

RESUMEN

En este proyecto se estudian diferentes aleaciones del sistema Zn-Sb con propiedades termoeléctricas, destinadas a su empleo en la fabricación de generadores termoeléctricos (TEGs), siendo éstos dispositivos capaces de generar una corriente eléctrica al ser sometidos a un gradiente de térmico.

Para ello se sintetizan dichas aleaciones mediante procesos tradicionales de fusión y colada en horno de inducción, y se preparan diferentes tipos de probetas del material obtenido para la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas, y especialmente sus propiedades termoeléctricas.

Puesto que una de las propiedades más interesantes para la determinación de la aptitud de un material termoeléctrico es su coeficiente Seebeck, que nos indica la tensión generada en los extremos del material al aplicarle un gradiente térmico, se diseña y construye un dispositivo para su medida, con el fin de agilizar futuras caracterizaciones de materiales termoeléctricos. Las mediciones realizadas en dicho dispositivo son comparadas con las de un dispositivo comercial, arrojando unos resultados satisfactorios.

Se concluye que dos de las aleaciones estudiadas, concretamente la ZnSb y la β -Zn₄Sb₃, presentan buenas propiedades termoeléctricas y estabilidad química (especialmente la segunda), y que el método de procesado empleado para su obtención resulta factible de cara a su producción a gran escala para su empleo en la fabricación de TEGs en el rango de temperaturas medio.



SUMARIO

RESUMEN	1
SUMARIO.....	3
1 PREFACIO	7
1.1 Origen del proyecto.	7
1.2 Motivación.	7
2 INTRODUCCIÓN.....	9
2.1 Objetivos.	9
2.2 Alcance.	9
3 TERMOELECTRICIDAD.....	11
3.1 Definición.	11
3.2 Historia.	11
3.2.1 Efectos termoeléctricos.	11
3.2.2 Desarrollo de los generadores termoeléctricos (TEGs).	13
3.2.3 Desarrollo de la teoría de la conversión de energía termoeléctrica en semiconductores.	14
3.2.4 Situación actual de los estudios acerca de la termoelectricidad.	15
3.3 Fundamentos teóricos y ecuaciones que gobiernan la termoelectricidad.	16
3.3.1 Efecto Seebeck.	16
3.3.2 Efecto Peltier.	17
3.3.3 Efecto Thomson y relaciones de Kelvin.	18
4 DISPOSITIVOS TERMOELÉCTRICOS.....	21
4.1 Generadores termoeléctricos.	21
4.1.1 Desarrollo histórico.	22
4.1.2 Usos actuales y futuros.	23
4.2 Termopares.	24
4.3 Refrigeradores de efecto Peltier.	25
5 MATERIALES TERMOELÉCTRICOS.....	27
5.1 Definiciones.	27



5.2	Directrices para la selección de materiales termoeléctricos.	28
5.3	Familias de materiales termoeléctricos.	30
5.3.1	Telururos (calcogenuros).....	30
5.3.2	Aleaciones silicio-germanio.....	32
5.3.3	Calcogenuros mixtos.	33
5.3.4	Compuestos de talio.....	35
5.3.5	Phonon Glass-Electron Crystal (PGEC).	36
5.3.6	Semiconductores desordenados.....	39
5.4	Compuestos de Zn-Sb.....	40
6	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	45
6.1	Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD).....	45
6.2	Microscopía electrónica de rastreo (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	46
6.3	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS).....	47
6.4	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis, TGA) y calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC).....	48
6.5	Termogravimetría aplicada a la determinación de la estabilidad a la oxidación... 50	
6.6	Método de 4 puntas para la determinación de la conductividad eléctrica (método Kelvin). Determinación del coeficiente Seebeck.....	51
6.7	Determinación del coeficiente Seebeck en el dispositivo construido al efecto. ... 53	
6.8	Determinación de la conductividad térmica.	53
7	TRABAJO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	55
7.1	Diseño y construcción de un dispositivo para la medida del coeficiente Seebeck.55	
7.2	Obtención de materiales.....	57
7.2.1	Obtención de las aleaciones por fusión y colada.	58
7.2.1.1	Aleación ZnSb.....	59
7.2.1.2	Aleación Zn ₄ Sb ₃	61
7.2.1.3	Aleación Zn ₃ Sb ₂	62
7.3	Preparación de probetas.....	63
7.3.1	Corte.....	64
7.3.2	Desbaste y pulido.	64
7.3.2.1	Probetas para la determinación de la conductividad térmica.	65
7.3.2.2	Probetas para la determinación del coeficiente Seebeck en el dispositivo fabricado y caracterización microestructural.	65



7.3.2.3	Probetas para la determinación del coeficiente Seebeck y conductividad eléctrica en dispositivo comercial.....	66
7.3.2.4	Probetas para el estudio termogravimétrico de la estabilidad a la oxidación. 66	
7.3.2.5	Probetas para TGA/DSC.	67
7.3.2.6	Polvo para RXD.....	67
7.4	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).	67
7.4.1	Muestra ZnSb	68
7.4.2	Muestra Zn ₄ Sb ₃	70
7.4.3	Muestra Zn ₃ Sb ₂	71
7.5	Estudio termogravimétrico de estabilidad a la oxidación.....	72
7.6	Observación y análisis composicional mediante microscopía electrónica y EDS. .	74
7.6.1	Muestra ZnSb	74
7.6.2	Muestra Zn ₄ Sb ₃	76
7.6.3	Muestra Zn ₃ Sb ₂	78
7.7	Difracción de rayos X.....	80
7.7.1	Muestra ZnSb	80
7.7.2	Muestra Zn ₄ Sb ₃	81
7.7.3	Muestra Zn ₃ Sb ₂	82
7.8	Medida del coeficiente Seebeck y evaluación del dispositivo construido.....	83
7.8.1	Medidas de coeficiente Seebeck de los materiales con y sin recocido, en el dispositivo construido	84
7.8.1.1	Muestra ZnSb	85
7.8.1.2	Muestra Zn ₄ Sb ₃	85
7.8.1.3	Muestra Zn ₃ Sb ₂	86
7.8.2	Medidas comparativas del coeficiente Seebeck entre el dispositivo construido y el equipo comercial.	86
7.8.2.1	Muestra ZnSb	87
7.8.2.2	Muestra Zn ₄ Sb ₃	87
7.8.3	Evaluación del dispositivo construido.....	88
7.9	Propiedades termoeléctricas de las aleaciones ZnSb y Zn ₄ Sb ₃	88
7.9.1	Resistividad eléctrica.....	88
7.9.2	Resistividad térmica.	89
7.9.3	Figura de mérito ZT.	90



CONCLUSIONES..... 93
BIBLIOGRAFÍA 95
ANEXO 97



1 PREFACIO

1.1 Origen del proyecto.

El trabajo realizado en este proyecto surge de un acuerdo de investigación realizado entre la empresa La Farga Lacambra y el Centro DIOPMA, del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universitat de Barcelona, en el campo de los materiales termoeléctricos y su posible empleo en el aprovechamiento energético de fuentes de calor residual. Supone el punto de partida de la investigación.

1.2 Motivación.

El progreso tecnológico y el bienestar de la sociedad en el siglo XXI se enfrentan al reto del agotamiento de las fuentes de combustibles fósiles. Las diferentes crisis energéticas que se han sucedido periódicamente desde hace ya varias décadas han ido poniendo de manifiesto la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para la generación y el aprovechamiento energético.

Algunos ejemplos de la aplicación de estas tecnologías son las centrales de ciclo combinado, las plantas de cogeneración, los aerogeneradores o los paneles solares para la generación de energía fotovoltaica o térmica solar.

Mientras que una parte de estas tecnologías se basa en la explotación de fuentes de energía renovables no utilizadas hasta hace muy pocos años (por lo tanto con una excelente perspectiva de desarrollo tecnológico), otras son simples mejoras (aunque efectivas) en la eficiencia de tecnologías más antiguas basadas en los combustibles fósiles o no renovables.

Es en este último aspecto en el que más se ha incidido en las pasadas décadas, y por



este motivo el camino a recorrer para la mejora del aprovechamiento energético de las fuentes tradicionales de energía puede estar llegando a su fin.

La captación de calor residual y su conversión en energía útil aparece como la última vía para la mejora de la eficiencia energética en los procesos en los que la fuente de energía principal está basada en la quema de combustibles, y es aquí donde entran en juego los dispositivos generadores termoeléctricos, conocidos como TEGs.

Para poder implementar de manera generalizada los TEGs será necesario realizar un gran esfuerzo en la mejora de los materiales termoeléctricos existentes en la actualidad y en el desarrollo de nuevos materiales. Esto repercutirá a su vez en otros dispositivos basados en los efectos termoeléctricos, como la refrigeración por células Peltier, también con impacto en el ahorro energético.



2 INTRODUCCIÓN

2.1 Objetivos.

1. El estudio de compuestos del sistema Zn-Sb con posibilidades de utilización en dispositivos termoeléctricos, realizando para ello la síntesis en laboratorio de dichos compuestos y su caracterización, así como la medición de sus propiedades termoeléctricas.

2. El diseño y construcción de un dispositivo para la realización de medidas de coeficiente Seebeck desde temperatura ambiente hasta 600 K, y la comparación de las medidas realizadas en el dispositivo Seebeck construido respecto a un dispositivo de medición comercial.

3. La valoración de las posibilidades de fabricación a gran escala de un material termoeléctrico de bajo coste en base a elementos abundantes, dónde el principal parámetro de idoneidad sea la relación rendimiento/coste de materiales y producción.

2.2 Alcance.

El presente proyecto contempla la construcción de un dispositivo para la medida del coeficiente Seebeck desde temperatura ambiente hasta 600 K, para muestras de material en *bulk* de un diámetro preestablecido.

También contempla la síntesis de 3 aleaciones del sistema Zn-Sb, la determinación de sus propiedades termoeléctricas relevantes y su caracterización cualitativa.





3 TERMOELECTRICIDAD

3.1 Definición.

Definimos la termoelectricidad como la generación de corriente eléctrica debido a la aplicación de un flujo de calor en uno o varios materiales conectados entre sí.

Si bien esta definición se limita a las consecuencias del efecto Seebeck, en el que están basados los generadores termoeléctricos (TEGs), existen tres principales efectos termoeléctricos. Estos son, junto al efecto Seebeck, el efecto Peltier y el efecto Thomson.

3.2 Historia.

3.2.1 Efectos termoeléctricos.

El físico alemán Johann Seebeck observó en 1821 que al aplicar un gradiente de temperatura entre las uniones de dos metales diferentes que formaban un bucle cerrado se producía la deflexión de una brújula situada junto al circuito, llamando a este efecto “termomagnetismo”. Este descubrimiento fue rebautizado años después como “efecto Seebeck” por el físico danés Hans Christian Ørsted, y actualmente engloba cualquier unión de dos materiales conductores de la electricidad, sean o no metales. En la época en la que Johann Seebeck observó el efecto que lleva su nombre no se conocían los materiales semiconductores en los que se basan actualmente muchos de los dispositivos fundamentados en su descubrimiento.

Pero pese a que el descubrimiento de la termoelectricidad se atribuye a Seebeck, fue realmente el físico italiano Alessandro Volta quien observó por primera vez los efectos de la termoelectricidad, tal como se refleja en sus cartas dirigidas a Abott



Anton Mario Vasalle en 1794. En ellas se describe un experimento en el cual los músculos del anca de una rana se contraen al pasar por ellos la corriente generada por el calentamiento desigual de los extremos de un alambre de acero.

Pocos años más tarde, en 1834, el físico francés Jean Charles Athanase Peltier publica en la revista francesa “anales de física y química” un artículo acerca de la temperatura anormal registrada en las uniones de un bucle de dos metales distintos al hacer pasar por él una corriente eléctrica. Peltier se encontraba trabajando en la demostración de las teorías de Joule, por lo que no buscó una justificación al fenómeno que estaba observando. La explicación fue buscada por Antoine César Becquerel y otros, pero ésta no llegó hasta 1838. Ese año Lenz realizó un sencillo experimento que consistía en hacer pasar una corriente eléctrica por una unión de zinc y antimonio. La unión se encontraba en contacto con una gota de agua, que se congelaba al pasar la corriente en un sentido y se derretía al pasar en sentido contrario. De esta manera quedó demostrado el efecto Peltier, que básicamente se trataría de un efecto “contrario” al observado por Seebeck.

Tuvieron que pasar 30 años desde el descubrimiento de Seebeck para que el matemático, físico e ingeniero británico William Thomson (Lord Kelvin), inmerso en sus investigaciones en la incipiente área de la termodinámica, dedujera las “relaciones de Kelvin”, que interrelacionan y complementan los efectos Seebeck y Peltier añadiendo un nuevo efecto termoeléctrico, el llamado “efecto Thomson”. Así, un material homogéneo por el que circula un flujo de calor y que está sometido a un gradiente térmico genera una corriente eléctrica; o bien, un material homogéneo sometido a un gradiente térmico y por el que hacemos circular una corriente eléctrica intercambia calor con el medio.

Los primeros estudios ingenieriles acerca de la termoelectricidad datan de 1885, con la publicación por parte del físico inglés John William Strutt Rayleigh (Lord Rayleigh) de un estudio (con resultados erróneos) sobre la eficiencia térmica de un generador termoeléctrico. Dicho estudio fue corregido en 1909 por el físico alemán



Edmund Altenkirch, quien también trató en 1910 el problema técnico del calentamiento y enfriamiento termoeléctrico. En sus trabajos Altenkirch obtuvo valores de rendimiento muy bajos para los dispositivos estudiados.

3.2.2 Desarrollo de los generadores termoeléctricos (TEGs).

El desarrollo tecnológico de dispositivos basados en los efectos termoeléctricos chocaba con la baja eficiencia de estos, inferior al 1 % en aquella época. Hasta entonces los efectos termoeléctricos solamente habían tenido aplicación en la medición de temperaturas y en los primeros generadores de corriente continua, sustituidos después por los mucho más eficientes generadores por inducción electromagnética.

La situación cambió con la publicación de los trabajos del físico ruso Abram Fedorovich Ioffe en los años 30, en los que predecía eficiencias en la transformación calor-electricidad del 2.5 al 4.0 % usando semiconductores. En 1932 creó un grupo de investigación en semiconductores termoeléctricos en el Instituto Físico-Técnico de San Petersburgo. Los trabajos de Ioffe también se extendían al campo de la fotoelectricidad, y gracias a ellos vio la posibilidad de utilizar sulfuro de plomo como material termoeléctrico. En 1937 mostró la posibilidad de crear semiconductores de tipo p y tipo n simplemente variando la cantidad de azufre respecto a la composición estequiométrica del sulfuro de talio.

En 1940 su discípulo Yuri Petrovich Maslakovets, tras realizar estudios que seguían las directrices de Ioffe, comunicó la creación de un dispositivo termoeléctrico con una eficiencia térmica cercana al 3 %, fabricado con 74 termopares de sulfuro de plomo dopado con plomo como elemento de tipo n y hierro como elemento de tipo p (figura 3.1a). Este dispositivo (bastante rudimentario) fue utilizado por el Ejército Rojo durante el final de la Segunda Guerra Mundial para alimentar las baterías que garantizaban las comunicaciones de la estación de radio "Sever" en un radio de 1000 km. La potencia de este primer generador termoeléctrico cuando trabajaba



con un salto térmico de 300 °C era de 12 W, y su fuente de calor era una estufa de leña.

Después de la Segunda Guerra Mundial Maslavokets continuó trabajando en mejoras de su generador termoeléctrico, llegando a conseguir un rendimiento de más del 5 % al sustituir el hierro por el compuesto intermetálico ZnSb como elemento tipo p (figura 3.1b). Se fabricaron varios de estos generadores para suministrar corriente directamente a aparatos de radio, obteniendo el calor necesario para su funcionamiento de la quema de carbón. Finalmente, a partir de 1948 se comenzaron a producir en grandes cantidades los primeros generadores termoeléctricos comerciales, basados en termoelementos tipo p de ZnSb y tipo n de constantan, con el fin de suministrar corriente a receptores de radio domésticos en las zonas rurales aisladas de la URSS.

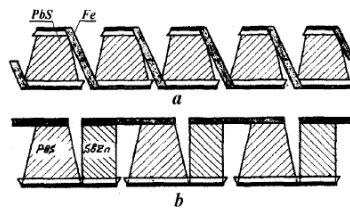


Figura 3.1. Diferentes tipos de conexiones de los dispositivos termoeléctricos desarrollados por Maslavokets (dibujos originales de Yu. P. Maslavokets).
a) tipo n:PbS, tipo p:Fe. b) tipo n:PbS, tipo p:ZnSb.

3.2.3 Desarrollo de la teoría de la conversión de energía termoeléctrica en semiconductores.

Ioffe continuó el estudio de la termoelectricidad y en 1949 desarrolla una teoría que explica la conversión de energía termoeléctrica en los semiconductores. Esta teoría tuvo repercusión mundial, y en ella se establece el parámetro ZT (conocido como figura de mérito adimensional, ec. 3.1) que se emplea en la actualidad como medida de la calidad termoeléctrica de un material. El trabajo fue inicialmente publicado en 1950 por la Academia de Ciencias de la URSS como documento clasificado, y se



mantuvo oculto a la comunidad científica internacional hasta su publicación en 1957 en el libro titulado “Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling”.

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} T \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

α =coeficiente Seebeck

σ =conductividad eléctrica

k =conductividad térmica

T =temperatura absoluta

3.2.4 Situación actual de los estudios acerca de la termoelectricidad.

La investigación de la termoelectricidad sigue estando basada en los trabajos iniciados por Altenkirch y desarrollados posteriormente por Ioffe, pese a que en los últimos tiempos aparecen trabajos en los que se cuestiona el camino a seguir en la búsqueda de materiales con mayor eficiencia. La búsqueda de una mayor figura de mérito en base a la optimización de los parámetros individuales que componen la ecuación ha seguido hasta la fecha el camino de la optimización del factor de potencia ($\alpha^2 \sigma$) y la posterior búsqueda de la disminución de la conductividad térmica para un material dado. Trabajos recientes establecen nuevas vías para la consecución de figuras de mérito elevadas en base únicamente a la maximización del coeficiente Seebeck bajo determinadas condiciones del material.

Por otra parte, la búsqueda de nuevos materiales con elevados valores de ZT está dando paso a la búsqueda de nuevas rutas de síntesis de los materiales ya conocidos, con el fin de beneficiarse de las mejoras que ofrece la nanoestructuración del material.



Quedan un poco de lado, tanto en investigaciones pasadas como en las que se llevan a cabo actualmente, los aspectos económicos, ambientales y de viabilidad de cara a aplicaciones a gran escala.

3.3 Fundamentos teóricos y ecuaciones que gobiernan la termoelectricidad.

Tal como se ha dicho en el punto 3.1, la termoelectricidad es la fuerza electromotriz producida en uno (o varios) materiales debido a la existencia de un gradiente de temperatura. Si bien se conocen tres efectos termoeléctricos reversibles que tienen lugar en cualquier dispositivo termoeléctrico, sólo uno de ellos, el efecto Seebeck, es el responsable de la generación de corriente en el dispositivo. El efecto Peltier está ligado al efecto Seebeck por las relaciones de Thomson, y el efecto Thomson toma en consideración y amplía a los otros dos. Por lo tanto, en una modelización matemática exhaustiva de la generación eléctrica en materiales termoeléctricos se verán reflejados los tres efectos.

3.3.1 Efecto Seebeck.

El efecto Seebeck se manifiesta como la aparición de una diferencia de potencial eléctrico en un circuito formado por la unión de dos (o más) materiales distintos cuando sus uniones se encuentran a diferente temperatura.

Matemáticamente expresamos el coeficiente Seebeck como:

$$\alpha = \frac{\partial V}{\partial T} \quad \text{Ec.3.2}$$

En otros términos, el coeficiente Seebeck relaciona de manera proporcional la diferencia de temperatura entre las uniones de dos materiales y el voltaje que esta diferencia de temperatura genera. Se expresa en unidades de $[\text{VK}^{-1}]$, aunque



generalmente se utiliza [μVK^{-1}].

Los motivos físicos que llevan a la aparición de una diferencia de potencial entre los extremos frío y caliente pueden ser explicados de manera sencilla si tenemos presente la idea clásica de un gas de partículas y los fenómenos de transporte de cargas. La energía cinética de los portadores en el extremo caliente es mayor que la de los portadores en el extremo frío. Esto provocará una migración de partículas portadoras de carga hacia el extremo frío que no se verá compensada por la migración de portadores del extremo frío hacia el extremo caliente. Añadido a lo anterior, si tenemos en cuenta que en los materiales semiconductores la cantidad de portadores aumenta con el aumento de la temperatura, vemos que se establecerá un flujo neto positivo de portadores circulando desde la parte caliente hacia la parte fría del material.

En la mayoría de metales y en los semiconductores de tipo n la conducción es debida a los electrones. De esta manera, al aumentar la energía cinética de las cargas negativas en el extremo caliente del material, se produce una migración de las cargas hacia el extremo frío, cuya acumulación crea un potencial negativo. En los semiconductores de tipo p y en metales como el aluminio se produce la migración de portadores positivos hacia el extremo frío, creando un potencial positivo.

3.3.2 Efecto Peltier.

El efecto Peltier se define como la absorción (o liberación) de calor en la unión entre dos materiales distintos originada por el paso de una corriente eléctrica a través de ellos. Matemáticamente expresamos el coeficiente Peltier como:

$$\Pi = \frac{dq}{dI} \quad \text{Ec.3.3}$$

La explicación al efecto Peltier se encuentra en el hecho de que la energía térmica



asociada a un electrón es diferente para cada material. Al pasar un flujo de electrones (corriente eléctrica) desde un material A hacia un material B, estando ambos a la misma temperatura, se produce una absorción (o liberación) de calor para adecuar la energía térmica de los electrones a la nueva situación en el material B. Resulta evidente pues que al invertir el signo de la corriente eléctrica que circula por el circuito invertimos el sentido del flujo de calor en la unión entre los dos materiales.

El hecho de que con un esquema de circuito tan simple podamos absorber y liberar calor tendrá implicaciones tecnológicas importantes tal como se explicará más adelante.

3.3.3 Efecto Thomson y relaciones de Kelvin.

Finalmente el efecto Thomson se define como la absorción o generación de calor (reversible) en un material homogéneo sometido a una diferencia de temperatura entre sus extremos a través del cual se hace circular una corriente eléctrica. Matemáticamente se expresa como:

$$q = \mu I \Delta T \quad \text{Ec.3.4}$$

Donde μ es el coeficiente Thomson, y sus unidades son iguales a las del coeficiente Seebeck, [VK^{-1}]. El efecto Thomson tiene poca importancia en los dispositivos termoeléctricos pero debe ser tenido en cuenta a la hora de realizar cálculos precisos de eficiencia de los dispositivos.

Por otra parte, el coeficiente Thomson es el único de los tres coeficientes que puede ser medido para un único material, siendo los otros dos medibles solamente cuando disponemos de un par de materiales.



Las relaciones entre los efectos Seebeck y Peltier fueron encontradas por Thomson en 1854, antes de formalizar el efecto Thomson. Se conocen como relaciones de Kelvin. La primera relaciona el coeficiente Seebeck con el Peltier, de la siguiente manera:

$$\Pi = \alpha T \quad \text{Ec.3.5}$$

Donde T es la temperatura absoluta.

La segunda relación de Kelvin nos indica que el coeficiente Thomson es igual a la variación del coeficiente Seebeck respecto a la temperatura, por la temperatura absoluta:

$$\mu = T \frac{d\alpha}{dT} \quad \text{Ec.3.6}$$

De las relaciones de Kelvin podemos concluir que para conocer las propiedades termoeléctricas de un material necesitamos únicamente conocer uno de sus coeficientes termoeléctricos. En la práctica resulta sencilla la determinación del coeficiente Seebeck para un par de materiales, referenciándolos a un material conocido, habitualmente el platino.





4 DISPOSITIVOS TERMOELÉCTRICOS

Los principales dispositivos termoeléctricos se basan en el empleo de materiales semiconductores para la producción de energía eléctrica a partir de diferencias de temperatura (TEGs), en el empleo de una corriente eléctrica para la generación de un gradiente de temperaturas con el que poder conseguir un extremo a temperatura inferior a la temperatura ambiente (refrigeradores Peltier) o en la medida del potencial generado para la determinación de temperaturas (termopares).

4.1 Generadores termoeléctricos.

Los generadores termoeléctricos consisten en la conexión eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo de un elevado número de pares de elementos termoeléctricos de tipo p y n (figura 4.1), de manera que al ser sometidos a una diferencia de temperatura (bien suministrada ex profeso, bien aprovechando una fuente de calor residual) generen un voltaje y una intensidad que puedan ser adecuados para su uso en aparatos eléctricos o para ser inyectados en la red eléctrica.

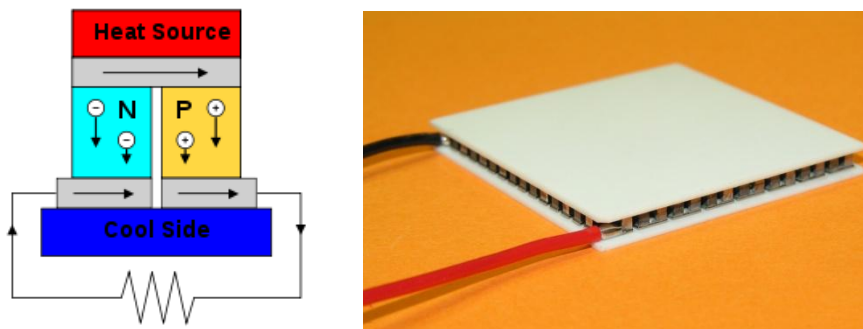


Figura 4.1. Esquema e imagen de un módulo termoeléctrico.

Pese a que su empleo fue inmediatamente posterior al descubrimiento del efecto Seebeck, su desarrollo tecnológico ha topado con múltiples trabas que los han relegado a un reducido nicho de mercado.



4.1.1 Desarrollo histórico.

Los primeros modelos de generador termoeléctrico fueron llamados termopilas, por analogía con las pilas voltaicas utilizadas en la época. Fueron inventadas por Ørsted y Fourier en 1823, y desarrolladas por Leopoldo Nobili y Macedonio Melloni en 1925. Se utilizaron inicialmente para la medición de radiación infrarroja, pero en seguida fueron empleadas como fuente de energía en experimentos físicos, siendo uno de los más notables el de George Simon Ohm en 1925.

Durante los años posteriores aparecieron nuevas versiones de termopilas con variadas aplicaciones. Entre ellas cabe destacar la termopila Clamond (figura 4.2) utilizada para el recubrimiento electrolítico de las placas de billetes del *Banque de France*.

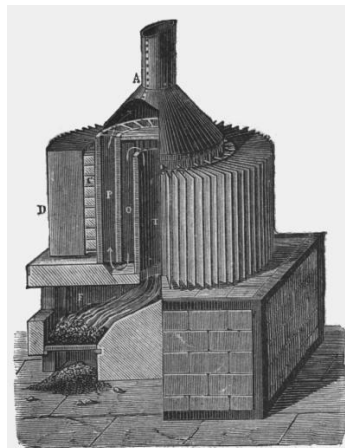


Figura 4.2. Termopila mejorada Clamond (1879). Dimensiones aproximadas: 2.5 metros de altura y 1 metro de diámetro.

Hubo que esperar al descubrimiento de los semiconductores y la puesta en práctica de las teorías de Ioffe para que se fabricaran los primeros generadores termoeléctricos con eficiencias cercanas al 3 %. Su evolución llevó a la fabricación en gran escala de dispositivos capaces de alimentar aparatos de radio en zonas aisladas sin acceso a la corriente eléctrica (figura 4.3).





Figura 4.3. Generador termoeléctrico a queroseno para alimentar equipos de radio.

Por aquella época la única salida comercial de los generadores termoeléctricos era esa precisamente, la obtención de corriente eléctrica en zonas remotas y aisladas, debido a la mejora de otras tecnologías que competían para la generación eléctrica.

4.1.2 Usos actuales y futuros.

Poco se ha evolucionado hasta la actualidad, y el campo de aplicación de los generadores termoeléctricos sigue siendo el mismo. Hoy en día los generadores termoeléctricos se emplean en sistemas remotos que trabajan en condiciones difíciles, como en gasoductos o líneas submarinas, para alimentar instrumentación de control de las instalaciones. Su utilidad radica en su absoluta fiabilidad debida a la ausencia de partes móviles y a la elevada tolerancia a las condiciones ambientales. Pueden ser operados sin mantenimiento, como en el caso de los empleados en satélites para exploración del espacio profundo. A modo de ejemplo, la sonda Viking 1 se alimenta desde hace 34 años mediante la corriente producida por 3 generadores termoeléctricos funcionando con radioisótopos.

Por otro lado, el aprovechamiento de calor residual se presenta como una aplicación con cada vez más futuro. El aumento constante del precio de la energía y la concienciación sobre el impacto ambiental de los combustibles fósiles, unido a la mejora de los materiales termoeléctricos, van convergiendo hacia el umbral de



viabilidad técnica y económica de las instalaciones de conversión de calor residual en energía eléctrica. Actualmente existen TEGs en fase de prototipo en Japón, instalados en fábricas con grandes consumos energéticos, o en fuentes naturales de calor como manantiales de agua caliente [1]. Varias empresas automovilísticas están probando los primeros prototipos de TEGs en sus vehículos (figura 4.4), como parte de grandes programas de investigación en termoelectricidad financiados por organismos públicos, como el Freedom CAR Program financiado por el DOE de los EEUU.



Figura 4.4. Prototipo de generador termoeléctrico de BMW, con el conducto central para los gases de escape y los pequeños conductos periféricos para refrigerar el lado frío. Premio ÖkoGlobe 2008.

4.2 Termopares.

Los termopares son la aplicación más firmemente establecida de los materiales termoeléctricos. La medición del voltaje generado por la unión de dos conductores es un método sencillo y preciso para la determinación de temperaturas. En función del rango de temperaturas a medir se emplean diferentes materiales, tratándose en la mayoría de casos de metales debido a su conformabilidad. Poseen además buena linealidad dentro de su rango de utilización, lo que facilita la conversión de voltaje a temperatura.



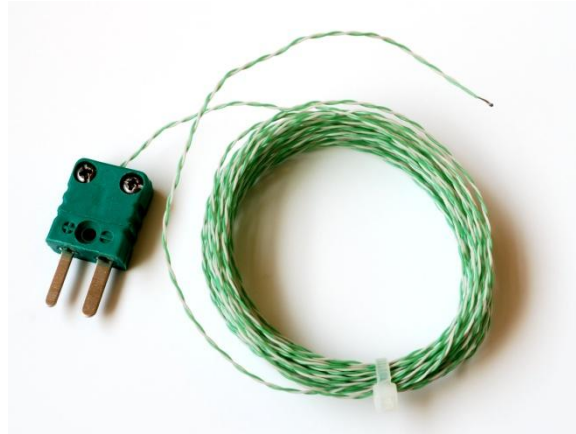


Figura 4.5. Termopar tipo K y conector. Filamentos de *chromel* (64 % Ni + 25 % Fe + 11 % Cr) y *alumel* (94 % Ni + 3 % Mn + 2 % Al + 1 % Si).

4.3 Refrigeradores de efecto Peltier.

Los refrigeradores de efecto Peltier son utilizados en dispositivos en los que la refrigeración convencional por cambio de estado resulta difícilmente aplicable, bien sea por restricciones dimensionales o económicas, o en aquellos dispositivos en los que un control exacto de la temperatura es necesario. Encontramos módulos Peltier en sensores de infrarrojos, chips electrónicos, cajas electrónicas refrigeradas, neveras portátiles o compartimentos “cero grados” de frigoríficos. Existen proyectos de investigación en los que se intenta sustituir el aire acondicionado de los automóviles por refrigeración dirigida mediante células Peltier, como el desarrollado también dentro del Freedom CAR Program anteriormente mencionado.

El esquema de construcción de un módulo Peltier es igual al de un módulo Seebeck. Las diferencias vendrían dadas por la ausencia de sellado polimérico en el módulo Seebeck y el empleo de distintos materiales para los contactos, debido a las diferentes temperaturas de trabajo. El esquema de funcionamiento del módulo Peltier se puede ver en la figura 4.6, y una imagen de un refrigerador Peltier para aplicaciones industriales en la figura 4.7.



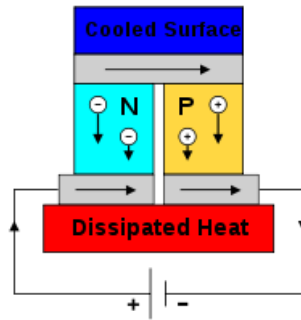


Figura 4.6. Esquema de funcionamiento de un módulo Peltier.



Figura 4.7. Refrigerador Peltier equipado con disipadores de aletas para el intercambio de calor y ventiladores. El módulo termoeléctrico se encuentra entre los dos disipadores.



5 MATERIALES TERMOELÉCTRICOS

5.1 Definiciones.

Atendiendo a las definiciones de los fenómenos termoeléctricos descritos en los subapartados del punto 3.3, podríamos definir como materiales termoeléctricos a aquellos materiales en los que se establece una diferencia de potencial entre sus extremos cuando son sometidos a un gradiente térmico. Con esta simple definición que hace referencia únicamente al efecto Seebeck ya tendríamos las herramientas para comprobar si un material experimentará a su vez el efecto Peltier o el efecto Thomson, puesto que los tres efectos están relacionados entre sí.

La realidad es que casi todos los materiales conductores o semiconductores experimentan los efectos termoeléctricos, en mayor o menor medida. Solamente hay tres excepciones a la afirmación anterior. El plomo tiene unos valores de coeficientes termoeléctricos muy bajos, especialmente el coeficiente Thomson, que es prácticamente nulo. Los semiconductores intrínsecos no poseen coeficiente Seebeck, al tener igual concentración de portadores de carga positivos y negativos. Por otra parte los materiales superconductores no experimentan fenómenos termoeléctricos, al no sufrir variación en la movilidad de los portadores de carga en función de la temperatura.

De lo dicho anteriormente podemos pensar que se hace necesario un criterio más restrictivo para la definición de material termoeléctrico. A niveles prácticos un material se puede considerar termoeléctrico cuando su figura adimensional de mérito (ZT) alcanza valores superiores a 0.5. De todos modos este criterio de clasificación es muy arbitrario, y podría llevarnos a descartar materiales con muy buenas perspectivas de éxito en el campo de la generación eléctrica. El motivo es que el producto ZT refleja la eficiencia de un material termoeléctrico, pero no su capacidad de generar energía, y algo que la ciencia suele dejar de lado, el precio.



5.2 Directrices para la selección de materiales termoeléctricos.

El parámetro fundamental para la selección de un material termoeléctrico ha sido y sigue siendo su rendimiento, es decir, su capacidad para transformar una importante fracción de la energía en forma de calor que lo atraviesa en energía eléctrica (desde el punto de vista de los TEGs) o bien su capacidad de generar una diferencia de temperatura para una cantidad de energía eléctrica dada, todo ello para una temperatura de trabajo determinada. Es lo que se refleja en la ZT del material.

Sin embargo esta manera de valorar la viabilidad de los materiales termoeléctricos no tiene en cuenta parámetros tan importantes como son el precio, la abundancia de materiales o la potencia obtenida.

Si en una aplicación dada somos capaces de aportar y extraer calor de manera rápida, como en el caso de disponer de un reservorio de calor y frío importante, el rendimiento del material pasa a ser un parámetro secundario, teniendo más importancia la capacidad de generar valores elevados de potencia. Estamos sustituyendo rendimiento por potencia. En este caso el parámetro de selección del material sería el denominador de la ecuación de la figura adimensional de mérito, el llamado factor de potencia ($\alpha^2\sigma T$).

Otro aspecto importante a la hora de seleccionar un material como candidato para su uso como elemento termoeléctrico, y que ha sido una de las bases de este proyecto, es indudablemente su precio, y relacionado con este, su abundancia. Gran parte de las investigaciones sobre materiales termoeléctricos están basadas en materiales exóticos, caros, poco abundantes, y cuyos métodos de síntesis los convierten en utópicos para una aplicación generalizada a medio o incluso a largo plazo.

La tasa de extracción anual de algunos de estos materiales de sus yacimientos se



muestra a todas luces insuficiente para cubrir una hipotética demanda global en aplicaciones como la obtención de energía del calor residual de tubos de escape o chimeneas. En algunos casos simplemente no existe suficiente material en la corteza terrestre.

Buena parte de estos materiales presentan una elevada toxicidad, con lo cual estaría vetado su empleo en aplicaciones a gran escala. Como ejemplo, en la actualidad se emplea el telururo de plomo en aplicaciones de generación de energía a temperaturas intermedias (del orden de los 500 °C). Sería un material idóneo para su utilización en el automóvil (si se mejorara su eficiencia), pero choca con los esfuerzos para la eliminación del plomo en gran parte de la industria por su toxicidad, siendo elevada también la del telurio.

Cuando consideramos materiales para la fabricación de dispositivos de refrigeración, la utilidad del dispositivo generalmente justifica el precio del material. Pero cuando la finalidad del material es la generación de energía eléctrica nos encontramos frente a dos escenarios.

Uno es la generación de energía eléctrica en instalaciones remotas. Aquí la utilidad del dispositivo puede justificar su coste, como en los satélites espaciales. O bien estar justificado por los ahorros en operaciones de mantenimiento, como en las instalaciones de control en gasoductos.

El segundo escenario resulta mucho más restrictivo. Debemos ser capaces de construir dispositivos con costes inferiores al precio de la energía eléctrica que sean capaces de generar, para un periodo de retorno de la inversión razonable. Aquí juega un papel muy importante el precio de las materias primas y los costes de procesado. Por este motivo el presente proyecto se ha enfocado hacia el estudio de un material relativamente abundante y barato, con capacidad de ser sintetizado por métodos tradicionales y ampliamente implantados en la industria.



5.3 Familias de materiales termoeléctricos.

Los materiales termoeléctricos se clasifican por familias. Podemos definir una amplia variedad de familias atendiendo a su estructura cristalina, composición y dimensionalidad, por ello a continuación se presentan sólo las más relevantes:

5.3.1 Telururos (calcogenuros).

Unos de los primeros materiales desarrollados para su empleo en aplicaciones termoeléctricas fueron los telururos de bismuto y los telururos de plomo. Son a su vez un ejemplo de las dificultades encontradas a la hora de evolucionar los materiales termoeléctricos, ya que en la actualidad los dispositivos termoeléctricos fabricados con ellos continúan liderando el mercado con una competencia prácticamente nula.

Los telururos encajan a la perfección en las recomendaciones de Ioffe, ya que consisten en aleaciones de telurio (grupo VI A) con plomo (grupo IV A) o bismuto (grupo V A), todos ellos elementos de post-transición que forman compuestos semiconductores, con coeficientes de Seebeck elevados y, debido al elevado peso atómico de los tres elementos, con conductividades térmicas relativamente bajas.

El telururo de bismuto, de fórmula química Bi_2Te_3 , tiene estructura cristalina de tipo tetradimita ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$). En su forma natural se encuentra en el mineral telurobismutita, habitualmente asociado a trazas de selenio. Está formado por conjuntos de capas alternadas de bismuto y telurio siguiendo el eje c de la estructura romboédrica, formando bloques de cinco capas que a su vez se unen entre sí mediante enlaces de tipo Van der Waals (figura 5.1). El telururo de plomo tiene una estructura cristalina diferente, la del cloruro sódico.

El éxito del compuesto Bi_2Te_3 como material termoeléctrico se debe en gran medida a su baja conductividad térmica. Anteriormente se ha comentado que el elevado



peso atómico de sus componentes, especialmente del bismuto, hacen que la conductividad térmica del Bi_3Te_2 sea baja. Cabe destacar que la conductividad térmica del Bi es la más baja de entre todos los metales ($7.87 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) con excepción del mercurio. Para acabar de justificar la baja conductividad térmica del Bi_2Te_3 debemos prestar atención a la estructura cristalina. La alternancia de enlaces covalentes y enlaces de Van der Waals supone un importante impedimento a la propagación de fonones, por lo que finalmente tendremos un material en el que la conducción térmica debida a la red se ve altamente impedida.

El Bi_2Te_3 tiene un amplio rango composicional de estabilidad, lo cual permite obtener materiales de tipo p y tipo n en función del exceso de Bi o Te respectivamente [2]. Esto no altera de manera apreciable la conductividad térmica del material, que se mantiene en valores cercanos a $1.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

La sustitución parcial de átomos de Te por Se, o de Bi por Sb, creando compuestos de la forma $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ o bien $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ lleva a una disminución de la conductividad térmica del material, conservando invariables la conductividad eléctrica y el coeficiente Seebeck, lo que conduce a valores de la figura adimensional de mérito cercanos a 1 a temperaturas de unos 400 K [3-5].

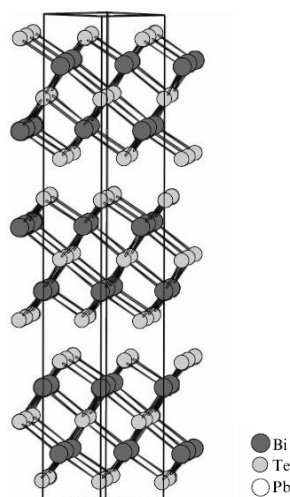


Figura 5.1. Estructura cristalina del compuesto Bi_2Te_3



En cuanto al telururo de plomo, podemos decir que sus propiedades termoeléctricas cuando no está dopado son de escaso interés, pero una vez dopado a tipo p o tipo n experimenta un aumento de su conductividad eléctrica que a su vez conlleva una mejora en la ZT. Sustituyendo átomos de Pb por Sn, en la forma $Pb_{1-x}Sn_xTe$ podemos reducir la conductividad térmica del material y alcanzar valores de $ZT=0.75$ a 700 K [6]. Otra vía de mejorar la figura adimensional de mérito del PbTe es mediante la aleación con porcentajes inferiores al 1 % molar de Bi_2Te_3 , consiguiéndose doblar el valor de ZT a temperatura ambiente respecto al material sin alea [7].

5.3.2 Aleaciones silicio-germanio.

Las aleaciones de silicio y germanio, formuladas como Si_xGe_{1-x} , representan una familia especial de materiales termoeléctricos por la importancia de su aplicación. Fueron los primeros materiales estudiados para aplicaciones de alta temperatura, y se emplean en el campo espacial, concretamente en satélites con misiones de exploración en órbitas alejadas del sol. Su utilización a temperaturas moderadas resulta inviable por su bajo rendimiento, al tener su temperatura de máxima eficiencia alrededor de 1200 K, y su elevadísimo precio.

Tanto el silicio como el germanio cristalizan con una estructura de tipo diamante. Sus enlaces son rígidos y su ordenamiento cristalino altamente simétrico, lo que unido a un peso atómico bajo o moderado da como resultado una conductividad térmica elevada, especialmente en el silicio ($150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). El diagrama de equilibrio Si-Ge presenta un campo de solubilidad total de los dos elementos (figura 5.2), y se comprueba que ni la estructura cristalina ni la movilidad de los portadores de carga se ve afectada para ningún porcentaje de aleación, pero sí que disminuye de manera notable la conductividad térmica del material, cayendo a niveles de $5\text{-}10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [8, 9]. Como resultado de lo anterior podemos obtener aleaciones Si_xGe_{1-x} con valores de ZT cercanos a 0.9, como en el caso de la aleación $Si_{0.3}Ge_{0.7}$ [10].



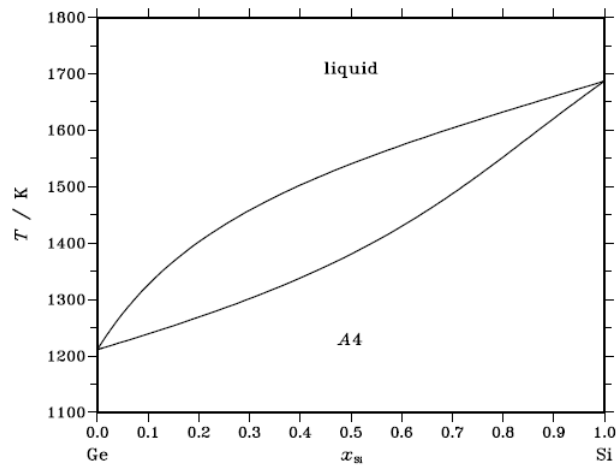


Figura 5.2. Diagrama de equilibrio Ge-Si

El dopaje de las aleaciones Si-Ge debe tener en cuenta las elevadas temperaturas de trabajo a las que se verán sometidas, así como evitar distorsionar la estructura cristalina de tipo diamante. Por este motivo, el dopaje de estas aleaciones tiene como única función la creación de materiales tipo p y tipo n y la optimización del factor de potencia.

5.3.3 Calcogenuros mixtos.

El desarrollo de las aleaciones de telururo de plomo y telururo de bismuto ha dado lugar a la búsqueda de compuestos ternarios y cuaternarios en los que se persigue la formación de estructuras complejas derivadas de la tetradimita. Todos ellos tienen en común el ser semiconductores de gap pequeño, con baja conductividad térmica.

El sistema $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ comprende varios compuestos cuya estructura cristalina puede ser descrita como el crecimiento de capas a lo largo del eje c de una celda trigonal (figura 5.3). El abanico de estructuras y composiciones es muy amplio, siendo una de las aleaciones destacadas la PbBi_4Te_7 , que se comporta como semiconductor de tipo n con alta concentración de portadores [11]. La sustitución del plomo por germanio o estaño crea compuestos isoestructurales con



propiedades termoeléctricas inferiores, pero que tienen a su favor el hecho de que su temperatura de máxima eficiencia es inferior a la del PbBi_4Te_7 .

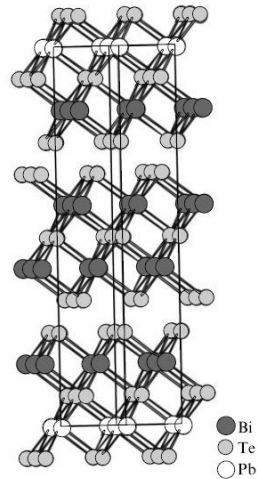


Figura 5.3. Estructura cristalina del compuesto PbBi_4Te_7

El telururo mixto de bismuto y cesio (CsBi_4Te_6) es el calcogenuro mixto más prometedor [12]. Su estructura cristalina es muy compleja (figura 5.4), con la presencia de pares Bi-Bi, por lo que se penaliza la conductividad térmica. Se trata de un semiconductor degenerado que, una vez dopado, permite la obtención de materiales tipo p y tipo n con un mayor coeficiente Seebeck y conductividad eléctrica, con lo que se mejora notablemente el factor de potencia. Su temperatura óptima de trabajo está en torno a los 180-250 K, pero puede trabajar a 150 K, siendo uno de los pocos materiales termoeléctricos capaz de trabajar a baja temperatura (figura 5.5).

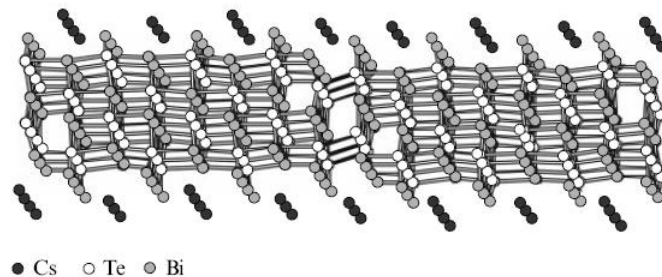


Figura 5.4. Estructura cristalina del compuesto CsBi_4Te_6 .



Pese a las dificultades técnicas que supone la utilización de cesio en su composición, su aplicación en el campo de la superconducción puede justificar su desarrollo.

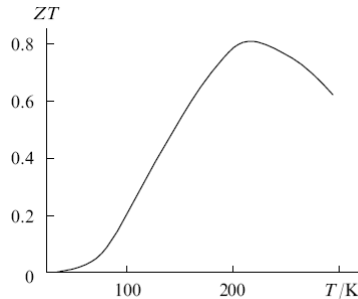


Figura 5.5. Figura adimensional de mérito del compuesto CsBi_4Te_6 en función de la temperatura.

Aparte de los anteriormente citados, se han realizado estudios sobre otros calcogenuros mixtos, pero los resultados no son remarcables. Los basados en seleniuros o sulfuros, al tener el Se y el S menor masa atómica, poseen mayor conductividad térmica. Solamente en el caso de algunos seleniuros con estructura muy compleja se consiguen conductividades térmicas ligeramente superiores a la de los compuestos de Te-Bi, asociadas a elevados coeficientes de Seebeck.

5.3.4 Compuestos de talio.

Los compuestos de talio han sido estudiados en los últimos años debido a las peculiaridades de dicho elemento. Sus propiedades químicas y cristalográficas son similares a las del potasio, pero posee una electronegatividad muy superior. Esto lleva a que la sustitución del potasio por talio genere compuestos con mejor conductividad eléctrica al formar enlaces con carácter menos iónico. Puesto que además el talio tiene un peso atómico elevado, cabría esperar que los compuestos con talio tuvieran buenas propiedades termoeléctricas.

La aleación Tl_9BiTe_6 ha sido objeto de numerosos estudios y es una de las que mejores propiedades termoeléctricas tiene de entre todos los compuestos de talio, llegando a valores de $ZT=1.2$ a 500 K mediante dopaje para mejorar su



conductividad. Sus buenas propiedades termoeléctricas son debidas principalmente a su baja conductividad térmica ($0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), factor que se mantiene en la mayoría de compuestos de talio estudiados. La explicación de la baja conductividad térmica de la aleación Tl_9BiTe_6 viene dada por la presencia mayoritaria de átomos pesados (2/3 del total) y por la alternancia de átomos de Tl y Bi en posiciones octaédricas de una estructura similar a la de la perovskita.

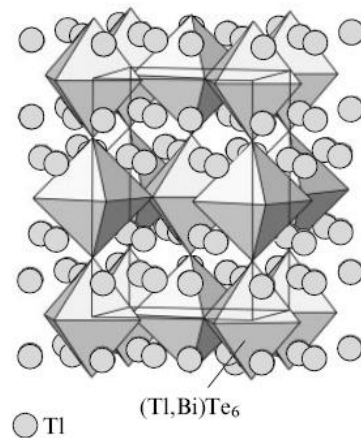


Figura 5.6. Estructura cristalina del compuesto Tl_9BiTe_6 .

El resto de compuestos de talio estudiados, pese a tener baja conductividad térmica, poseen estructuras cristalinas diferentes, y pocos presentan buenos valores de ZT a causa de una mala conductividad eléctrica.

Si bien los datos presentados para los compuestos de talio merecen ser tomados en consideración, la elevada toxicidad del talio ha impedido a dichos compuestos ir más allá del ámbito de las publicaciones científicas.

5.3.5 Phonon Glass-Electron Crystal (PGEC).

En 1995, en una revisión del estado del arte, G.A. Slack explica en detalle el concepto del phonon glass-electron cristal (PGEC). Se trata de buscar materiales que contengan átomos o moléculas unidos por enlaces débiles que permitan la



rotación y oscilación de los átomos (resonadores), estando estos confinados en una red formada por átomos con enlaces covalentes poco polares. Los resonadores tendrían la función de disminuir la conductividad térmica del material al provocar una gran dispersión de fonones, mientras que la red cristalina debería permitir una buena conducción de los electrones. De esta manera, al estar la conductividad térmica y la conductividad eléctrica del material asociadas a distintos componentes de la red, sería posible la modificación de cada una de las conductividades de manera independiente de la otra.

La aplicación del concepto PGEC en los últimos años ha llevado a un resurgimiento de la investigación de nuevos materiales termoeléctricos, después de unas décadas sin avances significativos.

Los primeros de estos nuevos materiales han sido las skutteruditas llenas. Se trata de materiales basados en la estructura de la skutterudita (mineral de arseniuro de cobalto). Este material tiene una estructura cristalina formada por una red cúbica primitiva formada por átomos de cobalto. En el interior de 6 de los 8 octantes nos encontramos una estructura plana formada por 4 aniones de arsénico (As_4^{4-}), dejando dos de los octantes vacíos.

En las skutteruditas llenas se añade un catión grande de un metal electropositivo a cada uno de los octantes vacíos (figura 5.7). La fórmula general es $A_xT_4E_{12}$, siendo A un metal alcalino o alcalinotérreo, o menos habitualmente una tierra rara o indio o estaño. T es un metal de transición del grupo 8 o 9 y E es fósforo, arsénico o antimonio.



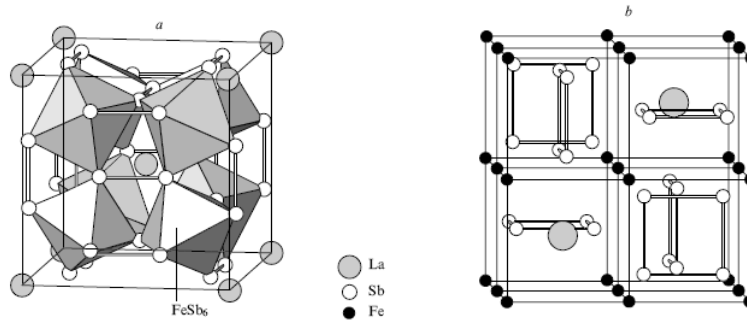


Figura 5.7. Estructura cristalina de una skutterudita llena. a) distribución de los octaedros de FeSb₆ y La³⁺ en la celda unidad. b) primitiva (desplazada 1/4, 1/4, 1/4).

Los átomos de relleno ocupan amplios huecos. Su desplazamiento atómico es grande, lo que los hace ser muy efectivos en la dispersión de fonones. Además las interacciones de estos átomos con el entramado de la skutterudita son de tipo iónico, con lo que las propiedades eléctricas del material se ven poco afectadas. Debido a las muy distintas propiedades químicas de los diferentes átomos de relleno, las propiedades electrónicas de las skutteruditas llenas pueden ser muy variadas.

De entre todas, las skutteruditas de antimonio crean los mayores huecos, permitiendo grandes amplitudes de oscilación, y son las de mejores propiedades electrónicas. La composición LnFe₃CoSb₁₂ (Ln=La,Ce) alcanza valores de ZT=1.4 a 1100 K.

Los clatratos semiconductores han sido los otros compuestos investigados bajo las recomendaciones del concepto PGEC. De las cinco familias existentes, son los de tipo I los que más interesantes resultan bajo el punto de vista de la termoelectricidad. Consisten en redes de 20 y 24 átomos de uno o varios elementos de los grupos 13, 14 o 15, rodeando un catión o un anión. Su composición general puede definirse como A₈[E₄₆], es decir, su celda unitaria contiene 8 átomos intersticiales por 46 átomos de la estructura.



La conductividad térmica de los clatratos de tipo I es muy baja, del orden de la de los vidrios. En general se encuentra por debajo de $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, aunque en algunos compuestos cae por debajo de $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. El factor principal causante de su baja conductividad térmica es el gran espacio libre formado por las redes de 20 o 24 átomos que rodea a los átomos intersticiales, que les permite vibrar con gran amplitud. Si empleamos átomos intersticiales de gran masa atómica y alternamos distintos elementos en las posiciones intersticiales conseguimos disminuir aún más la conductividad térmica.

Sustituyendo elementos de la red y regulando la concentración de vacantes se puede alterar la configuración electrónica, de forma que se pueden conseguir coeficientes de Seebeck de hasta $-800 \mu\text{VK}^{-1}$ o resistividades eléctricas del orden de los $1 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$, pero de manera excluyente. Como resultado, el mayor valor de ZT conseguido hasta el momento es de 0.87 a 870 K para el compuesto $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$.

5.3.6 Semiconductores desordenados.

Existen dos tipos de semiconductores desordenados que llevan aún más lejos el concepto del PGEC.

El primero es la familia es la de los LAST, compuestos de Pb (*Lead*), Sb (*Antimony*), Ag (*Silver*) y Te, de la forma $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$, donde m puede ser cualquier número de cero a infinito debido a que el compuesto representa la solución sólida total del sistema AgSbTe-PbTe , con estructura NaCl. Estudios más precisos revelan la existencia de microfases de baja simetría en los compuestos LAST.

La distribución aleatoria de tres átomos diferentes para un tipo de posición atómica de la red, junto con la presencia de microfases, son las responsables de la baja conductividad térmica de los LAST, del orden de $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperaturas intermedias. Todos los compuestos de la familia LAST exhiben comportamiento semiconductor con un *band gap* de 0.25 eV. Su conductividad eléctrica aumenta al



aumentar m , alcanzándose resistividades de $0.5 \cdot 10^{-6} \Omega m$ para $m=18$. Su coeficiente Seebeck se encuentra entre -135 y $-335 \mu V K^{-1}$. De este modo, podemos alcanzar valores de $ZT=1.7$ a 700 K para alguno de los compuestos de la familia LAST, cosa que los sitúa como unos de los mejores candidatos para la generación de electricidad en la zona de temperaturas media. Como aspecto negativo cabe destacar la utilización de plomo, junto con la complejidad de la aleación debido al empleo de 4 elementos distintos en su composición, sin por ello mejorar de manera considerable las prestaciones de los compuestos de PbTe.

El otro tipo de semiconductor desordenado es el antimoniuro de zinc, concretamente la fase β - Zn_4Sb_3 , de la que se hablará más adelante en una sección aparte al ser objeto del presente proyecto.

5.4 Compuestos de Zn-Sb.

Como se ha dicho anteriormente, la fase β del antimoniuro de zinc (β - Zn_4Sb_3) es un semiconductor desordenado con propiedades termoeléctricas. Dicha fase es estable entre 260 y 765 K. A temperaturas inferiores a 260 K transforma a las fases α y α' , ambas de mayor ordenación. Por encima de 765 K transforma a fase γ , y descompone en ZnSb y Zn a temperaturas ligeramente superiores.

La fase β - Zn_4Sb_3 cristaliza en el grupo espacial romboédrico $R\bar{3}c$ (figura 5.8). El zinc ocupa los vértices de un octaedro, en cuyo interior se encuentran pares de átomos de antimonio enlazados entre sí. En el espacio entre octaedros se posicionan átomos de antimonio unidos a los átomos de zinc. Las posiciones del antimonio están totalmente ocupadas, mientras que sólo el 90 % de las posiciones correspondientes al zinc lo están.



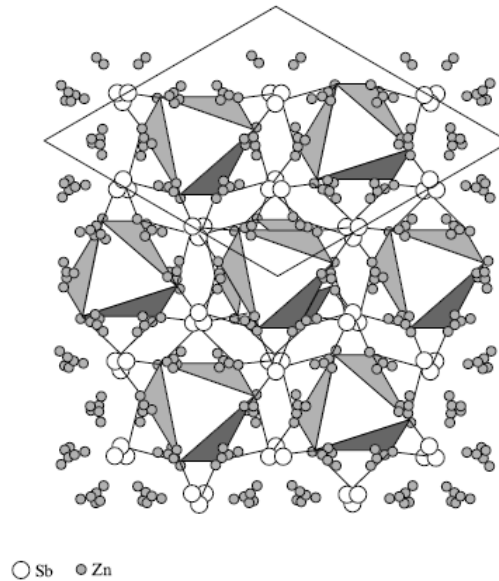


Figura 5.8. Estructura cristalina del compuesto β -Zn₄Sb₃.

Existen tres posiciones adicionales para los átomos de zinc que están ligeramente ocupadas. Si tenemos en cuenta la ocupación incompleta de posiciones del zinc, la estequiometría de la fase β -Zn₄Sb₃ realmente correspondería a la Zn_{11.9}Sb₁₀. La fase semiordenada α tendría completa una posición adicional, con lo que su estequiometría sería la Zn₁₃Sb₁₀. Finalmente, la fase ordenada α' cambiaría su simetría de monoclinica a triclinica y su estequiometría sería la Zn₄Sb₃.

Es el desorden en la estructura de la fase β -Zn₄Sb₃ el que hace que dicha fase posea una conductividad térmica muy baja, mientras que las fases semiordenada α y ordenada α' poseen conductividades térmicas superiores. La conductividad térmica de la fase β -Zn₄Sb₃ es inferior a $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ y llega a alcanzar valores de $0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ según se reporta en algunos artículos, y ello sin contar con átomos pesados en su estructura.

Se cree que la baja conductividad térmica del compuesto es debida principalmente a las vibraciones de gran amplitud de los átomos de zinc situados aleatoriamente. Otro motivo es la existencia de dímeros Sb-Sb en el interior de los huecos octaédricos, que actúan como resonadores.



El factor de potencia del compuesto $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ es relativamente elevado, alcanzando valores de $1.35 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Los átomos de zinc desordenados de la fase β actúan como donantes. La ocupación parcial de las posiciones del zinc hace que el compuesto tenga deficiencia de electrones, con lo que su conductividad es de tipo p. Además, estos átomos crean una superficie de Fermi compleja, siendo esta la causa de su elevado coeficiente Seebeck.

Los valores de ZT alcanzados para la fase $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ están alrededor de 1.4 a 675 K. Los intentos de realizar modificaciones encaminadas a la mejora de las prestaciones del compuesto, especialmente mediante la aleación con Cd_4Sb_3 (debido a su isoestructuralidad con la fase $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$), no han arrojado resultados positivos, dando en general como resultado un aumento de la conductividad térmica del material. Aún así, los valores de ZT obtenidos en el compuesto sin modificar siguen siendo muy esperanzadores de cara al empleo del material en aplicaciones de recuperación de energía procedente de calor residual.

Existen algunos inconvenientes a la hora de emplear la aleación $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ en la construcción de dispositivos. Uno de ellos es la controversia existente acerca de la estabilidad química de la fase. Estudios iniciales reportan estabilidad hasta elevadas temperaturas [13], mientras que artículos más recientes indican la descomposición de la fase $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ en Zn y ZnSb [14, 15]. Otro inconveniente es el hecho de no poder ser dopada como tipo n. Este último motivo es de especial importancia ya que obliga al empleo de otros tipos de compuestos para actuar como elementos de tipo n en el mismo dispositivo, obligando a emplear dos barreras diferentes de difusión del material de los contactos, etc.

Por el contrario, la relativa baja toxicidad y elevada disponibilidad de los materiales empleados, así como su contenido precio y facilidad de fabricación, junto al excelente comportamiento termoeléctrico, hacen del compuesto Zn_4Sb_3 un buen material para su estudio como material termoeléctrico para temperaturas



intermedias.

Del compuesto ZnSb sólo se conoce su uso en los primeros dispositivos termoeléctricos y la información acerca de su estructura y propiedades es casi nula.

De la descomposición del compuesto Zn_3Sb_4 se obtiene ZnSb y se conoce su elevado coeficiente Seebeck, motivo por el cual se ha decidido estudiarlo.





6 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En la realización de este proyecto ha sido necesario el empleo de un gran número de técnicas de caracterización. Algunas de ellas se han empleado con la finalidad de obtener datos numéricos con los que cuantificar las propiedades más relevantes de los materiales estudiados en el presente estudio, mientras que otras han sido utilizadas como complemento para la caracterización cualitativa de ciertos aspectos de dichos materiales.

6.1 Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD).

La técnica de XRD permite la caracterización cristalográfica del material en base a la comparación de patrones de difracción tabulados con los obtenidos para el material a estudiar. Se basa en la ley de difracción de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad \text{Ec.6.1}$$

Donde θ es el ángulo entre los rayos incidentes y el plano de difracción, d es la distancia entre planos de la red cristalina y λ es la longitud de onda del haz emitido por la fuente de rayos X.

En función de las distancias entre planos de la superficie del material se crearán interferencias constructivas o destructivas para los distintos ángulos de incidencia del haz sobre la muestra (figura 6.1). De esta manera se obtienen diferentes patrones de difracción que son característicos de la estructura cristalina de cada elemento o compuesto químico.



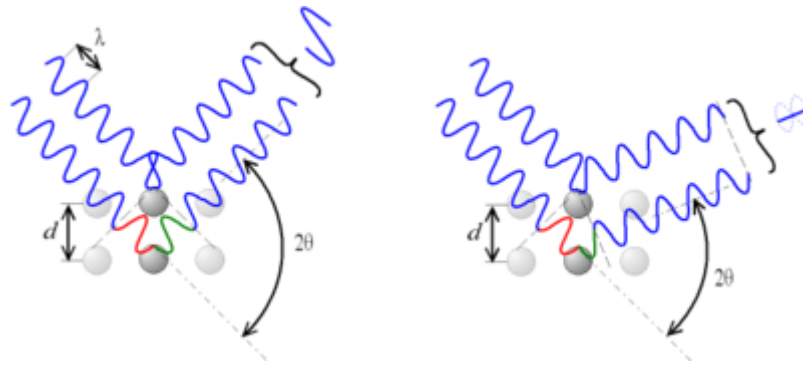


Figura 6.1. Formación de interferencias constructivas (izquierda) o destructivas (derecha) en función del ángulo de incidencia.

En el caso del presente proyecto se ha utilizado una fuente de rayos X de Cu y se ha utilizado la técnica de difracción de polvo (PXRD), que se adecúa a los materiales policristalinos que se han caracterizado en formato de polvo. La técnica ha permitido la determinación de las fases cristalinas presentes en las distintas aleaciones estudiadas.

El difractor utilizado ha sido un PANalytical X'Pert PRO MPD con geometría *Bragg-Brentano*.

6.2 Microscopía electrónica de rastreo (Scanning Electron Microscopy, SEM).

La microscopía electrónica de rastreo (SEM) permite la obtención de imágenes de las muestras a elevados aumentos y con resoluciones muy superiores a las obtenidas mediante microscopía óptica. Se basa en la proyección de un haz de electrones acelerado y focalizado sobre la superficie de la muestra, y la captación de los distintos tipos de electrones que se desprenden de la muestra debido a la interacción electrón-materia.

Para el presente estudio se han utilizado las imágenes obtenidas a partir de



electrones secundarios (SE) y principalmente las obtenidas de los electrones retrodispersados (BSE).

En función del tipo de emisión captado por los diferentes detectores con los que cuenta el microscopio podemos obtener distinta información. Si formamos la imagen a partir de electrones secundarios (SE) tendremos información topográfica de la muestra, es decir, podremos distinguir los granos, grietas, porosidad,... de manera similar a la que obtendríamos por microscopía óptica pero con mayor resolución y profundidad de campo.

Si observamos la imagen formada a partir de los electrones retrodispersados (BSE) veremos el contraste Z, es decir, distintas tonalidades de gris en función del número atómico promedio de los átomos de la zona observada. Mediante la observación por BSE podremos diferenciar si el material está formado por una o varias fases, y si contiene inclusiones, segregaciones, etc.

El microscopio utilizado ha sido un LEICA Stereoscan S-360 de filamento de tungsteno.

6.3 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)

Unido a la técnica de SEM y utilizando el mismo aparato, tenemos la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). En este caso se utiliza un detector que capta la fluorescencia de rayos X de los fotones generados al impactar el haz de electrones del microscopio sobre la muestra. La energía de cada fotón es característica de cada elemento atómico, con lo que el aparato realiza un recuento de los fotones asociados a cada energía e identifica los elementos presentes en cada punto de análisis.



Se trata de una técnica semicuantitativa, a menos que se realice el análisis bajo condiciones muy concretas, con las que puede llegar a realizarse análisis cuantitativos.

Mediante la técnica del EDS realizamos un mapeo de la muestra en función de los elementos que contiene, para poder ver su distribución a lo largo de la superficie. En este caso no obtendremos una imagen en tiempo real de la muestra, sino que realizaremos múltiples análisis puntuales de la superficie de la muestra, a la magnificación y densidad de muestreo escogida, para posteriormente construir una imagen formada por la cantidad relativa de cada elemento atómico presente en cada punto de la muestra analizado respecto del total.

Los mapeos así obtenidos se representan individualmente para cada elemento atómico, en una escala cromática que representa las zonas de mayor abundancia del elemento con tonos claros, y las zonas con baja concentración atómica con tonos oscuros.

El equipo para la realización de microanálisis por EDS empleado es un INCA Energy Serie 200 de Oxford Instruments.

6.4 Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis, TGA) y calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC).

El análisis termogravimétrico combinado con la calorimetría diferencial de barrido proporciona información muy útil referida a la estabilidad térmica del material. Cruzando los datos obtenidos en el análisis con la información proporcionada por el diagrama de equilibrio del material estudiado podemos llegar a identificar las fases presentes en el material, aunque de manera estimada y para composiciones muy



bien definidas.

El análisis termogravimétrico consiste en la determinación de la variación de peso de la muestra en función de la temperatura, cuando se somete a la muestra a un programa de temperatura controlado. Puede realizarse en aire o en cualquier otra atmósfera controlada. Cuando se utiliza aire podemos, entre otros datos, obtener información acerca de la estabilidad a la oxidación del material.

El proceso para la realización de un análisis termogravimétrico comienza con la preparación de la muestra en función de la información que se desea obtener en el análisis. En el presente proyecto se ha optado por la utilización de muestras en *bulk*, ya que se desea obtener información acerca del comportamiento de una pastilla de material, formato utilizado en generación de energía.

Una vez obtenida la muestra con las dimensiones adecuadas para la capacidad del aparato (del orden de 150 mg) se introduce en un crisol previamente secado y tarado. El material escogido para el crisol viene determinado por la reactividad con el material a estudiar, siendo los crisoles habituales de alúmina o de platino. En el presente proyecto se han utilizado crisoles de alúmina con una capacidad de 90 μ l.

Se sitúa el crisol en el brazo de una de las dos balanzas, junto a un crisol de referencia idéntico al utilizado para la muestra, que se sitúa en el brazo de la otra balanza, y se cierra la cavidad del horno. A continuación se tara el conjunto de muestra y crisol, con lo que el aparato determina el peso de la muestra. Se establece una corriente de gas que circulará por el interior del horno, se programa el ciclo térmico y se inicia el experimento, que incluye una etapa previa de estabilización a una temperatura superior a la ambiente.

Los resultados obtenidos se grafican, representándose la variación de peso de la muestra y su absorción o liberación de calor en función de la temperatura.



El equipo utilizado ha sido un TGA/DSC Q600 de TA Instruments.

6.5 Termogravimetría aplicada a la determinación de la estabilidad a la oxidación.

Para la determinación de la estabilidad a la oxidación de las muestras durante periodos prolongados se utiliza la técnica del TGA explicada en el punto anterior, pero en este caso manteniendo las muestras a temperatura constante. El equipo empleado difiere del anterior, respondiendo al concepto primigenio de balanza termogravimétrica.

El equipo consiste en una balanza analítica situada encima de una mufla con un orificio en la parte superior. De la balanza se suspende un crisol de alúmina mediante un hilo de platino. El crisol queda situado en el interior de la mufla, permitiendo a la balanza determinar las variaciones de peso de la muestra en función del tiempo de permanencia a la temperatura establecida en atmósfera de aire. Un ordenador conectado a la balanza registrará la variación de masa para su posterior representación en función del tiempo. En la figura 6.2 se puede ver una imagen del montaje experimental.



Figura 6.2. Equipo para termogravimetría.



Para la determinación de la variación de peso de las muestras se ha utilizado una balanza de precisión analítica (± 0.0001 g).

6.6 Método de 4 puntas para la determinación de la conductividad eléctrica (método Kelvin). Determinación del coeficiente Seebeck.

Para la medición simultánea de la resistividad y el coeficiente Seebeck se ha utilizado un equipo multimedida con cámara de temperatura controlada (fig. 6.3).



Figura 6.3. Equipo para la medida simultánea de conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck.

Para la determinación de la resistividad del material el equipo emplea el método de las 4 puntas, también conocido como método Kelvin. Este método consiste en la imposición de una corriente eléctrica de magnitud conocida a la muestra estudiada a través de dos contactos en sus extremos, y la medición de la caída de potencial debida a la resistividad de la muestra en dos puntos intermedios (figura 6.4).

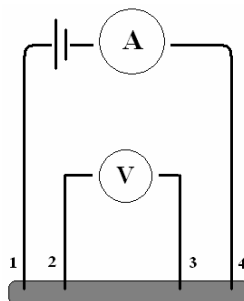


Figura 6.4. Representación esquemática del método de las 4 puntas.

Si bien para la medida de la resistividad de un material idealmente sólo son



necesarios dos puntos de medida, aplicando un voltaje entre los dos contactos y midiendo la corriente que pasa a través de ellos, la existencia de otros factores (resistencias de contacto, de los hilos conductores, potenciales de contacto) hacen que la medida sea altamente inexacta, al sumarse dichos efectos a la medida de resistencia del material.

Para corregir este problema aplicamos una corriente conocida entre dos puntos y medimos la caída de potencial debida a la resistividad del material en dos puntos intermedios, de manera que las resistencias propias del dispositivo dejan de tener influencia en la medida. Esto es debido a que en un circuito para la medición de voltaje se emplea una resistencia del orden de los $k\Omega$ o $M\Omega$, de manera que la intensidad de corriente que circula por dicho circuito es muy pequeña, pasando la práctica totalidad de la corriente por el material a medir. Si medimos entonces la caída de potencial entre dos puntos del material sólo habrá que despejar la resistencia del material de la ecuación:

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ec. 6.2}$$

El valor de la resistividad del material se deriva de la aplicación de una corrección geométrica al valor de resistencia obtenido, que tiene en cuenta la forma y dimensiones del material. En el caso del presente proyecto se han obtenido probetas con geometría prismática, en las que la longitud es mucho mayor que el ancho y alto con el fin de obtener una elevada precisión en las medidas. Esto incluye una correcta determinación de la distancia entre contactos y el establecimiento de un flujo de corriente homogéneo entre los puntos de medición.

Para la medición del coeficiente Seebeck del material se emplea el mismo circuito utilizado para medir la caída de potencial en las medidas de resistencia eléctrica. En este caso la medición se realiza aplicando entre los extremos del material una pequeña diferencia de temperatura en sustitución de la corriente eléctrica. Se



utilizan dos termopares para medir la temperatura entre los dos puntos intermedios del material, y se aprovecha uno de los polos de cada termopar para la medida eléctrica.

El equipo utilizado para la determinación de la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck es un LINSEIS LSR-3.

6.7 Determinación del coeficiente Seebeck en el dispositivo construido al efecto.

Como medio para la determinación aproximada del coeficiente Seebeck de manera asequible y ágil se ha diseñado y construido el dispositivo que se detallará en el capítulo 7.

El principio de funcionamiento es el mismo que el del equipo explicado en el punto 6.6. Se somete a la muestra a una diferencia de temperatura entre sus caras y se registra el voltaje generado por la muestra.

La principal diferencia entre ambos dispositivos es que en el dispositivo construido el control de temperatura viene dado en sólo una de las caras de la probeta, mientras que en el dispositivo comercial se controlan las temperaturas en ambas caras consiguiendo gradientes térmicos menores.

Las especificaciones detalladas del equipo se incluyen el capítulo 7 como ya se ha mencionado.

6.8 Determinación de la conductividad térmica.



Para la determinación de la conductividad térmica de las distintas aleaciones se ha utilizado un equipo para la medición de propiedades térmicas de transporte. El equipo está compuesto por una campana que alberga en su interior a la muestra, consistente en dos discos gemelos del material a estudiar, entre los cuales se sitúa una resistencia eléctrica que a su vez hace la función de termopar.

Dicha resistencia consiste en una espiral plana de níquel de 2 mm de diámetro recubierta con un polímero resistente al calor (Kapton). Funciona conectada a un equipo de control que registra los datos de temperatura y potencia consumida. Mediante el tratamiento de los datos arrojados por la sonda se pueden obtener las constantes térmicas del material, entre ellas la conductividad térmica.

El equipo empleado está fabricado por la empresa Hot Disk.



7 TRABAJO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En este capítulo se muestra el trabajo llevado a cabo para la obtención y caracterización de las muestras estudiadas así como los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización utilizadas. Asimismo se detalla en primer lugar la construcción del dispositivo para la medida del coeficiente Seebeck.

7.1 Diseño y construcción de un dispositivo para la medida del coeficiente Seebeck.

Como punto de partida del proyecto ha sido necesaria la construcción de un dispositivo para la realización de medidas de coeficiente Seebeck de forma asequible y rápida, de manera que una determinación del coeficiente Seebeck más precisa mediante instrumentos comerciales de laboratorio quedara reservada para una pequeña cantidad de muestras. Dicho dispositivo ha permitido realizar un muestreo de un gran número de materiales en la fase de definición del proyecto, tanto minerales presentes en la naturaleza como materiales sintetizados en laboratorio, demostrando un buen funcionamiento.

Tal como se ha explicado en el capítulo 6, para la determinación del coeficiente Seebeck se realiza una medida de la diferencia de potencial creada por la muestra entre dos puntos a distinta temperatura. Por lo tanto, se requiere de un montaje experimental en el que dispongamos de una fuente de calor, unos termopares con su correspondiente hardware para la determinación de la temperatura, unos contactos eléctricos y un multímetro con una elevada resolución (del orden de los μV).

Para la construcción del dispositivo se ha empleado un redondo de acero inoxidable refractario AISI 310 con el fin de soportar temperaturas de hasta 500 °C sin



experimental excesiva oxidación. En concreto, se han construido dos cilindros idénticos que harán las veces de foco caliente y foco frío, con un diámetro de 25 mm y una longitud de 40 mm. Soldados a los dos cilindros se han acoplado dos cables conductores eléctricos de níquel aislados mediante encamisado de fibra de vidrio, también con el fin de resistir la elevada temperatura de trabajo.

Para determinar la temperatura de las caras caliente y fría del material, se ha optado por disponer un termopar encamisado aislado de masa de tipo K en cada cilindro, situándolo a una distancia de 1 mm bajo la zona central de la superficie plana (figura 7.1). De esta manera se puede determinar con una razonable exactitud el gradiente térmico al que se somete al material situado entre los dos cilindros.

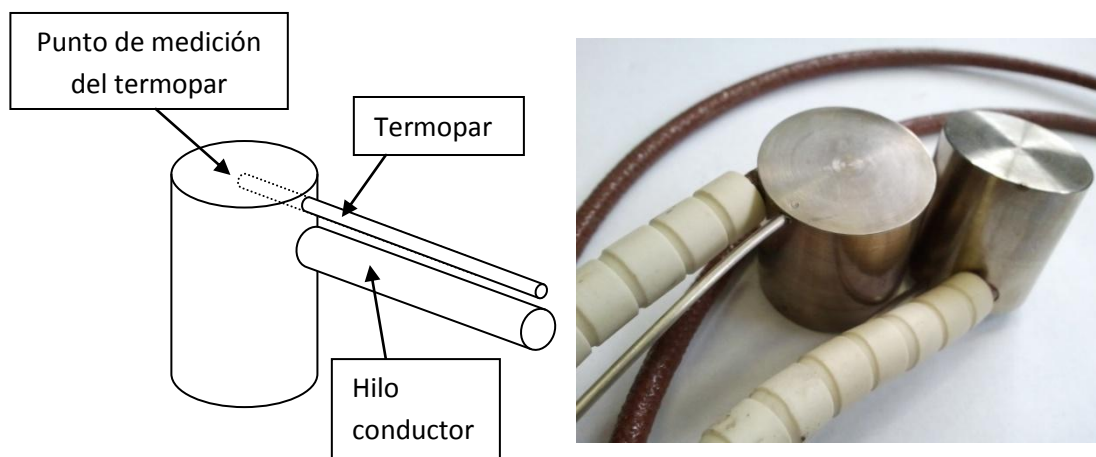


Figura 7.1. Esquema explicativo del dispositivo para medida del coeficiente Seebeck (izquierda) e imagen de éste (derecha).

Para la realización de las medidas eléctricas se ha equipado el dispositivo con un multímetro digital a cuyas entradas de voltaje se conectan los cables conductores eléctricos soldados a los cilindros. La resolución del voltaje medido por el multímetro alcanza los $0.1 \mu\text{V}$, siendo adecuada para la determinación del coeficiente Seebeck de los materiales usados como elementos termoeléctricos.

Para la realización de las medidas de temperatura de los dos cilindros se utiliza un *datalogger* digital con resolución de 0.1 grados hasta $200 \text{ }^\circ\text{C}$, y de $1 \text{ }^\circ\text{C}$ de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ en



adelante. Dicha resolución resulta suficiente para la determinación del coeficiente Seebeck siempre que la diferencia de temperatura entre la cara caliente y fría del material (ΔT) sea superior a unos cuantos grados centígrados. El hecho de que el coeficiente Seebeck sea función de la temperatura hace que el error en la determinación exacta de su valor aumente al aumentar ΔT , por lo que resulta aconsejable alcanzar un ΔT de compromiso.

En la figura 7.2 se puede observar el montaje experimental, en el que se ha usado una placa calefactora como fuente de calor y se han situado unos pesos sobre los cilindros de medida para garantizar un buen contacto.

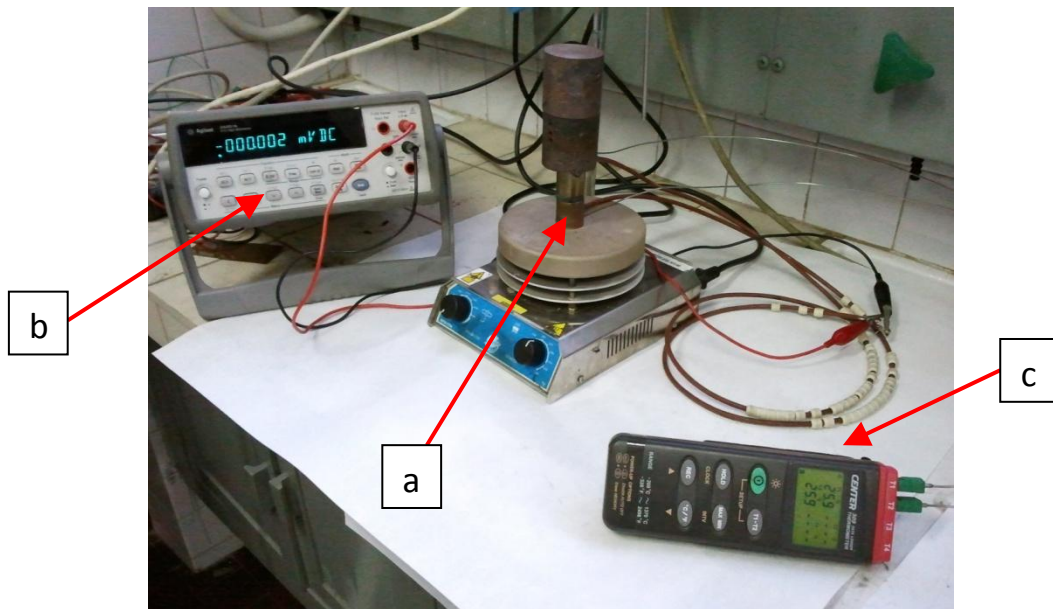


Figura 7.2. Montaje experimental para la medición del coeficiente Seebeck. a) Cilindros de medida. b) Multímetro digital. c) Datalogger.

7.2 Obtención de materiales.

Durante el desarrollo del proyecto ha sido necesaria la síntesis de materiales partiendo de elementos puros. Los elementos atómicos escogidos para las diferentes aleaciones estudiadas se presentarán en los siguientes subapartados



junto con algunas de sus propiedades físicas.

Los métodos utilizados para la obtención de las aleaciones han sido los siguientes.

7.2.1 Obtención de las aleaciones por fusión y colada.

Las probetas de los distintos materiales estudiados en este proyecto han sido obtenidas a partir de lingotes preparados por fusión y colada. Para la fusión de los materiales se ha utilizado un horno de inducción INDUTHERM VC500 con capacidad de trabajo en vacío primario o con atmósfera controlada. En función de los requerimientos de cada material se ha optado por un tipo u otro de atmósfera. Las aleaciones fundidas se han colado en el propio horno y bajo la misma atmósfera utilizada durante el proceso de fusión.

Para el moldeo de los lingotes se ha utilizado bloques de material refractario (Thermal Ceramics) en los que se ha mecanizado una cavidad cilíndrica de diámetro 27 mm y longitud 60 mm aproximadamente (figura 7.3), de manera que una vez desbastada la superficie del lingote se pudieran obtener probetas cilíndricas de diámetro 25 mm.

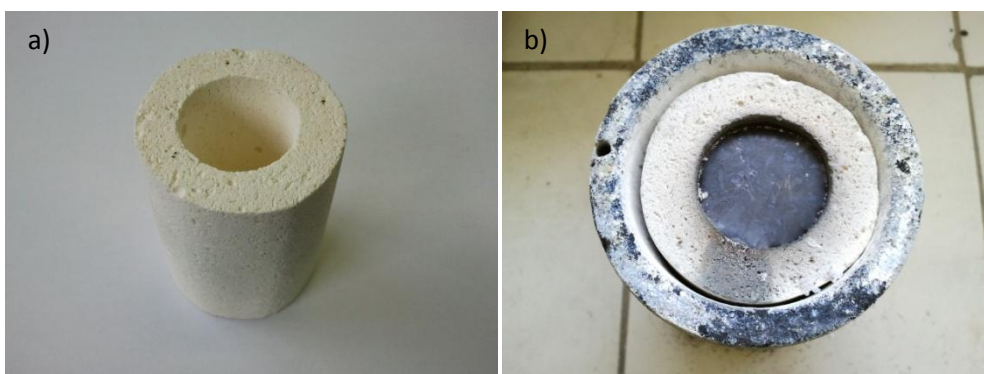


Figura 7.3. a) Molde de colada. b) Lingote colado en el interior del molde y crisol de contención.

El proceso de fusión y colada llevado a cabo para la obtención de los lingotes de



cada una de las aleaciones se describe a continuación:

7.2.1.1 Aleación ZnSb

Se pesan 52.404 g de Zn y 97.596 g de Sb en balanza analítica, que corresponden a 150 g de la aleación ZnSb según la siguiente tabla de valores:

	Masa atómica, A (g/mol)	% atómico	% peso	Peso (g)
Zn	65.4	50.0	34.9359	52.404
Sb	121.8	50.0	65.0641	97.596

Se introducen los materiales pesados en el interior del crisol de grafito de la cavidad superior del horno de inducción. A continuación se realizan 3 ciclos de vacío y llenado con argón, con el fin de asegurar la ausencia de oxígeno. El empleo de argón se justifica ya que la aleación es poco propensa a atrapar gases cuando se encuentra en estado líquido, con lo que no aparece porosidad en el lingote pese a trabajar con gas a presión superior a la ambiental, mientras que al no fundir en vacío se minimiza la evaporación de zinc. Una vez asegurada la atmósfera se fija una temperatura de setpoint de 650 °C y se inicia el calentamiento del horno.

La temperatura escogida para la fusión de los materiales se establece en base a la información del diagrama binario de equilibrio de fases para el sistema Sb-Zn y a las temperaturas de fusión y ebullición de los elementos presentes en la aleación. Las temperaturas de cambio de fase de los diferentes materiales se muestran a continuación, junto con el diagrama binario Sb-Zn (figura 7.4) en el que se identifica la aleación ZnSb como la fase β .



	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de ebullición (°C)
Zn	419.5	906.9
Sb	630.6	1586.9

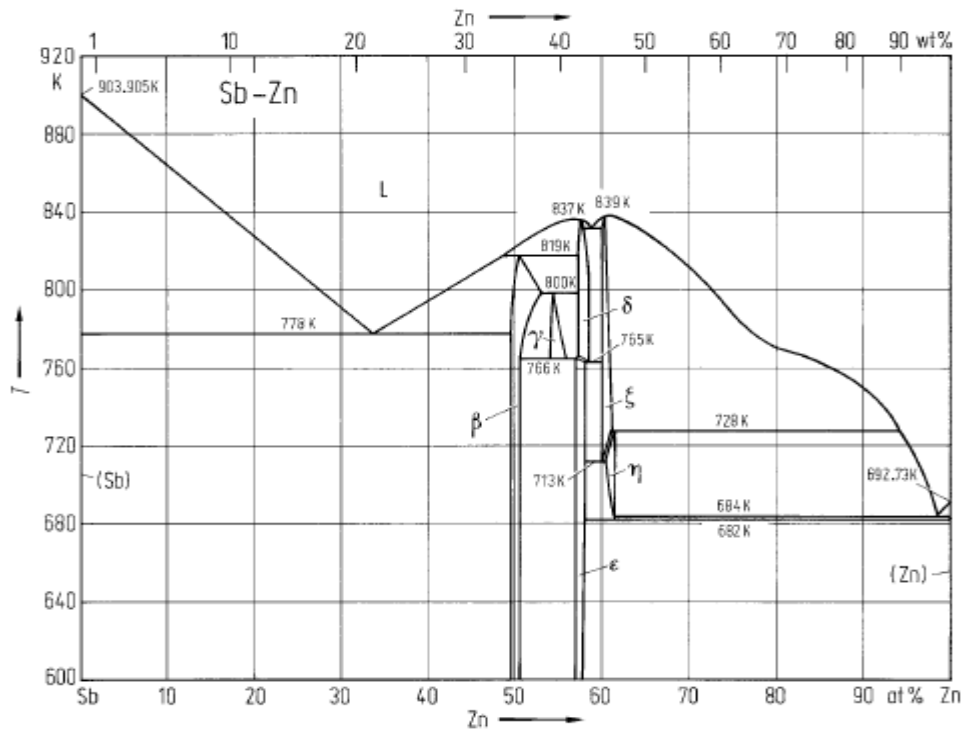


Figura 7.4. Diagrama binario del sistema Sb-Zn.

Cabe aclarar en este punto que la nomenclatura habitual que se encuentra en la literatura difiere de la mostrada en la figura 7.4, reservándose el nombre de fase β a la fase estable a temperatura ambiente de la aleación Zn_4Sb_3 .

Tal como puede observarse en el diagrama binario de equilibrio Sb-Zn de la figura 7.4, la temperatura de la curva líquidus se encuentra a aproximadamente 550 °C para la aleación estudiada. Teniendo en cuenta que el antimonio tiene un punto de fusión superior al de la aleación (630.6 °C), se decide realizar la fusión a una temperatura de 650 °C con el fin de agilizar el proceso. Se descarta la utilización de temperaturas de fusión más elevadas por ser excesivamente baja la temperatura de ebullición del zinc, cosa que provocaría la pérdida excesiva de material en forma de vapor.



Una vez alcanzado el estado líquido de todos los materiales de la aleación, se aumenta momentáneamente la potencia del horno con el fin de crear agitación debida a las corrientes inducidas en el líquido, e inmediatamente se procede a la elevación del obturador del crisol, con lo que el caldo cae en el molde situado en la cavidad inferior del horno. El enfriamiento se realiza dentro del horno, teniendo en cuenta que el cambio de fase que se produce a alta temperatura (reacción peritética entre el líquido rico en Sb y la fase $\delta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$) provoca la inevitable aparición de grietas, tal como se verá más adelante en la observación por microscopía electrónica del material. Finalmente, el material se desmoldea para la posterior preparación de las probetas (figura 7.5).



Figura 7.5. Aspecto del lingote durante la extracción del molde.

7.2.1.2 Aleación Zn_4Sb_3

Se pesan 62.584 g de Zn y 87.416 g de Sb en balanza analítica, que corresponden a 150 g de la aleación Zn_4Sb_3 según la siguiente tabla de valores:



	Masa atómica, A (g/mol)	% atómico	% peso	Peso (g)
Zn	65.4	57.143	41.7226	62.584
Sb	121.8	42.857	58.2774	87.416

Se procede igual que en el caso anterior puesto que las consideraciones relativas al comportamiento de los materiales durante el proceso de fusión son las mismas, con la salvedad de que la aleación Zn_4Sb_3 tiene una temperatura de fusión algo mayor (564 °C) según el diagrama de equilibrio, figura 7.4.

Una vez colado el material se deja enfriar en el interior del horno. Durante el enfriamiento de la aleación se produce un cambio de fase a 492 °C, de fase $\delta-Zn_4Sb_3$ a fase $\beta-Zn_4Sb_3$ (indicada como fase ϵ en la figura 7.4). Dicho cambio de fase tiene asociado un importante cambio de volumen, que provocará la aparición de grietas en el material.

Finalmente se procede al desmoldeo a temperatura ambiente para la posterior preparación de las probetas.

7.2.1.3 Aleación Zn_3Sb_2

Se pesan 66.917 g de Zn y 83.083 g de Sb en balanza analítica, que corresponden a 150 g de la aleación Zn_3Sb_2 según la siguiente tabla de valores:

	Masa atómica, A (g/mol)	% atómico	% peso	Peso (g)
Zn	65.4	60.0	44.6112	66.917
Sb	121.8	40.0	55.3888	83.083

Se procede igual que en los dos casos anteriores puesto que las consideraciones relativas al comportamiento de los materiales durante el proceso de fusión son las mismas. La aleación Zn_3Sb_2 tiene una temperatura de fusión de 566 °C según el



diagrama de equilibrio, figura 7.4.

Una vez colado el material se deja enfriar en el interior del horno. Durante el enfriamiento de la aleación se producen 2 cambios de fase. El primero es la transformación de fase $\xi\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ a $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ (indicada como fase ε en la figura 7.6) + $\eta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ a 440 °C. Posteriormente se produce un cambio a fase $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ + Zn a 409 °C. Estos cambios de fase provocarán también la aparición de grietas en el material.

Finalmente se procede al desmoldeo a temperatura ambiente para la posterior preparación de las probetas.

En la figura 7.6 se puede observar el aspecto de los lingotes de las aleaciones Zn-Sb después de extraer del molde, antes y después de desbastar.

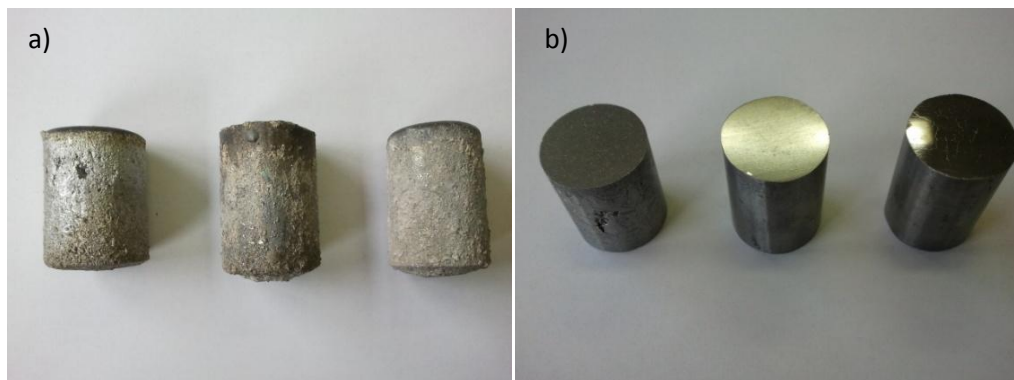


Figura 7.6. Aspecto de los lingotes de las aleaciones Zn-Sb. a) Antes de desbastar. b) Después de desbastar.

7.3 Preparación de probetas.

Una vez obtenidos los lingotes de los diferentes materiales se procede a su preparación para observación microscópica y medición de sus propiedades físicas y químicas. Se obtendrán distintas geometrías de probeta en función de las distintas técnicas de caracterización a las que se someterá al material. Para ello se siguen los pasos que se detallan a continuación:



7.3.1 Corte.

Se realizan 4 secciones transversales con un grosor aproximado de 3 mm de cada una de las aleaciones utilizando una cortadora de precisión (150 Low speed diamond saw, MTI Corporation), obteniéndose probetas en forma de moneda. Debido a las dimensiones del lingote se hace necesario el giro de la probeta en el soporte para completar el corte, obteniéndose una superficie de corte irregular. Por este motivo las dimensiones finales se deben conseguir mediante desbaste posterior.

7.3.2 Desbaste y pulido.

Las secciones obtenidas con la cortadora se someten a un desbaste y posterior pulido con el fin de obtener superficies planoparalelas y especulares. El desbaste también dará las dimensiones finales a las probetas.

El procedimiento seguido para el desbaste consiste en el empleo de papel abrasivo de carburo de silicio en una desbastadora. En primer lugar se emplea papel de grano 120 para conseguir superficies planas y paralelas. Posteriormente se emplea papel de 600 y finalmente de 1200. En cada paso de desbaste se gira 90° la probeta respecto al paso de desbaste previo. Debido a la facilidad de desbaste de las probetas no resulta necesario el empleo de papel de grano intermedio.

El pulido de las probetas se realiza utilizando en primer lugar un paño de pulido con suspensión de diamante policristalino de 6 μm seguido de otro paño de pulido con suspensión de diamante policristalino de 1 μm . Al pasar del paño de 6 μm al de 1 μm se procede al lavado con agua destilada con el fin de no contaminar el paño de 1 μm con partículas del paso anterior. Finalmente se limpia la superficie de las probetas con agua destilada y etanol.

Las diferentes geometrías y características de las probetas obtenidas se describen a



continuación:

7.3.2.1 Probetas para la determinación de la conductividad térmica.

Se desbastan dos probetas con forma de moneda de cada material (figura 7.7), con espesores y diámetros iguales para cada par de probetas, ya que la técnica empleada para la determinación de la conductividad térmica así lo requiere.



Figura 7.7. Probetas gemelas para la determinación de la conductividad térmica.

7.3.2.2 Probetas para la determinación del coeficiente Seebeck en el dispositivo fabricado y caracterización microestructural.

Se preparan dos probetas en forma de moneda de cada uno de los materiales mediante desbaste, con un diámetro de 25 mm con el fin de coincidir con las dimensiones del dispositivo de medida Seebeck. Una de las dos probetas de cada material se pule (figura 7.8) con el fin de conseguir una superficie especular para su posterior observación al microscopio.





Figura 7.8. Muestras pulidas para observación microscópica.

7.3.2.3 Probetas para la determinación del coeficiente Seebeck y conductividad eléctrica en dispositivo comercial.

Se prepara una probeta para cada muestra desbastando una porción de disco hasta conseguir un prisma de unos 15 mm de longitud y una sección transversal de 4x4 mm aproximadamente (figura 7.9).



Figura 7.9. Muestra prismática para determinación del coeficiente Seebeck y la resistividad eléctrica.

7.3.2.4 Probetas para el estudio termogravimétrico de la estabilidad a la oxidación.

Se desbasta una sección de cada material con forma adecuada a las dimensiones del crisol de alúmina de la balanza termogravimétrica. Se anota su superficie para la posterior determinación de ganancia o pérdida de peso en función de ésta.



7.3.2.5 Probetas para TGA/DSC.

Se desbasta una sección de cada material hasta conseguir un disco con un diámetro de 5.0 mm y una altura aproximada de 1.5 mm (figura 7.10), de manera que las muestras queden perfectamente asentadas en el fondo del crisol del aparato de TGA/DSC, favoreciendo la exactitud en la determinación de las temperaturas de cambio de fase del material.



Figura 7.10. Crisol de alúmina para TGA/DSC (izquierda) y muestra (derecha).

7.3.2.6 Polvo para RXD.

Para la difracción del material en polvo se moltura una pequeña cantidad de cada una de las aleaciones (5 g aproximadamente) en mortero de ágata con el fin de evitar contaminar el material.

7.4 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).

Se realiza un análisis termogravimétrico y una calorimetría diferencial de barrido de forma simultánea (TGA/DSC) en un aparato TA Instruments Q600. Para ello se utilizan las probetas obtenidas tal como se explica en el punto 7.3.2.5.



Los parámetros del aparato utilizados para la realización de las pruebas son los siguientes:

Atmósfera	Aire 50 ml/min
Vel. Calentamiento	10 °C/min
Tª estabilización/inicio	50 °C
Tª final	650 °C

El peso de cada una de las probetas se muestra a continuación:

	ZnSb	Zn ₄ Sb ₃	Zn ₃ Sb ₂
Peso (g)	189.656	183.943	181.857

Los resultados del análisis de cada una de las muestras graficados y explicados se muestran en los siguientes apartados.

7.4.1 Muestra ZnSb

Los resultados del análisis termogravimétrico (curva de color verde de la figura 7.11) muestran que el material experimenta una muy ligera ganancia de peso al superar los 300 °C, alcanzando un valor ligeramente superior al 0.1% de incremento de peso a la temperatura de finalización del ensayo (650 °C).



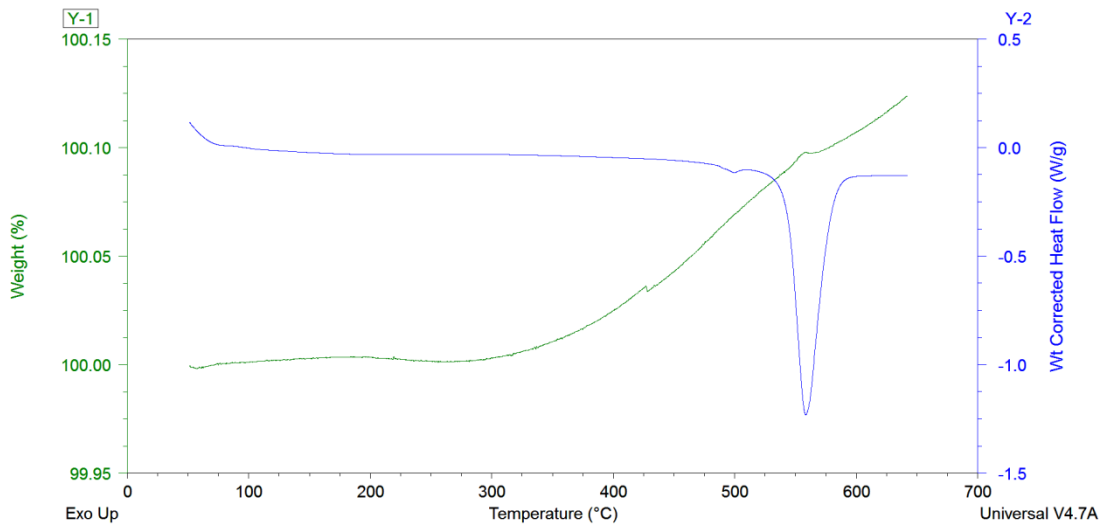


Figura 7.11. Gráfico de variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura de la aleación ZnSb.

Los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (curva azul de la figura 7.11) muestran estabilidad del compuesto hasta los 491 °C, donde aparece un pequeño pico endotérmico. Si comparamos esta temperatura con las mostradas en la figura 7.6 para el compuesto ZnSb, vemos que coincide con la temperatura del eutectoide a la derecha de la zona de composición ZnSb.

Posteriormente, a 544 °C observamos la presencia de un pico endotérmico mucho mayor que los anteriores, y que se debe a la fusión de la aleación tal como se comprueba en el diagrama de equilibrio.

Como resumen del resultado del análisis calorimétrico podemos decir en primera aproximación y a falta de la corroboración mediante otras técnicas que la aleación obtenida se corresponde con la fase ZnSb, con pequeñas desviaciones composicionales a izquierda y derecha del diagrama.



7.4.2 Muestra Zn_4Sb_3

Los resultados del análisis termogravimétrico (curva de color verde de la figura 7.12) muestran que el material experimenta una muy ligera y gradual ganancia de peso al superar los 375 °C. A temperatura inferior a 375 °C la curva se encuentra por debajo del valor inicial del 100 % del peso, pero dada la escala del eje de ordenadas y al no existir ningún fenómeno físico que lo justifique, debe achacarse a un pequeño defecto en la calibración de la curva de peso del aparato. La ganancia de peso al finalizar el experimento es del orden del 0.05 %.

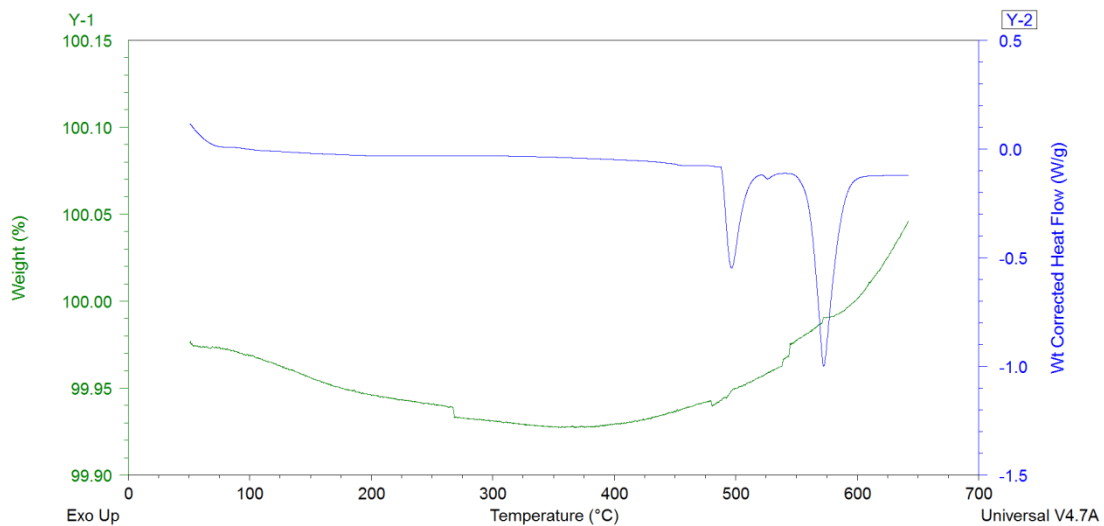


Figura 7.12. Gráfico de variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura de la aleación Zn_4Sb_3 .

Los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (curva azul de la figura 7.12) muestran estabilidad del compuesto hasta los 443 °C, temperatura a la que se observa un ligero descenso de la curva de flujo de calor, posiblemente debido a la entrada en el campo de estabilidad de las fases β y ξ de un pequeño porcentaje de la muestra. A 489 °C aparece un marcado pico endotérmico que una vez contrastado con el diagrama de equilibrio nos indica la transformación de fase β - Zn_4Sb_3 a δ - Zn_4Sb_3 . Al alcanzar los 800 °C observamos un pequeño pico endotérmico que coincide con la temperatura de la reacción peritectoide a la izquierda de la fase



δ -Zn₄Sb₃. Finalmente observamos un pico endotérmico pronunciado a 590 °C que indica la fusión de la aleación.

Como resumen del resultado del análisis calorimétrico podemos decir en primera aproximación y a falta de la corroboración mediante otras técnicas que la aleación obtenida se corresponde con la fase β -Zn₄Sb₃, con pequeñas desviaciones composicionales a izquierda y derecha del diagrama.

7.4.3 Muestra Zn₃Sb₂

Los resultados del análisis termogravimétrico (curva de color verde de la figura 7.13) muestran que el material no experimenta ganancia de peso desde temperatura ambiente hasta 400 °C, temperatura a la que aparece un brusco cambio de pendiente. A partir de esta temperatura el material aumenta de peso de manera lineal hasta la temperatura de finalización del análisis. El aumento de peso experimentado es superior al 0.2 %.

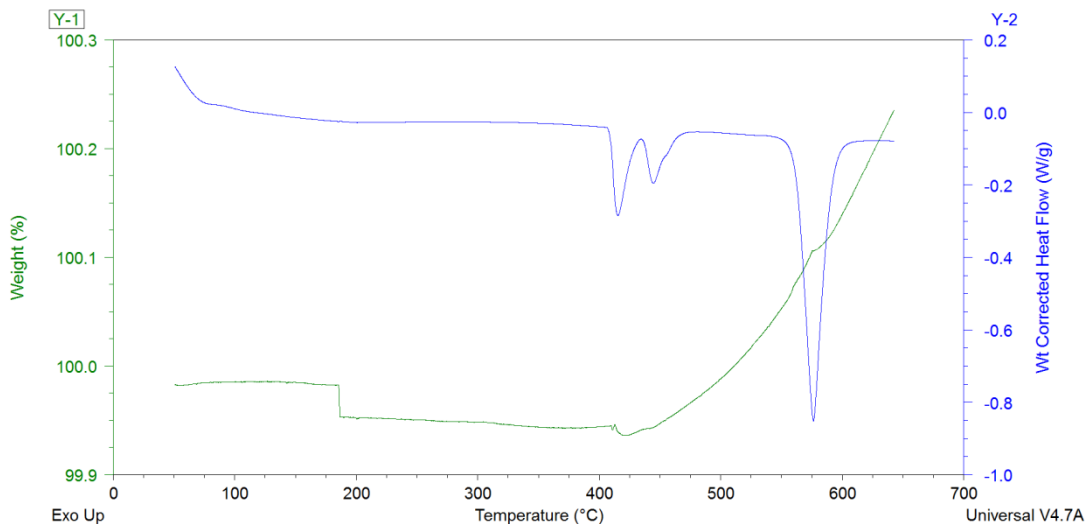


Figura 7.13. Gráfico de variación de masa y flujo de calor en función de la temperatura de la aleación Zn₃Sb₂.



Los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (curva de color azul de la figura 7.13) muestran estabilidad del compuesto hasta los 409 °C, temperatura a la que se observa un marcado pico endotérmico correspondiente a la reacción eutécticoide de formación de fase $\eta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$. A 437 °C observamos otra transformación endotérmica superpuesta a otra transformación a temperatura ligeramente superior, debidas al paso de la fase $\eta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ a la fase $\xi\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$. Finalmente a 562 °C aparece un marcado pico endotérmico causado por la fusión de la aleación.

Como resumen del resultado del análisis calorimétrico podemos decir en primera aproximación y a falta de la corroboración mediante otras técnicas que la aleación obtenida se corresponde con la esperada para las proporciones de zinc y antimonio reaccionadas. Puesto que el compuesto Zn_3Sb_2 no existe como tal en el equilibrio a temperatura ambiente, lo que obtenemos es un material bifásico con mayoría de fase $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ y una pequeña cantidad de Zn metálico.

7.5 Estudio termogravimétrico de estabilidad a la oxidación.

Se realiza un análisis termogravimétrico con el fin de evaluar la estabilidad frente a la oxidación a alta temperatura de las aleaciones Zn-Sb. Para ello se utiliza una balanza analítica de la que se suspenden las muestras introducidas en un crisol de alúmina, situando el crisol dentro de una mufla con orificio superior. Se fija una temperatura de 450 °C para todo el experimento y se anota automáticamente la variación de peso de las muestras a intervalos regulares. Tanto el crisol como el hilo con el que está suspendido el crisol permanecen inalterables a la temperatura del experimento.

Previamente al inicio del experimento se anotan las dimensiones y peso de las probetas de manera que se pueda referir el aumento o pérdida de masa a la



superficie de material expuesta a la oxidación. Los datos de cada una de las probetas son los siguientes:

	ZnSb	Zn ₄ Sb ₃	Zn ₃ Sb ₂
Peso (g)	3.6215	3.4933	3.3693
Superficie (cm ²)	5.661	5.711	5.618

Los resultados graficados de las tres muestras de aleación Zn-Sb se muestran en la figura 7.14. En ella podemos ver que la aleación Zn₄Sb₃ presenta la menor oxidación de las tres, con una ligera oxidación al inicio para luego alcanzar un valor estable de 0.5 µgcm⁻² después de 42 h. La aleación Zn₃Sb₂ tiene una mayor velocidad de oxidación en las etapas iniciales, pero muestra el mismo comportamiento que la muestra de Zn₄Sb₃, alcanzando valores estables de incremento de peso de 1.6 µgcm⁻² después de 44 h. La muestra de ZnSb presenta una curva de oxidación con crecimiento lineal y ligera tendencia asintótica. La formación de óxido en la superficie de la probeta continúa después de 120 h, alcanzando valores de 2.5 µgcm⁻².

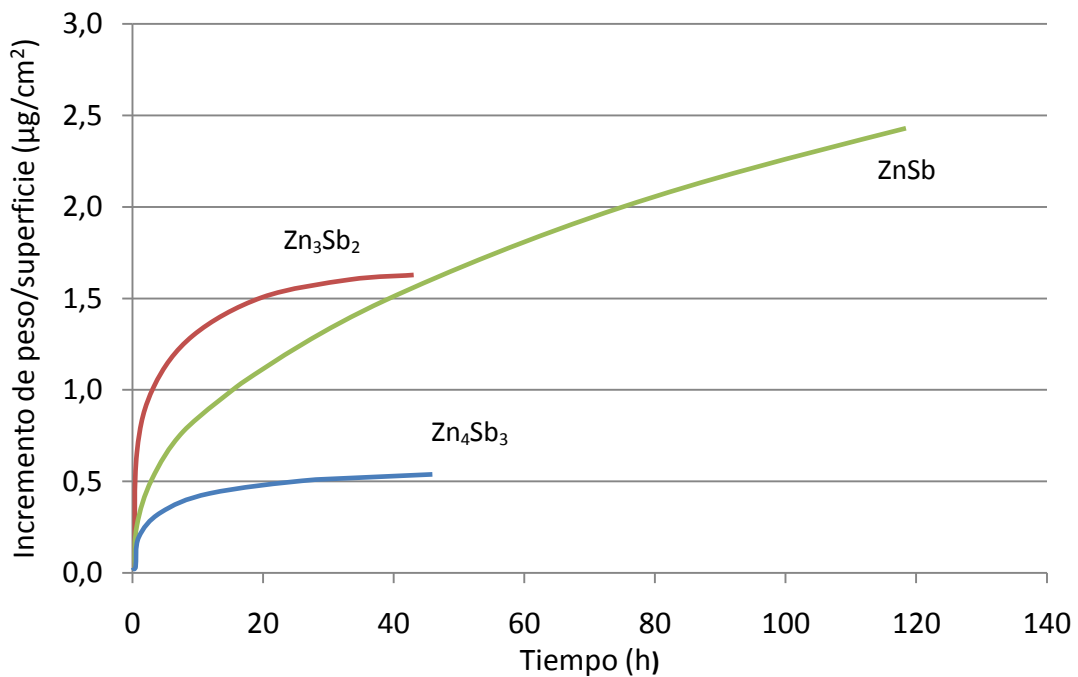


Figura 7.14. Curva de cinética de oxidación de las 3 aleaciones Zn-Sb.

En los tres casos, pese a tener lugar la oxidación del material, observamos que los valores de incremento de peso debido a la incorporación de oxígeno para la formación de la capa de óxido superficial son unos 6 órdenes de magnitud inferiores al peso de las muestras. En dos de los casos (muestras de Zn_4Sb_3 y Zn_3Sb_2) se observa una clara tendencia a la estabilización de la capa de óxido formada, y solo en el caso de la muestra de ZnSb se podría producir una oxidación importante a tiempos prolongados.

7.6 Observación y análisis composicional mediante microscopía electrónica y EDS.

Se realiza la observación y análisis composicional de las probetas explicadas en el punto 7.3.2.2, en primer lugar en estado de colada y posteriormente una vez recocidas durante 6 horas a 400 °C en horno tubular y atmósfera de argón.

Para ello se introducen las muestras en el microscopio electrónico, montadas sobre el portamuestras mediante adhesivo conductor. Se ajusta el microscopio con las siguientes condiciones:

Kilovoltaje:	20 kV
Corriente de sonda:	3 nA
Distancia de trabajo:	25 mm

Se realizan mapeos de composición mediante EDS en cada una de las muestras, cada uno de ellos con una duración aproximada de 1.5 h. Los mapeos, junto con una imagen de electrones retrodispersados, se muestran a continuación para cada una de las muestras, para los elementos Zn y Sb.

7.6.1 Muestra ZnSb

En primer lugar se realiza el mapeo de la muestra en estado de no recocido. En la



figura 7.15 podemos observar la presencia de gran cantidad de grietas, algunas de gran tamaño (varios milímetros).

Observamos grandes franjas con tonalidad oscura en la imagen 7.15b que indican zonas con menor presencia de Sb, que es complementada por la mayor concentración de Zn tal como se comprueba por la tonalidad clara de las franjas de la imagen 7.15c. Estas franjas podrían corresponder a la fase β -Zn₄Sb₃, tal como predice el diagrama de equilibrio para pequeñas desviaciones de la aleación ZnSb hacia zonas de más concentración de Zn.

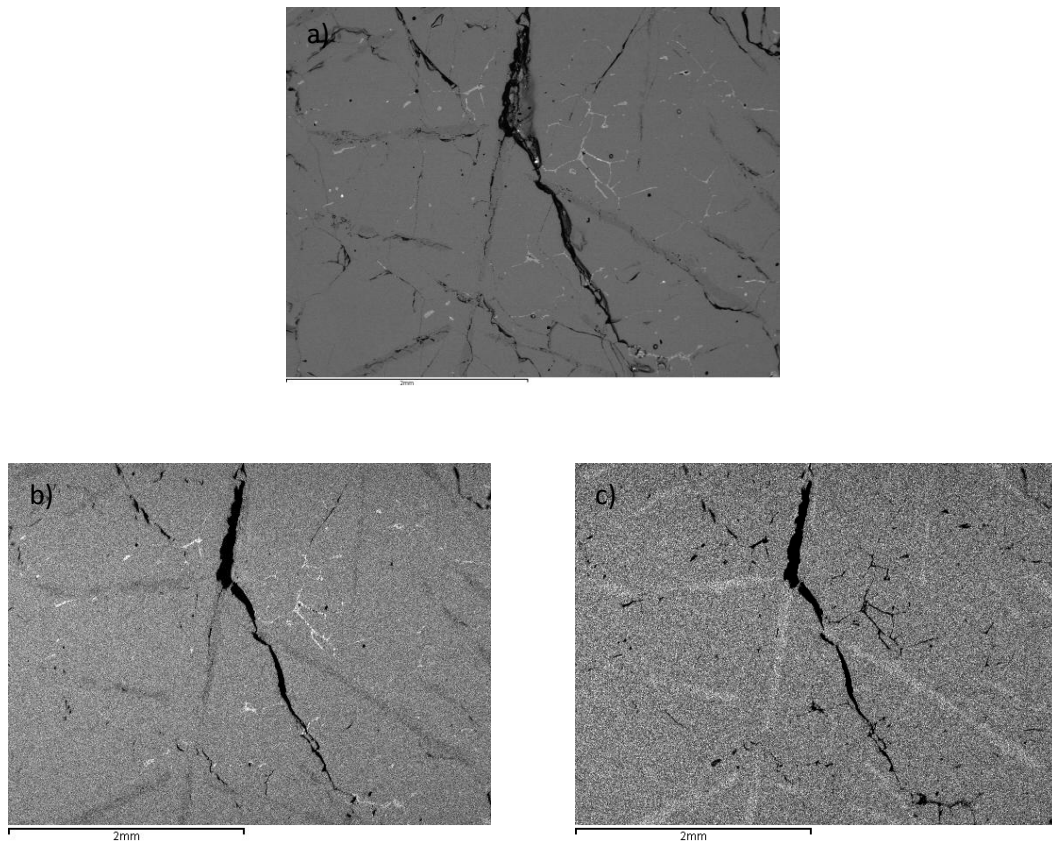


Figura 7.15. Muestra ZnSb sin recocido. a) Imagen BSE. b) mapeo del Sb. c) mapeo del Zn.

En algunas zonas de la imagen se observan pequeñas franjas con elevada concentración de Sb (franjas blancas de la imagen 7.15b) que se corresponden con ausencia de Zn en la imagen 7.15c.



Como resultado del análisis por EDS vemos que la muestra de composición ZnSb sin recocido presenta inhomogeneidad, con presencia de fases que se encuentran a la izquierda y a la derecha en el diagrama de equilibrio.

Una vez realizado el recocido de la muestra realizamos el mismo procedimiento para la obtención de los mapeos. En la figura 7.16 podemos observar que el número de grietas en el material ha aumentado considerablemente. No se distinguen las franjas de menor concentración de Sb observadas antes del recocido, pero sí las zonas de elevada concentración de Sb.

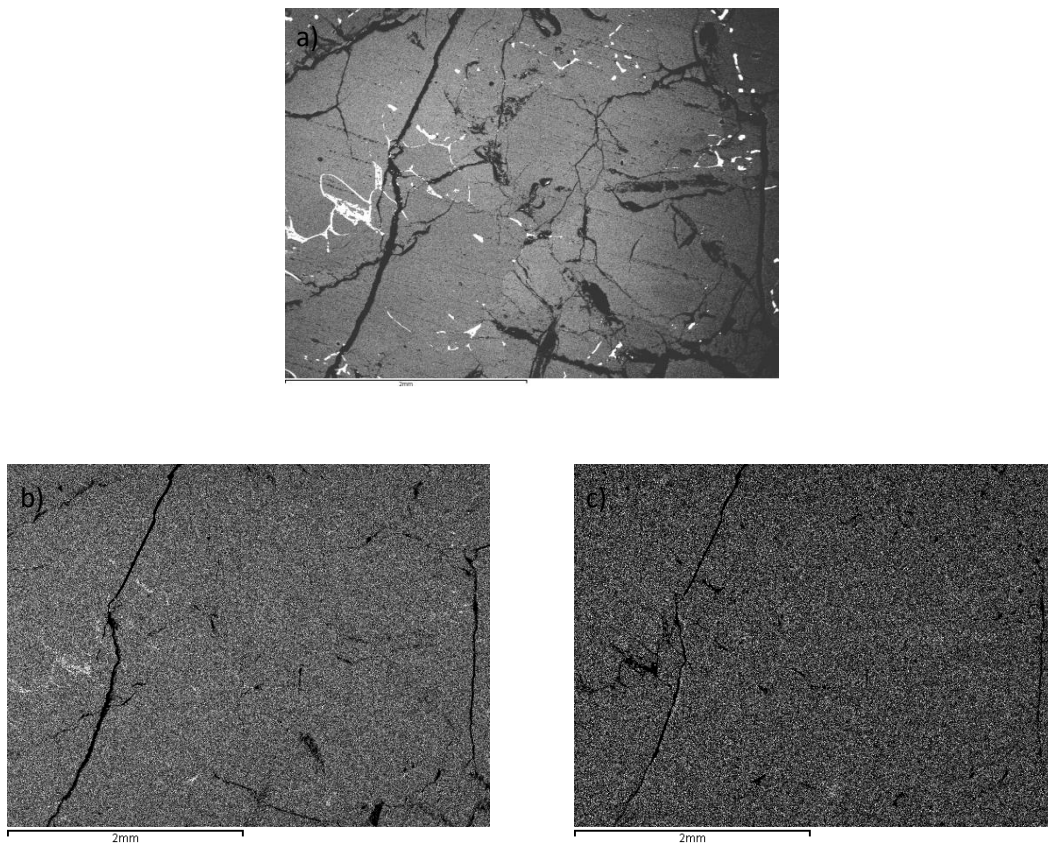


Figura 7.16. Muestra ZnSb con recocido. a) Imagen BSE. b) mapeo del Sb. c) mapeo del Zn.

7.6.2 Muestra Zn_4Sb_3

En primer lugar se realiza el mapeo de la muestra en estado de no recocido. En la figura 7.17 podemos observar la presencia de gran cantidad de grietas repartidas uniformemente.



No se observan variaciones tonales en las imágenes del Sb y el Zn excepto en algunas pequeñas zonas en la figura 7.17b en las que se observa déficit de Sb sin ir ello acompañado por un exceso de Zn.

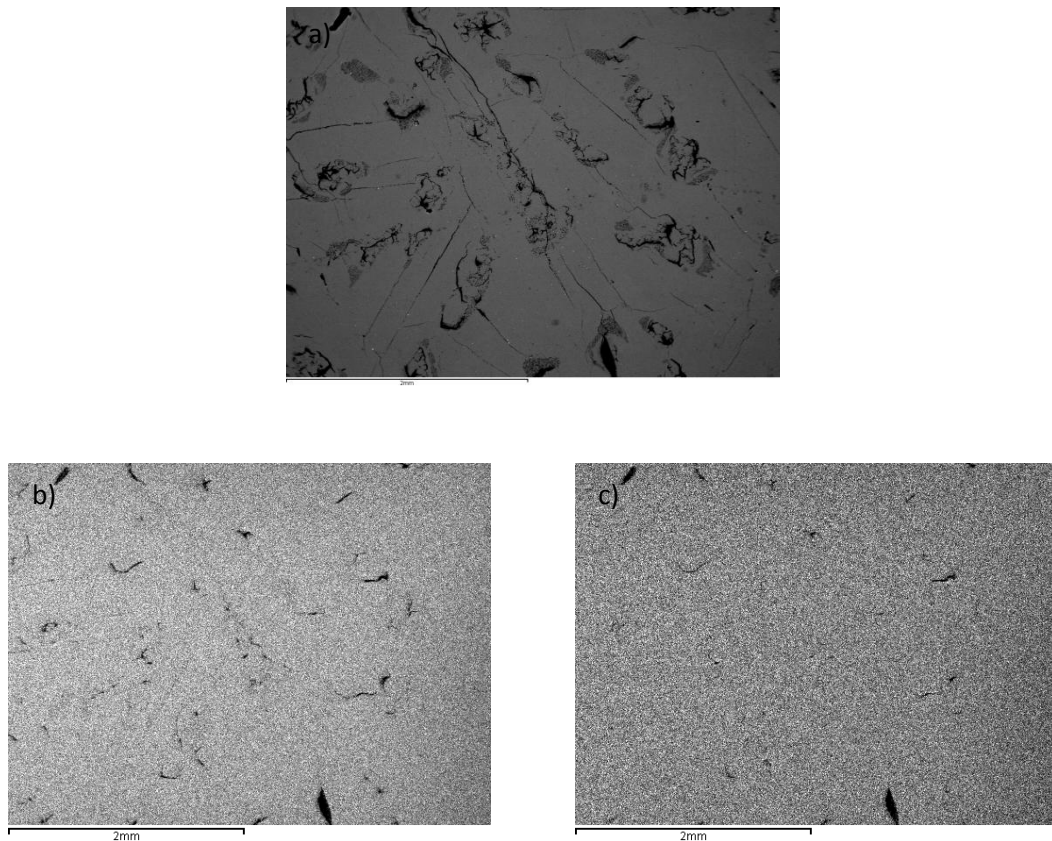


Figura 7.17. Muestra Zn_4Sb_3 sin recocido. a) Imagen BSE. b) mapeo del Sb. c) mapeo del Zn.

Una vez realizado el recocido del material se realiza otro mapeo de la muestra. En la figura 7.18 podemos observar que en este caso la cantidad de grietas del material no ha ido en aumento. Tal como sucedía para el material sin recocido, en la imagen 7.18b observamos la presencia de zonas deficitarias en Sb, mientras que la presencia de Zn es uniforme a lo largo de la zona estudiada.



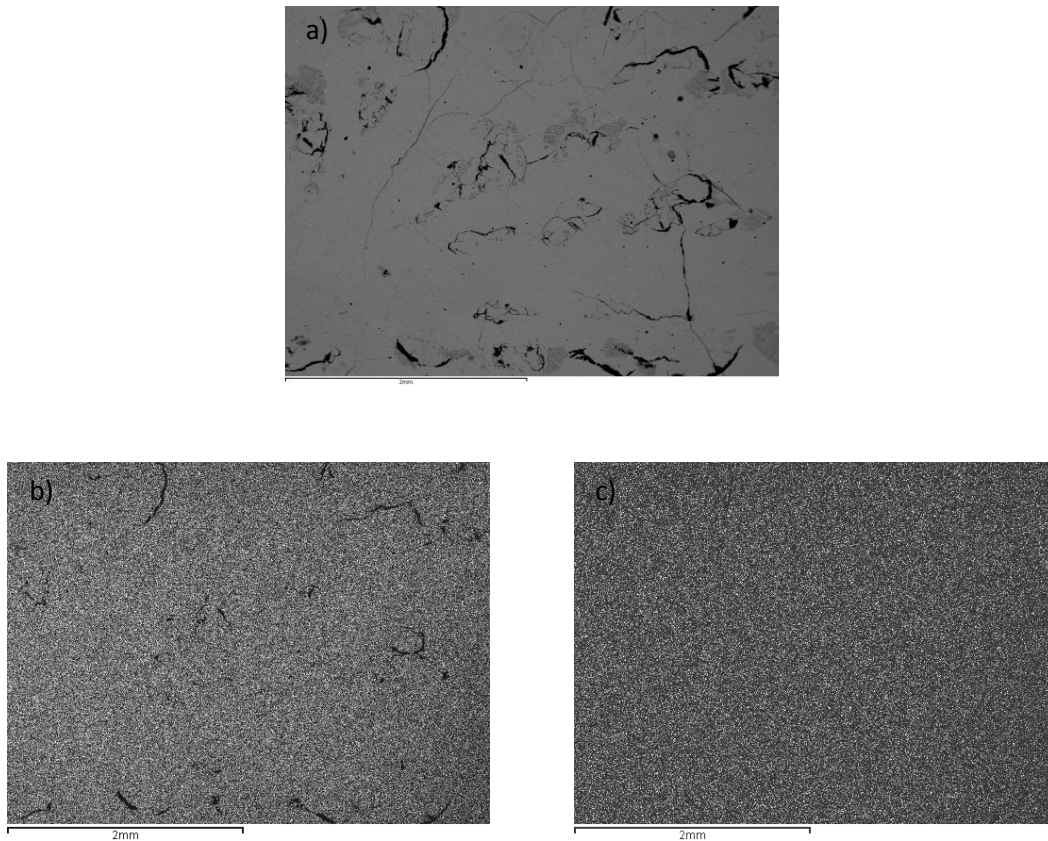


Figura 7.18. Muestra Zn_4Sb_3 con recocido. a) Imagen BSE. b) mapeo del Sb. c) mapeo del Zn.

7.6.3 Muestra Zn_3Sb_2

En la figura 7.19 podemos observar el mapeo de la aleación Zn_3Sb_2 en estado de no recocido. En ella, a diferencia de las muestras anteriores, observamos poca presencia de grietas, siendo éstas de pequeño tamaño.

En la figura 7.19b se observan zonas con un marcado déficit de Sb (zonas oscuras) que se corresponden con las zonas claras de la figura 7.19c en las que se observa gran concentración de Zn.



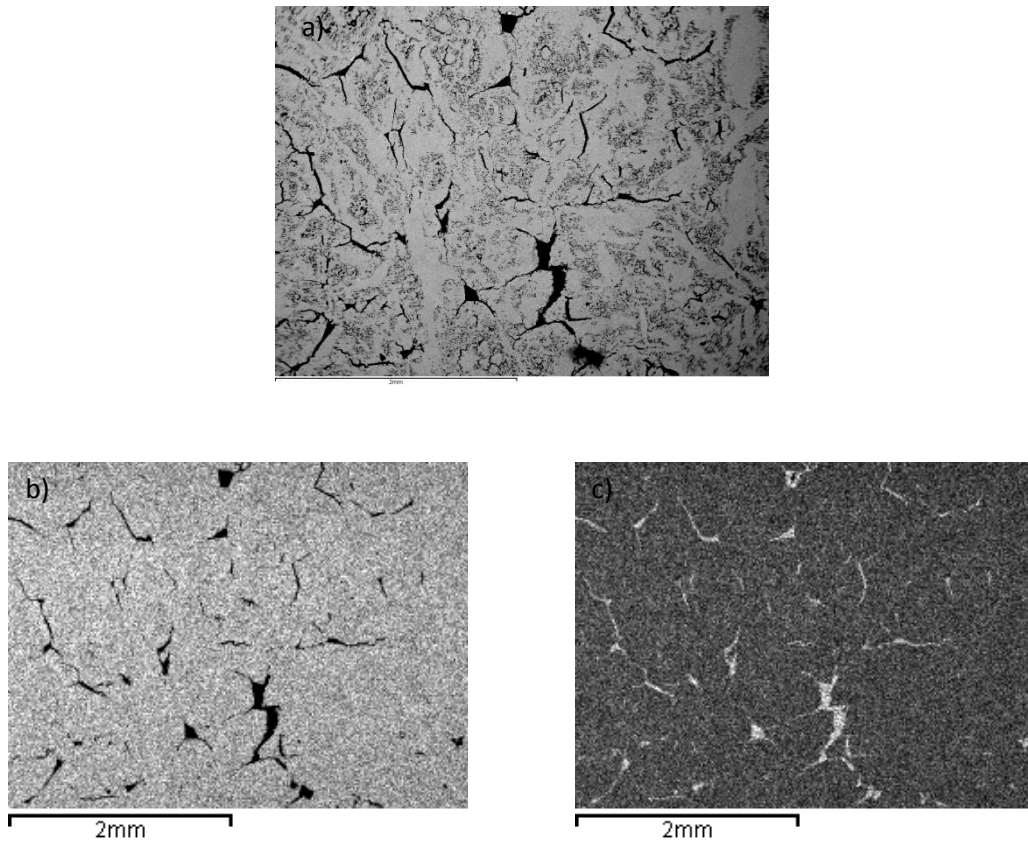


Figura 7.19. Muestra Zn_3Sb_2 sin recocido. a) Imagen BSE. b) mapeo del Sb. c) mapeo del Zn.

Podemos atribuir los tonos claros de la imagen 7.19c a la fase Zn en base al diagrama de equilibrio de la aleación.

Una vez realizado el recocido del material se realiza otro mapeo de la muestra. En la figura 7.20 podemos observar el crecimiento de grandes grietas debidas al recocido. Observamos también una mayor homogeneidad en la distribución del Zn. Se continúa observando después del recocido la presencia de zonas deficitarias en Sb.



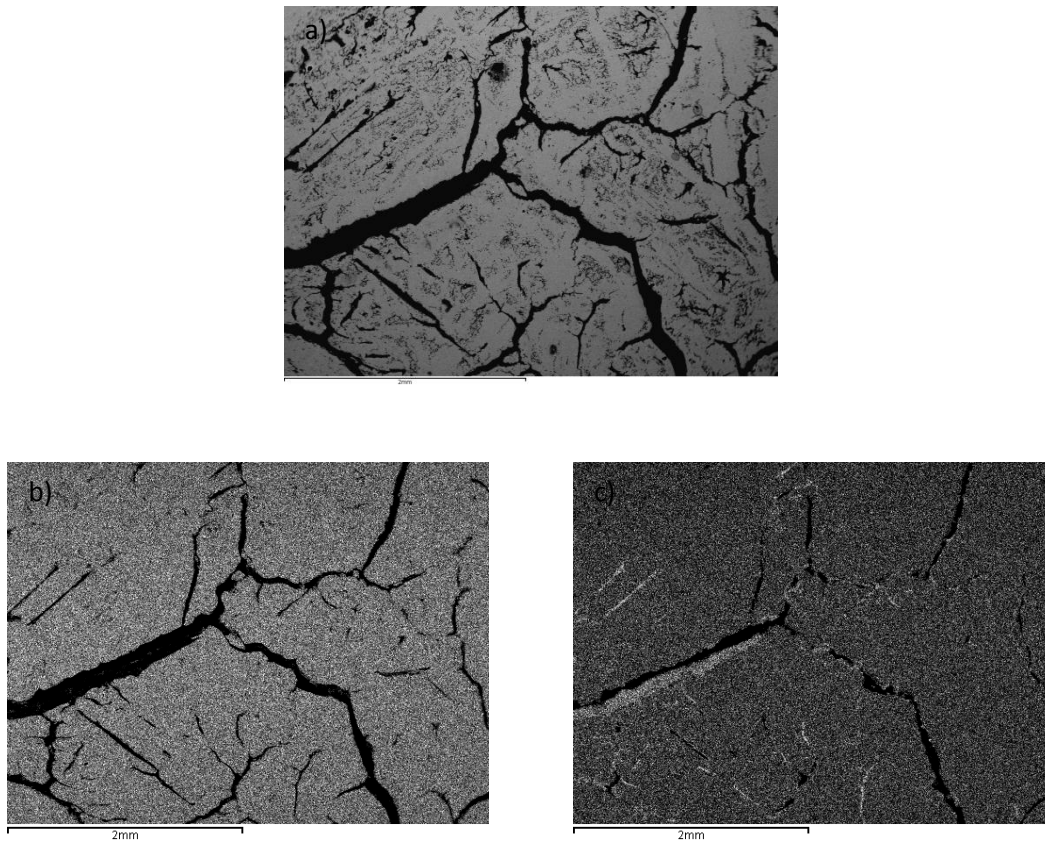


Figura 7.20. Muestra Zn_3Sb_2 con recocido. a) Imagen BSE. b) mapeo del Sb. c) mapeo del Zn.

7.7 Difracción de rayos X.

Se realiza la difracción del polvo de las muestras obtenidas con el fin de determinar las fases presentes en el material. Los difractogramas obtenidos se muestran a continuación para cada una de las muestras, junto con su interpretación.

7.7.1 Muestra ZnSb

En la figura 7.21 se muestra el espectro de difracción de la muestra ZnSb molturada. En él se pueden identificar tres fases cristalinas, que se corresponden con ZnSb, Sb y Zn_4Sb_3 .



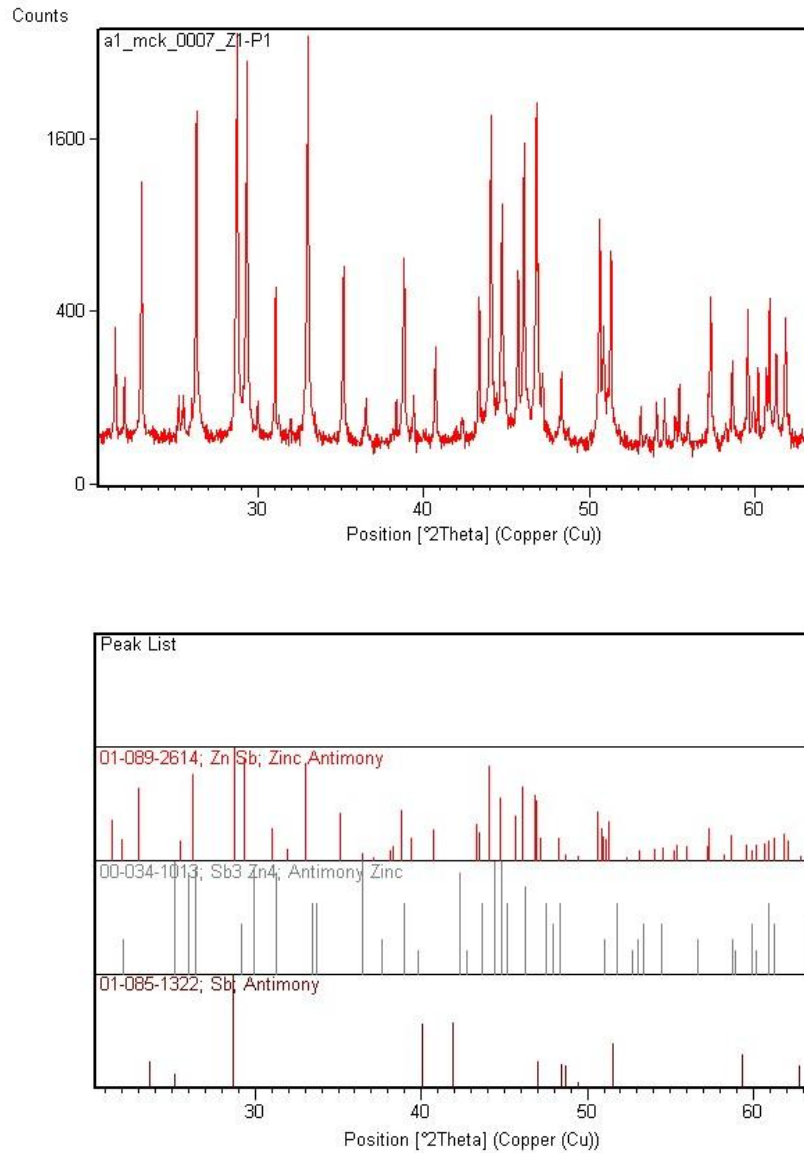


Figura 7.21. Difractograma de la muestra de ZnSb en polvo.

7.7.2 Muestra Zn₄Sb₃

En la figura 7.22 se muestra el espectro de difracción de la muestra Zn₄Sb₃ molturada. En él se puede identificar una única fase cristalina, la Zn₄Sb₃.



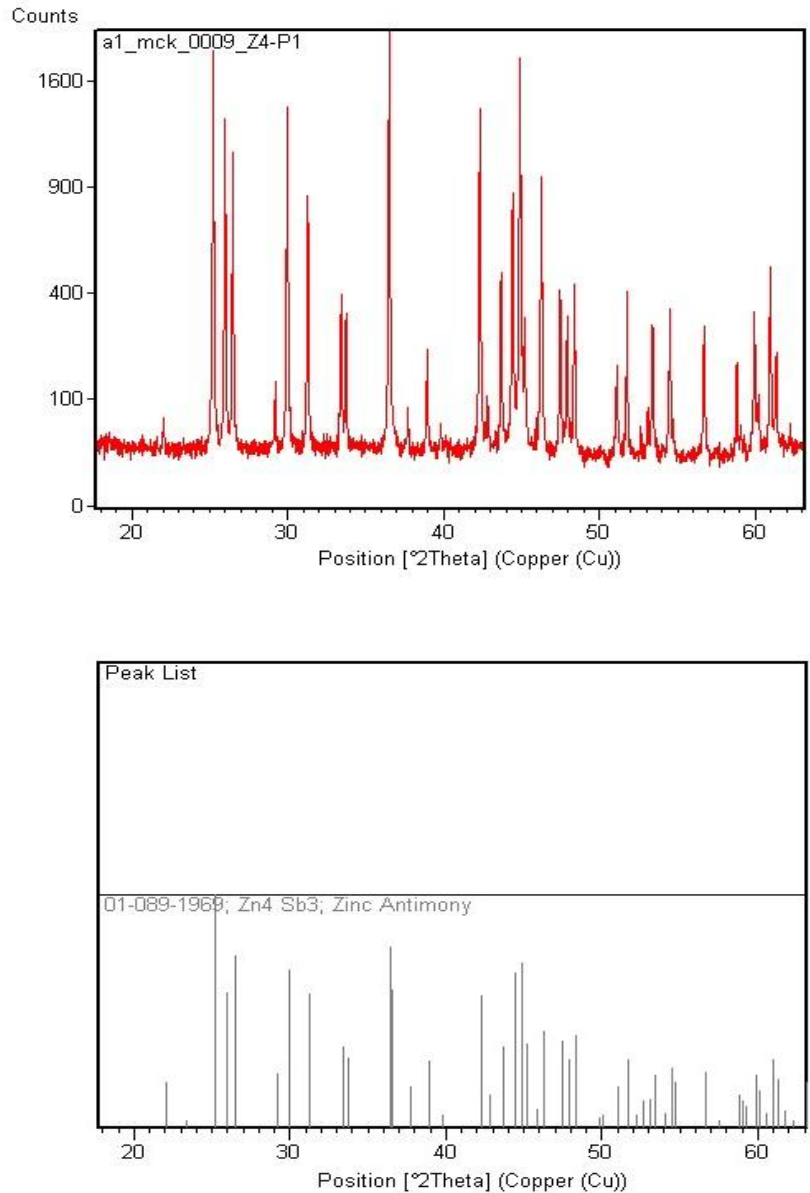


Figura 7.22. Difractograma de la muestra de Zn₄Sb₃ en polvo.

7.7.3 Muestra Zn₃Sb₂

En la figura 7.23 se muestra el espectro de difracción de la muestra Zn₃Sb₂ molturada. En él se puede identificar dos fases cristalinas, la Zn₄Sb₃ y la Zn, tal como cabe esperar según el diagrama de equilibrio, que indica estabilidad de la fase Zn₃Sb₂ solamente a temperaturas muy superiores a la ambiente.



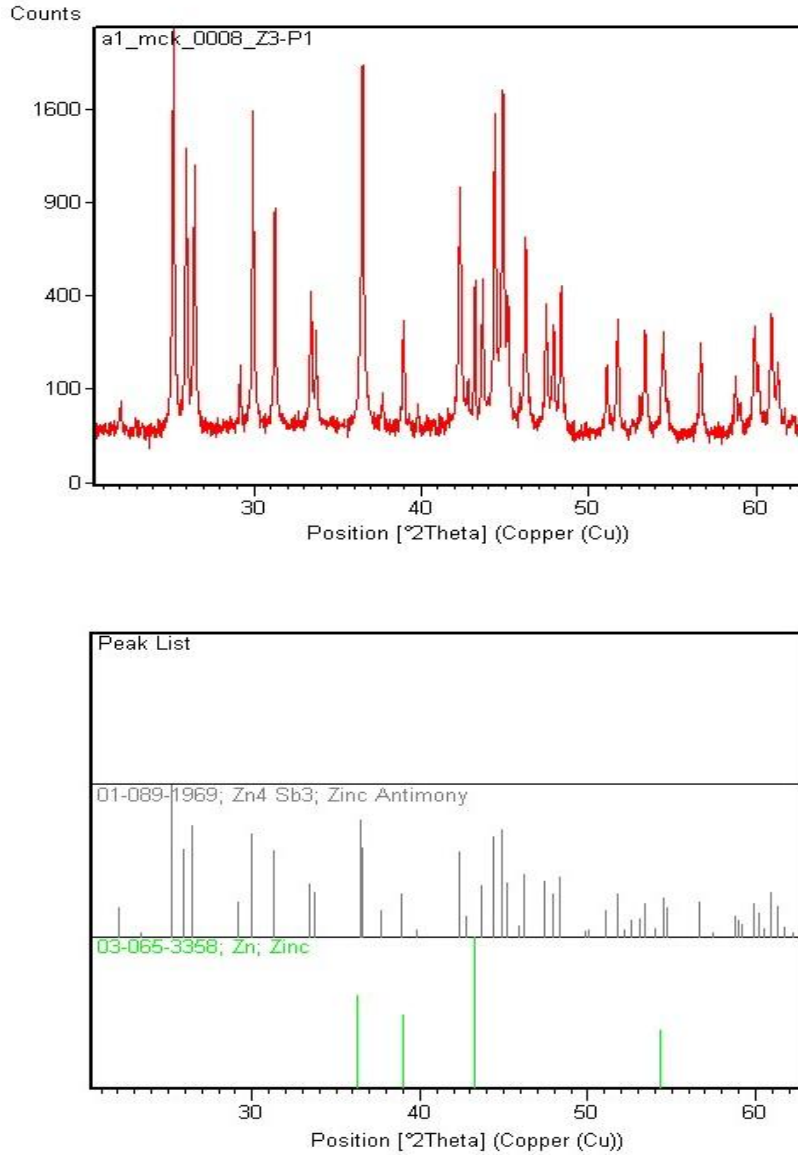


Figura 7.23. Difractograma de la muestra de Zn_3Sb_2 en polvo.

7.8 Medida del coeficiente Seebeck y evaluación del dispositivo construido.

Se realizan medidas de coeficiente Seebeck en el aparato construido tal como se explica en el punto 7.1, y en el aparato comercial. Se obtiene la curva del coeficiente Seebeck en función de la temperatura partiendo de las probetas cilíndricas explicadas en el apartado 7.3.2.2 para el caso de las medidas en el



aparato construido y de las probetas prismáticas explicadas en el apartado 7.3.2.3 para el caso del aparato comercial.

En el primer caso se coloca la probeta entre los dos tacos cilíndricos situados encima de la placa calefactora. Se fija una temperatura en la placa calefactora y se estabiliza la temperatura del conjunto, momento en el que se anota la diferencia de potencial entre los dos terminales y la temperatura de la cara caliente y fría de los cilindros, repitiéndose el proceso a diferentes temperaturas.

En el caso del dispositivo comercial se realizan medidas tanto de coeficiente Seebeck como de conductividad eléctrica (ésta última explicada en un apartado posterior) en función de la temperatura.

Para ello se coloca la probeta prismática entre los electrodos del equipo asegurando el contacto eléctrico. Seguidamente se acercan los dos contactos que proporcionarán las medidas de temperatura y voltaje a uno de los laterales de la probeta. Se anota la separación entre contactos y se programan las temperaturas de medida. Se realiza un purgado de la atmósfera del horno mediante nitrógeno y se inicia el experimento, habiendo programado previamente los puntos de medida a lo largo del experimento.

7.8.1 Medidas de coeficiente Seebeck de los materiales con y sin recocido, en el dispositivo construido.

Se realizan medidas de coeficiente Seebeck de las tres aleaciones, en primer lugar sin recocido y posteriormente con un recocido de 6 h a 400 °C en horno tubular con atmósfera de argón. A continuación se presentan los resultados:



7.8.1.1 Muestra ZnSb

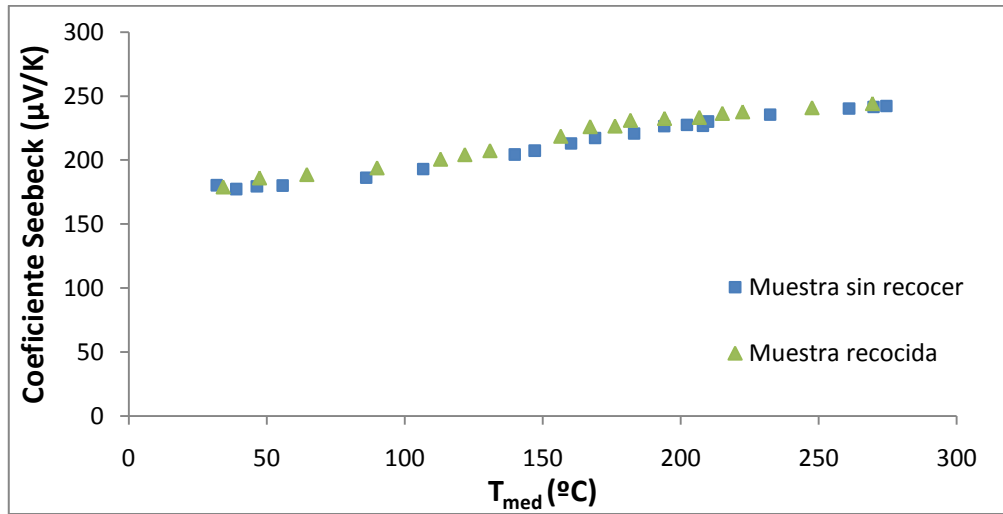


Figura 7.24. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para la muestra ZnSb sin recocer (azul) y recocida (verde).

En la figura 7.24 podemos observar que el recocido no tiene influencia en el coeficiente Seebeck de la muestra de ZnSb, manteniéndose los valores prácticamente idénticos en todo el rango estudiado.

7.8.1.2 Muestra Zn₄Sb₃

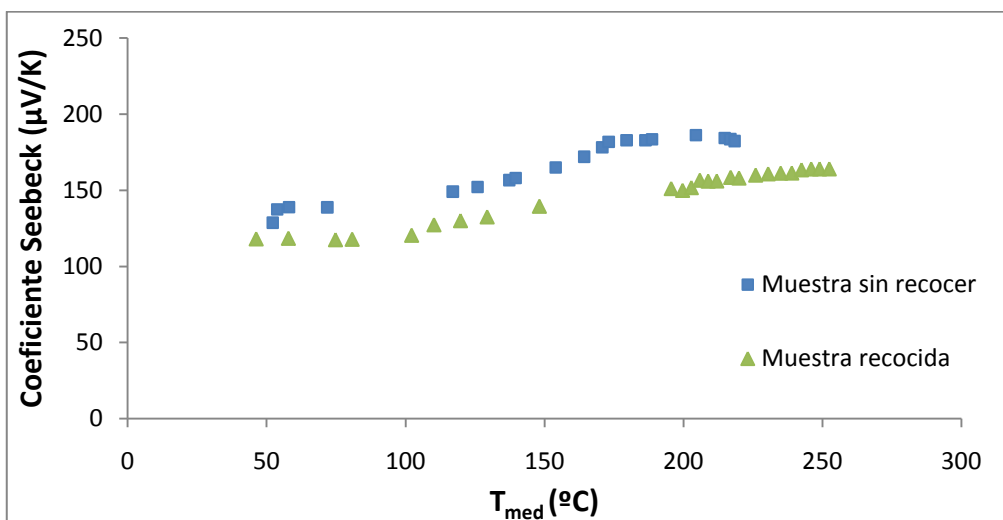


Figura 7.25. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para la muestra Zn₄Sb₃ sin recocer (azul) y recocida (verde).



En la figura 7.25 podemos observar que el recocido tiene una marcada influencia en el coeficiente Seebeck de la muestra de Zn_4Sb_3 , reduciéndose los valores del coeficiente Seebeck en todo el rango de temperaturas estudiado en unos $20 \mu V K^{-1}$.

7.8.1.3 Muestra Zn_3Sb_2

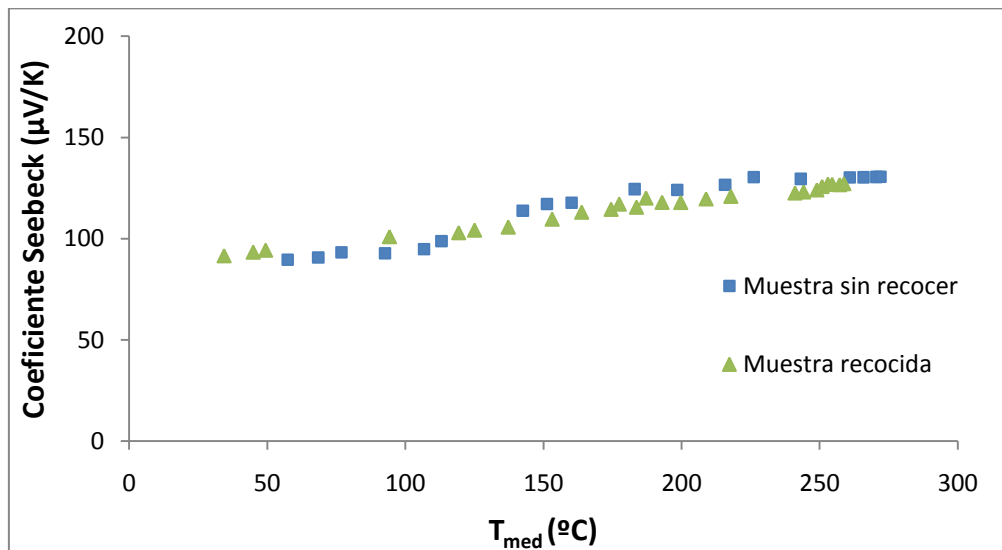


Figura 7.26. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para la muestra Zn_3Sb_2 sin recocer (azul) y recocida (verde).

En la figura 7.26 podemos observar que el recocido tiene poca influencia en el coeficiente Seebeck de la muestra de Zn_3Sb_2 , obteniéndose unos resultados muy similares a los de la muestra sin recocer.

7.8.2 Medidas comparativas del coeficiente Seebeck entre el dispositivo construido y el equipo comercial.

En este apartado se comparan los resultados obtenidos de coeficiente Seebeck en el dispositivo construido respecto a las realizadas en el equipo comercial. En ambos casos se emplean las probetas de las aleaciones $ZnSb$ y Zn_4Sb_3 en estado de recocido, por ser las que presentan propiedades termoeléctricas de interés, descartándose la muestra de aleación Zn_3Sb_2 .



7.8.2.1 Muestra ZnSb

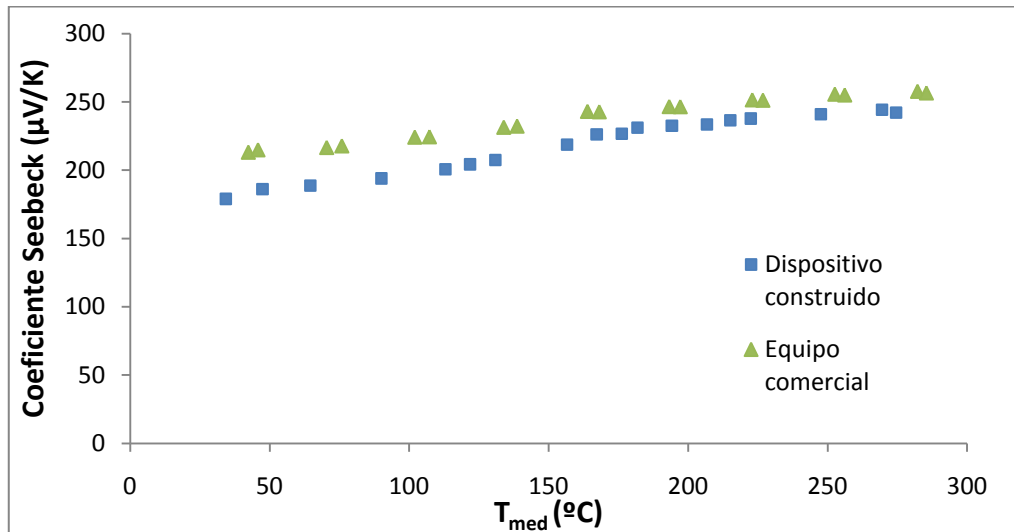


Figura 7.27. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para la muestra ZnSb recocida determinado mediante dispositivo construido (azul) y equipo comercial (verde).

Como podemos observar en la figura 7.27, las curvas obtenidas mediante los dos equipos tienen una gran similitud, encontrándose las mayores diferencias en las medidas realizadas a baja temperatura. A temperaturas cercanas a 50 °C se obtienen valores unos 30 μVK^{-1} inferiores en el dispositivo construido respecto al dispositivo comercial, reduciéndose a valores de 10 μVK^{-1} a temperaturas cercanas a 300 °C.

7.8.2.2 Muestra Zn₄Sb₃

Como podemos observar en la figura 7.28, las curvas obtenidas mediante los dos equipos tienen una gran similitud, no pudiéndose encontrar diferencias sustanciales entre ellas excepto para las temperaturas inferiores.



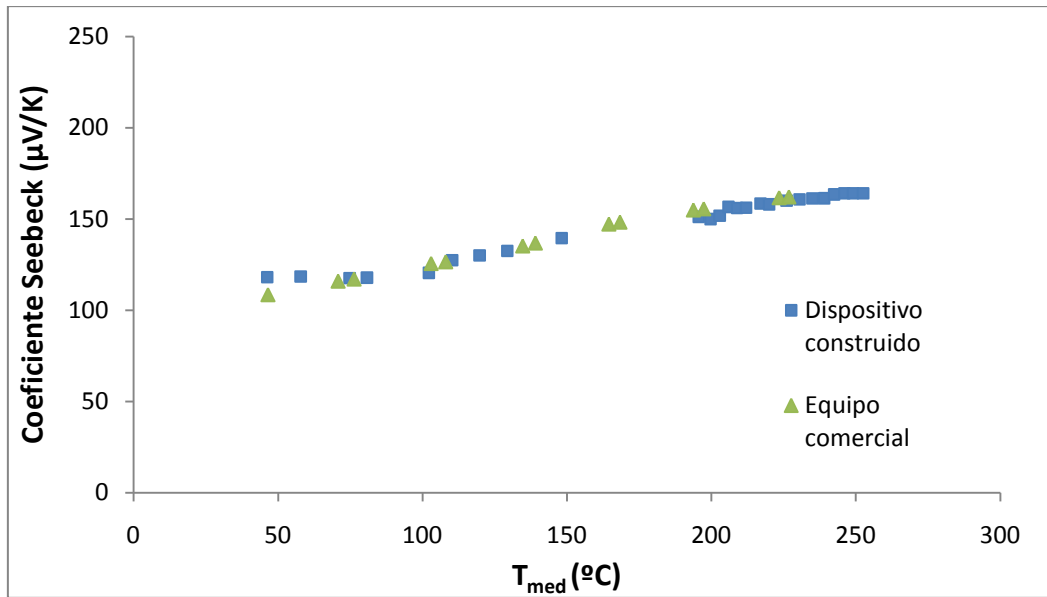


Figura 7.28. Coeficiente Seebeck en función de la temperatura para la muestra Zn_4Sb_3 recocida determinado mediante dispositivo construido (azul) y equipo comercial (verde).

7.8.3 Evaluación del dispositivo construido.

Con los datos obtenidos en los experimentos anteriores podemos confirmar la aptitud del dispositivo construido para la determinación del coeficiente Seebeck, estando su error estimado en torno al 10 %. Se presenta como un dispositivo razonablemente preciso para la realización de medidas de coeficiente Seebeck de manera ágil, sin necesidad de realizar una gran inversión.

7.9 Propiedades termoeléctricas de las aleaciones ZnSb y Zn_4Sb_3 .

En este punto se determina la resistividad eléctrica y térmica de las aleaciones ZnSb y Zn_4Sb_3 , para acabar obteniendo la figura de mérito de dichas aleaciones.

7.9.1 Resistividad eléctrica.

Tal como se explicaba en el punto anterior, la determinación de la resistividad



eléctrica de las muestras de material se lleva a cabo junto con la medida del coeficiente Seebeck. A continuación se muestran las medidas de resistividad eléctrica en función de la temperatura para los dos materiales estudiados (figura 7.29).

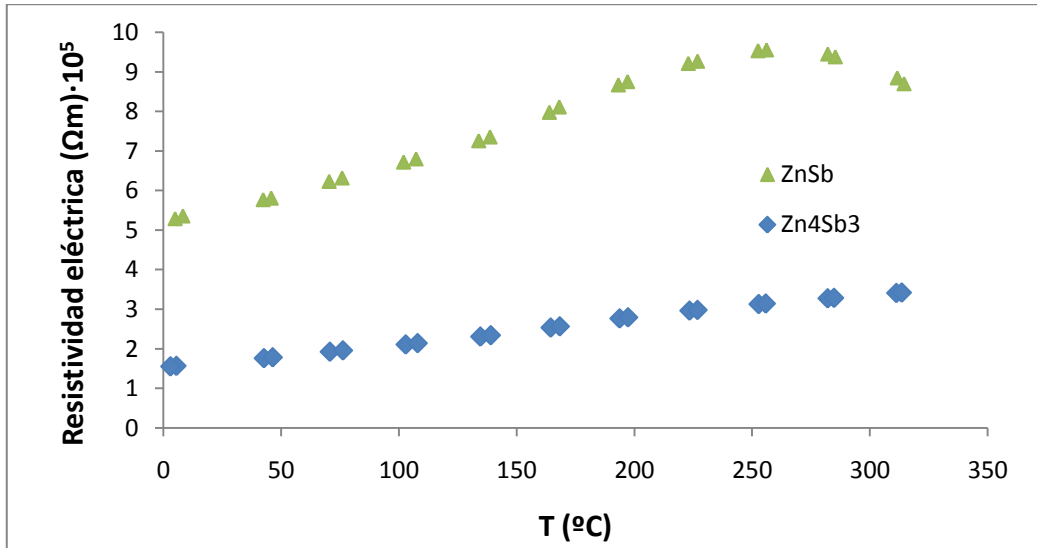


Figura 7.29. Resistividad eléctrica en función de la temperatura para la muestra ZnSb (verde) y Zn₄Sb₃ (azul).

Podemos observar cómo la resistividad eléctrica de la muestra de Zn₄Sb₃ es mucho menor a la de la muestra de ZnSb en todo el rango de temperaturas estudiado. En los dos casos se alcanzan valores del orden de $10^{-5} \Omega\text{m}$, con lo que estaríamos hablando de una baja resistividad eléctrica.

7.9.2 Resistividad térmica.

Para la determinación de la resistividad térmica se emplean las probetas gemelas explicadas en el punto 7.3.2.1. Se sitúan dichas probetas dentro de una cámara con atmósfera controlada, en una configuración de sándwich con la sonda en el centro. Se realizan lecturas a diferentes temperaturas y se grafican los resultados, que se muestran en la figura 7.30.



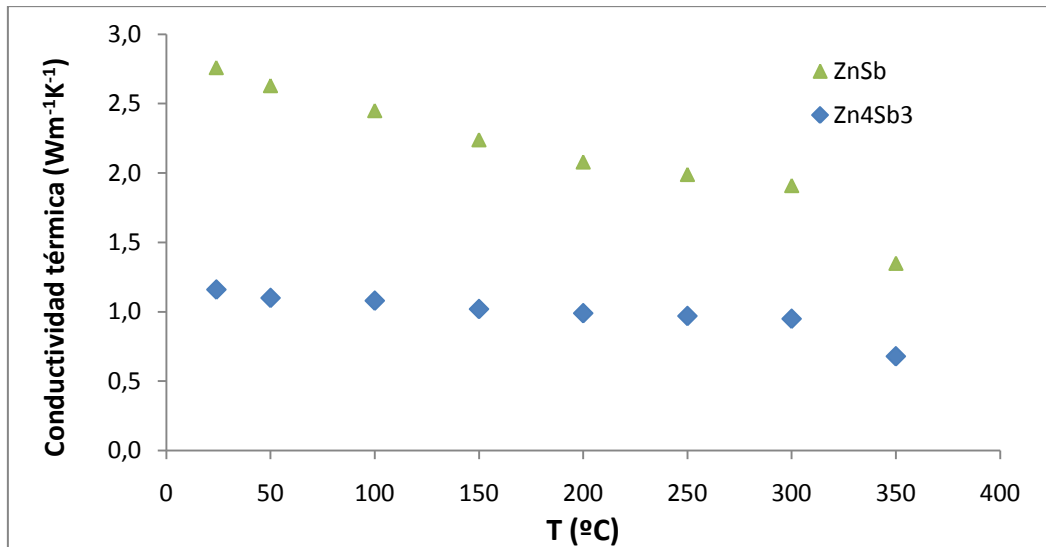


Figura 7.30. Conductividad térmica en función de la temperatura para la muestra ZnSb (verde) y Zn₄Sb₃ (azul).

En la gráfica anterior podemos ver cómo la conductividad térmica de la muestra de ZnSb a temperatura ambiente es del orden de $2.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, y que va bajando a medida que aumenta la temperatura hasta valores cercanos a $2.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por otra parte, la muestra de Zn₄Sb₃ presenta valores más constantes en función de la temperatura, de alrededor de $1.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

En ambos casos, al alcanzar la temperatura de $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ se produce una caída marcada en la conductividad térmica, alcanzando un valor de $2.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para la muestra de ZnSb y de $0.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para la muestra de Zn₄Sb₃.

7.9.3 Figura de mérito ZT.

Una vez obtenidos todos los valores que intervienen en la determinación de la figura de mérito ZT (ec. 3.1), podemos graficar los resultados en función de la temperatura para las muestras de ZnSb y Zn₄Sb₃ (fig 7.31).



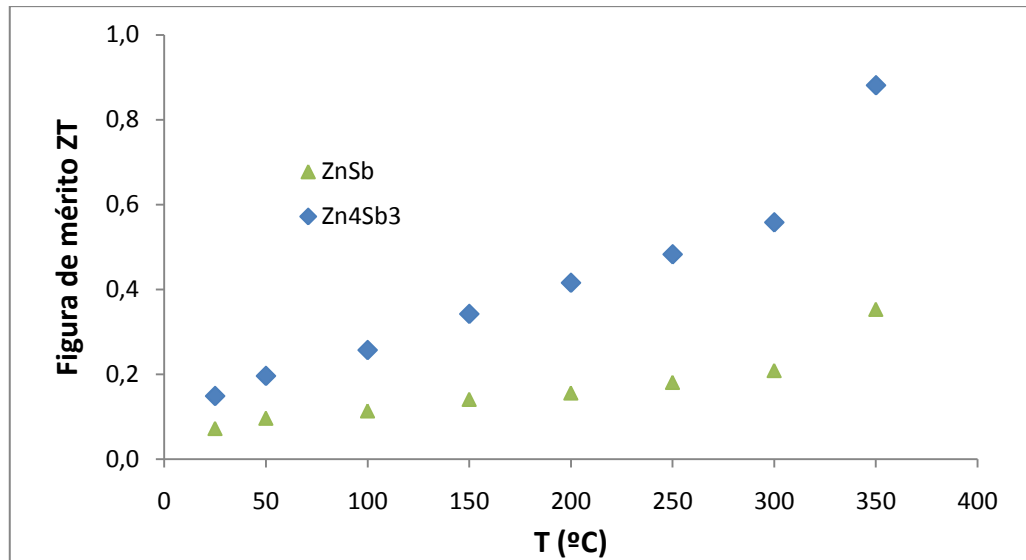


Figura 7.31. Figura de mérito en función de la temperatura para la muestra ZnSb (verde) y Zn₄Sb₃ (azul).

Podemos ver que la muestra de Zn₄Sb₃ posee unos valores de figura de mérito que multiplican por un factor cercano a 3 a los valores obtenidos por la muestra de ZnSb, alcanzando un valor de 0.6 a 300 °C. A 350 °C se produce un aumento de los valores de ZT, alcanzando en la muestra de Zn₄Sb₃ un valor de 0.9.





CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo con éxito el diseño y construcción de un dispositivo para la medida del coeficiente Seebeck en muestras de material en *bulk* desde temperatura ambiente hasta 600 K. Los resultados obtenidos en dicho dispositivo son comparables a los obtenidos en un equipo comercial.

Se han obtenido tres aleaciones del sistema Zn-Sb mediante un sencillo método de fusión y colada. Las muestras obtenidas, de formato cilíndrico, poseen características mecánicas adecuadas para el posterior corte y preparación de probetas.

Mediante la técnica de TGA se ha podido comprobar la estabilidad a la oxidación de las tres aleaciones obtenidas, especialmente en el caso de la muestra de Zn_4Sb_3 y en menor medida de la muestra ZnSb. Incluso para la muestra de Zn_3Sb_2 la velocidad de oxidación a una temperatura de 400 °C es muy limitada, lo que garantizaría una vida útil prolongada de un dispositivo fabricado en base a estas aleaciones.

Los resultados obtenidos con la técnica de TGA-DSC combinados con la información del diagrama de equilibrio han permitido identificar las posibles fases presentes en las 3 aleaciones estudiadas. El posterior análisis mediante XRD confirma que la composición de las tres aleaciones es muy cercana a la ideal, con sólo pequeñas desviaciones para la muestra ZnSb.

Los análisis mediante SEM y EDS de las probetas sin recocer y recocidas muestran un aumento de grietas después del recocido en el caso de las aleaciones ZnSb y Zn_3Sb_2 . La homogeneidad de las muestras mejora de manera muy marginal con el recocido.

Las buenas propiedades termoeléctricas de la aleación Zn_4Sb_3 , y especialmente su



baja conductividad térmica y elevada conductividad eléctrica, dan como resultado unos valores de ZT interesantes en el rango de temperaturas entre los 200 °C y los 350 °C.

La buena aptitud como material termoeléctrico de la aleación Zn_4Sb_3 , su facilidad de obtención y la elevada disponibilidad de los elementos que la componen, hacen de ella una buena candidata para su empleo en la fabricación de TEG's.



BIBLIOGRAFÍA

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KAJIKAWA, T. *Approach to the Practical Use of Thermoelectric Power Generation. Journal of Electronic Materials.* Vol. 38(7), 2009, p. 1083-1088.
2. ABRIKOSOV, N. KH., BANKINA, V. F. *The phase diagram for the system Te-Bi. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.* Vol. 3, 1958, p. 659-67.
3. KIM, TAEK-SOO [et al.]. *Thermoelectric properties of gas atomized p-type Sb_2Te_3 -25% Bi_2Te_3 alloys. Journal of Alloys and Compounds.* Vol 434-435, 2007, p. 710-713.
4. CARLE, M. [et al.]. *Transport properties of n-type $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ single crystal solid solutions ($x \leq 0.05$). Journal of Physics and Chemistry of Solids.* Vol. 56(2), 1995, p. 201-9.
5. YANG, J. [et al.]. *Thermoelectric properties of p-type $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing. Journal of Alloys and Compounds.* Vol 309(1-2), 2000, p. 225-228.
6. GELBSTEIN, Y., DASHEVSKY, Z., DARIEL, M. P. *High performance n-type PbTe-based materials for thermoelectric applications. Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands).* Vol 363(1-4), 2005, p. 196-205.
7. ZHU, PINWEN [et al.]. *Composition-dependent thermoelectric properties of PbTe doped with Bi_2Te_3 . Journal of Alloys and Compounds.* Vol. 420(1-2), 2006, p. 233-236.
8. WOOD, C. *Materials for thermoelectric energy conversion. Reports on Progress in Physics.* Vol 51(4), 1988, p. 459-539.
9. BABA, T. [et al.]. *Thermoelectric properties of polycrystalline $Si_{1-x}Ge_x$ grown by die-casting vertical Bridgman growth technique. Materials Research Society Symposium Proceedings.* Vol 886(Materials and Technologies for Direct Thermal-to-Electric Energy Conversion), 2006, p. 449-454.
10. OTAKE, M. *Pulse-current sintering and thermoelectric properties of gas-atomized silicon-germanium powders. Original Research Article Solid State Ionics.* Vol. 172, Issues 1-4, 2004, p. 523-526.
11. TALYBOV, A.G., VAINSHTEIN, B.K. *Electron-diffraction study of the superlattice II of $PbBi_4Te_7$. Kristallografiya.* Vol. 7, 1962, p.43.



12. CHUNG, D. Y. [et al.]. *CsBi₄Te₆. A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications. Science. Vol. 287, 2000, p. 1024.*
13. CAILLAT, T., FLEURIAL, J. P., BORSCHEVSKY, A. *Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn₄Sb₃. Journal of Phys. Chem. Solids. Vol. 58(7), 1997, p. 1119-1125.*
14. PEDERSEN, B. L., IVERSEN, B. B. *Thermally stable thermoelectric Zn₄Sb₃ by zone-melting synthesis. Applied physic letters. Vol. 92, 2008, 161907.*
15. YIN, H. [et al.]. *Thermal stability of thermoelectric Zn₄Sb₃. Journal of electronic materials. Vol. 39(9), 2010.*

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

ROWE, D.M. *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. Boca Ratón, CRC Press, 2006.



ANEXO

A. ESTUDIO ECONÓMICO

A continuación se presenta el estudio económico asociado a la realización del presente proyecto, en función de las inversiones en materiales, equipos y personal necesarias para llevarlo a cabo.

A.1. Materiales.

Para la obtención de las diferentes probetas de las aleaciones de zinc-antimonio estudiadas ha sido necesario el empleo de los siguientes materiales:

	Unidades	Precio/u	Precio
Antimonio 99,99	2 kg	80 €	160 €
Zinc 99,995	20 kg	4 €	80 €
Argón 5.0	1 botella	77 €	77 €
Papel de desbaste	30 hojas	0,50 €	15 €
Líquido pulido	0.5 l	55 €	28 €
Medio de pulido	1 u	40 €	40 €
Ladrillo refractario	4 bloques	2,10 €	8,40 €
Crisol y obturador	1 juego	105 €	105 €
Otro material	---	---	60 €
TOTAL MATERIAL			573 €

A.2. Equipos preparación de probetas.

Para la obtención de las diferentes probetas de las aleaciones de zinc-antimonio estudiadas ha sido necesario el empleo de los siguientes equipos:

	Unidades	Precio/u	Precio
Microsierra	20 h	5 €	100 €
Desbastadora	8 h	3 €	24 €
Pulidora	2 h	3 €	6 €
Horno Inducción	20 h	10 €	200 €
Horno Auxiliar	20 h	3 €	60 €
Otros equipos	---	---	30 €
TOTAL			420 €



A.3. Construcción del equipo para la medición del coeficiente Seebeck.

La construcción del equipo para la medición del coeficiente Seebeck ha ascendido a **110 €**.

A.4. Técnicas experimentales.

Para la caracterización de las diferentes aleaciones de zinc-antimonio estudiadas ha sido necesario el empleo de las técnicas detalladas en la memoria del proyecto, cuyo coste asciende a **490 €**.

A.5. Personal.

Para la realización del presente estudio se ha incurrido en los siguientes costes de personal:

	Unidades	Precio/u	Precio
Técnico	360 h	12 €	4.320 €
Dirección	70 h	35 €	2.450 €
TOTAL			6.770 €

A.6. Coste total del proyecto.

En función de los gastos detallados en los puntos anteriores, el coste total del presente proyecto asciende a **8363 €**.

