cual se interpreta como una característica de los efectos de la interacción ión-ión durante el proceso de salto. El análisis de la dependencia en frecuencia del módulo eléctrico para los sistemas en diferentes concentraciones de Ag, muestran que la función de decaimiento en el tiempo para la relajación del campo eléctrico está bien descrita por una función exponencial “estirada” de la forma $\exp[-(t/\tau)^\beta]$. Para el $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$ se observa que las correlaciones entre los iones dependen de la concentración de la fase dopante.

Palabras clave: relajacion estructural, fase dopante.

¹Docente Universidad de Cartagena - rubend81481@hotmail.com

² Universidad de Cartagena - Profesor, Director del Grupo de Investigación GICIS, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - alvaro_garcia137@yahoo.com

Abstract

Through this work we present a study of the electrical relaxation processes in the ternary systems $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$ in varied concentrations, the systems showed structural relaxation, characteristic of vitreous systems, its systematic study has allowed to establish a methodology for thermal studies, in addition the interpretation and determination of the transition temperatures, given the processes of enthalpic relaxation present which according to is observed are dependent on the concentration of the ammonium ion (NH_4I) of here the importance to consider thermal history of the systems. The formalism of conductivity, in the frequency dominium, and of the electrical module, in the time domain, was used to study the dynamics of ionic transport in these materials whose main ionic species are silver cations. The experimental data

agree with the proposed theoretical models. Efforts were directed to perform impedance spectroscopy measurements at low temperatures, for ionic relaxation analysis, in the frequency range from 40 Hz to 1 MHz. A potential dependence of ac conductivity on frequency was observed, which is interpreted as a characteristic of the effects of ion-ion interaction during the hopping process. The analysis of the frequency dependence of the electrical module for systems at different concentrations of Ag shows that the decay function in time for relaxation of the electric field is well described by a "stretched" exponential function of the form $\exp[-(t/\tau)^\beta]$. For $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$ it is observed that the correlations between ions depend on the concentration of the doping phase.

Keywords: structural relaxation, dopant phase.

Introducción

El yoduro de plata (AgI) ha sido el conductor iónico sólido más estudiado gracias a su alta conductividad iónica por encima de 420 K y continúa siendo actualmente el sistema cristalino patrón en la investigación del transporte iónico en estado sólido (Agrawal & Gupta, 1999), (Gupta, 2010), (Tomaev, Tveryanovich & Bal'makov, 2014).

El AgI en su fase- α con simetría cristalina cúbica ($T > 420$ K) es el prototipo de los denominados materiales superiónicos o conductor iónico rápido, con conductividades iónicas DC del orden de 0.1 Scm^{-1} , que es comparable a un buen electrolito líquido o sal fundida (Cochrane & Fletcher, 1971) (Vonnegut, Chessin & Passarelli, s.f) El interés tecnológico en electroquímica de estado sólido es disponer de materiales superiónicos cercanos a la temperatura ambiente, por lo que ingentes esfuerzos se hacen en el mundo para lograr estos niveles de conducción en fases sólidas con amplia ventana electroquímica y suficientemente estables tanto mecánica como térmicamente (Tomaev, Tveryanovich, & Bal'makov, 2012).

Por otro lado, muchos trabajos experimentales y estudios teóricos se han dedicado a dilucidar la dinámica de red de los haluros de amonio, debido a la gran variedad de posibles configuraciones de los iones tetraédricos en la red cristalina de los compuestos correspondientes. Estos cristales iónicos presentan numerosas transiciones de fases especialmente cuando son llevados a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. Estas transiciones son fácilmente inhibidas al sustituir los iones, por iones más isotrópicos como el K^+ y el Ag^+ (García & Vargas, 1993).

Recientemente se presta mucha atención al sistema compuesto por los yoduros de amonio y potasio, pues, después de ser mezclados en solución acuosa y cristalizados, forman una solución sólida para todas las concentraciones (Mata, 2002).

El objetivo principal de este trabajo, es caracterizar térmica, eléctrica y estructuralmente, cristales de AgI dopados con yoduro de amonio NH_4I crecidos bajo el método de evaporación lenta, usando como solvente una solución de acetonitrilo y KI en relación molar $\text{Ag}:\text{K}$ 1:1, obteniéndose un sistema vítreo ternario $x\text{AgI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}+\text{KI}$ con diferentes concentraciones de NH_4I , donde el amonio es el responsable del carácter vítreo. Para la caracterización térmica de los parámetros termodinámicos se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC). Para el análisis de cambios de fase, se aplicó el método de relajación estructural o envejecimiento físico.

Para la caracterización de los parámetros eléctricos como función de la temperatura y la frecuencia del campo eléctrico aplicado se utilizó espectroscopia de impedancia (IS). En el estudio de relajación de la conductividad iónica, se aplicó el método de Kolrausch-William-Watts (KWW), y el modelo propuesto por K. L. Ngai (1993) en el dominio del tiempo, con una función de distribución del tipo KWW. Al usar la representación de la parte real de la conductividad, $\sigma'(\omega)$, donde ω es la frecuencia

angular del campo eléctrico aplicado, se observa un comportamiento asociado con la ley universal de potencia, ωn , a altas frecuencias (Jonscher, A.K., León, C.J., Santamaría, k., 1998), como consecuencia de las correlaciones de los portadores de carga (n es un exponente que varía entre 0 y 1 que indica el grado de correlación a medida que su valor disminuye).

Los resultados en las medidas de las propiedades térmicas, eléctricas y estructurales del sistema se interpretan con base al estado vítreo inducido por el desorden posicional del ión amonio.

Método

Experimental y preparación de las muestras

Para preparar el sistema ternario $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$ libre de solvente por el método de disolución, se utilizaron los reactivos NH_4I , KI , y AgI con una pureza del 99.9% distribuido por la firma Alfa Products. Los compuestos se sintetizaron utilizando una solución de 40 ml de acetonitrilo y KI en la relación $\text{Ag}:\text{K}$ de 1:1, para aumentar la polaridad del solvente y poder así disolver el AgI , a la disolución se le agrega NH_4I , en diferentes porcentajes molares en peso de AgI respecto de NH_4I , posteriormente se agitan durante dos horas y luego se extrae el solvente en un desecador con sílica gel durante cuatro días, después de los cuales se encuentran cristallitos que se seleccionan manualmente, limpian y almacenan en el desecador. El $\text{AgI}+\text{KI}$ se preparó en un porcentaje de 70.68%.

Técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos

Para el análisis de los diferentes sistemas cristalizados se usaron tres técnicas experimentales que permitieron caracterizar térmica y eléctricamente los cristales. Se estudia la relajación estructural desde un punto de vista calorimétrico la técnica de análisis térmico más importante para el estudio del envejecimiento físico es la calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura (MTDSC). Y la caracterización eléctrica por medio de Espectroscopia de Impedancia Compleja.

Resultados y discusión

Mediante la técnica de análisis térmico de Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada, MTDSC, y la aplicación del método de envejecimiento físico al compuesto ternario $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$, libre de solvente, para diferentes concentraciones de

amonio, NH_4 , se observa el fenómeno de envejecimiento Físico, en las transiciones asociadas a cambios estructurales de la fase β a la α del pentayoduro de plata y amonio ($\beta \rightarrow \alpha\text{-NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$) y de la fase β a la α del pentayoduro de plata y potasio ($\beta \rightarrow \alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$).

La hipótesis de que se presente el fenómeno de relajación estructural o envejecimiento Físico, propio de sistemas vítreos y amorfos, en este sistema es la introducción de desorden orientacional del ión amonio (Mata, 2002).

Por otro lado mediante la técnica de análisis térmico de Espectroscopia de impedancias compleja y la aplicación del método de KWW se analizan los procesos de relajación en el dominio del tiempo, con el método de Jonscher se analizan los procesos de relajación iónica en la conducta dispersiva de la conductividad en función de la frecuencia, encontrando concordancia entre el comportamiento eléctrico y las observaciones térmicas.

Se tomó como base conductor iónico $\text{Ag}+\text{KI}$ en la relación molar $\text{Ag}:\text{K}$ 1:1 correspondiente a un porcentaje molar en peso de 70.68%. Las curvas de análisis térmico de MDSC realizadas a este compuesto binario mostraron tres temperaturas de transición estructural, la primera a 412 K correspondiente a la transición $\beta \rightarrow \alpha\text{-AgI}$ de la fase AgI no reaccionante, la segunda a $T=483$ K de la fase $\beta \rightarrow \alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$, una tercera de la fase $\beta \rightarrow \alpha\text{-NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ a $T=508$ K y por último la fusión de la fase KAg_4I_5 a $T=784$ K.

Los resultados están de acuerdo con los obtenidos por Topol and Owens en 1968 y referenciados en la tabla 2.7 de la página 73 del libro de S. Chandra [16], donde se reporta un punto eutéctico a la misma temperatura de la transición estructural β a α del compuesto KAg_4I_5 a $T=512$ K ($T=239$ °C) para una concentración del 70% de AgI .

Las curvas de análisis térmico realizadas al compuesto ternario $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$, de flujo de calor reversible MTDSC de la figura 1, indican la presencia de las fases β y $\alpha\text{-AgI}$, β y $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$, β y $\alpha\text{-NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ relacionadas con las endotermas a temperaturas $T=419$ K, $T=483$ K y $T=510$ K respectivamente para la relación 60%, los valores de estas transiciones dependen de la concentración molar relativa de amonio del sistema.

Este resultado se encontró consistente con los obtenidos por Vargas, a partir de la masa enfriada súbitamente (Srirama Balaya y Sunandana,1994), (Vargas, 1997) sintetizados a partir de soluciones saturadas basadas en KI , donde se reporta para el sistema NH_4AgI_5 la temperatura de transición a $T=507$ K.

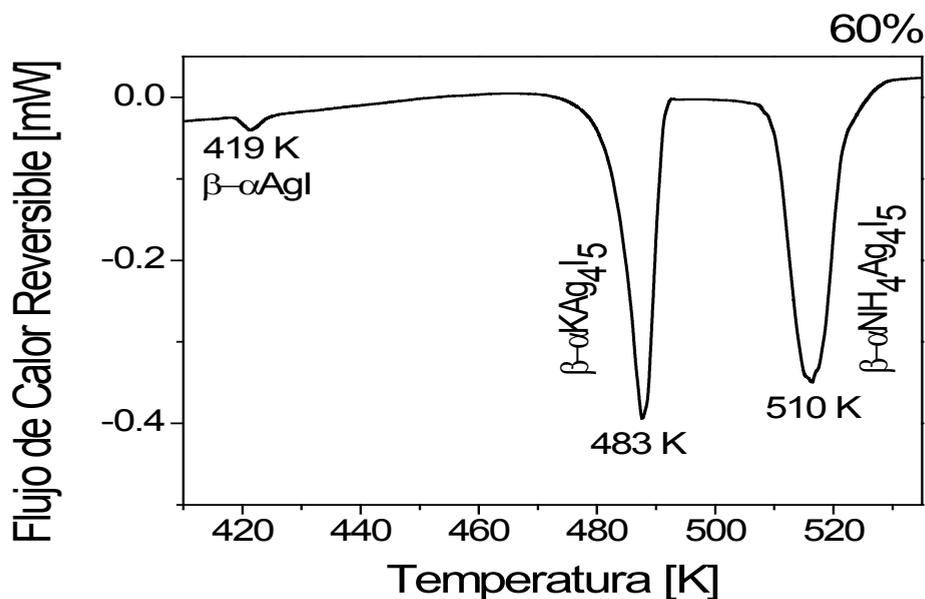


Figura 1. Curva de análisis térmico de flujo de calor reversible, donde se observan las transiciones del $\beta \rightarrow \alpha$ -AgI a temperatura $T=419$ K, $\beta \rightarrow \alpha$ -KAg₄I₅ a $T=483$ K y $\beta \rightarrow \alpha$ -NH₄Ag₄I₅ $T=510$ K con tiempo de templado $t_a = 2$ h para la concentración 60% de AgI.

Condiciones para el método de relajación estructural MTDSC

La figura 2 muestra en los gráficos de flujo de calor reversible contra temperatura. La primera curva, indicada con las letras HT, corresponde al primer barrido que borra la historia térmica de los compuestos. Los corrimientos en los picos de las transiciones estructurales (Pascheto, 1994), para compuestos con concentraciones de a) 60% y b) 65%, asociados a los cambios de fase $\beta \rightarrow \alpha$ -AgI, $\beta \rightarrow \alpha$ -KAg₄I₅ y $\beta \rightarrow \alpha$ -NH₄Ag₄I₅, dependen del tiempo de templado. Se aprecia como la entalpia de formación del proceso para la primera endoterma disminuye con el tiempo de templado posiblemente como consecuencia del la liberación de un yodo en la molécula de amonio donde la molécula

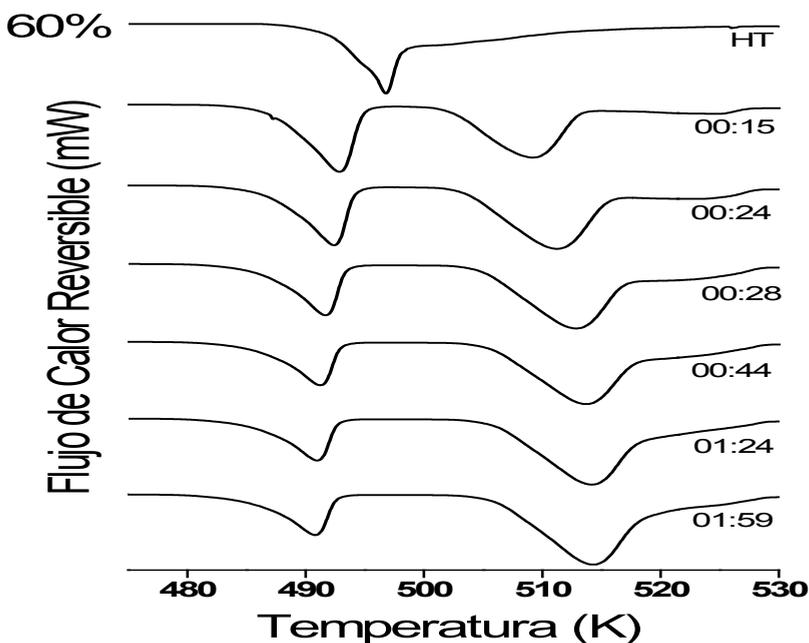


Figura 2. Curvas de análisis térmico de flujo de calor reversible contra temperatura para el sistema con 60% de AgI para diferentes tiempos de templado.

de amoníaco resultante puede salir del sistema reduciendo la fase $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$.

Para todas las muestras y cada concentración, x , se hicieron barridos con tiempos de templado, t_a , de 0, 10, 20, 30, 60, 120 min y un primer barrido para borrar la historia térmica de los sistemas.

Las componentes de flujo de calor reversible, realizadas en el rango de temperatura de $T=475\text{ K}$ a $T=530\text{ K}$ para las diferentes concentraciones molares de AgI: 50%, 60%, 65%, 70%, 80%, 90%, 95%, con temperatura de templado $t_a = 0\text{ h}$ a $t_a = 2\text{ h}$. Se muestran en la figura 4.3 b, donde se observa para las relaciones con mayor concentración de amoníaco 50%, 60%, 65%, 70%, dos endotermas relacionadas con las transiciones de fase $\beta \rightarrow \alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$ y $\beta \rightarrow \alpha\text{-NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ la fase asociada a AgI no se muestra en la figura por la relación de escala.

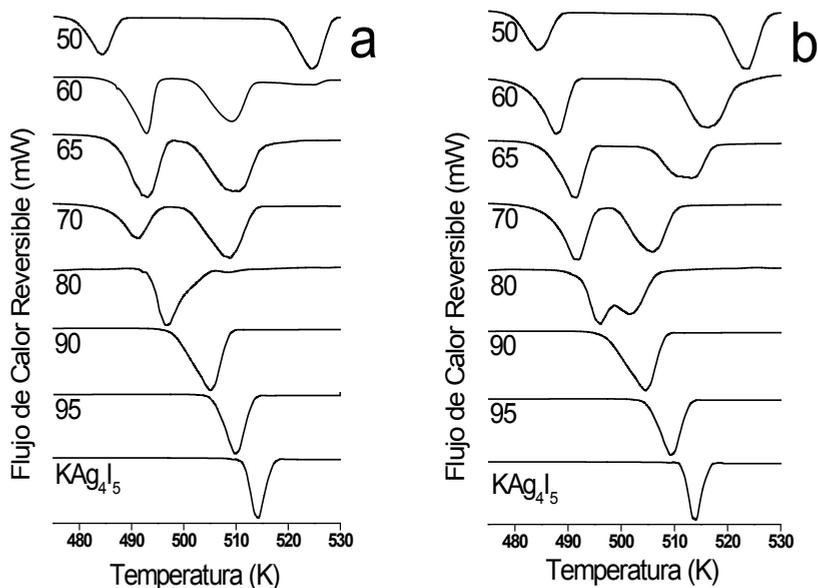


Figura 3. Curvas de análisis térmico de flujo de calor reversible MDSC con temperatura de templado $t_a = 0$ h a) y $t_a = 2$ h b) de arriba hacia abajo disminuye el contenido de NH_4I , las endotermias asociadas a las transiciones $\beta \rightarrow \alpha$ - KAg_4I_5 y $\beta \rightarrow \alpha$ - $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ se presentan con mayor diferencia de temperatura a medida que aumenta el contenido de amonio y por último se presenta la curva del KAg_4I_5 .

A partir de la relación $x=0.75$ se empiezan a solapar las endotermias, mostrando el inicio de una región de coexistencia de fases (KAg_4I_5 y $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$), de forma gradual con la disminución de NH_4I . Este efecto de solapamiento se acentúa en las relaciones 90%, 95% mostrando una ancha endoterma y corrimiento de los picos de las transiciones hacia mayores temperaturas, y por último se presenta una curva con la endoterma del cambio de fase $\beta \rightarrow \alpha$ - KAg_4I_5 . Las fases presentes en los sistemas preparados muestran procesos de relajación estructural que se manifiesta con un corrimiento de las transiciones, (figura 3) asociadas a los cambios de fase estructurales $\beta \rightarrow \alpha$ - KAg_4I_5 y $\beta \rightarrow \alpha$ - $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$, para los diferentes tiempos de templado, obedeciendo a estados de no equilibrio termodinámico, con entalpía residual característico de sistemas vítreos, inducido por el enfriamiento rápido de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, con consecuente liberación espontánea de energía entálpica residual a una temperatura de templado $T_a=308$ K.

La fase $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ induce el fenómeno de relajación estructural, debido al desorden orientacional de los iones NH_4I , con tendencias dependientes de su

concentración, a mayor contenido de amonio mayor amplitud en la relajación, como un indicativo del aumento de la fase vítrea.

Este trabajo permite establecer un método de especial interés en el estudio del envejecimiento físico de materiales amorfos o parcialmente amorfos, los cuales al ser almacenados, evolucionan espontáneamente hacia un estado de equilibrio, experimentando lo que se conoce como relajación entálpica. En este caso inducido por el NH_4I , se provocan cambios reversibles (mediante tratamiento térmico) en distintas propiedades del sistema vítreo $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$ y en su estructura. Su efecto puede ser complejo y con un impacto claro en el diseño, procesado y posterior comportamiento en servicio del material.

Las propiedades térmicas también se ven afectadas por la relajación estructural, además para la correcta interpretación de las medidas térmicas que se realicen debe tenerse en cuenta dos aspectos relevantes; primero borrar la historia térmica del sistema con un primer barrido y segundo la no linealidad de la relajación estructural (Hanaya, 1994). Por tanto se reporta el diagrama de fases de la figura 4 con base en la componente de flujo reversible de MDSC con tiempo de templado $t_a = 2$ h, tiempo para el cual los sistemas en estudio alcanzan su estado de equilibrio térmico.

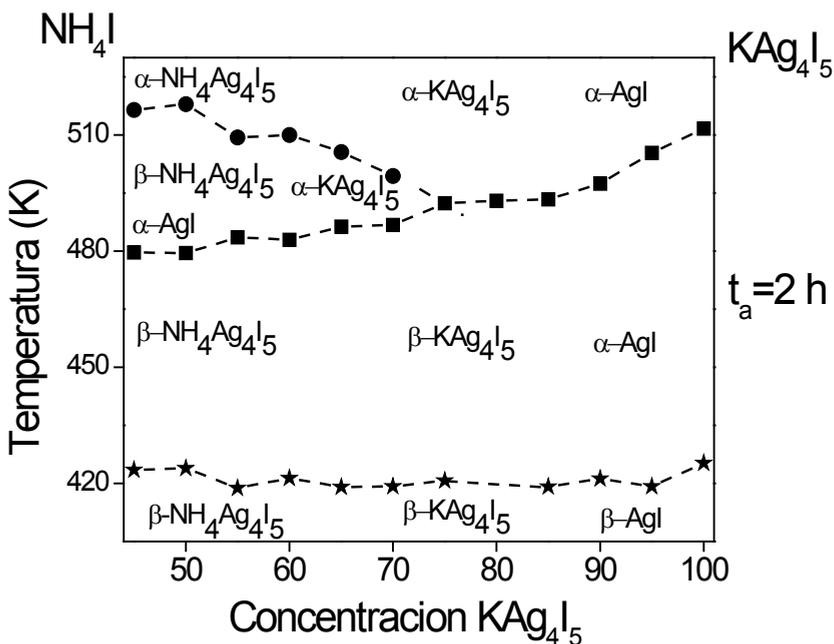


Figura 4. Diagrama de fase $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$ para las relaciones de $\text{Ag}:\text{NH}_4$.

Es importante anotar que la transición reportada por V. Srirama Swaminathan 1994, corresponde a un primer barrido, o lo que es igual, sin borrar previamente la historia térmica del material, (ver figuras 4.2 a, b). Adicionalmente solo reporta relajación para dos temperaturas de templado y no realiza un tratamiento sistemático como se presenta en este trabajo. Lo que no le permite reconocer la presencia de las dos fases $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ y KAg_4I_5 y considera, erróneamente, que en la solución saturada de KI el potasio es inerte a la reacción (Bradley, 1967).

Análisis de impedancia

En las curvas de análisis térmico del sistema $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$, con concentración de 45% de Ag de la figura 5, muestra transiciones anchas, características de una muestra policristalina, donde se alcanza a apreciar diferentes picos, asociadas a la transición de fase estructural $\beta \rightarrow \alpha\text{-NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ a $T=220$ K. La técnica de crecimiento de cristales por evaporación de metanol, empleada aquí, no permite crecer mono cristales lo suficientemente grandes para realizar medidas de impedancia en una muestra mono cristalina, por cuanto se deben hacer pastillas prensando las muestras a presiones de 103 Kg/cm^2 (presiones que no inducen cambios en el sistema).

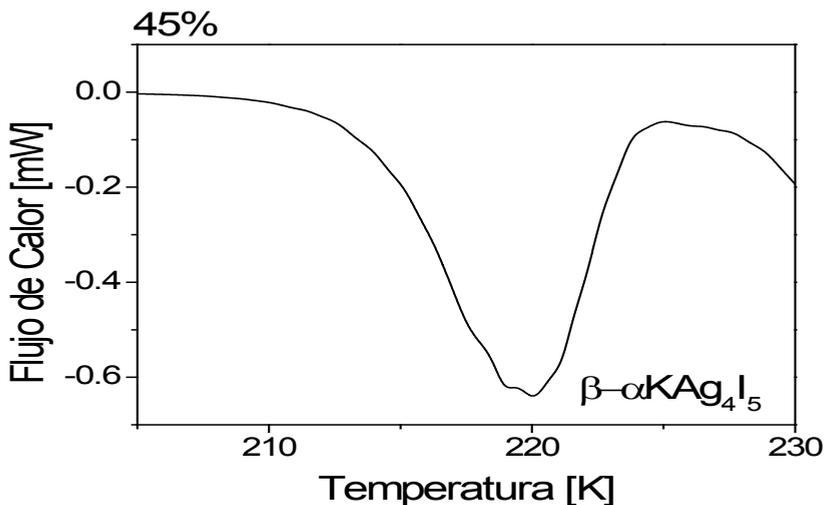


Figura 5. Curvas de análisis térmico del sistema $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$ para la concentración de 45% de Ag donde se observa la transición de fase estructural de una muestra policristalina asociada $\beta \rightarrow \alpha\text{-NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$.

Se realizaron medidas de impedancia compleja por arriba de la temperatura ambiente en el laboratorio Física de Materiales la universidad del Atlántico y por debajo de la temperatura ambiente en el laboratorio de materiales Magnéticos y Nanoestructurados de la Universidad del Quindío.

Las muestras fueron preparadas en pastillas y colocadas en electrodos de oro a una diferencia de potencial de 100 mV en un rango de frecuencia de 40 Hz a 1 MHz. La conductividad iónica DC, se calculó del valor de la resistencia del volumen del electrolito, R, encontrada en el diagrama de impedancia compleja, relacionada con conductividad de acuerdo a la ecuación $\sigma = d/RA$. Donde d es el espesor, aproximadamente 0.10 cm, A el área superficial del electrolito, 0.65 cm². (Melander; Powles, 1993), se obtiene del corte con el eje real del semicírculo, Gráfico de Nyquist, cuando el voltaje aplicado y la corriente respuesta están en fase.

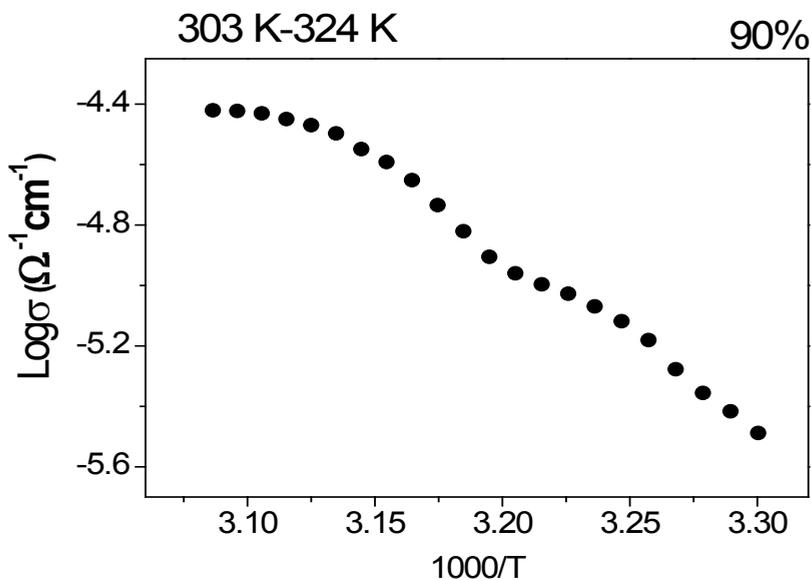


Figura 6. Logaritmo de la conductividad dc vs 1000/T para el sistema con relación 90%, se observa un comportamiento de la conductividad tipo VTF característico de sistemas vítreos.

La representación del logaritmo de la conductividad vs 103/T para el sistema $x = 90\%$ en el rango de temperatura de $T=303\text{ K}$ a $T=324\text{ K}$, donde se observa dos regímenes de comportamiento de la conductividad tipo VTF, a pesar del bajo contenido de amonio, el compuesto muestra características de un sistema vítreo.

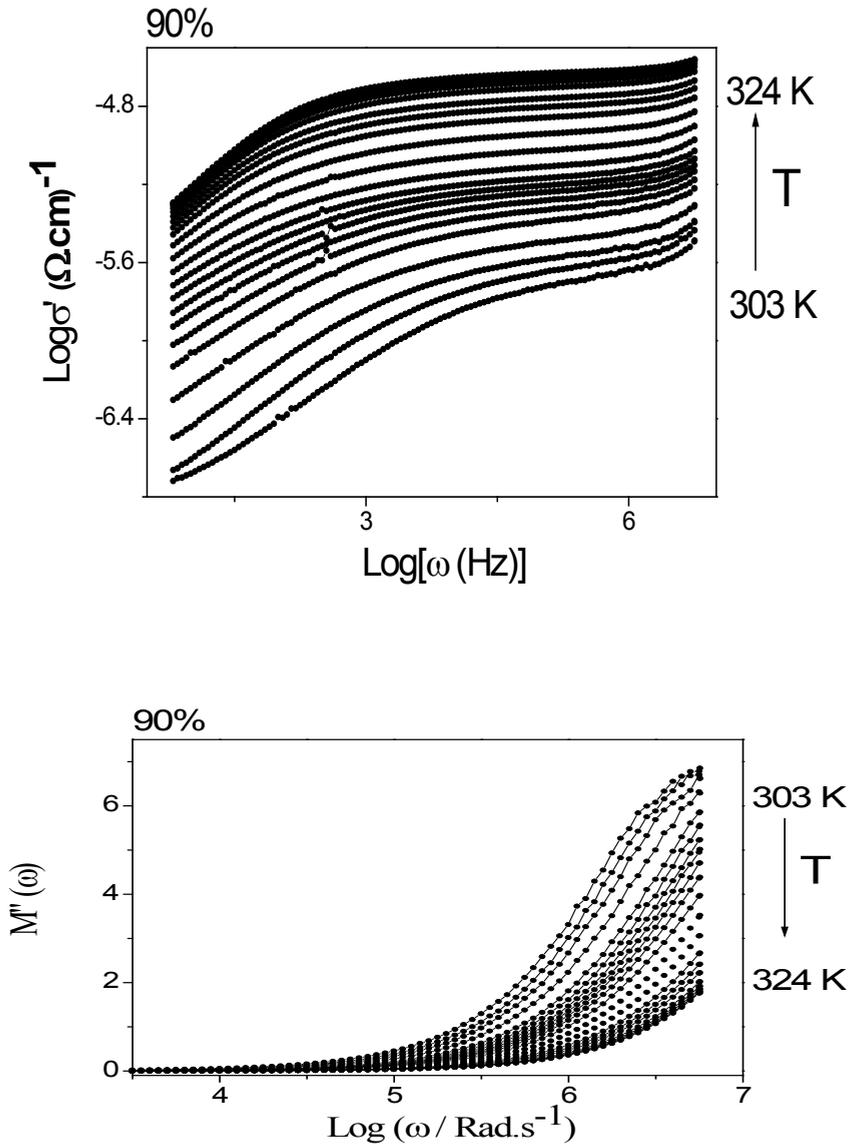


Figura 7. a, b, c. Diagramas de Nyquist de Logaritmo de la conductividad (a), componente imaginaria del modulo eléctrico (b) y la permitividad (c) en la región de temperatura de 303 K – 324 K.

La figura 7 muestran diagramas de Nyquist isotermas del Logaritmo de la conductividad (a), componente imaginaria del módulo eléctrico (b) y la permitividad (c) en la región de temperatura de $T=303\text{ K} - T=324\text{ K}$. En la curva logaritmo de la componente real de la conductividad y la componente imaginaria del módulo contra frecuencia, para $T=303\text{ K}$ se aprecia como el sistema apenas entra en una región dispersiva, para frecuencias del orden de 10^6 Hz , lo cual es insuficiente para análisis de relajación. Por tanto, se necesitan frecuencias mayores (fuera de nuestra ventana experimental) o temperaturas más bajas. A bajas frecuencias, en las curvas logaritmo de la componente real de la conductividad y la componente imaginaria de la permitividad, se observa un fuerte efecto de bloqueo de iones y tamaño de grano en la Interfase electrodo electrolito debido a la alta conductividad del sistema.

Se realizaron medidas con la técnica espectroscopia de impedancias compleja a los compuestos vítreos $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$, por debajo de la temperatura ambiente, para el análisis de sus propiedades eléctricas. Los sistemas mostraron comportamiento tipo Arrhenius para el $\text{Log}0$ contra $10^3/T$ (figura 8) con energías de activación $E_0 = 0.599\text{ eV}$ (55%) y $E_0 = 0.753\text{ eV}$ (80%) para temperaturas entre $T=120\text{ K}$ a $T=200\text{ K}$. Las líneas punteadas corresponden a la aproximación lineal con desviación cuadrática de 0.9982, 0.99952 para los sistemas 55% y 80% respectivamente. La limitación del análisis en este rango de temperaturas obedece: para temperaturas cercanas a $T=200\text{ K}$, a la limitante de la transición de fase orden desorden del $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$, que para el compuesto mono cristalino se encuentra a la temperatura $T_c=198.7\text{ K}$ y para temperaturas menores a $T=120\text{ K}$ no hay respuesta instrumental debido rango de frecuencia. El no tener en cuenta esta limitación conduce, equivocadamente, a un aparente comportamiento VTF como se observa en la figura 8 insertada con un rango de temperatura de $T=130\text{ K}$ a $T=300\text{ K}$.

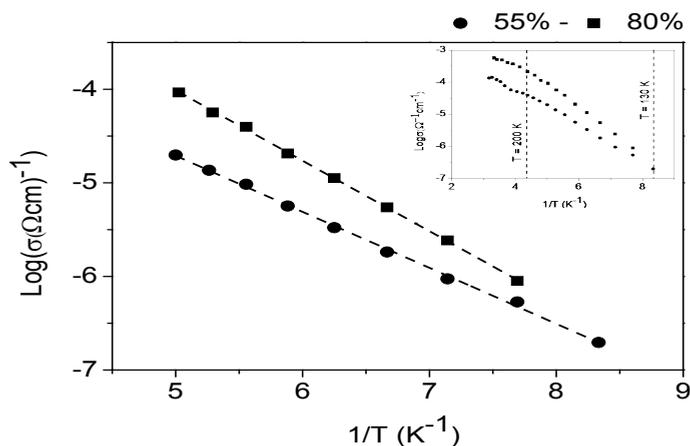


Figura 8. Comportamiento de Arrhenius de la conductividad para los sistemas con 55% y 80 % de AgI en el rango de temperatura de $T=120\text{ K}$ a $T=200\text{ K}$, las líneas punteadas corresponden a las aproximaciones.

Los compuestos con baja concentración de AgI (45% y 55% de AgI) presentan los valores más bajos de conductividad (figura 8), puesto que al catión le resulta más difícil, energéticamente, moverse a través de la estructura cristalina del NH₄I, que para estas concentraciones vendría a ser la matriz. Pues la cantidad de defectos Frenkel es muy inferior a la del AgI, ya que tanto el anión como el catión NH₄⁺ permanecen prácticamente inmóviles en la estructura. Pero cuando la concentración Ag⁺ es alta (concentraciones mayores del 70%) la presencia del NH₄, en la matriz de AgI, incrementa el número de defectos en la estructura, debido al desorden orientacional del amonio, permitiendo al Ag⁺ no solo moverse por posiciones intersticiales de la subred aniónica sino también a través de las fronteras de grano.

Considerando una función, $\Phi(t)$, del campo eléctrico dentro del material a un vector de desplazamiento constante. Relacionada con la dependencia de la frecuencia del módulo eléctrico por la transformada de Fourier de la siguiente expresión.

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \left[1 - \int_0^\infty \left(-\frac{d\Phi}{dt} \right) \exp^{-j\omega t} dt \right] \quad (1)$$

Utilizando la expresión tipo Kohlrausch-Williams-Watts [27] KWW. $\Phi(t) = \exp\left(-\left(t/\tau\right)^\beta\right)$ Donde las líneas sólidas de la figura 9 corresponden a ajustes de los datos experimentales (puntos) de las isotermas en el rango de T=200 K a T=140 K para la concentración de x = 0.55. Esta concentración muestra máximos asimétricos, en cuyos picos se encuentra la frecuencia de corte, ω_p , señalados en las figuras 9 con círculos llenos. A partir de los cuales se observa un aumento sistemático de la pendiente del ramal de alta frecuencia, cuando la temperatura disminuye de acuerdo con la ecuación 1.

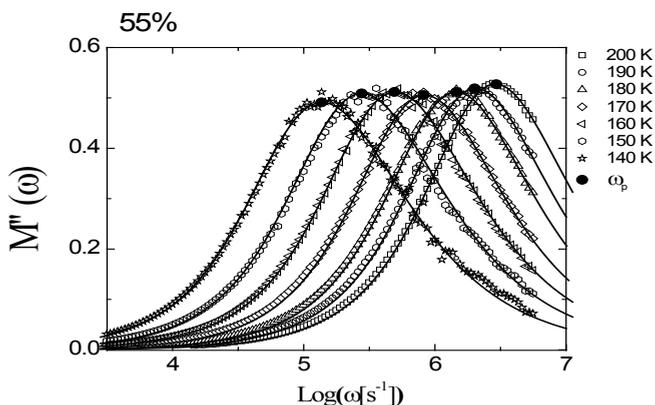


Figura 9. Parte imaginaria del módulo eléctrico del compuesto con 55% en función de la frecuencia para temperaturas entre T=140 K y T=200 K. Las líneas sólidas representan ajustes de acuerdo a una función de correlación tipo KWW

El comportamiento del exponente β , para los sistemas con diferente concentración de iones de Ag es semejante, se comporta linealmente en la región (señalada con líneas punteadas en la figura 10) comprendida entre $T=130$ K, donde para temperaturas menores no se tiene respuesta, y 190 K cuando los sistemas se aproxima a la transición estructural de $T=198$ K. En la figura 10 se observa que cuando la temperatura tiende al valor de $T=190$ K, el valor la función de $\beta(T)$ tiende uno. La función $\beta(T)$ siendo el exponente de la función de relajación, de acuerdo con el modelo de K. Ngai, da cuenta del frenado del campo eléctrico en el proceso de movimiento correlacionado de los iones, cuando $\beta(T)\beta_1$, las correlaciones entre los iones se hacen muy débiles y el campo eléctrico decae rápidamente. El hecho que el parámetro de correlación varíe linealmente con la temperatura indica que el frenado del tiempo de relajación dependa más de la energía microscópica ($E_m = \beta E_\sigma$) que de la conductividad de largo alcance. El exponente n se obtiene del parámetro β del análisis del dominio del tiempo, mediante la expresión $n+\beta=1$ (Yebra, 1997).

$$\begin{aligned} E_m &= \beta E_\sigma \\ E_\sigma &= E_m + n E_\sigma \end{aligned} \quad (2)$$

La energía microscópica (E_m) es aproximadamente la energía asociada a la barrera de potencial que el ion debe superar en cada salto. De este modo, la energía asociada a los efectos cooperativos es nE_σ . Cuando $n = 0$ indica ausencia de interacción entre los iones y la energía del proceso de relajación sería $E_\sigma = E_m$. Consecuentemente si se estabiliza (toma un valor constante) o se hace cero indica que los efectos de corto alcance se estabilizan o desaparecen, así la conductividad de largo alcance es relevante en el proceso de conducción.

Esta observación encaja con las características del parámetro de correlación en la transición estructural reportada en torno a $T=200$ K (ver figura 10), donde la explicación heurística de universalidad es la siguiente: en la región crítica, la longitud de correlación es muy grande, aproximándose a infinito. Donde sólo el comportamiento de gran escala es relevante.

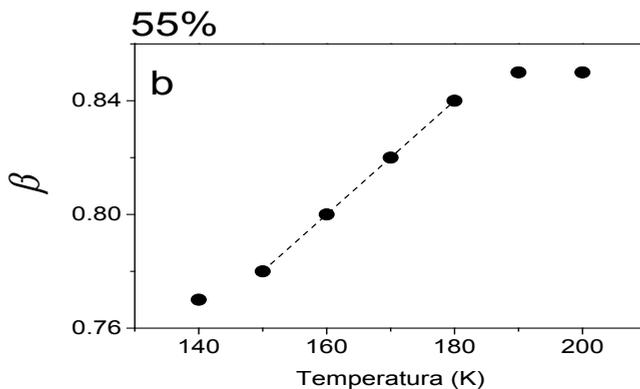


Figura 10. Parámetro de correlación β en función de la temperatura para los sistemas vítreos con $x = 55\%$ (a) y 80% (b), los cuales describen la relajación iónica exponencial estirada o no Debye, las líneas que unen los puntos son un ayuda visual indicando un comportamiento lineal en la región.

En la representación del componente real de la conductividad contra logaritmo de la frecuencia, para $x = 0.55$ con alta concentración de amonio (figura 11). Las líneas continuas son las aproximaciones al modelo de Jonscher (Yeber, 1997), con una excelente correspondencia excepto para bajas frecuencias donde la conductividad se reduce fuertemente y se sale de la tendencia de la aproximación. Este comportamiento es más notorio a bajas frecuencias para las temperaturas más altas ($T=180$ K, $T=190$ K y $T=200$ K) y se debe al bloqueo de los iones en las fronteras de grano e interface electrodo electrolito.

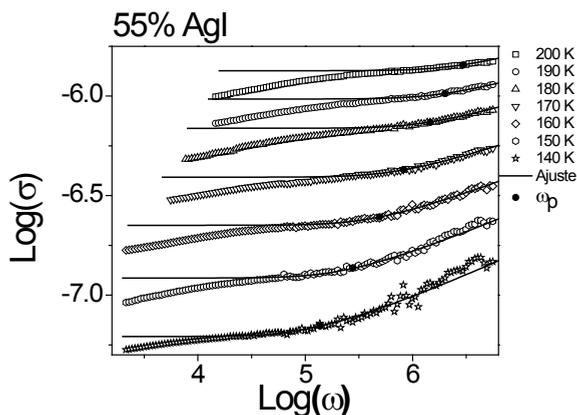


Figura 11. Parteeal de la conductividad del sistema vítreo $0.55\text{AgI}+\text{KI}+0.45\text{NH}_4\text{I}$ en función de la frecuencia para distintas temperaturas (desde arriba hacia abajo $T=200$ K, 190 K, 180 K, 170 K, 160 K, 150 K, 140 K y la línea solida corresponde al ajuste del modelo). La disminución de la conductividad a baja frecuencia se debe al bloqueo de los iones en las fronteras de grano y electrodos.

En los sistemas se observan dos regímenes, con distinto comportamiento de la conductividad contra la frecuencia, separados por la frecuencia de corte, ω_p , señalados con círculos llenos. El primer régimen, a frecuencias menores que ω_p , para la cual la conductividad cambia muy poco con la frecuencia ($\sigma \propto \omega^p$), con p un exponente de valor cercano a cero $0 < p < 0.1$ correspondiente a la conductividad dc, y la segunda, para frecuencias mayores a ω_p , correspondiente a la conductividad ac donde la conductividad como se espera, es una función potencial de la frecuencia ($\sigma \propto \omega^n$), con n un exponente fraccional entre 0 y 1, que da cuenta de la dispersión de la conductividad ocasionada por la interacción entre los iones durante el proceso de salto, cuando $n \rightarrow 0$ la interacción decrece y el sistema tiene un comportamiento de Debye. Las líneas sólidas corresponden a ajustes de los datos experimentales de la componente real de la conductividad eléctrica $\text{Log}\sigma'(\omega)$ utilizando la expresión tipo KWW, donde n se calculó a partir de los valores de β del análisis en el dominio del tiempo. Los iones móviles en el rango de temperatura de nuestro estudio ($T=130\text{ K}$ a $T=200\text{ K}$) son los iones de potasio, puesto que la plata se mueve en la red únicamente a partir de $T=230\text{ K}$.

Conclusiones

Las fases presentes en los sistemas $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$ muestran procesos de relajación estructural, asociadas a los cambios de fase estructurales $\beta \rightarrow \alpha$ -KAg4I5 y $\beta \rightarrow \alpha$ -NH4Ag4I5, para los diferentes tiempos de templado obedeciendo a estados de no equilibrio termodinámico, con entalpia residual característico de sistemas vítreos. En este caso inducido por el NH4I, provocando cambios reversibles (mediante tratamiento térmico) en distintas propiedades del sistema y en su estructura.

De este modo, es posible mostrar que la transición reportada por V. Srirama Swami-nathan 1994, corresponde a un primer barrido, o lo que es igual, sin borrar previamente la historia térmica del material. Se muestra la presencia de las fases $\beta \rightarrow \alpha$ -NH4Ag4I5 y $\beta \rightarrow \alpha$ -KAg4I5 y se aclara, que en la solución saturada de KI el potasio no es inerte a la reacción.

También, se reporta que las transiciones de fase se desplazan, dependiendo del tiempo de templado, debido a la relajación estructural. Por tanto reportamos el diagrama de fases con base a la componente de flujo reversible de MDSC con tiempo de templado $t_a = 2\text{ h}$, tiempo para el cual los sistemas de este estudio alcanzan su estado de equilibrio térmico.

Asimismo, fue posible obtener sistemas vítreos, $x\text{AgI}+\text{KI}-(1-x)\text{NH}_4\text{I}$, con alta conductividad iónica a temperatura ambiente del orden de $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ con comportamiento VTF y estables hasta $T=333\text{ K}$.

Se modelaron los datos experimentales en la representación del módulo eléctrico con el modelo de K. L. Ngai, con una función de distribución exponencial estirada

KWW, con la cual, para diferentes temperaturas se determinó el exponente β , que alcanza su valor máximo a $T=200$ K. Indicando para esta temperatura una débil correlación entre los iones móviles y su entorno, lo que explica los altos valores de conductividad del sistema a partir de esta temperatura.

Referencias

- Agrawal, R. C., R. K. Gupta. *Journal of materials science* 34 (1999) 1131-1162.
- Bradley, J.N. and P.D. Greene, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 424.
- Cochrane G., N. H. Fletcher. *J. Phys. Chem. Solids*, 32 (1971) 2557-2567.
- García, A. R. A. Vargas y M. A. Vargas. *Rev. Col. Fis.*, 29 (1997) 279-282.
- Gupta, N. *Solid State Ionics*. 180 (2010) 1607–1612.
- Hanaya M., Nakayama M., Oguni M., Relaxations in Complex Systems Remarkable non-exponentiality of the enthalpy re-relaxation in fast ion conducting glass (AgI)_{0.5}(AgPO₃)_{0.5} far from equilibrium, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 172-74 (1994) 608-614.
- Handra, S. *Superionic Solids: Principles and Applications*. North Holland, Amsterdam (1981).
- Jonscher, A.K., Leon.C., Santamaria, K. *Dinamik Transport in ionic conductors*. *Journal of materials science london*. (1998)
- Kohlrausch F., *Pogg. Ann. Phys.*, (1863)119- 352.
- León, C. Yebra. *Relajación de la Conductividad Eléctrica en Conductores Iónicos Cristalinos*. Universidad Complutense de Madrid, Tesis Doctoral, Madrid (1997).
- Mata Ramírez Jorge Octavio. *Caracterización de las Transiciones de Fase de las Cerámicas Ferroeléctricas del tipo Li (MM') (A,A'O₄)_{1-X}, on M = Na⁺, K⁺, NH₄⁺; A = S, , zzz* Universidad de Barcelona, Tesis Doctoral, (2002).
- Mata, J. O. Universidad de Barcelona, Tesis Doctoral, (2002)
- Melander, B. E., I. Albisson. *Solid State ionics: New Devel-opments*, 83-95.
- Ngai, K. L. *Phys. Rev. B*, 48, (1993) 13481.
- Pascheto, W., M.G. Parthun, A. Hallbrucker 1, G.P. Johari, *Calorimetric studies of structural*

- relaxation in AgI-AgPO 3 glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 171 (1994) 182-190.
- Powles, J. G.. *Journal of molecular liquids*, 56 (1993) 35-47.
- Srirama Swaminathan V., P. Balaya and C.S. Sunandana. Rap-id synthesis and characterization of NH_4AgI_5 . *Solid State Ionics*, North-Holland, 70/71 (1994) 163-166.
- Tomaev, V. V. Yu. S. Tveryanovich, and M. D. Bal'makov, *Glass Physics and Chemistry*, 2012, Vol. 38, No. 1, pp. 155–161.
- Tomaev. V. V. Yu. S. Tveryanovich, and M. D. Bal'makov, *Nanotechnologies in Rusia* January, 9 (2014) 60-64.
- Valov Ilia et al, *Nature Materials*, 11 (2012) 530–535.
- Vargas, R.A., M.B. Salamon and C.P. Flynn, *Phys. Rev. B* 17 (1977) 269.
- Vonnegut, B. H. Chessin y R. E. Passarelli Jr., *United States Patent*, No. 3.877.642



Campus universitario de la Escuela Naval de Cadetes Almirante Padilla, Isla de Manzanillo, Cartagena, D.T y C, Colombia.
