



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Propiedades Estructurales y de Transporte
en Compuestos Policristalinos de
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$

Carlos Andrés Otálora Torres
Código: 835118

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias - Física

Director
Profesor Julio Rodríguez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias
Departamento de Física
Bogotá, D.C., Colombia
2014

Agradecimientos

Agradezco al profesor Julio Evelio Rodríguez López, por su constante colaboración, fundamental para la realización de este trabajo. A los integrantes del grupo de Materiales Termoeléctricos del Departamento de Física, en especial a Ignacio Villa por su ayuda. Agradezco a los laboratorios de rayos-X y microscopía electrónica de barrido del Departamento de Física, por su ayuda en la toma de medidas experimentales, ya que fueron valiosas para el desarrollo del trabajo. Por último quiero agradecer a mis padres, hermanos, familiares y amigos, que de una u otra forma me colaboraron para lograr este objetivo.

Resumen

Compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$), fueron preparados utilizando el método de reacción de estado sólido. Su estructura cristalina se determinó mediante análisis de difracción de rayos-X, los cuales muestran una estructura del tipo romboedro hexagonal y sus propiedades morfológicas fueron estudiadas por medio del análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM). Las propiedades de transporte fueron estudiadas a partir de mediciones de resistividad eléctrica $\rho(T)$ y coeficiente Seebeck $S(T)$, en función de la temperatura y el contenido de calcio. La resistividad eléctrica disminuye con el aumento de la temperatura, alcanzando sus valores mínimos a temperatura ambiente, por debajo de $0.1\Omega\text{-cm}$ en todos los casos. El coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango de temperatura estudiado, sugiriendo una conducción dada por portadores de carga positivos. Los valores del coeficiente Seebeck disminuyen con el contenido de calcio en las muestras hasta un dopaje de $x=0.08$ evidenciando un aumento en la densidad de portadores de carga. Las propiedades termoeléctricas se evaluaron a partir del cálculo del factor de potencia y de la figura de mérito, obteniendo valores máximos cercanos a $401\mu\text{W}/\text{mK}^2$ y 0.025 respectivamente, los cuales permiten proponer estos compuestos como posibles materiales con propiedades termoeléctricas utilizables en desarrollos tecnológicos relacionados con refrigeración de estado sólido.

Palabras clave: Termoelectricidad, Resistividad eléctrica, Coeficiente Seebeck, Figura de mérito.

Abstract

Compounds of nominal composition $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$) were prepared using the solid state reaction method. Its crystal structure was determined by X-ray diffraction analysis, which shows a rhombohedral hexagonal structure. Morphological properties were studied by scanning electron microscopy (SEM). Transport properties were studied from electrical resistivity $\rho(T)$ and Seebeck coefficient $S(T)$ measurements as a function of temperature and calcium content. The electrical resistivity decreases with increasing temperature, reaching minimum values close to $0.1\Omega\text{-cm}$ at room temperature. The Seebeck coefficient is positive throughout studied temperature range, suggesting a conduction given by positive charge carriers. The magnitude of Seebeck coefficient decreases with the calcium content suggesting an increase in the charge carrier density. The thermoelectric properties were evaluated by calculating the power factor and figure of merit, which exhibit maximum values around $401\mu\text{W}/\text{mK}^2$ and 0.025, respectively. These results allow us to propose these compounds as thermoelectric material usable in technological applications related to solid state cooling and power generation.

Keywords: Thermoelectricity, Electrical resistivity, Seebeck coefficient, Figure of merit.

Índice General

Agradecimientos	iii
Resumen	v
Abstract	vi
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	3
2.1. Perovskitas	3
2.1.1. Cerámica Electrónica	4
2.2. Reacción de Estado Sólido	5
2.3. Propiedades de Transporte	8
2.3.1. Resistividad Eléctrica	8
2.4. Coeficiente Seebeck	10
2.5. Figura de Mérito	13
2.5.1. Refrigeración Termoeléctrica	13
2.5.2. Generación Termoeléctrica	16
3. Técnicas Experimentales	19
3.1. Preparación de las muestras	19
3.2. Estructura cristalina y morfología	20
3.3. Medición de la Resistividad Eléctrica	20
3.4. Medición de Coeficiente Seebeck	22
4. Análisis y Resultados	25
4.1. Estructura Cristalina	25
4.2. Morfología	27
4.3. Resistividad Eléctrica	29
4.4. Coeficiente Seebeck	33
4.5. Factor de Potencia	36
5. Perspectivas	39
6. Conclusiones	40

A. Anexo	42
A.1. Conductividad Térmica	42
A.2. Análisis y resultados	45
A.3. Figura de Mérito	46
Bibliografía	50

Índice de Figuras

2.1. Celda unitaria de una perovskita ideal.	3
2.2. Tipos de difusión atómica: a) difusión por vacantes, b) difusión intersticial y c) difusión por intercambio.	7
2.3. Efecto Seebeck.	12
2.4. Refrigerador termoeléctrico.	13
3.1. Esquema del primer tratamiento térmico utilizado para la preparación del compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$	19
3.2. Esquema del segundo tratamiento térmico utilizado para la preparación del compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$	20
3.3. Esquema del método de 4 puntas, utilizado para medir la resistividad eléctrica.	21
3.4. Factores de corrección utilizados en la mediciones de resistividad eléctrica: [a] para el grosor de la muestra, [b] para la distancia de las puntas a la frontera perpendicular no conductora y [c] para la distancia de las puntas a la frontera paralela no conductora [13].	22
3.5. Circuito básico utilizado en la medición del coeficiente Seebeck.	22
3.6. Sistema experimental utilizado para la medición del coeficiente Seebeck. 1.Bloque de cobre, 2.Lámina de baquelita, 3.Lámina de cobre, 4.Cristal de cuarzo, 5.Microcalentador, 6.Muestra, 7.Termocupla diferencial (cobre-constantan-cobre), 8.Termómetro PT-100, 9.Conectores de cobre.	24
4.1. Difractogramas experimentales y simulados para los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	25
4.2. Imágenes tomadas por SEM para los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	27
4.3. Histograma para determinar el tamaño del grano del compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00$).	28
4.4. Resistividad eléctrica (escala logarítmica) en términos de la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	29

4.5.	Gráfica de $\ln(\rho)$ vs. $\frac{1000}{T}$ para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$), en un rango de temperaturas entre 100K y 160K. Las líneas sólidas corresponden al ajuste lineal por mínimos cuadrados.	30
4.6.	Gráfica de $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right)$ vs. $\frac{1000}{T}$ para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$), en un rango de temperaturas entre 200K y 290K. Las líneas sólidas corresponden al ajuste lineal por mínimos cuadrados.	31
4.7.	Variación de la resistividad eléctrica en términos del contenido de calcio a temperatura ambiente.	32
4.8.	Coefficiente Seebeck en términos de la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	33
4.9.	Coefficiente Seebeck en términos de la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$) en un rango de temperaturas entre 100K y 160K. Las líneas sólidas corresponden al ajuste lineal por mínimos cuadrados.	34
4.10.	Coefficiente Seebeck en función de $\frac{1000}{T}$ para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$) en un rango de temperaturas entre 200K y 290K. Las líneas sólidas corresponden al ajuste lineal por mínimos cuadrados.	35
4.11.	Variación del coeficiente Seebeck en términos del contenido de calcio a temperatura ambiente.	36
4.12.	Factor de potencia con respecto a la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	37
4.13.	Variación del factor de potencia en términos del contenido de calcio a temperatura ambiente.	38
A.1.	Conductividad térmica en términos de la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	45
A.2.	Variación de la conductividad térmica en términos del contenido de calcio a temperatura ambiente.	46
A.3.	Figura de mérito adimensional con respecto a la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	47
A.4.	Variación de la figura de mérito adimensional en términos del contenido de calcio a temperatura ambiente.	47

Índice de Tablas

4.1. Parámetros de red y volumen de la celda, obtenidos para los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	26
4.2. Factor de tolerancia de Goldschmidt para los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	26
4.3. Tamaño del cristalito calculado a partir de la formula de Scherrer para los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	27
4.4. Tamaño promedio del grano de las muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	28
4.5. Densidad de las muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	29
4.6. Parámetro ρ_0 y energía del hopping W obtenidos para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$), en un rango de temperaturas entre 100K y 160K.	31
4.7. Parámetro ρ_1 y energía de activación E_a obtenidos para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$), en un rango de temperaturas entre 200K y 290K.	32
4.8. Parámetros A y n obtenidos para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$) en un rango de temperaturas entre 100K y 160K.	34
4.9. Parámetro S_0 y energía del gap E_g obtenidos para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$) en un rango de temperaturas entre 200K y 290K.	36
4.10. Factor de potencia a temperatura ambiente para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	37
A.1. Figura de mérito adimensional a temperatura ambiente para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).	48

1

Introducción

En la actualidad los materiales termoeléctricos comúnmente conocidos a bajas temperaturas (150K-300K) son las aleaciones de Bismuto-Antimonio del tipo $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Estas aleaciones tienen buenas propiedades termoeléctricas, mostrando una conducción eléctrica mediante electrones, sin embargo en la fabricación de dispositivos termoeléctricos es necesario contar con materiales complementarios, cuya conducción eléctrica se realice mediante huecos. Actualmente no hay materiales tipo P (conducción por huecos) que sean eficientes en este rango de temperaturas, lo que reduce el rendimiento de conversión termoeléctrica del sistema.

En aplicaciones a temperaturas cercanas a la del ambiente, los materiales más empleados son las aleaciones de Bismuto-Telurio, los cuales se usan en la mayoría de los dispositivos de refrigeración termoeléctrica. Por otra parte, también se utilizan las aleaciones de Antimonio-Telurio que tienen una estructura cristalina similar y con pequeñas variaciones de la composición estequiométrica, se obtienen muestras tanto tipo P como tipo N. En ambos casos, los valores de la figura de mérito ZT se aproximan a la unidad, obtenidos en parte gracias a sus pequeños valores de conductividad térmica [1].

A temperaturas intermedias (entre 550K y 750K aproximadamente) los materiales más empleados son las aleaciones de Telurio-Plomo y Telurio-Estaño. Ambos compuestos permiten optimizar su banda prohibida al valor deseado, permitiendo que el material tenga la mayor conductividad eléctrica posible, mientras que su conductividad térmica sea la más baja posible. Los mejores materiales obtenidos tienen figuras de mérito próximos a la unidad a una temperatura cercana a los 700K. Sin embargo, estos valores se obtienen únicamente en materiales de tipo N. Por tanto, la rama P se construye generalmente con un material de tipo TAGS (Telurio-Antimonio-Germanio-Plata), que alcanzan figuras de mérito superiores a la unidad a 700K pero exclusivamente para el tipo P.

Aplicaciones a altas temperaturas (por encima de 1000K) utilizan aleaciones de silicio y germanio, principalmente para la generación de electricidad en programas espaciales [1].

En la optimización de materiales termoeléctricos, se pretenden obtener altos valores para la figura de mérito, lo cual no siempre es simple teniendo en cuenta que es difícil

fabricar un material que posea simultáneamente una buena conductividad eléctrica y una baja conductividad térmica, ya que la modificación de una de estas dos propiedades, implica necesariamente un cambio en la otra.

En el caso ideal, un material termoeléctrico debería poseer la conductividad eléctrica de un metal y al mismo tiempo la conductividad térmica de un vidrio, según el modelo PGEC (phonon-glass electron-crystal), lo cual implica que se debe comportar como un buen conductor eléctrico pero simultáneamente ser un aislante térmico [2].

Para tal optimización es necesario por una parte, tener valores de factor de potencia altos, desafortunadamente el coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica no son independientes entre sí, variando de manera inversa con la concentración de los portadores de carga. Los mejores valores de coeficiente Seebeck se obtienen con una pequeña concentración de portadores mientras que las mejores conductividades eléctricas se obtienen con una fuerte concentración de portadores. Por otra parte, es importante que los valores de la conductividad térmica sean pequeños, es decir, una buena conductividad térmica tendería a oponerse al establecimiento del gradiente térmico, el calor fluiría a través del material sin dificultad. Así, el objetivo es disminuir la conductividad térmica sin degradar la conductividad eléctrica, lo cual es posible con la reducción de la contribución de las vibraciones de la red, sin modificar significativamente la contribución debida a los portadores de carga. La solución del compromiso entre estos factores implica la utilización de semiconductores, pues en el caso de los metales aunque los valores de conductividad eléctrica son altos, los de conductividad térmica también lo son y en el caso de los aislantes la conductividad eléctrica es muy baja [2].

En el presente trabajo de investigación, se busca aumentar el valor del factor de potencia en el compuesto, mediante la sustitución de La^{+3} por Ca^{+2} , con la intención de disminuir la resistividad eléctrica y aumentar el coeficiente Seebeck.

2

Marco Teórico

2.1. Perovskitas

Las perovskitas son materiales cerámicos, los cuales están compuestos de elementos metálicos y no metálicos, con una distribución atómica especial, dando origen a importantes características tales como alto punto de fusión y dureza, así como una amplia variedad de propiedades eléctricas que van desde superconductores hasta aislantes [3].

Una importante propiedad de estos compuestos es la posibilidad de variar su comportamiento eléctrico y térmico a través de la modificación de su composición química.

Una perovskita ideal está compuesta por tres tipos de elementos A, B y C en proporción 1:1:3, donde los elementos A y B son cationes metálicos, mientras que los elementos C son aniones no metálicos [3].

La celda unitaria de una perovskita ideal es cúbica como se muestra en la figura 2.1, de forma que el elemento A es el mayor de los cationes y se ubica en el centro del cubo; los elementos B son cationes ubicados en los ocho vértices del cubo y los elementos C son aniones que se sitúan en el punto medio de las doce aristas del cubo.

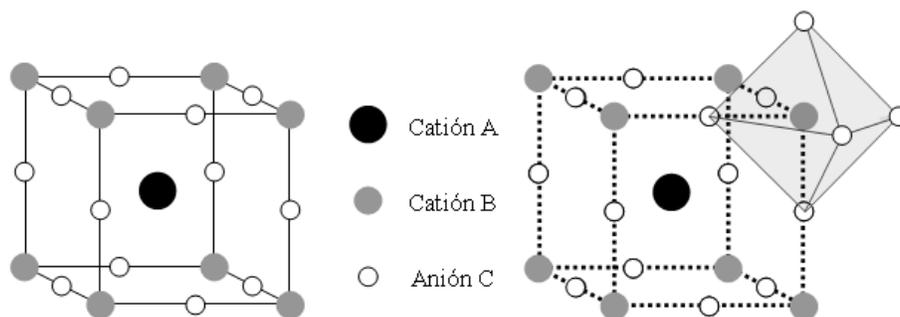


Figura 2.1. Celda unitaria de una perovskita ideal.

Los elementos usados como elemento A son usualmente metales más pesados que los metales tipo B y en cada una de las celdas unitarias se comparten los átomos B y C con las celdas contiguas de tal forma que se tiene la expresión ABC_3 en lugar de AB_8C_{12} ,

que sería la expresión utilizada si se tuviera solamente una celda. Para los metales tipo A se emplean generalmente Bario, Potasio y elementos de tierras raras, para los metales tipo B existen alrededor de 50 elementos diferentes y para los tipo C comúnmente se usan el Oxígeno y los gases halógenos.

Otra forma de describir la estructura cristalina de una perovskita ideal es considerando al catión A rodeado por 8 octaedros con vértices compartidos en los que se encuentran ubicados los aniones C y cada uno de los octaedros con un catión B en el centro.

Si la perovskita tiene algún tipo de distorsión, los ejes de los octaedros no estarán alineados y por tanto variarán sus propiedades físicas. Si además de tener desalineados los ejes de los octaedros, los cationes B se desplazan del centro de cada octaedro, se presentan fenómenos de polarización, pues un extremo se carga positivamente y el otro negativamente, cambiando de orientación con la inclusión de un campo eléctrico, dando origen a fenómenos de ferroelectricidad.

Generalmente las distorsiones se presentan cuando el catión A es demasiado pequeño en relación con los cationes B, allí los ejes se inclinan y giran, modificando la simetría del sistema. En algunos casos los cationes descentrados favorecen las propiedades piezoeléctricas del material, lo que tiene interés a nivel tecnológico.

En muchos casos, los lugares A y/o B pueden ocuparse con dos o más tipos de cationes, en donde se pueden realizar sustituciones de un elemento por otro o tener iones del mismo elemento pero con cargas diferentes. Todas estas modificaciones a la composición de la perovskita ideal, altera las propiedades ópticas, elásticas, eléctricas, térmicas, magnéticas, etc. del material, lo que las convierte en objeto de amplias investigaciones [3].

2.1.1. Cerámica Electrónica

La cerámica electrónica es un término genérico que describe una clase de los materiales inorgánicos, no-metálicos utilizados en la industria electrónica. Las cerámicas electrónicas o electrocerámicas, incluyendo los cristales amorfos y los singulares, pertenecen generalmente a sólidos inorgánicos policristalinos, conteniendo cristales orientados de forma aleatoria (granos). Esta orientación al azar de pequeños cristales da lugar a las características equivalentes que poseen las cerámicas isotrópicas en todas las direcciones. Las características de las electrocerámicas se relacionan con su microestructura, el tamaño y la forma de grano, orientación y límites o bordes del grano. La cerámica electrónica se combina a menudo con metales y polímeros para resolver los requisitos de un amplio espectro de usos, como en la industria electrónica, telecomunicaciones, sensores de humedad, sensores de pH, sensores de oxígeno, dispositivos de memoria, termostatos, celdas solares, etc [2].

Las cerámicas electrónicas abarcan una amplia gama de compuestos y de familias de la estructura cristalina usadas como materiales aisladores, condensadores, piezoeléctricos, magnéticos, semiconductores, conductores, y superconductores de alta temperatura crítica. Actualmente, el crecimiento de la industria de cerámica electrónica es conducido por la necesidad del diseño de nuevos circuitos integrados, lo que a su vez da lugar a

nuevos progresos en materiales y procesos tecnológicos. El desarrollo de los paquetes de múltiples capas para la industria de la microelectrónica, integrados por los órdenes de cerámica tridimensionales de funcionamientos múltiples llamados cerámica monolítica (MMC), continúa el proceso de la miniaturización comenzado hace varias décadas para proporcionar una nueva generación de productos robustos y baratos.

Dentro de esta gama de cerámicas electrónicas están las perovskitas cuyo interés en los últimos años ha sido estimulado por sus propiedades superconductoras, la presencia de magnetoresistencia colosal en tierras raras, etc. Una de sus familias es la de LaCoO_3 , la cual tiene una estructura cristalina romboédrica, es aislante eléctrico, tiene buena estabilidad físico-química y baja toxicidad. Esta familia de cobaltitas ha sido objeto de estudio para su utilización en celdas de combustible [4]. Dopajes realizados sustituyendo La^{3+} en el sitio A de la perovskita por cationes Ca^{2+} y Sr^{2+} han mostrado la aparición de ferromagnetismo y un aumento significativo en la conductividad eléctrica [5, 6].

La preparación de estos compuestos se ha realizado mediante la utilización de diferentes métodos tales como el de láser pulsado a partir de blancos estequiométricos de LaAlO_3 a 427K en 100mTorr de oxígeno, seguido de un enfriamiento en 500mTorr de oxígeno [7]. El método de líquido mezclado a partir de soluciones precursoras cuidadosamente medidas de $\text{La}_2(\text{CO}_2)_3$, CaCO_3 y CoNO_3 , disueltas en ácido nítrico, ácido cítrico y etanol glycol, para luego evaporarlo hasta obtener un polímero amorfo y realizarle varios tratamientos térmicos con una temperatura máxima de 1573K [8]. El de reacción de estado sólido a partir de La_2O_3 , Co_3O_4 y CaCO_3 , con tratamientos térmicos a una temperatura máxima de 727K por 24 horas [6].

2.2. Reacción de Estado Sólido

El método de reacción de estado sólido, es uno de los más utilizados en la preparación de compuestos policristalinos. En este método se presentan tres procesos. El primero es mecánico, por medio del cual se consigue una mezcla homogénea a partir de la medida estequiométrica de los materiales precursores y un aumento en la densidad de dislocaciones. El segundo proceso es de compactación, en donde se disminuye la concentración de puntos defectuosos, alcanzando una reducción del volumen ocupado inicialmente y la forma deseada. El tercer proceso es el tratamiento térmico llamado sinterización.

En la fabricación de cerámicas, este tratamiento térmico se basa en la transformación de un producto poroso en otro compacto y coherente. La sinterización se utiliza de modo generalizado para producir formas cerámicas tales como alúminas, berilias, ferritas, titanatos, etc.

En el proceso de sinterizado las partículas coalescen por difusión al estado sólido a altas temperaturas pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar. En la sinterización, se presenta el fenómeno de difusión atómica, por el cual las partículas son transportadas a través de un sólido y se debe a la aparición de estados de *no-equilibrio* entre el sistema de partículas que componen la muestra sólida

y esto a causa de la presencia de fuerzas internas y/o externas, tensiones mecánicas, gradientes de concentración o de temperatura, defectos cristalinos, etc . La difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas a fin de que resulten químicamente unidas [2].

Estos estados de no-equilibrio originan movimientos en las partículas con la finalidad de homogeneizar el medio y lograr nuevos estados de equilibrio en los cuales la energía del sistema corresponda a un valor mínimo, es decir, en el cual $dG = 0$, siendo G la energía libre de Gibbs.

El desplazamiento de las partículas genera densidad de corrientes $\vec{J}(\vec{r}, t)$ a través de la muestra, que representan cuantitativamente el flujo de partículas por unidad de área y unidad de tiempo.

El estudio cinético de los desplazamientos de las partícula que componen la muestra, se puede llevar a cabo a partir de cierta magnitud física $\vec{A}(r, t)$ que caracteriza al material y que varía en una cantidad $\Delta\vec{A}(r, t)$, cuando aparece un estado de no-equilibrio por efecto de alguna fuerza interna y/o externa, originándose un desplazamiento de las partículas con el fin de restablecer un estado de equilibrio estable, creándose una densidad de corriente de partículas (en este caso en la dirección x), cuyo valor debe ser proporcional a la concentración n de partículas en la muestra, a la velocidad promedio de arrastre δV_x de las partículas en la dirección x y a la variación $\Delta\vec{A}(x, t)$, esto es:

$$J(x, t) = n\delta V_x \Delta A(x, t) \quad (2.1)$$

En una aproximación de primer orden, se desarrolla $A(x, t)$ en serie de Taylor, tomando el término principal y obteniendo

$$J(x, t) = n\delta V_x \Delta x \left(\frac{\partial A(x, t)}{\partial x} \right) = n\delta V_x \ell_x \left(\frac{\partial A(x, t)}{\partial x} \right) \quad (2.2)$$

donde se reemplazó Δx por el camino libre medio $\ell_x = \frac{\ell}{3}$, con lo que se encuentra

$$J(x, t) = n\delta V_x \left(\frac{\ell}{3} \right) \left(\frac{\partial A(x, t)}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

La magnitud física $A(x, t)$ es la densidad relativa de partículas d que difunden en el material, es decir $N(x) = \frac{n_d}{n_0}$, donde n_d es el número de partículas que se difunden y n_0 es el número total de partículas. Por lo tanto se tiene

$$J(x, t) = \delta V_x \left(\frac{\ell}{3} \right) \left(\frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \right) \quad (2.4)$$

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = D\vec{\nabla}N \quad (2.5)$$

D se denomina coeficiente de difusión o difusividad y corresponde a $D = \langle \vec{v} \rangle \left(\frac{\ell}{3} \right)$, siendo $\langle \vec{v} \rangle = \ell/\tau$ la velocidad de arrastre.

Es posible suponer que las partículas se van difundiendo por saltos a lo largo del sólido, sobrepasando barreras de potencial de altura E_a . La probabilidad de saltar una de esas

barreras a una temperatura T viene dada por el factor de Boltzmann $e^{-\beta E_a} \rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$ de tal forma que:

$$D = D_0 e^{-\beta E_a} \quad (2.6)$$

Cuando la difusión se debe a un gradiente de temperatura, como en el caso de la reacción sólida, se pueden presentar tres fenómenos [2]:

- **Recubrimiento:** se produce cuando la movilidad atómica es suficiente para disminuir la concentración de puntos defectuosos dentro de los granos y en algunos casos hasta permitir que dislocaciones se muevan a posiciones de energía más baja. Este proceso conlleva a un modesto decrecimiento en la dureza del material y puede ocurrir por debajo de la temperatura necesaria para producir cambios estructurales relevantes. Aunque se presentan efectos en el comportamiento mecánico, la resistividad eléctrica del material no se ve afectada significativamente.
- **Recristalización:** es el resultado microestructural de exponer un material, a una temperatura en la que la movilidad atómica es suficiente para afectar sus propiedades mecánicas, aproximadamente entre un tercio y un medio de la temperatura absoluta de fusión. Este proceso disminuye considerablemente la dureza del material y el tamaño de los granos.
- **Crecimiento de granos:** es un proceso similar a la coalescencia de burbujas de jabón, dado por la reducción del área superficial. Produce un suavizamiento del material al disminuir la concentración de granos en sus fronteras.

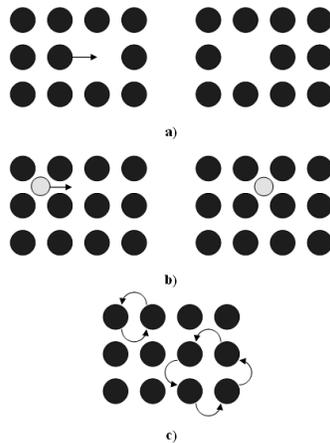


Figura 2.2. Tipos de difusión atómica: a) difusión por vacantes, b) difusión intersticial y c) difusión por intercambio.

Existen diferentes mecanismos por medio de los cuales se difunden los átomos (ver figura 2.2).

a) Difusión por vacantes que implica la sustitución de átomos, un átomo deja su lugar en la red para ocupar una vacante cercana, creando un nuevo sitio vacío en su posición original en la red. Se presenta un reflujo de átomos y vacantes.

b) Difusión intersticial en la que un átomo se mueve de un intersticio a otro. Este mecanismo no requiere de vacantes para llevarse a cabo. En ocasiones un átomo sustitucional deja su lugar en la red normal y se traslada a un intersticio muy reducido.

c) Difusión por intercambio en la que puede darse el intercambio simple entre átomos o por medio de desplazamiento circular [2].

2.3. Propiedades de Transporte

2.3.1. Resistividad Eléctrica

Teniendo un campo eléctrico \vec{E} , en un medio infinito y a temperatura constante, se parte de la ecuación de transporte de Boltzmann [9]:

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}}\right) \vec{v}_k \cdot e\vec{E} = -\frac{\partial f_k}{\partial t} = \int (f_k - f_{k'}) Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (2.7)$$

la cual da cuenta de la razón de cambio en la concentración local de portadores de carga f_k en un intervalo de tiempo t , donde f^0 es la concentración en un estado de equilibrio cuando los campos y gradientes de temperatura están ausentes, \mathcal{E} es la energía en ese estado, \vec{v}_k es la velocidad de una carga e en el estado \vec{k} y $Q(\vec{k}, \vec{k}')$ es la probabilidad de transición entre un estado \vec{k} y un estado \vec{k}' .

Introduciendo una función $g_k = f_k - f_k^0$, en la cual se asume que la distribución en el estado estable no se aparta mucho del estado de equilibrio se tiene:

$$-\frac{\partial f_k}{\partial t} = \int (g_k - g_{k'}) Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (2.8)$$

En lugar de resolver esta ecuación, se puede introducir el concepto del tiempo de relajación τ , este parámetro representa el tiempo libre medio entre eventos de dispersión, lo cual permite obtener:

$$-\frac{\partial f_k}{\partial t} = \frac{1}{\tau} g_k \quad (2.9)$$

reemplazando la ecuación (2.9) en las ecuaciones (2.7) y (2.8) se tiene

$$g_k = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}}\right) \tau \vec{v}_k \cdot e\vec{E} \quad (2.10)$$

Por otra parte, la densidad de corriente esta dada por la expresión [9]:

$$\vec{J} = \int e\vec{v}_k g_k d\vec{k} = \frac{1}{4\pi^3} \iint e^2 \tau \vec{v}_k (\vec{v}_k \cdot \vec{E}) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right) \frac{dS}{\hbar v_k} d\mathcal{E} \quad (2.11)$$

que representa el flujo de cargas por unidad de área y de tiempo, en donde S es la superficie atravesada por el flujo.

En un metal la función $\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right)$ se comporta como una función delta en el nivel de Fermi, resultando junto con la ecuación (2.10) una integral sobre la superficie de Fermi

$$\vec{J} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2 \tau}{\hbar} \int \frac{\vec{v}_k \vec{v}_k dS_F}{v_k} \cdot \vec{E} \quad (2.12)$$

de lo cual resulta el tensor conductividad eléctrica σ :

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2 \tau}{\hbar} \int \frac{\vec{v}_k \vec{v}_k dS_F}{v_k} \quad (2.13)$$

y si se presenta simetría cúbica, este tensor se reduce a escalar, con lo que la ecuación (2.12) se reduce a la ley de Ohm, que se escribe de la forma:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.14)$$

donde \vec{J} es la densidad de corriente, \vec{E} es el campo eléctrico aplicado y σ es la conductividad del material.

El inverso de la conductividad eléctrica:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.15)$$

se denomina **resistividad** y se define como una propiedad inherente a cada material para oponerse al movimiento de cargas eléctricas y que varía con la temperatura [9].

Normalmente en los conductores metálicos al aumentar la temperatura aumenta la resistividad como consecuencia del aumento en el movimiento vibratorio de los átomos y así el número de choques que dificulta la conducción. La dependencia de la resistividad con la temperatura en los metales varía de la forma:

$$\rho = \rho_0 (1 + a(\Delta T) + b(\Delta T)^2 + \dots) \quad (2.16)$$

siendo a y b , constantes características del material, ρ_0 la resistividad a una determinada temperatura de referencia T_0 y ρ la resistividad a una temperatura ΔT grados mas alta que T_0 .

En primera aproximación, la dependencia varía casi linealmente y se puede escribir como:

$$\rho = \rho_0 (1 + a(\Delta T)) \quad (2.17)$$

Para los semiconductores dopados el comportamiento es distinto. En este caso la resistividad disminuye con la temperatura según la expresión [9]:

$$\rho = \rho_1 e^{\left(\frac{\mathcal{E}_C - \mathcal{E}_F}{k_B T}\right)} \quad (2.18)$$

donde ρ_1 es un parámetro de ajuste propio del semiconductor, \mathcal{E}_C es la energía de la banda de conducción, \mathcal{E}_F es la energía de Fermi, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta del material [10].

2.4. Coeficiente Seebeck

Utilizando la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f - \frac{e}{h} \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S \quad (2.19)$$

y el tiempo de relajación, se asume por simplicidad una temperatura homogénea sobre el conductor (es decir, $\vec{\nabla}_{\vec{r}} T = 0$). Si se omite esta suposición, la función de distribución $f(\vec{k})$ es afectada no solo por el campo eléctrico \vec{E} , sino también por el gradiente de temperatura $\vec{\nabla}_{\vec{r}} T \neq 0$. El ajuste para la distribución en equilibrio $f_0(\vec{k})$ por dispersión será nuevamente descrita por el tiempo de relajación.

Para el estado estacionario $\left[\dot{\vec{E}} = 0, \frac{\partial(\vec{\nabla}_{\vec{r}} T)}{\partial t} = 0, \frac{\partial f}{\partial t} = 0\right]$, la distribución de no-equilibrio es:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \frac{e}{h} \tau \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f - \tau \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f \quad (2.20)$$

Puesto que $\vec{\nabla}_{\vec{r}} f(\vec{k}, T(\vec{r})) = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) \vec{\nabla}_{\vec{r}} T$ y con solo una pequeña perturbación, $f(\vec{k})$ puede ser linealizada encontrando:

$$f(\vec{k}) \approx f_0(\vec{k}) + \frac{e}{h} \tau \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f_0 - \tau \frac{\partial f_0}{\partial T} \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} T \quad (2.21)$$

Para calcular la densidad de corriente eléctrica resultante en la dirección x, se inserta en la ecuación (2.21) en:

$$\vec{j} = \frac{e}{8\pi^3} \int d\vec{k} \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) \quad (2.22)$$

obteniendo:

$$j_{ex} = \sigma E_x + \frac{e}{8\pi^3} \int d\vec{k} \tau v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.23)$$

en donde el primer término de la derecha corresponde a la ley de Ohm.

Usando la definición de densidad de estados:

$$D(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{1}{(2\pi)^3} \left(\int_{\mathcal{E}(\vec{k})=cte} \frac{dS_{\mathcal{E}}}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \mathcal{E}(\vec{k})|} \right) d\mathcal{E} \quad (2.24)$$

resulta:

$$j_{ex} = \sigma E_x + \frac{2}{3}em^* \int d\mathcal{E} \tau(\mathcal{E}) \mathcal{E} D(\mathcal{E}) \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.25)$$

en donde m^* es la masa efectiva de los portadores de carga. Puesto que la derivada $\frac{\partial f_0}{\partial T}$ no es cero solo en la vecindad de la energía de Fermi, $\tau(\mathcal{E}_F)$ puede ser tomado fuera de la integral. La integral que queda es el calor específico electrónico:

$$j_{ex} = \sigma E_x + \frac{2}{3}e\tau(\mathcal{E}_F)m^*C_V(T) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.26)$$

En la ecuación (2.21) se asumió que la energía de Fermi era una constante. Esto es una buena aproximación para metales, pero para semiconductores, sin embargo, un gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial x}$ es asociado con una considerable dependencia espacial de la energía de Fermi, $\mathcal{E}_F(\vec{r})$.

La derivada de la distribución f en la ecuación (2.19) también pone en juego la derivada de la energía de Fermi $\frac{\partial \mathcal{E}_F}{\partial x}$ y la ecuación (2.23) debe ser expresada en la forma general:

$$j_{ex} = \sigma E' + L_{xx}^{12} \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (2.27)$$

donde $E' = E + \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \mathcal{E}_F(\vec{r})}{e}$ es un campo eléctrico generalizado, el cual incluye los efectos de la dependencia espacial de la energía de Fermi. L_{xx}^{12} es llamado coeficiente de transporte y es el responsable de que un gradiente de temperatura sea generalmente asociado con una corriente eléctrica [11].

La ecuación de Boltzmann puede ser usada no solo para calcular la corriente eléctrica, sino también para el flujo de calor debido a los electrones en un campo externo \vec{E} y para un gradiente de temperatura $\vec{\nabla}_{\vec{r}} T$. La cantidad de calor transportado dQ es asociado con un cambio de entropía $d\mathcal{S}$, o un cambio en la energía interna dU y un número de partículas dn , por medio de la siguiente relación termodinámica:

$$dQ = Td\mathcal{S} = dU - \mathcal{E}_F dn \quad (2.28)$$

Con $j_{\mathcal{E}}$ como la densidad de flujo de energía y j_n como la densidad de flujo de partículas, la densidad de flujo de calor será:

$$j_Q = j_{\mathcal{E}} - \mathcal{E}_F j_n \quad (2.29)$$

donde $j_{\mathcal{E}} = \frac{1}{8\pi^3} \int d\vec{k} \mathcal{E}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}, \vec{r})$. Como se hizo anteriormente, la inserción de la distribución linealizada de no-equilibrio ecuación (2.21), produce una relación lineal entre j_Q , E' y $\vec{\nabla}_{\vec{r}} T$. En general, se tienen las siguientes ecuaciones para las densidades de corriente eléctrica y térmica:

$$\vec{j}_e = L^{11} \vec{E}' + L^{12} (-\vec{\nabla}_{\vec{r}} T) \quad (2.30)$$

$$\vec{j}_Q = L^{21}\vec{E}' + L^{22}(-\vec{\nabla}_{\vec{r}}T) \quad (2.31)$$

Los términos L son llamados coeficientes generales de transporte y están relacionados con las propiedades del material, de tal manera que L^{11} corresponde a la conductividad eléctrica y $(L^{22} - \frac{L^{12}L^{21}}{L^{11}})$ es la conductividad térmica. De aquí se tiene que un campo eléctrico o un gradiente de temperatura produce ambas corrientes (eléctrica y térmica); en particular un campo eléctrico puede ser creado por un gradiente térmico.

Considerando un sistema compuesto por dos metales diferentes A y B, conectados por sus extremos y alguno de los dos abierto en el cual se coloca un voltímetro ($\vec{j}_e = 0$) y en donde las dos juntas se encuentran a temperaturas diferentes $T_1 \neq T_2 \neq T'$, a partir de la ecuación (2.30) se obtiene [11]:

$$E_x = \left(\frac{L^{12}}{L^{11}} \right) \frac{\partial T}{\partial x} = S_{AB} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.32)$$

donde $E' = E$ dentro del metal y S es llamado coeficiente Seebeck del sistema compuesto por los dos metales.

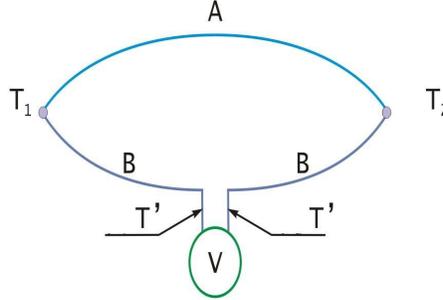


Figura 2.3. Efecto Seebeck.

Considerándolo como un sistema unidimensional en el que x es la distancia a lo largo del alambre formado por los dos metales (ver figura 2.3), el voltaje medido por el voltímetro es:

$$V = \int_0^1 E_B dx + \int_1^2 E_A dx + \int_0^2 E_B dx \quad (2.33)$$

$$V = \int_2^1 S_B \frac{\partial T}{\partial x} dx + \int_1^2 S_A \frac{\partial T}{\partial x} dx = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT \quad (2.34)$$

Esto es el efecto Seebeck, que depende solo de la diferencia de temperatura $T_2 - T_1$ y de la diferencia en los coeficientes Seebeck absolutos S_A y S_B [11].

2.5. Figura de Mérito

2.5.1. Refrigeración Termoeléctrica

Para determinar el rendimiento de la conversión termoeléctrica que se produce en una junta termoeléctrica, es necesario analizar la relación entre el flujo de calor y la corriente eléctrica en el material. Este flujo de calor generado por el efecto Peltier se opone a la conductividad térmica, es decir que la tendencia natural del sistema es a mantenerse en equilibrio térmico y no tener regiones a temperaturas diferentes. El flujo total de calor desde la fuente al sumidero en las ramas p y n será [1]:

$$q_p = S_p IT - k_p A_p \frac{dT}{dx} \quad (2.35)$$

$$q_n = -S_n IT - k_n A_n \frac{dT}{dx} \quad (2.36)$$

donde x es la coordenada espacial, k_p y k_n son las conductividades térmicas de los materiales, A_p y A_n sus secciones transversales y $\frac{dT}{dx}$ es el gradiente de temperatura (ver figura 2.4).

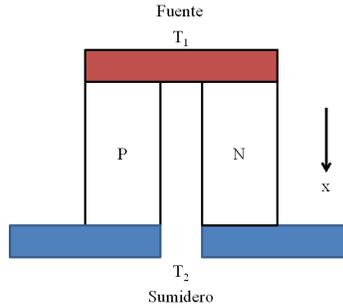


Figura 2.4. Refrigerador termoeléctrico.

La corriente que fluye por las dos ramas es inicialmente el resultado del calor por efecto Joule $I^2\rho/A$ por unidad de longitud de las ramas, donde ρ es la resistividad eléctrica. Esta generación de calor implica que el gradiente de temperatura no es uniforme, teniendo:

$$-k_p A_p \frac{d^2 T}{dx^2} = I^2 \rho_p / A_p \quad (2.37)$$

$$-k_n A_n \frac{d^2 T}{dx^2} = I^2 \rho_n / A_n \quad (2.38)$$

Asumiendo que el coeficiente Seebeck S es independiente de la temperatura, lo cual significa que el efecto Thomson es nulo, es decir que no hay absorción o liberación de calor por parte de los conductores eléctricos homogéneos de cada rama.

Considerando las condiciones de frontera $T = T_1$ en $x = 0$ (fuente de calor) y $T = T_2$ en $x = L_p$ o L_n (sumidero de calor) siendo estas últimas las longitudes de las ramas, se obtiene:

$$k_p A_p \frac{dT}{dx} = \frac{I^2 \rho_p (x - L_p/2)}{A_p} + \frac{k_p A_p (T_2 - T_1)}{L_p} \quad (2.39)$$

$$k_n A_n \frac{dT}{dx} = \frac{I^2 \rho_n (x - L_n/2)}{A_n} + \frac{k_n A_n (T_2 - T_1)}{L_n} \quad (2.40)$$

Combinando las ecuaciones, el flujo de calor es:

$$q_p(x=0) = S_p I T_1 - \frac{k_p A_p (T_2 - T_1)}{L_p} - \frac{I^2 \rho_p L_p}{2 A_p} \quad (2.41)$$

$$q_n(x=0) = S_n I T_1 - \frac{k_n A_n (T_2 - T_1)}{L_n} - \frac{I^2 \rho_n L_n}{2 A_n} \quad (2.42)$$

Si q_p y q_n son sumados en $x = 0$, la potencia de enfriamiento Q_e obtenida de la fuente de calor es:

$$Q_e = (S_p - S_n) I T_1 - k (T_2 - T_1) - \frac{I^2 R}{2} \quad (2.43)$$

donde la conductividad térmica de las dos ramas en paralelo es:

$$k = \frac{k_p A_p}{L_p} + \frac{k_n A_n}{L_n} \quad (2.44)$$

y la resistencia eléctrica de las dos ramas en serie es:

$$R = \frac{L_p \rho_p}{A_p} + \frac{L_n \rho_n}{A_n} \quad (2.45)$$

Si la longitud de las dos ramas es igual $L_p = L_n = L$, la conductividad térmica es:

$$k = \frac{k_p A_p + k_n A_n}{L} \quad (2.46)$$

y por lo tanto la resistencia eléctrica es:

$$R = \left[\frac{\rho_p}{A_p} + \frac{\rho_n}{A_n} \right] L \quad (2.47)$$

En la ecuación (2.43), el término de enfriamiento Peltier $(S_p - S_n) I T$ varía linealmente con la corriente eléctrica, mientras que el término de calentamiento Joule $\frac{I^2 R}{2}$ varía con el cuadrado de la corriente. Esto significa que debe haber una determinada corriente en la que la potencia de enfriamiento tiene un máximo valor. Dicha corriente se puede obtener por medio de:

$$\frac{dQ_e}{dI} = 0 \quad (2.48)$$

que corresponde a la razón entre el calor extraído de la fuente fría y la potencia eléctrica disipada, con lo cual se obtiene

$$I_e = \frac{(S_p - S_n)T_1}{R} \quad (2.49)$$

y la potencia máxima de enfriamiento es entonces:

$$(Q_e)_{max} = \frac{(S_p - S_n)^2 T_1^2}{2R} - k(T_2 - T_1) \quad (2.50)$$

Si la diferencia de temperaturas entre las juntas es muy grande, no se obtiene un efecto de enfriamiento. De hecho hay una diferencia de temperaturas máxima, la cual puede ser determinada por:

$$(Q_e)_{max} = 0 \quad (2.51)$$

con lo cual

$$(T_2 - T_1)_{max} = \frac{(S_p - S_n)^2 T_1^2}{2kR} \quad (2.52)$$

La figura de mérito de un par termoeléctrico se define como [12]:

$$Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{kR} \quad (2.53)$$

y la ecuación (2.52) se puede escribir

$$(T_2 - T_1)_{max} = \frac{1}{2} Z T_1^2 \quad (2.54)$$

La figura de mérito es característica de un par termoeléctrico, ya que incluye términos que involucran las dimensiones relativas de los termoelementos. Para un par de materiales determinado, el mayor valor de Z es encontrado cuando kR es minimizado, lo cual ocurre si:

$$\frac{L_n A_p}{L_p A_n} = \left(\frac{\rho_p k_n}{\rho_n k_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.55)$$

cuando esta condición se cumple, la figura de mérito del par de materiales es:

$$Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left[(k_p \rho_p)^{1/2} + (k_n \rho_n)^{1/2} \right]^2} \quad (2.56)$$

en donde S_p y S_n son los coeficientes Seebeck, k_p y k_n son las conductividades térmicas y ρ_p y ρ_n son las resistividades eléctricas de los materiales tipo p y tipo n respectivamente.

Para obtener valores altos de Z se requiere que los coeficientes Seebeck sean grandes y de signos opuestos en los dos materiales, además de conductividades térmicas y resistividades eléctricas bajas. En otras palabras, el efecto reversible termoeléctrico debe dominar sobre los efectos irreversibles de conducción de calor y calentamiento Joule.

Cuando la diferencia de temperaturas ($T_2 - T_1$) es menor que su máximo, el rendimiento del refrigerador termoeléctrico es usualmente valorado en términos de una cantidad denominada **coeficiente de rendimiento** ϕ , definido como la razón Q_e/W , donde W es la potencia eléctrica disipada. En cada rama por separado se tiene [1]:

$$W_p = S_p I(T_2 - T_1) + \frac{I^2 \rho_p L_p}{A_p} \quad (2.57)$$

$$W_n = -S_n I(T_2 - T_1) + \frac{I^2 \rho_n L_n}{A_n} \quad (2.58)$$

La potencia total disipada es

$$W = (S_p - S_n)I(T_2 - T_1) + I^2 R \quad (2.59)$$

obteniendo el coeficiente de rendimiento:

$$\phi = \frac{Q_e}{W} = \frac{(S_p - S_n)IT_1 - \frac{1}{2}I^2 R - k(T_2 - T_1)}{(S_p - S_n)I(T_2 - T_1) + I^2 R} \quad (2.60)$$

El máximo valor del coeficiente de rendimiento se obtiene cuando $\frac{d\phi}{dI} = 0$, para lo cual se tiene una corriente óptima:

$$I_\phi = \frac{(S_p - S_n)(T_2 - T_1)}{R \left[(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]} \quad (2.61)$$

donde $T_M = \frac{T_1 + T_2}{2}$ es la temperatura promedio. El correspondiente coeficiente de rendimiento máximo es:

$$\phi_{max} = \frac{T_1 \left[(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} - \frac{T_2}{T_1} \right]}{(T_2 - T_1) \left[(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]} \quad (2.62)$$

2.5.2. Generación Termoeléctrica

La fem producida por un generador termoeléctrico está dada por $(S_p - S_n)(T_1 - T_2)$ y la potencia útil a través de la resistencia R_C colocada en el par termoeléctrico es [1]:

$$W = \left[\frac{(S_p - S_n)(T_1 - T_2)}{R_C + R} \right]^2 R_C \quad (2.63)$$

El balance de calor en el generador está dado por:

$$q = k(T_1 - T_2) + (S_p - S_n)IT_1 - \frac{I^2R}{2} \quad (2.64)$$

donde la corriente es

$$I = \frac{(S_p - S_n)(T_1 - T_2)}{R_C + R} \quad (2.65)$$

La eficiencia η de convertir calor en energía eléctrica útil, está definido como la razón entre la potencia eléctrica útil I^2R_L suministrada a la resistencia cargada R_C y el calor q requerido de la fuente por unidad de tiempo

$$\eta = \frac{I^2R_C}{q} \quad (2.66)$$

reemplazando el valor de I y de q se obtiene

$$\eta = \frac{\frac{(S_p - S_n)^2(T_1 - T_2)^2R_C}{(R_C + R)^2}}{\frac{(S_p - S_n)^2T_1(T_1 - T_2)}{(R_C + R)} + k(T_1 - T_2) - \frac{(S_p - S_n)^2(T_1 - T_2)^2R}{2(R_C + R)^2}} \quad (2.67)$$

La resistencia cargada R_C es escogida de tal forma que se obtenga la eficiencia máxima. Si la razón $\frac{R_C}{R}$ es denotada por m se tiene que la eficiencia es

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{kR}{(S_p - S_n)^2} \frac{(m+1)}{T_1} - \frac{(T_1 - T_2)}{2T_1} \frac{1}{(m+1)}} \quad (2.68)$$

Para obtener una óptima eficiencia, el valor de kR debe ser mínimo:

$$kR_{min} = \left[\sqrt{k_p\rho_p} + \sqrt{k_n\rho_n} \right]^2 \quad (2.69)$$

por lo tanto la eficiencia se reduce a

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{(\sqrt{k_p\rho_p} + \sqrt{k_n\rho_n})^2}{(S_p - S_n)^2} \frac{(m+1)}{T_1} - \frac{(T_1 - T_2)}{2T_1} \frac{1}{(m+1)}} \quad (2.70)$$

y al incluir la figura de mérito, se obtiene

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{(m+1)}{ZT_1} - \frac{(T_1 - T_2)}{2T_1} \frac{1}{(m+1)}} \quad (2.71)$$

que representa la eficiencia de un generador termoeléctrico en términos de las propiedades del material termoeléctrico Z y es independiente de las dimensiones de los elementos.

El óptimo valor de m , denotado por M , está dado por:

$$M = (1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} \quad (2.72)$$

con lo cual la eficiencia óptima es:

$$\eta = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \frac{M - 1}{M + \frac{T_2}{T_1}} \quad (2.73)$$

La máxima potencia de salida se obtiene cuando $R = R_C$ y $m = 1$:

$$\eta_{max} = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2}{ZT_1} - \frac{1}{4} \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \right)^{-1} \quad (2.74)$$

simplificando

$$\eta_{max} = \frac{(T_1 - T_2)}{2T_1 + \frac{4}{Z} - \frac{(T_1 - T_2)}{2}} \quad (2.75)$$

La eficiencia de un generador termoeléctrico para transferir máxima potencia, depende de T_1 , T_2 y de la figura de mérito Z .

El principal parámetro que determina el desempeño termoeléctrico de un material es la figura de mérito termoeléctrica, que en forma adimensional ZT se desea tan grande como sea posible:

$$ZT = \frac{S^2 T}{k\rho} \quad (2.76)$$

Puesto que la conductividad térmica tiene dos contribuciones, una de naturaleza electrónica k_e y otra de naturaleza fonónica k_{ph} :

$$k_T = k_e + k_{ph} \quad (2.77)$$

la figura de mérito adimensional puede reescribirse en la forma:

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho(k_e + k_{ph})} \quad (2.78)$$

Entre mayor sea este parámetro, mayor será la eficiencia termoeléctrica. Los mejores materiales disponibles hoy en día, tienen un ZT alrededor de 1, valor que se ha venido incrementado desde finales de 1950.

Para lograr un aumento en los valores de la figura de mérito ZT se tienen dos alternativas: en primer lugar se puede tratar de disminuir la conductividad térmica, más concretamente su contribución fonónica y por otra parte tratar de aumentar el valor del denominador “factor de potencia”:

$$FP = \frac{S^2}{\rho} \quad (2.79)$$

Este factor de potencia depende del coeficiente Seebeck S y de la resistividad ρ , de tal forma que para obtener un factor de potencia alto, se busca que el material tenga un coeficiente Seebeck lo más grande posible y una resistividad eléctrica lo más baja posible [1].

3

Técnicas Experimentales

3.1. Preparación de las muestras

Usando el método de reacción de estado sólido se prepararon muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ donde x tomó los siguientes valores: 0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12. Este proceso se realizó a partir de una mezcla estequiométrica de los siguientes compuestos La_2O_3 , CaCO_3 y Co_3O_4 en polvo (Merck 99.999 %), los cuales inicialmente se mezclaron en un mortero de ágata.

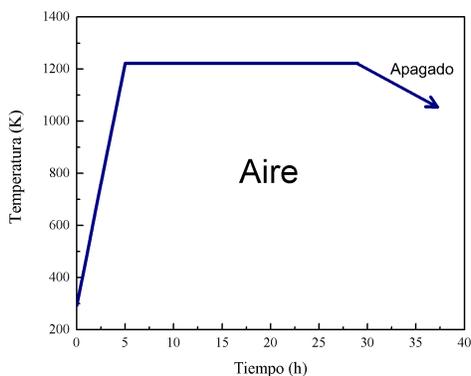


Figura 3.1. Esquema del primer tratamiento térmico utilizado para la preparación del compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$.

Luego se sometieron a un primer tratamiento térmico en el cual la temperatura se incrementó durante 5 horas hasta alcanzar 1223K. Esta temperatura se mantuvo durante 24 horas al cabo de las cuales descendió libremente hasta llegar a la temperatura ambiente. Este tratamiento se realizó bajo una atmósfera de aire (ver figura 3.1).

Después de ser macerado nuevamente durante una hora y mezclado durante 18 horas por medio de un molino de bolas, el material se empastilló bajo una presión de aproximadamente 14.5MPa durante 2 minutos, para luego ser sometidas a un segundo tratamiento térmico. En este caso la temperatura aumentó hasta 1223K en 5 horas, manteniendo esta temperatura constante por 50 horas, para luego dejar descender la temperatura a

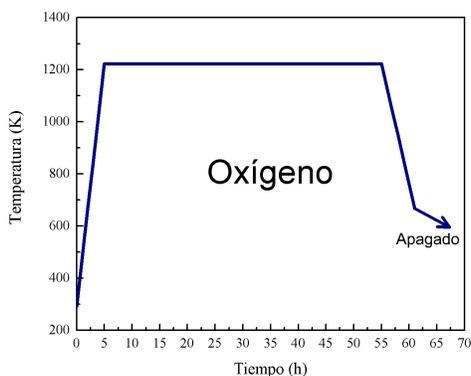


Figura 3.2. Esquema del segundo tratamiento térmico utilizado para la preparación del compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$.

673K en 6 horas y por último alcanzar libremente la temperatura ambiente, todo esto en una atmósfera rica en oxígeno, suministrado a una tasa de 4.25ml/min (ver figura 3.2).

3.2. Estructura cristalina y morfología

La estructura cristalina fue determinada por medio del análisis de difracción de rayos-x, utilizando un difractómetro tipo PW1710. El voltaje del generador fue de 40kV y la corriente del mismo de 30mA.

Se empleó radiación $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.54056\AA y se realizó un barrido para el ángulo 2θ desde 10° hasta 80° con un paso de 0.01° y un tiempo de exposición de 50 segundos para cada paso.

La morfología de las muestras fue caracterizada por medio del análisis de micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), tomadas con un voltaje del generador de 30kV, en alto vacío y con magnificaciones de 40000X, 20000X, 10000X, 5000X y 2500X.

La densidad de los compuestos fue calculada a partir del método de Arquímedes. Las muestras fueron sumergidas en una probeta con acetona y por medio de la variación en el nivel del líquido se determinó su volumen. La masa fue medida por medio de una balanza electrónica.

3.3. Medición de la Resistividad Eléctrica

Aunque existen diferentes métodos para medir la resistividad eléctrica, el de cuatro puntas es tal vez el más utilizado. Normalmente este es considerado no destructivo, sin embargo, algunos materiales pueden dañarse cuando son sometidos a presiones moderadas.

Generalmente se colocan las puntas de prueba en una línea sobre la muestra, se hace pasar una corriente a través de las puntas externas, midiendo la diferencia de potencial entre las puntas internas, aunque cualquiera de las otras cinco combinaciones para la corriente y el voltaje pueden ser usadas [13].

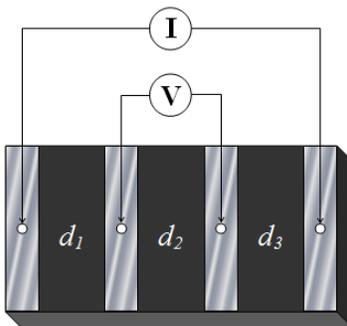


Figura 3.3. Esquema del método de 4 puntas, utilizado para medir la resistividad eléctrica.

Si se considera la muestra como un medio semi-infinito, es decir cuando las distancias entre las puntas son pequeñas comparadas con las distancias a los bordes de la muestra, así como con respecto al espesor de la misma. Bajo estas condiciones la resistividad está dada por la expresión [13]:

$$\rho = \frac{2\pi (V/I)}{[1/d_1 + 1/d_3 - 1/(d_1 + d_2) - 1/(d_2 + d_3)]} \quad (3.1)$$

donde d es la separación de las puntas.

En un montaje en el cual las distancias de separación entre las puntas sea la misma, la ecuación anterior se reduce a:

$$\rho = 2\pi d \frac{V}{I} \quad (3.2)$$

En la mayoría de los casos no se pueden tener muestras semi-infinitas, razón por la cual se deben hacer las correcciones necesarias, las cuales han sido desarrolladas para tal fin. Estas correcciones se pueden agrupar básicamente en tres categorías las cuales dependen de la geometría de la muestra, ya sean muestras cilíndricas, películas gruesas o paralelepípedos rectangulares [13].

En este último caso esto se logra utilizando un factor de corrección F el cual depende de la relación existente entre la distancia entre las puntas de prueba y la distancia a las fronteras de la muestra, así como con el espesor de esta.

$$\rho = \rho_{exp} \times F \quad (3.3)$$

En la figura 3.4, se resumen los factores de corrección que se tuvieron en cuenta durante el proceso de medición de la resistividad eléctrica [13].

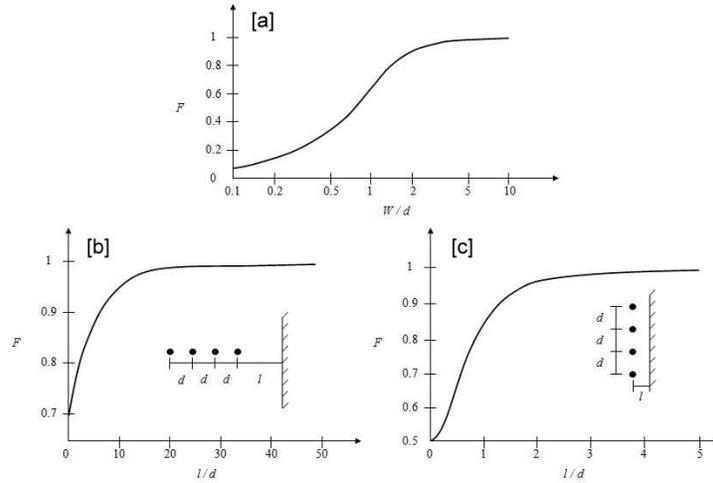


Figura 3.4. Factores de corrección utilizados en la mediciones de resistividad eléctrica: [a] para el grosor de la muestra, [b] para la distancia de las puntas a la frontera perpendicular no conductora y [c] para la distancia de las puntas a la frontera paralela no conductora [13].

3.4. Medición de Coeficiente Seebeck

En la medición del coeficiente Seebeck de un material, fundamentalmente se construye un circuito formado por la muestra a medir y un material de referencia (ver figura 3.5). Bajo estas condiciones el valor medido es el coeficiente Seebeck relativo a los dos materiales $S_{AB} = S_A - S_B$.

Razón por la cual es necesario conocer el coeficiente Seebeck del material utilizado como material de conexión (S_B), a fin de obtener el coeficiente Seebeck absoluto de la muestra (S_A).

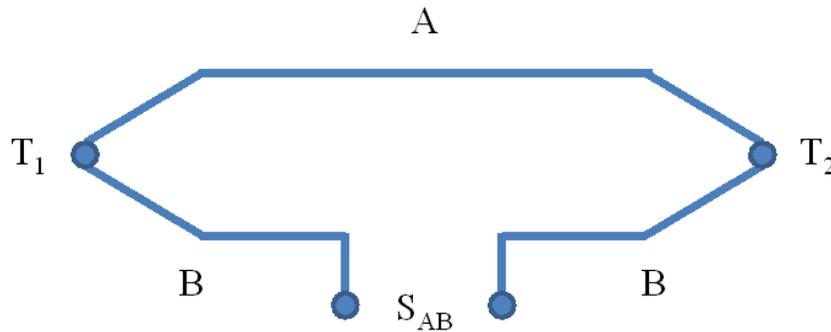


Figura 3.5. Circuito básico utilizado en la medición del coeficiente Seebeck.

Una posibilidad es utilizar alambres de cobre pues este tiene un coeficiente Seebeck bajo ($S \leq 10 \frac{\mu V}{K}$) y además se puede considerar independiente de las impurezas presentes. En general existen dos métodos para la medición del coeficiente Seebeck, el método

diferencial y el método integral.

En el método diferencial se obtienen valores de coeficiente Seebeck a partir de la ecuación (2.32):

$$E_x = S_{AB} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.4)$$

Aquí es necesario mantener una diferencia de temperatura conocida entre las juntas, mientras se toman medidas del termovoltaje generado. Entonces el coeficiente Seebeck se calcula a partir de $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$. Conociendo el coeficiente Seebeck del material patrón S_B es posible calcular el coeficiente Seebeck absoluto de la muestra.

El principal inconveniente encontrado en la utilización de este método consiste en mantener constante la diferencia de temperatura durante largos periodos de tiempo, tanto la temperatura base del sistema como el gradiente térmico [14].

En el método integral se mantiene constante la temperatura base del sistema T_1 , mientras se varía la temperatura T_2 a través del rango de medición. Conociendo el coeficiente Seebeck del material de referencia S_B , se realizan medidas del termovoltaje generado en función de T_2 , que se hace utilizando la ecuación (2.34).

$$V = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT \quad (3.5)$$

Al utilizar este método es necesario contar con muestras de gran tamaño, que sean capaces de soportar las grandes diferencias de temperatura [14].

El sistema utilizado aquí es una combinación de los métodos integral y diferencial. En este caso, la muestra toma valores sucesivos a través del rango de temperatura en estudio (100K-290K). En cada valor de temperatura se genera un pequeño gradiente térmico, lo cual permite medir el respectivo termovoltaje generado en función de la variación de temperatura a través de la muestra. El termovoltaje es medido utilizando conectores de cobre y el gradiente de temperatura por medio de una termocupla diferencial de cobre-constantan-cobre. A partir de la relación lineal existente entre ΔV y ΔT , es posible determinar el coeficiente Seebeck absoluto de la muestra, a partir del cálculo de la respectiva pendiente:

$$m = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{S_m - S_{Cu}}{S_{Cu} - S_{Con}} \quad (3.6)$$

donde S_m es el coeficiente Seebeck de la muestra, S_{Cu} es el coeficiente Seebeck de los conectores de cobre y S_{Con} es el coeficiente Seebeck del termopar diferencial. Por consiguiente el coeficiente Seebeck absoluto de la muestra es dado por la expresión:

$$S_m = m(S_{Cu} - S_{Con}) + S_{Cu} \quad (3.7)$$

El sistema experimental utilizado para la medición del coeficiente Seebeck se muestra en la figura 3.6. La muestra es colocada entre una lámina de cobre y un cristal de cuarzo. Un microcalentador (resistencia eléctrica) es colocado cerca de un extremo de la muestra,

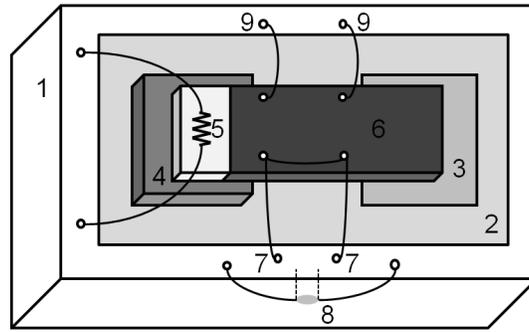


Figura 3.6. Sistema experimental utilizado para la medición del coeficiente Seebeck. 1.Bloque de cobre, 2.Lámina de baquelita, 3.Lámina de cobre, 4.Cristal de cuarzo, 5.Microcalentador, 6.Muestra, 7.Termocupla diferencial (cobre-constantan-cobre), 8.Termómetro PT-100, 9.Conectores de cobre.

para generar el gradiente térmico. El termovoltaje es medido por conductores de cobre de alta pureza, la diferencia de temperatura es medida por la termocupla diferencial y la temperatura base del sistema es medida por un termómetro Pt-100 que se ubica dentro del bloque de cobre.

En contraste con el método diferencial, en este caso no es necesario mantener una diferencia de temperatura estable, por lo cual la medición es más rápida.

4

Análisis y Resultados

4.1. Estructura Cristalina

La estructura cristalina de las muestras, se determinó a partir de los datos obtenidos por difracción de rayos X y en su análisis se utilizaron los programas PowderX y PowderCell. En la figura 4.1, a la izquierda se muestran los difractogramas obtenidos experimentalmente a temperatura ambiente y a la derecha sobrepuestos a ellos están los difractogramas simulados a partir de los parámetros de red obtenidos.

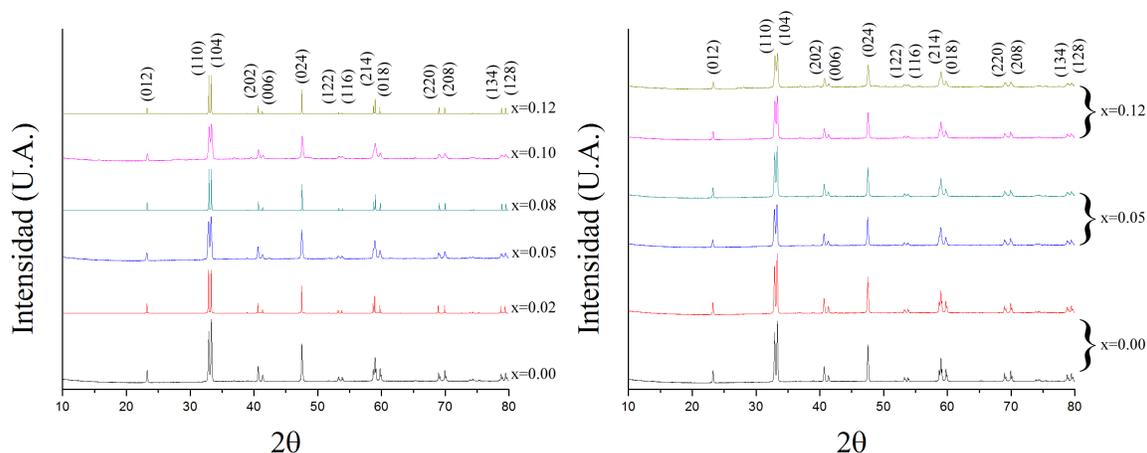


Figura 4.1. Difractogramas experimentales y simulados para los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

En todos los casos fue posible identificar el compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, el cual presentó una estructura cristalina de carácter romboedral hexagonal cuyo grupo espacial es $R\bar{3}c$ (167), teniendo como parámetros de red y volumen de la celda unitaria los valores mostrados en la tabla 4.1.

Es posible observar que la inclusión de Ca en el compuesto, no modifica significativamente la estructura cristalina del mismo, permaneciendo siempre de tipo romboedral

Muestra	$a(\text{Å})=b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$Vol(\text{Å}^3)$
$x = 0.00$	5.446(4)	13.100(4)	335.083(1)
$x = 0.02$	5.443(2)	13.096(2)	336.527(5)
$x = 0.05$	5.436(2)	13.088(2)	336.045(1)
$x = 0.08$	5.439(4)	13.099(4)	334.964(3)
$x = 0.10$	5.439(4)	13.101(4)	335.648(2)
$x = 0.12$	5.439(5)	13.104(5)	335.597(4)

Tabla 4.1. Parámetros de red y volumen de la celda, obtenidos para los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

hexagonal. Esto indica que al reemplazar átomos de La por átomos de Ca, se están ocupando las mismas posiciones dentro de la red y por lo menos hasta el nivel de dopaje utilizado no se perturba en gran medida la posición de los demás átomos y los cambios que se presentan en los parámetros de red y en el volumen de la celda no son significativos.

Para estudiar la estabilidad estructural de estos compuestos, se utilizó el factor de tolerancia de Goldschmidt [15, 16], el cual está dado por la expresión:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4.1)$$

donde r_A es el radio iónico del catión A, que en este caso corresponde al valor promedio ponderado por fracción relativa de cada uno de los iones de lantano y calcio que ocupan esta posición ($\text{La}=1.14\text{Å}$, $\text{Ca}=0.99\text{Å}$), r_B es el radio iónico del catión B ($\text{Co}=0.64\text{Å}$) y r_O es el radio iónico del oxígeno ($\text{O}=1.40\text{Å}$). Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.2:

Muestra	Factor de tolerancia
$x = 0.00$	0.88(1)
$x = 0.02$	0.88(1)
$x = 0.05$	0.88(1)
$x = 0.08$	0.88(1)
$x = 0.10$	0.88(1)
$x = 0.12$	0.87(1)

Tabla 4.2. Factor de tolerancia de Goldschmidt para los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

El factor de tolerancia no varía apreciablemente con la inclusión de calcio en el compuesto y toma valores a 0.9 en todos los casos, lo cual predice una estructura cristalina del tipo romboedral, estando de acuerdo con el análisis de difracción de rayos X.

El tamaño del cristalito (tabla 4.3) fue calculado a partir de la formula de Scherrer [17], según este modelo el tamaño del cristalito está dado por la expresión:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

en donde K es un parámetro relacionado con la forma del cristalito normalmente tomado como 0.9, λ es la longitud de onda de rayos-x utilizados expresados en nanómetros, β es el ancho a la mitad de la altura del pico de mayor intensidad, en este caso (1 0 4) expresados en radianes y θ es el ángulo de dicho pico del patrón expresado en grados.

Muestra	Tamaño del cristalito(nm)
$x = 0.00$	46(3)
$x = 0.02$	49(3)
$x = 0.05$	31(1)
$x = 0.08$	38(2)
$x = 0.10$	31(1)
$x = 0.12$	25(1)

Tabla 4.3. Tamaño del cristalito calculado a partir de la formula de Scherrer para los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

De acuerdo con los resultados obtenidos se aprecia la disminución en el tamaño del cristalito a medida que la sustitución de lantano por calcio aumenta.

4.2. Morfología

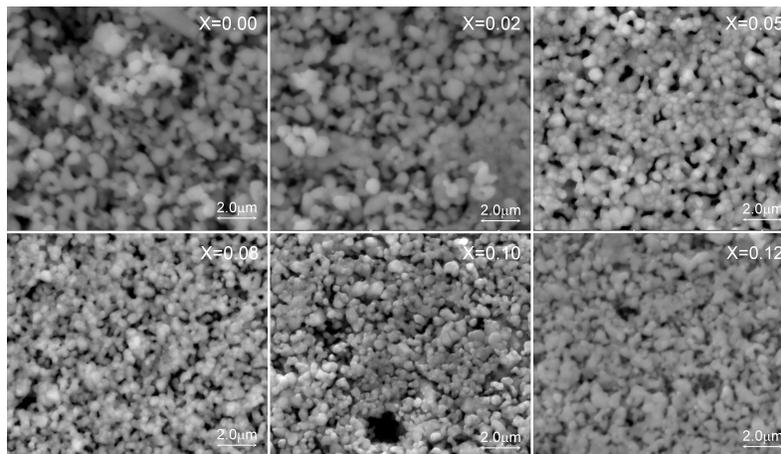


Figura 4.2. Imágenes tomadas por SEM para los compuestos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

De acuerdo con las imágenes obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de barrido, se observa una distribución relativamente homogénea de los granos y una disminución en el tamaño de los mismos, a medida que se aumenta la sustitución de lantano por calcio en el compuesto (figura 4.4).

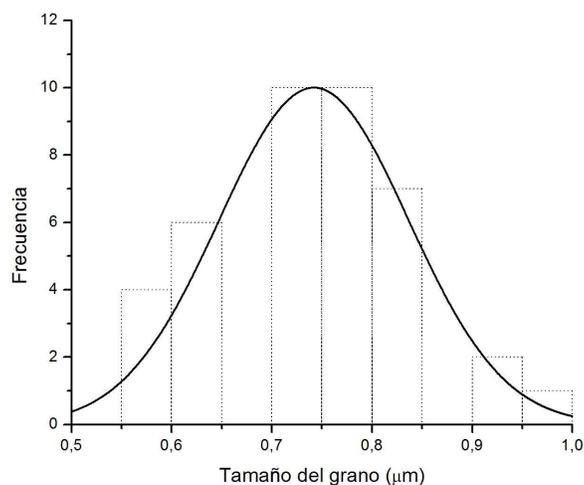


Figura 4.3. Histograma para determinar el tamaño del grano del compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00$).

Para la determinación del tamaño del grano se asumió una geometría esférica para los granos, se encontró el promedio estadístico de un total de 40 mediciones por muestra, como un ejemplo se muestra la figura 4.3, la cual corresponde al histograma realizado para la muestra de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00$), en donde se determinó que el tamaño promedio del grano es de $0.74\mu\text{m}$.

En la tabla 4.4 se muestra el tamaño promedio de grano medido, evidenciándose claramente la disminución del tamaño de los mismos a medida que se realiza la sustitución de lantano por calcio, lo cual sugiere que a mayor cantidad de calcio en las muestras se presentan más dislocaciones y fracturas en los cristales que componen los granos.

Muestra	Tamaño del grano(μm)
$x = 0.00$	0.74(9)
$x = 0.02$	0.62(2)
$x = 0.05$	0.47(8)
$x = 0.08$	0.36(6)
$x = 0.10$	0.29(5)
$x = 0.12$	0.24(5)

Tabla 4.4. Tamaño promedio del grano de las muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

Utilizando el método de Arquímedes se determinó la densidad de las muestras en estudio, en donde no se evidencian cambios significativos como se puede ver en la tabla 4.5.

La densidad esperada para este compuesto es $\rho=6.5644\text{g/cm}^3$, con respecto a la cual se compararon los valores obtenidos (ver tabla 4.5). En todos los casos la aproximación fue mayor al 85 %. Estos resultados también están de acuerdo con lo reportado por [18], donde la densidad para estos compuestos varía entre $6.077\pm 0.02\text{g/cm}^3$ y $6.695\pm 0.03\text{g/cm}^3$.

Muestra	Densidad (g/cm^3)	% respecto a la densidad ideal
$x = 0.00$	6.05(1)	92.2(2)
$x = 0.02$	6.36(1)	96,9(2)
$x = 0.05$	5.73(1)	87,3(2)
$x = 0.08$	5.77(1)	87,9(2)
$x = 0.10$	5.98(1)	91,1(2)
$x = 0.12$	5.70(1)	86,8(2)

Tabla 4.5. Densidad de las muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

4.3. Resistividad Eléctrica

La figura 4.4 muestra el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura y el contenido de calcio. En todos los casos $\rho(T)$ decrece con la temperatura, mostrando un comportamiento de carácter semiconductor.

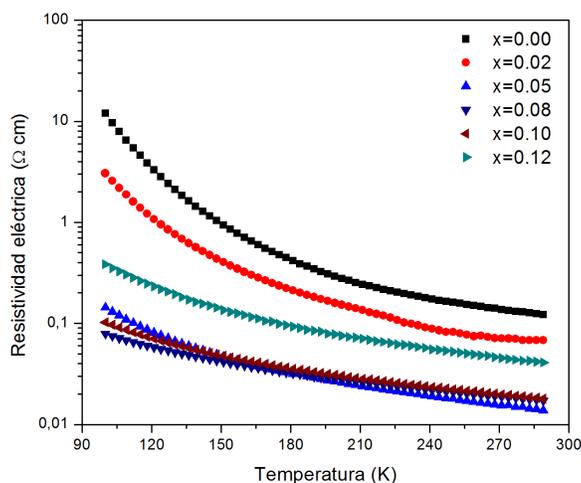


Figura 4.4. Resistividad eléctrica (escala logarítmica) en términos de la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

Se observa que con el aumento de la cantidad de Ca presente en las muestras, el carácter semiconductor decrece, evidenciándose un mayor decrecimiento a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente toma valores menores que $1 \Omega\text{-cm}$ en todos los casos.

Adicionalmente, se observa que con la cantidad de calcio en el compuesto, la magnitud de la resistividad del material disminuye hasta un dopaje de $x=0.08$, debido por una parte, al aumento en los portadores de carga suministrados por los cationes de Ca^{+2} , que sustituyen en la red a los de La^{+3} y por otra parte, al posible incremento de su movilidad. Para niveles superiores la resistividad eléctrica se incrementa con el aumento del contenido de calcio, con un crecimiento significativo para la muestra con un dopaje de $x=0.12$.

En la región de bajas temperaturas (100K - 160K), la conducción eléctrica es generada por un mecanismo tipo “hopping”, el cual corresponde a una conducción en la cual los portadores de carga saltan de sitio en sitio, emitiendo o absorbiendo un fonón entre un estado localizado y el siguiente vecino más cercano. Estos estados localizados tienen niveles de energía dentro de la brecha de energía prohibida y se deben a la sustitución de átomos de Lantano por Calcio. En este caso W es la energía del salto, que aquí se considera como la diferencia de energía entre dos estados vecinos y es usualmente más pequeña que la energía de activación para el electrón, desde el estado localizado a la banda de conducción. Este mecanismo de conducción se describe por la expresión [19, 20]:

$$\rho = \rho_0 e^{\left(\frac{W}{k_B T}\right)} \quad (4.3)$$

donde ρ_0 es un término relacionado con la distancia del salto y la frecuencia de los fonones en la red, mientras que W es la energía del “hopping”.

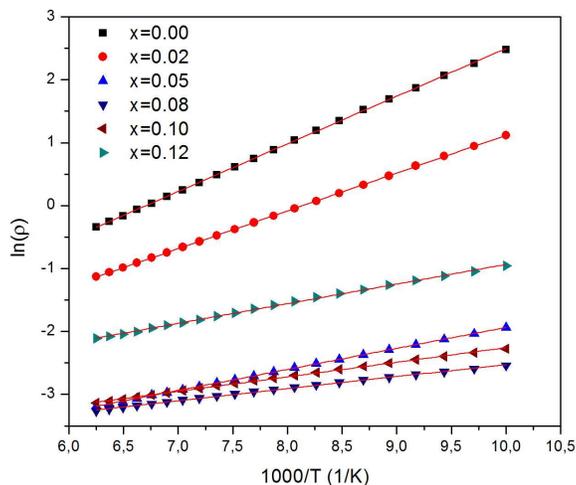


Figura 4.5. Gráfica de $\ln(\rho)$ vs. $\frac{1000}{T}$ para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$), en un rango de temperaturas entre 100K y 160K. Las líneas sólidas corresponden al ajuste lineal por mínimos cuadrados.

En la figura 4.5 se muestra la gráfica de $\ln(\rho)$ vs. $\frac{1000}{T}$, en donde las líneas sólidas corresponden al ajuste lineal por mínimos cuadrados. Este ajuste permitió encontrar valores para ρ_0 y W como se muestra en la tabla 4.6.

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$	$\rho_0(\text{m}\Omega \text{ cm})$	$W(\text{meV})$
$x = 0$	6.25(2)	65.25(2)
$x = 0.02$	7.54(1)	51.76(1)
$x = 0.05$	5.10(1)	28.82(1)
$x = 0.08$	11.67(2)	16.61(2)
$x = 0.10$	10.36(2)	19.92(2)
$x = 0.12$	17.36(2)	26.89(2)

Tabla 4.6. Parámetro ρ_0 y energía del hopping W obtenidos para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$), en un rango de temperaturas entre 100K y 160K.

Tal como se observa, los valores del parámetro ρ_0 crecen con el aumento de la cantidad de calcio en las muestras, lo cual indica que la distancia de los saltos realizados por los portadores de carga aumentan. Los valores de la energía del “hopping” decrecen con el nivel de calcio en las muestras hasta $x=0.08$, lo que indica que los portadores de carga se pueden mover más fácilmente por la red, disminuyendo así la resistividad eléctrica del material tal como se evidenció anteriormente. Para concentraciones mayores de calcio en el compuesto ($x=0.10$ y 0.12), el valor de la energía del “hopping” aumenta y por lo tanto la resistividad eléctrica también lo hace.

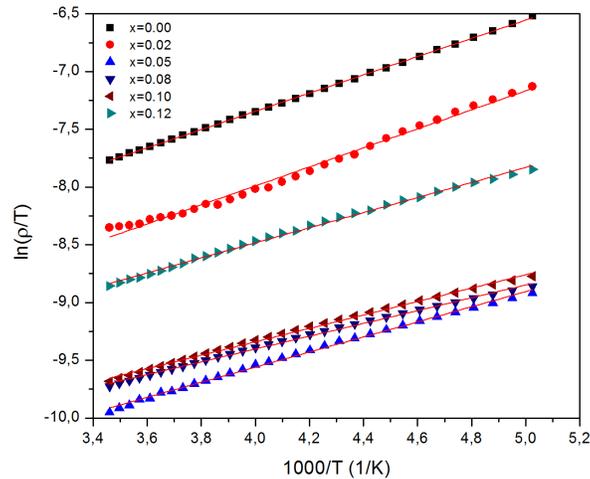


Figura 4.6. Gráfica de $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right)$ vs. $\frac{1000}{T}$ para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$), en un rango de temperaturas entre 200K y 290K. Las líneas sólidas corresponden al ajuste lineal por mínimos cuadrados.

En un rango de temperaturas entre 200K y temperatura ambiente, el comportamiento

de la resistividad con respecto a la temperatura corresponde a un mecanismo de conducción por hopping de pequeños polarones activados térmicamente, que saltan desde unos estados localizados a otros (no necesariamente primeros vecinos). En este caso la resistividad eléctrica se puede representar de la siguiente forma [21]:

$$\rho = \rho_1 T e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (4.4)$$

en donde el parámetro ρ_1 se relaciona con la concentración y movilidad de los portadores de carga, el espaciamiento entre los átomos de la red y la frecuencia de los fonones y E_a es la energía de activación. El valor de estos parámetros fue calculado a partir del ajuste lineal por mínimos cuadrados de la gráfica $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right)$ vs. $\frac{1000}{T}$ (figura 4.6), obteniendo los resultados mostrados en la tabla 4.7

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$	$\rho_1 (\mu\Omega \text{ cm})$	$E_a (\text{meV})$
$x = 0$	27.48(1)	68.02(2)
$x = 0.02$	12.59(2)	70.92(1)
$x = 0.05$	5.16(1)	56.33(2)
$x = 0.08$	9.00(1)	47.73(1)
$x = 0.10$	8.60(1)	50.07(1)
$x = 0.12$	15.22(1)	56.22(2)

Tabla 4.7. Parámetro ρ_1 y energía de activación E_a obtenidos para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$), en un rango de temperaturas entre 200K y 290K.

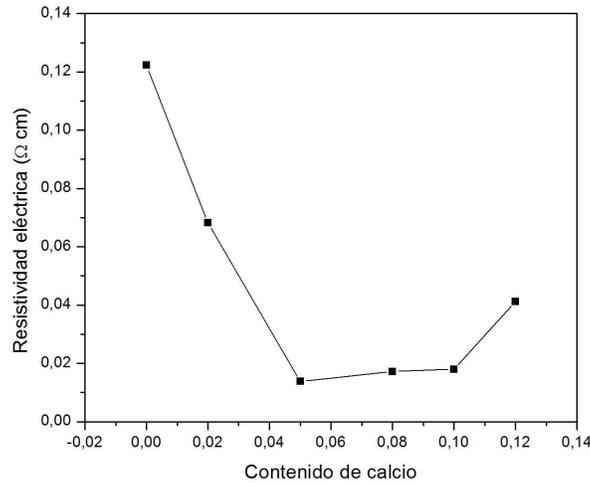


Figura 4.7. Variación de la resistividad eléctrica en términos del contenido de calcio a temperatura ambiente.

El parámetro ρ_1 y la energía de activación tal como se observa en la tabla 4.7 disminuyen con el contenido de calcio en las muestras, hasta un nivel de dopado de $x=0.08$, lo

cual genera una disminución de la resistividad eléctrica en el compuesto. Para mayores niveles de calcio en las muestras ($x=0.10$ y 0.12), la resistividad eléctrica aumenta como consecuencia del aumento en la energía de activación.

A temperatura ambiente la variación de la resistividad eléctrica con respecto al contenido de calcio disminuye con el aumento de dopaje desde un valor de $0.122 \Omega\text{-cm}$ para la muestra no dopada, hasta un valor mínimo de $0.014 \Omega\text{-cm}$ en el caso de la muestra con $x=0.05$. Luego se incrementa a medida que aumenta el dopaje hasta alcanzar un valor de $0.041 \Omega\text{-cm}$ para la muestra con $x=0.12$ (ver figura 4.7).

4.4. Coeficiente Seebeck

Los datos obtenidos experimentalmente muestran que el coeficiente Seebeck en la muestra no dopada presenta una disminución con respecto al aumento de temperatura en todo el rango de temperaturas estudiado, mientras que para las muestras dopadas la tendencia es de aumentar hasta alcanzar un valor máximo a temperaturas cercanas a 150K y luego de disminuir hasta llegar a la temperatura ambiente. Es importante notar que la magnitud de $S(T)$ decrece con el nivel de calcio presente, lo cual se puede atribuir a un incremento en la densidad de portadores de carga.

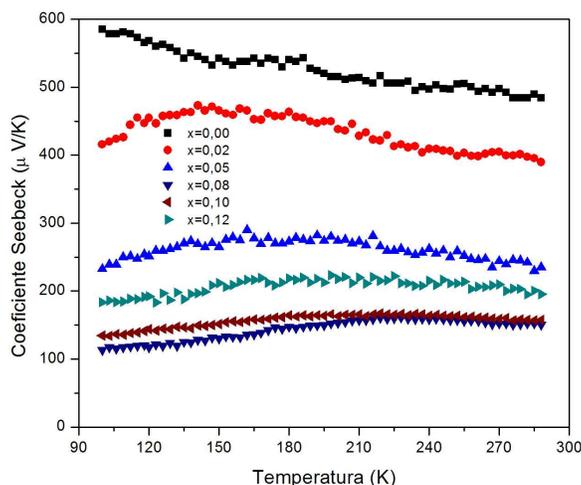


Figura 4.8. Coeficiente Seebeck en términos de la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

En los casos de $x=0.08$ y $x=0.10$ se observa que los valores del coeficiente Seebeck aumentan a medida que aumenta la temperatura hasta llegar a los 230K en el primer caso y 180K en el segundo, para luego mostrar una tendencia casi constante hasta llegar a la temperatura ambiente.

Adicionalmente se observa que el coeficiente Seebeck disminuye a medida que aumenta el contenido de calcio hasta la muestra con un dopaje de $x=0.08$, a partir del cual la tendencia observada es de aumentar con el aumento de dopaje en las muestras.

Separando el análisis de comportamiento del coeficiente Seebeck con respecto a la temperatura en dos regiones, se tiene que para bajas temperaturas (100K - 160K) se identifica que el mecanismo de transporte es de “hopping” de rango variable (RVH), en el cual el coeficiente Seebeck está determinado por la forma de la densidad de estados localizados cercanos al nivel de Fermi. De acuerdo con este modelo el coeficiente Seebeck está dado por [22, 23]:

$$S = AT^n \quad (4.5)$$

en donde A es un parámetro de ajuste y n está relacionado con la dimensionalidad del sistema de la forma:

$$n = \frac{d-1}{d+1} \quad (4.6)$$

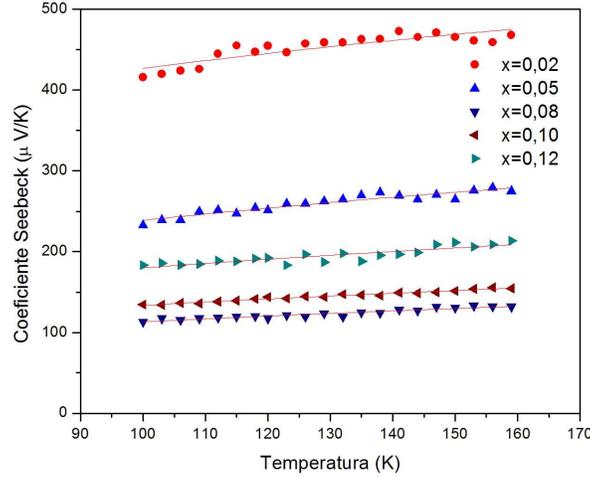


Figura 4.9. Coeficiente Seebeck en términos de la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$) en un rango de temperaturas entre 100K y 160K. Las líneas sólidas corresponden al ajuste lineal por mínimos cuadrados.

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$	$A(\mu\text{V/K})$	n	d	Correlación r
$x = 0.02$	147(4)	0.23(3)	1.6(2)	0.76
$x = 0.05$	50(6)	0.34(3)	2.0(3)	0.89
$x = 0.08$	23(3)	0.34(2)	2.0(2)	0.90
$x = 0.10$	31(2)	0.32(1)	1.9(1)	0.97
$x = 0.12$	41(8)	0.32(4)	1.9(3)	0.76

Tabla 4.8. Parámetros A y n obtenidos para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$) en un rango de temperaturas entre 100K y 160K.

Los valores de A y n fueron obtenidos a partir del ajuste por mínimos cuadrados de la gráfica S vs. T (ver figura 4.9) y se muestran en la tabla 4.8.

A partir de los resultados obtenidos se observa que el valor de n es cercano a $\frac{1}{3}$ para todos los casos, con lo cual se obtienen valores de d cercanos a 2, evidenciándose la bidimensionalidad del sistema.

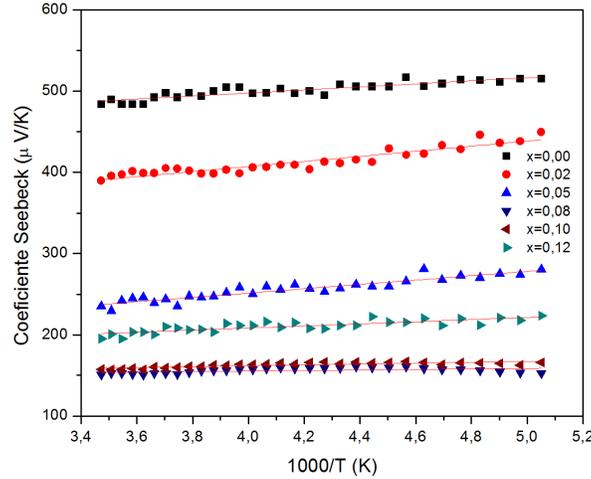


Figura 4.10. Coeficiente Seebeck en función de $\frac{1000}{T}$ para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$) en un rango de temperaturas entre 200K y 290K. Las líneas sólidas corresponden al ajuste lineal por mínimos cuadrados.

Para temperaturas entre 200K y 290K, el mecanismo de transporte es por pequeños polarones, lo cual indica que la dependencia del coeficiente Seebeck con respecto a la temperatura es de la forma $S \sim 1/T$. El modelo utilizado en este caso, para describir el comportamiento del coeficiente Seebeck con respecto a la temperatura, en este tipo de compuestos altamente correlacionados, es el propuesto por Heikes, según el cual $S(T)$ es dado por [24]:

$$S - S_0 \approx \frac{E_g}{2|e|T} \quad (4.7)$$

en donde S_0 es el valor extrapolado del coeficiente Seebeck a altas temperaturas, E_g es la energía del gap y e es la carga fundamental. Estos valores fueron calculados a partir del ajuste por mínimos cuadrados de la gráfica S vs. $\frac{1000}{T}$ (figura 4.10) y son mostrados en la tabla 4.9

Los valores obtenidos para la energía del gap E_g , disminuyen a medida que aumenta el contenido de calcio en las muestras hasta $x=0.08$, lo cual evidencia el incremento en la cantidad de portadores de carga. Para mayores cantidades de calcio en el compuesto los valores de la energía del gap aumentan.

Para todo el rango de temperatura estudiado y para todas las concentraciones de Calcio en las muestras, los valores del coeficiente Seebeck son positivos, lo cual sugiere un transporte eléctrico por portadores de carga positivos.

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$	$S_0(\mu\text{V}/\text{K})$	$E_g(\text{meV})$
$x = 0$	423(7)	18(2)
$x = 0.02$	282(9)	31(2)
$x = 0.05$	145(8)	27(2)
$x = 0.08$	142(5)	3(1)
$x = 0.10$	141(3)	5(1)
$x = 0.12$	156(7)	13(2)

Tabla 4.9. Parámetro S_0 y energía del gap E_g obtenidos para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$) en un rango de temperaturas entre 200K y 290K.

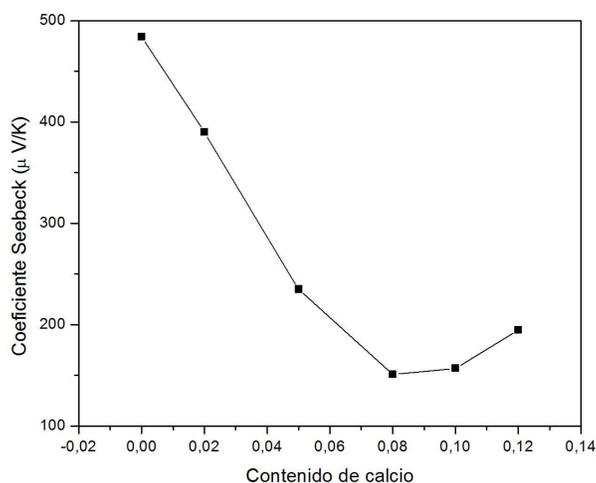


Figura 4.11. Variación del coeficiente Seebeck en términos del contenido de calcio a temperatura ambiente.

A temperatura ambiente la variación del coeficiente Seebeck con el contenido de calcio disminuye con el aumento de dopaje desde un valor de $484 \mu\text{V}/\text{K}$ para la muestra no dopada, hasta un valor mínimo de $151 \mu\text{V}/\text{K}$ en el caso de la muestra con $x=0.08$. Luego se incrementa a medida que aumenta el dopaje hasta alcanzar un valor de $195 \mu\text{V}/\text{K}$ para la muestra con $x=0.12$ (ver figura 4.11).

4.5. Factor de Potencia

Las propiedades termoeléctricas de estos compuestos se evaluaron a través del cálculo de un factor de potencia. Este parámetro de rendimiento se calcula a partir de los datos obtenidos experimentalmente para la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck utilizando la ecuación (2.79):

$$FP = \frac{S^2}{\rho} \quad (4.8)$$

donde S es el coeficiente Seebeck y ρ es la resistividad eléctrica.

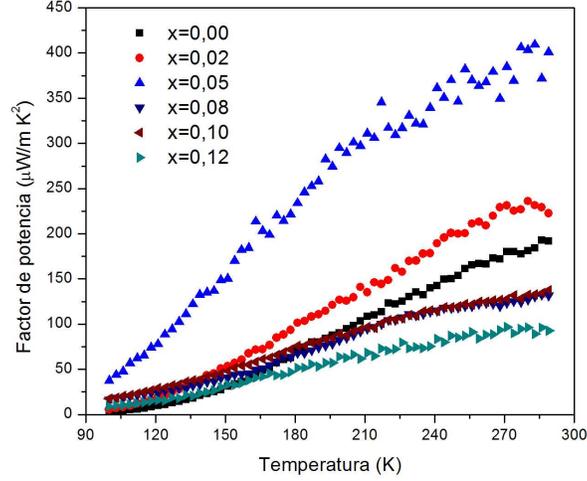


Figura 4.12. Factor de potencia con respecto a la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

Los valores del factor de potencia fueron calculados para cada compuesto, encontrando que estos aumentan con la temperatura alcanzando valores máximos cercanos a $401 \mu\text{W}/\text{m K}^2$ en el caso de la muestra $x=0.05$ (figura 4.12).

Analizando los valores calculados se tiene que el factor de potencia aumenta a medida que aumenta el contenido de Calcio hasta un dopaje aproximado de $x=0.05$, a partir del cual la tendencia observada es de disminuir con el aumento de dopaje en las muestras, debido al aumento de la resistividad eléctrica y la disminución del coeficiente Seebeck para mayores concentraciones de dopaje.

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$	Factor de potencia ($\mu\text{W}/\text{m K}^2$)
$x = 0.00$	192(2)
$x = 0.02$	223(3)
$x = 0.05$	401(4)
$x = 0.08$	132(2)
$x = 0.10$	138(2)
$x = 0.12$	93(1)

Tabla 4.10. Factor de potencia a temperatura ambiente para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

A temperatura ambiente se obtuvieron los máximos valores para el factor de potencia en todas las concentraciones (ver tabla 4.10 y figura 4.13), dichos valores son comparables

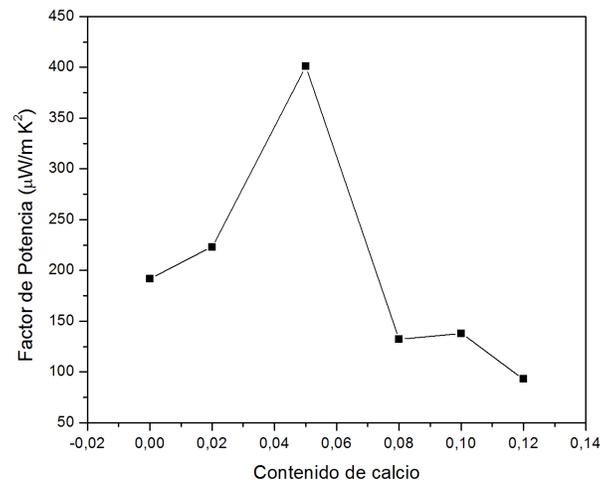


Figura 4.13. Variación del factor de potencia en términos del contenido de calcio a temperatura ambiente.

con los nuevos materiales termoeléctricos desarrollados recientemente [25, 26], lo cual indica que este tipo de material es buen candidato para ser utilizado en aplicaciones termoeléctricas.

5

Perspectivas

Los resultados obtenidos en el estudio permiten sugerir estas cerámicas para su utilización en el diseño de dispositivos termoeléctricos, para lo cual se hace necesario planear las siguientes actividades:

- Adelantar otras sustituciones en el lugar del cobalto y el lantano para optimizar las propiedades de transporte.
- Preparar este tipo de compuestos a través de rutas químicas, las cuales han mostrado mejorar tanto la granularidad como la homogeneidad de los compuestos.
- Iniciar el diseño de juntas termoeléctricas a partir de compuestos cerámicos.

6

Conclusiones

La realización de este trabajo permitió llegar a las siguientes conclusiones:

- Fue posible preparar muestras policristalinas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$) utilizando el método de reacción de estado sólido.
- La estructura cristalina de estos compuestos fue determinada por medio del análisis de difracción de rayos X, los cuales muestran un carácter rombohedral hexagonal cuyo grupo espacial es $R\bar{3}c$ (167).
- La morfología de los compuestos se analizó a partir de las micrografías obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido, obteniendo una distribución granular homogénea y observando una disminución en el tamaño de grano a medida que se aumentaba la cantidad de calcio en el compuesto.
- Según los resultados obtenidos a partir del estudio de la resistividad eléctrica se determinó que este tipo de compuestos tienen un carácter semiconductor. Con el contenido de calcio decrece, alcanzando valores mínimos de $0.014 \Omega\text{-cm}$.
- En la región de bajas temperaturas (100K - 160K), la conducción eléctrica es generada por un mecanismo de “hopping”, el cual se describe por medio del modelo $\rho = \rho_0 e^{\left(\frac{W}{k_B T}\right)}$.
- Para un rango de temperaturas entre 200K y la temperatura ambiente la resistividad eléctrica presenta un comportamiento de pequeños polarones activados por un mecanismo de hopping, cuya descripción se puede hacer por medio del modelo $\rho = \rho_1 T e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)}$.
- El coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango de temperatura estudiado y en todos los dopajes realizados, evidenciando una conducción dada por portadores de carga positivos. Así mismo la magnitud del coeficiente Seebeck disminuye con el aumento de calcio sugiriendo un aumento en la densidad de portadores.

- El comportamiento del coeficiente Seebeck con la temperatura muestra dos regiones bien definidas. A bajas temperaturas (100K - 160K) corresponde a un mecanismo de hopping de rango variable, cuyo modelo es $S = AT^n$, mientras que a temperaturas mayores corresponde a un mecanismo de conducción por pequeños polarones, cuyo modelo es $S - S_0 \approx \frac{E_g}{2|e|T}$.
- Las propiedades termoeléctricas de los compuestos, fueron evaluadas a partir del cálculo del factor de potencia y de la figura de mérito, obteniendo valores máximos cercanos a $401\mu\text{W}/\text{m K}^2$ y 0.025 respectivamente, los cuales permiten considerar estos compuestos como posibles materiales con aplicaciones termoeléctricas.

A

Anexo

A.1. Conductividad Térmica

La energía cinética promedio de una partícula de masa m , de acuerdo con el teorema de equipartición está dada por [27]:

$$\mathcal{E} = \left(\frac{3}{2}\right) k_B T \quad (\text{A.1})$$

Ante la presencia de un gradiente de temperatura se genera el movimiento y/o vibración de las partículas, con lo cual se presenta un flujo de energía desde la región más caliente a la menos caliente. La fuerza asociada a la energía cinética de las partículas es:

$$\vec{F} = - \left(\frac{3}{2}\right) k_B \vec{\nabla} T(r) \quad (\text{A.2})$$

de lo que se obtiene:

$$\left(\frac{3}{2}\right) k_B \vec{\nabla} T(r) + \frac{m \delta \vec{v}}{\tau} = 0 \quad (\text{A.3})$$

donde m es la masa de la partícula, $\delta \vec{v}$ es la velocidad de arrastre y τ es el tiempo de relajación. Despejando la velocidad de arrastre:

$$\delta \vec{v} = - \frac{3k_B \tau}{2m} \vec{\nabla} T(r) \quad (\text{A.4})$$

Por lo tanto la densidad de corriente asociada al flujo de calor es dada por:

$$\vec{J}_Q = n \left(\frac{3k_B T}{2}\right) \delta \vec{v} \quad (\text{A.5})$$

donde n es la concentración de portadores de carga. Resultando la ley de Fourier, la cual afirma que hay una proporcionalidad entre el flujo de energía y el gradiente de temperatura:

$$\vec{J}_Q = -k_T \vec{\nabla} T(r) \quad (\text{A.6})$$

donde k_T es la conductividad térmica, la cual es la capacidad que tiene todo cuerpo para transmitir energía térmica de un punto a otro, si entre los dos existe una diferencia de temperatura y está dada matemáticamente por:

$$k_T = \frac{n\tau}{m} \left(\frac{3k_B}{2} \right)^2 T \quad (\text{A.7})$$

La diferencia de flujo de calor entre dos extremos del material que se encuentran a diferente temperatura es el flujo de calor que sale con respecto al que entra en un elemento de volumen y se describe por:

$$-dJ_Q S = -\frac{\partial J_Q}{\partial x} S dx \quad (\text{A.8})$$

donde S es el área transversal del elemento de volumen.

La ganancia de energía por unidad de tiempo, de la masa del elemento de volumen es:

$$-dJ_Q S = \rho C S \frac{\partial T}{\partial t} dx \quad (\text{A.9})$$

siendo ρ la densidad y C el calor específico.

Igualando y utilizando la Ley de Fourier se obtiene que:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{A.10})$$

donde $a = \frac{k_T}{\rho C}$ es la difusividad térmica del material.

Para el estado estacionario la densidad de corriente térmica es constante:

$$J_{Qx} = k_T \left(\frac{T_0 - T}{x} \right) = a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{A.11})$$

Por otra parte se tiene que la transferencia de energía térmica en los cristales se lleva a cabo mediante dos tipos de portadores: los electrones de conducción y las vibraciones de la red cristalina (fonones).

Por lo tanto la conductividad térmica total tiene dos contribuciones, una de naturaleza electrónica k_e y otra de naturaleza fonónica k_{ph} :

$$k_T = k_e + k_{ph} \quad (\text{A.12})$$

La conductividad térmica electrónica en los metales puros está dada por:

$$k_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} \sigma T \quad (\text{A.13})$$

en donde el término constante $L_0 = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2}$ se denomina número de Lorentz y tiene un valor teórico de $L_0 = 2,45 \times 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^2}$. En esta expresión se observa una relación directa

entre la conductividad térmica de origen electrónico k_e y la conductividad eléctrica σ , conocida como ley de Wiedemann-Franz [27].

Para la conductividad térmica fonónica en cristales a altas temperaturas, los fonones son dispersados por otros fonones. Si las fuerzas interatómicas fuesen solamente armónicas, no habría ningún mecanismo de colisión entre fonones diferentes y el camino libre medio ℓ estaría limitado solamente por las colisiones de un fonón con el límite del cristal y con imperfecciones de la red. Con las interacciones anarmónicas de la red, hay una interacción entre fonones diferentes que limita el valor del camino libre medio.

A temperaturas altas ℓ es proporcional a $\frac{1}{T}$, lo cual ha sido demostrado experimentalmente y se puede interpretar como que el número total de fonones excitados es proporcional a T . La frecuencia de colisión de un fonón dado debería ser proporcional al número de fonones con los que puede colisionar.

Para definir la conductividad térmica debe existir un mecanismo en el cristal por el cual se pueda llevar localmente la distribución de fonones al equilibrio térmico. Sin un mecanismo de esta clase no es posible decir que los fonones en un extremo del cristal están en equilibrio térmico a una temperatura T_2 y los del otro extremo a T_1 . No es suficiente que la conductividad térmica tenga solamente una manera de limitar el camino libre medio sino que también debe haber una manera de establecer una auténtica distribución de equilibrio de los fonones.

Las colisiones de los fonones con una imperfección estática o una frontera cristalina no establecerán por sí mismas un equilibrio térmico porque las colisiones de esta clase no cambian la energía de los fonones individuales: la frecuencia ω_2 del fonón dispersado es igual a la frecuencia ω_1 del fonón incidente.

Es bastante notable que un proceso de colisión de tres fonones con vectores de onda \vec{K}

$$\vec{K}_1 + \vec{K}_2 = \vec{K}_3 \quad (\text{A.14})$$

no establecerá el equilibrio por un motivo sutil: el momento total del gas de fonones no se modifica en una colisión de este tipo, una distribución de fonones en equilibrio a una temperatura T puede mover el cristal con una velocidad de arrastre que no se perturba por la colisión de tres fonones en la forma de la ecuación anterior. En estas colisiones se conserva el momento de los fonones.

Los procesos de tres fonones que tienen importancia en la conductividad térmica son de la forma

$$\vec{K}_1 + \vec{K}_2 = \vec{K}_3 + \vec{G} \quad (\text{A.15})$$

en donde \vec{G} es un vector de la red recíproca.

Entonces los procesos o colisiones pueden ser:

- Procesos normales (N-process), en los que se conservan la energía y el momento, es decir $\vec{G} = 0$.
- Procesos Umklapp (U-process) en los que el momento no se conserva, es decir en los cuales $\vec{G} \neq 0$. Esta expresión se refiere al hecho de que una colisión de

dos fonones, los dos con un \vec{K}_x positivo, puede producir mediante “umklapp” un fonón con un \vec{K}_x negativo.

A temperaturas altas todos los fonones están excitados porque $k_B T > \hbar \omega_{max}$, donde ω_{max} es la frecuencia angular máxima. Una proporción importante de todas las colisiones entre fonones serán entonces procesos U, con un cambio grande de momento en la colisión. Los procesos N no generan resistencia térmica, mientras que los procesos U son los responsables de controlar la conductividad térmica a alta temperatura.

La energía de los fonones \vec{K}_1 y \vec{K}_2 necesaria para que tenga lugar el proceso umklapp es del orden de $\frac{1}{2}k_B\theta_D$, en donde θ_D es la temperatura de Debye, porque cada uno de los fonones 1 y 2 debe tener vectores de onda del orden de $\frac{1}{2}\vec{G}$ para que la colisión sea posible. Si los dos fonones tienen un vector de onda \vec{K} bajo y por consiguiente energía baja, no hay manera de obtener a partir de su colisión un fonón de vector de onda comparable a \vec{G} . El proceso umklapp debe conservar la energía, como en el proceso normal.

A temperaturas bajas el número de fonones con la energía alta necesaria $\frac{1}{2}k_B\theta_D$, debe variar aproximadamente como $e^{-\frac{\theta_D}{2T}}$, según el factor de Boltzmann, lo que concuerda bien con los experimentos. Por lo tanto, la conductividad térmica de sólidos dieléctricos según Debye es:

$$k = \frac{1}{3}Cv\ell \quad (\text{A.16})$$

siendo C la capacidad calorífica de los fonones, v la velocidad de los fonones y ℓ es el camino libre medio para colisiones umklapp entre fonones [28].

A.2. Análisis y resultados

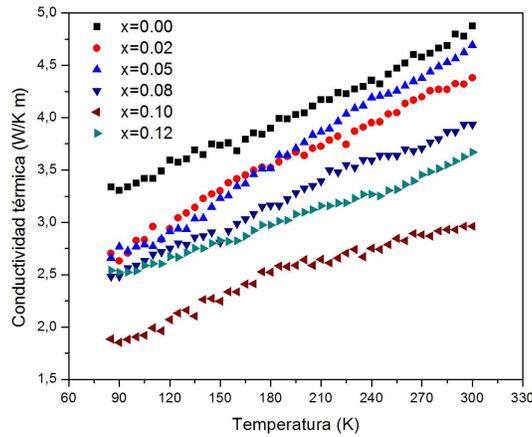


Figura A.1. Conductividad térmica en términos de la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

La figura A.1 muestra el comportamiento de la conductividad térmica total en función de la temperatura y el contenido de calcio para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$). En todos los casos $k(T)$ aumenta con la temperatura en todo el rango de temperatura estudiado.

Se observa que con la cantidad de calcio en el compuesto la magnitud de la conductividad térmica total, disminuye hasta un dopaje de $x=0.10$. Para niveles superiores la conductividad térmica se incrementa con el aumento del contenido de calcio, con un crecimiento significativo para la muestra con un dopaje de $x=0.12$.

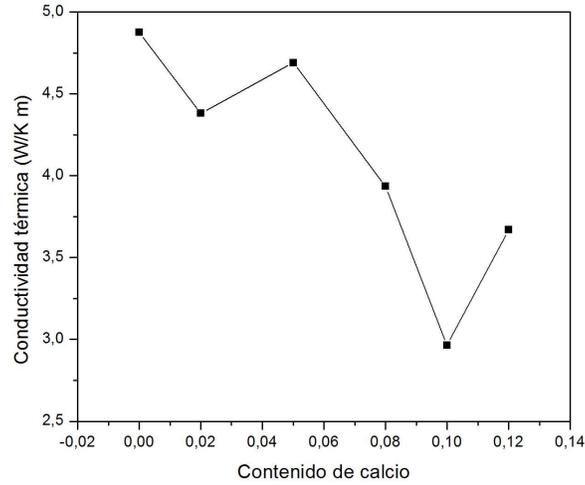


Figura A.2. Variación de la conductividad térmica en términos del contenido de calcio a temperatura ambiente.

A temperatura ambiente los valores de la conductividad térmica disminuyen con el aumento de dopaje desde un valor de 4.876 W/K-m para la muestra no dopada, hasta un valor mínimo de 2.963 W/K-m en el caso de la muestra con $x=0.10$. Luego se incrementa a medida que aumenta el dopaje hasta alcanzar un valor de 3.670 W/K-m para la muestra con $x=0.12$ (ver figura A.2).

A.3. Figura de Mérito

La figura de mérito termoeléctrica es el principal parámetro que determina el desempeño termoeléctrico de un material, que en forma adimensional ZT se expresa según la ecuación (2.76):

$$ZT = \frac{S^2 T}{k\rho} \quad (\text{A.17})$$

El objetivo en el desarrollo de nuevos materiales termoeléctricos, es lograr que el valor de la figura de mérito sea lo más grande posible. Esto se logra mediante la disminución del valor de la conductividad térmica y/o el aumento en el valor del factor de potencia.

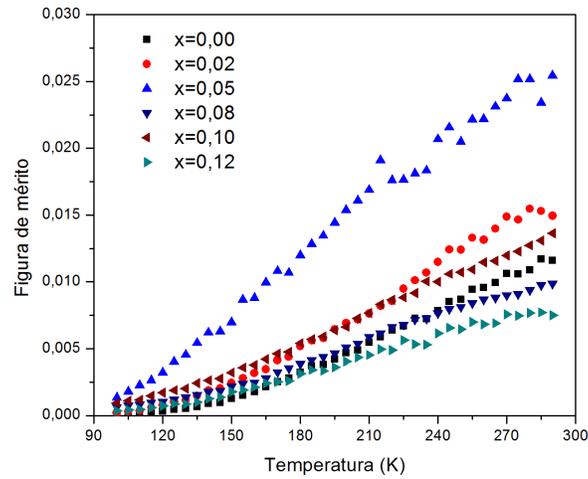


Figura A.3. Figura de mérito adimensional con respecto a la temperatura para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

La figura A.3 muestra el comportamiento de la figura de mérito adimensional con respecto a la temperatura, en un rango de temperaturas entre 100K y 290K. Los valores de la figura de mérito fueron calculados para cada compuesto a partir del factor de potencia calculado anteriormente y los valores encontrados para la conductividad térmica. Se encontró que ZT aumenta con la temperatura, alcanzando valores máximos a 290K en todos los casos y alcanzando como máximo valor 0.025 en el caso de la muestra $x=0.05$ (ver tabla A.1 y figura A.4).

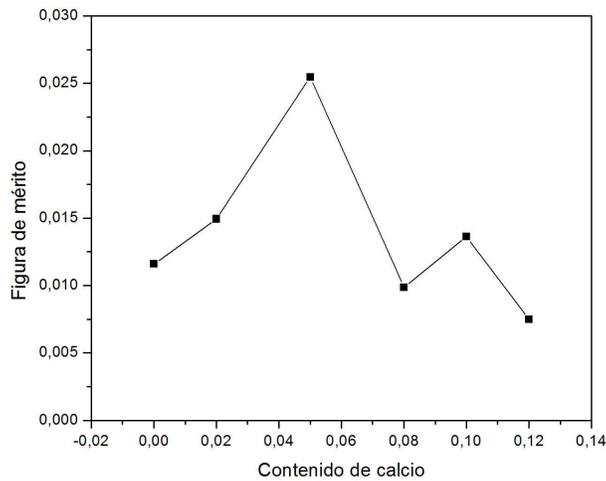


Figura A.4. Variación de la figura de mérito adimensional en términos del contenido de calcio a temperatura ambiente.

Los valores calculados de la figura de mérito, muestran un aumento a medida que aumenta el contenido de Calcio en los compuestos, hasta un dopaje aproximado de $x=0.05$,

a partir del cual la tendencia observada es de disminuir con el aumento de dopaje en las muestras, debido al aumento de la conductividad térmica y a la disminución del factor de potencia para mayores concentraciones de dopaje.

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$	Figura de mérito adimensional
$x = 0.00$	0.012(2)
$x = 0.02$	0.015(3)
$x = 0.05$	0.025(4)
$x = 0.08$	0.010(2)
$x = 0.10$	0.014(3)
$x = 0.12$	0.007(1)

Tabla A.1. Figura de mérito adimensional a temperatura ambiente para compuestos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$).

A temperatura ambiente se obtuvieron los máximos valores para la figura de mérito en todas las concentraciones. El máximo valor obtenido para la figura de mérito es de 0.025, para la muestra con una concentración de calcio de $x=0.05$, lo cual indica que de todos los compuestos estudiados es el que tiene mejor eficiencia termoeléctrica.

Bibliografía

- [1] D. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics* (CRC Press, 1995).
- [2] B. Carter and G. Norton, *Ceramic materials science and engineering* (Springer, 2007).
- [3] R. Hazen, *Investigación y Ciencia*. **143**, 98 (1988).
- [4] J. Dominguez, *Anales de Mecánica y Electricidad*. **79**, 22 (2002).
- [5] M. Kriener, M. Braden, D. Senff, O. Sabara and T. Lorenz, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 187 (2006).
- [6] J. Mastin, A. Einarsrud and T. Grande, *Chem. Mater.* **18**, 1680 (2006).
- [7] R. Vasquez, *Electronic Structure of $La_{1-x}Ca_xCoO_3$* , Center for Space Microelectronics Technology J.P.L. (1996).
- [8] S. Sehlin, H. Anderson and D. Sparlin, *Physical Review* **52** 11681 (1995).
- [9] J. Ziman, *Principles of the theory of solids* (Cambridge University Press, 1972).
- [10] J. Ziman, *Electrons and phonons* (Oxford University Press, 1960).
- [11] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-state physics* (Springer, 1996).
- [12] M. Altman, *Elements of solid-state energy conversion* (Van Nostrand Reinhold Co., 1969).
- [13] W. Runyan, *Semiconductor measurements and instrumentation* (McGraw-Hill Inc., 1975).
- [14] J. Rodríguez y A. Mariño, *Revista Colombiana de Física*. **24**, 21 (1992).
- [15] T. Masunaga, J. Izumi and N. Miura, *Chemical Engineering Science*. **84**, 108 (2012).
- [16] N. Xu, H. Zhao, X. Zhou, W. Wei, X. Lu, D. Ding and F. Li, *International Journal of Hydrogen Energy*. **35**, 7295 (2010).

- [17] A. Monshi, M. Foroughi and M. Monshi, World Journal of Nano Science and Engineering. **2**, 154 (2012).
- [18] N. Orlovskaya, K. Kleveland, T. Grande and M. Einarsrud, Journal of the European Ceramic Society. **20**, 51 (2000).
- [19] N. Mott and E. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials* (Clarendon Press, 1979).
- [20] S. Annamalai, R. Bhatta, I. Pegg and B. Dutta, Journal of Non-Crystalline Solids **358**, 1019 (2012).
- [21] R. Wandekar, B. Wani and S. Bharadwaj, Solid State Sciences. **11**, 240 (2009).
- [22] V. Lien and D. Dinh, Physics Letters A. **261**, 108 (1999).
- [23] M. Burns and P. Chaikin, J. Phys. C. **18** 743 (1985).
- [24] M. Señaris-Rodríguez and J. Goodenough, Journal of Solid State Chemistry. **116** 224 (1995).
- [25] Y. Song, Q. Sun, L. Zhao, F. Wang, and Z. Jiang, Materials Chemistry and Physics. **113** 645 (2009).
- [26] Y. Wang, W. Zhang, L. Shen, N. Bao, C. Wan, N. Park, K. Koumoto and A. Gupta, Journal of Power Sources. **241** 255 (2013).
- [27] R. Bird, W. Steward and E. Lightfoot, *Transport phenomena* (John Wiley & Sons, Inc., 2002).
- [28] Kittel C., *Introducción a la física del estado sólido*, (Reverté S. A., 1984).

Declaración

Me permito afirmar que he realizado la presente tesis de manera autónoma y con la única ayuda de los medios permitidos y no diferentes a los mencionados en la propia tesis. Todos los pasajes que se han tomado de manera textual o figurativa de textos publicados y no publicados, los he reconocido en el presente trabajo. Ninguna parte del presente trabajo se ha empleado en ningún otro tipo de tesis.

Bogotá, D.C., 11/06/2014

Carlos Andrés Otálora Torres