

CAPÍTULO

2

Técnicas Experimentales

2.1. Método de reacción de estado sólido

En general, los materiales cerámicos son atractivos a nivel tecnológico debido a que presentan propiedades tales como resistencia a altas temperaturas, elevada dureza, resistencia al desgaste, estabilidad química y bajo coeficiente de expansión térmica. Sin embargo, para optimizar estas propiedades se deben desarrollar apropiados métodos de preparación. Uno de los métodos comúnmente utilizados es el método de reacción de estado sólido [1].

A través de este método, se consigue transformar un producto compacto y poroso en uno denso y coherente, donde las pequeñas partículas se mantienen unidas por difusión en estado sólido, para lo cual se requiere la presencia de puntos defectuosos. Esto se logra disminuyendo las interfaces de alta energía, reduciendo así, el área superficial del grano, proceso que permite estabilizar el sistema.

El método consta de varios procesos. El primero es *mecánico* por medio del cual se consigue una adecuada mezcla del material precursor y un aumento en la densidad de dislocaciones. Posteriormente se presenta el proceso de *compactación*, donde se disminuye la concentración de puntos defectuosos alcanzando una reducción del volumen ocupado inicialmente.

Una tercera etapa es el tratamiento térmico, este se conoce como *sinterización*, en el cual las partículas coalescen por difusión en estado sólido a temperaturas altas, pero por debajo del punto de fusión del compuesto. Este fenómeno de transporte se presenta por la existencia de gradientes de concentración, generados a su vez en el estado sólido mediante los siguientes procesos:

- a) La migración atómica, figura 2.1a, la cual se presenta cuando un átomo abandona su lugar en la red para ubicarse en una vacante cercana, dando lugar al mecanismo de migración por vacancias, siendo este opuesto en dirección a la migración atómica.

- b) El proceso de difusión de sitios intersticiales puede ser ilustrado a través de una caminata aleatoria en donde los átomos migratorios se moverán a través de los intersticios de la red sin que sea necesaria la presencia de vacantes. Este proceso se ilustra en la figura 2.1b [1, 2].

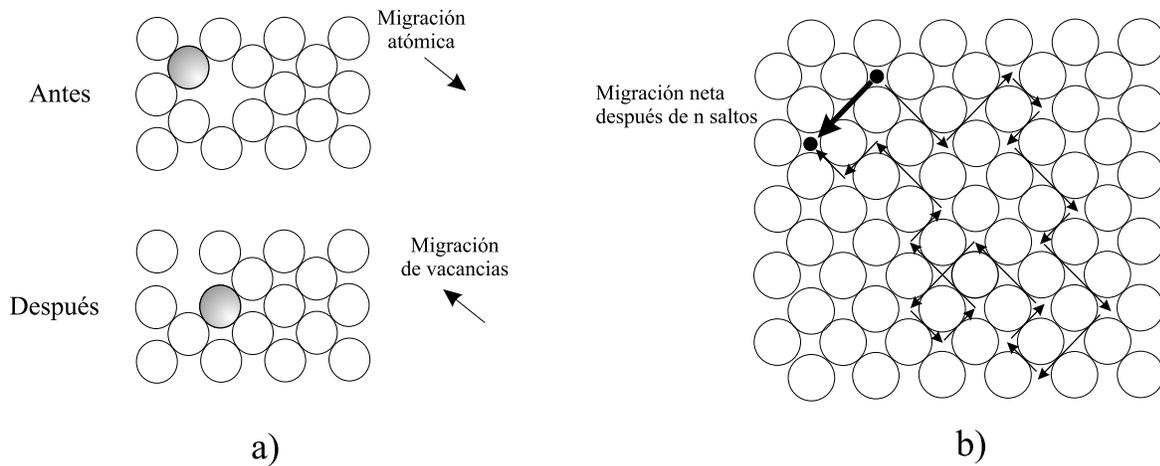


Figura 2.1: Procesos de difusión en un sólido a) migración atómica y b) migración por intersticios.

Cuando un material está compuesto por átomos de diferentes elementos, el proceso por migración atómica tiene lugar debido a las diferencias en las concentraciones entre los sólidos presentes en el compuesto. En la figura 2.2 se ilustra el proceso de interdifusión entre los átomos de los materiales A y B y su evolución en el tiempo. Como puede apreciarse existe un flujo de partículas J_x que puede ser relacionado con un gradiente de concentración ∇N a través de la siguiente expresión conocida como la ley de Fick:

$$J_x = -D\nabla N \quad (2.1)$$

donde D es la difusividad, este parámetro posee una dependencia con la temperatura de la forma:

$$D = D_0 e^{-E_a/\kappa T} \quad (2.2)$$

siendo E_a , la energía de activación, la cual corresponde a la energía requerida para movilizar un átomo a través de la estructura cristalina [2].

2.2. Análisis de estructuras cristalinas

2.2.1. Difracción de rayos X

La estructura y el tamaño de los cristales se estudia a partir de la técnica de difracción de rayos X debido a que la longitud de onda de la radiación emitida es del orden de los espacios interatómicos de los sólidos cristalinos [3]. Cuando los rayos X interactúan con los planos paralelos del cristal, se producen reflexiones por los átomos de los diferentes planos, si estos rayos reflejados están en fase se produce una interferencia constructiva observándose picos de intensidad variable [1]. El arreglo experimental típico se compone de tres sistemas: la fuente de radiación o tubo de rayos X, el detector junto con el equipo de conteo y el difractómetro [4]. El tubo de rayos X empleado en cristalografía, se ilustra en la

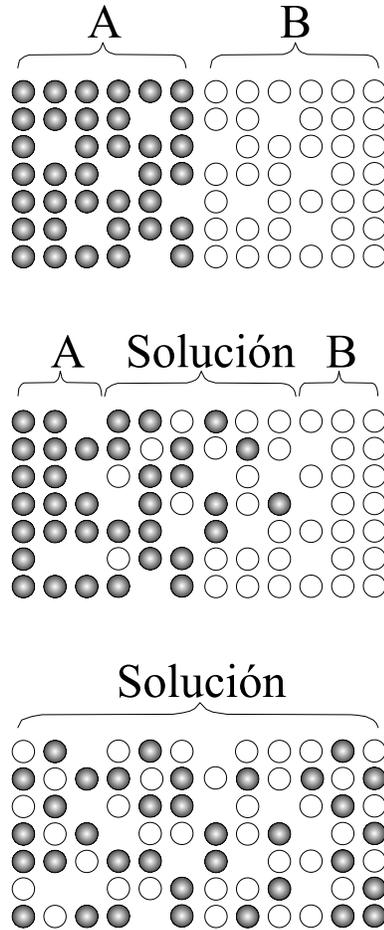


Figura 2.2: Proceso de interdifusión de los materiales A y B para la formación de una solución.

figura 2.3, dentro de este se disponen, al vacío, un cátodo (filamento) y un ánodo (blanco) metálicos. Se establece entre estos una diferencia de potencial comprendida entre 5 y 80 kV . Cuando se calienta el filamento de tungsteno a temperaturas lo suficientemente altas que garanticen que el porcentaje de electrones liberados posea una energía mayor que la función de trabajo del filamento y así escapar de la fuente acelerándose a través del vacío y bajo la influencia de la diferencia de potencial establecida entre el ánodo y el cátodo [5].

Cuando los electrones chocan con el blanco emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de energía cinética (aproximadamente un 98 %) se convierte en calor, razón por la cual el blanco debe refrigerarse [1].

El espectro de los rayos X emitido por el blanco de cobre está compuesto por una radiación continua y una discreta formada por dos picos de radiación denominados K_{α} y K_{β} [1], siendo la radiación de CuK_{α} la más empleada. Con el fin de suprimir el componente K_{β} de la radiación del blanco de cobre se emplea un filtro de níquel de 0.017 mm de espesor el cual absorbe un 98.4 % de dicha radiación [6, 7].

El detector junto con el equipo de conteo se disponen de acuerdo con la geometría de Bragg-Bretano

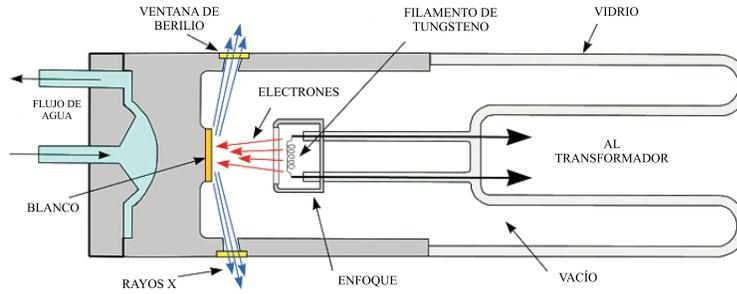


Figura 2.3: Sección transversal de un tubo de rayos X [7].

(ver figura 2.4), en la cual la fuente de rayos X se encuentra fija mientras que la muestra a estudiar se ubica en el centro de un círculo y rota a una velocidad ω , respecto a su propio eje. El detector y el contador que se encuentran acoplados a un goniómetro rotan con una velocidad 2ω describiendo el círculo de radio R_f . Cuando los rayos X emitidos por la fuente inciden sobre la muestra con un ángulo θ , serán difractados en un ángulo 2θ y pasarán a través del colimador y de la rejilla receptora en donde serán dirigidos al monocromador constituido por un cristal C y la rejilla del detector, dispuestos en un mismo plano y que describen un círculo de radio R_m [4, 6, 7].

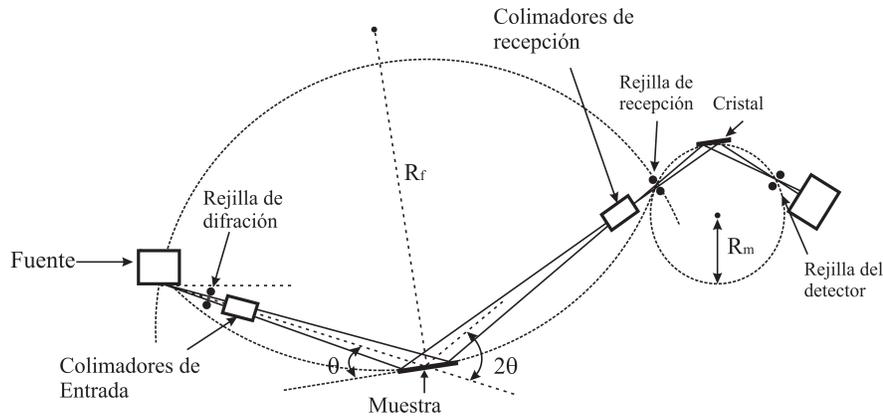


Figura 2.4: Esquema de un difractor con geometría Bragg-Bretano [4].

El análisis por difracción de rayos X fue realizado empleando un Difractor Philips x'Pert Pro PANAnalytical con geometría Bragg-Bretano de radiación monocromática CuK_{α} ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$). Este utiliza el método de polvo cristalino en donde la muestra se pulveriza a fin de obtener muchos cristales orientados al azar garantizando que algunas partículas tengan la orientación del haz de rayos X para que se cumplan las condiciones de la ley de Bragg.

2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy) permite observar, a diferencia del microscopio óptico, imágenes tridimensionales de la topografía de las muestras sólidas con una resolución del orden comprendido entre 10 a 2.5 nm, siendo una herramienta ampliamente empleada en la caracterización morfológica de materiales.

El principio básico de la técnica de SEM consiste en irradiar la superficie a observar con un haz de electrones finamente enfocado y recolectar la información obtenida de las señales producidas después de incidir sobre la muestra. El sistema básico del microscopio se muestra en la figura 2.5. Este consta de un cañón de electrones, un sistema de lentes, un colector de electrones, un tubo de rayos catódico que visualice y grave la imagen y los dispositivos electrónicos asociados a este. Una fuente estable

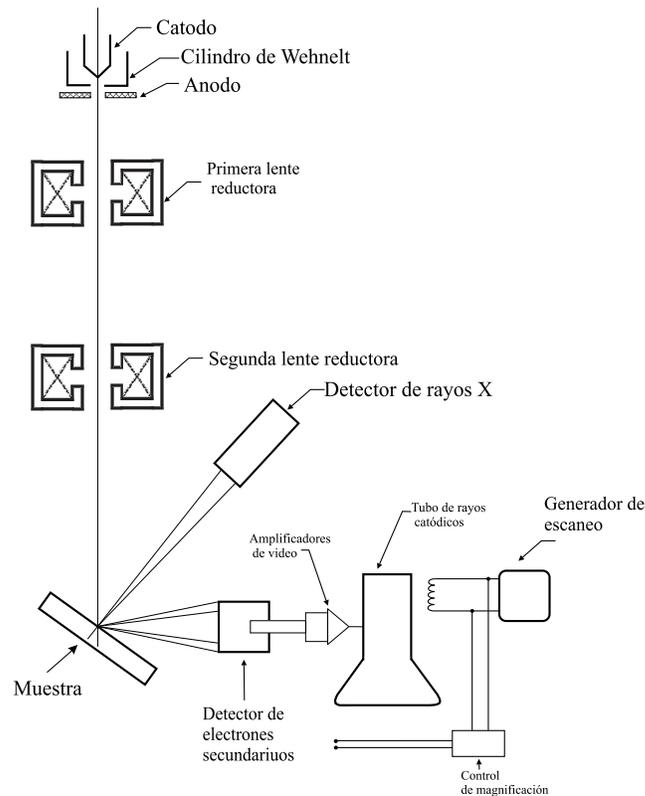


Figura 2.5: Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

de electrones está constituida por un cañón de electrones, compuesto por un filamento de tungsteno a través del cual se hace circular una corriente. A temperaturas lo suficientemente altas, se produce un efecto de termoemisión, en donde un porcentaje de electrones logra tener la energía necesaria para superar la función de trabajo del material del cátodo y escapar de la fuente.

Los electrones obtenidos del filamento (cátodo) son acelerados hacia el ánodo por una diferencia de potencial entre 1k a 50kV entre el cátodo y el ánodo. Rodeando el filamento se dispone un cilindro metálico con una abertura circular concéntrica al eje del filamento y se carga negativamente entre 0 y 500 V con respecto al cátodo. El efecto del campo eléctrico es el de enfocar los electrones a una distancia sobre el eje del filamento, lo cual equivale a disponer de una fuente de emisión.

Un sistema de lentes magnéticas, compuesto por un condensador y un objetivo, permiten disminuir el diámetro del haz de electrones de (25-100 μm) hasta 50 Å . El sistema de lentes del condensador puede estar compuesto por una o más lentes y determina la corriente del rayo de electrones que incidirá sobre la muestra, mientras que el objetivo determina el tamaño del rayo de electrones permitiendo variar el aumento de la imagen, efecto que se consigue a través de la interacción entre el campo electromagnético producido por los solenoides que componen las lentes y el haz de electrones. Una vez que el haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra se presenta una gran cantidad de interacciones, las cuales pueden producir electrones secundarios, electrones en retroceso, radiación de rayos X continua y característica, electrones Auger y fotones de diversas energías. Las señales obtenidas por los volúmenes de emisión de la muestra dependen de la energía del rayo de electrones y del número atómico Z del material de la muestra. La profundidad de penetración de los procesos dispersivos se relaciona con el tipo de interacción y proveen las bases para entender como interactúa el haz de electrones con la muestra. El proceso de formación de la imagen consiste en la detección y el análisis de la radiación obtenida de los procesos de interacción. El sistema para la formación de la imagen está constituido por un sistema de escaneo, detectores de señal, amplificadores y el tubo de rayos catódicos [5].

2.3. Técnicas de medición de propiedades de transporte

2.3.1. Coeficiente Seebeck

Cuando dos conductores diferentes son acoplados y sus juntas se mantienen a diferentes temperaturas, entonces, es posible determinar el coeficiente Seebeck del acoplamiento a través del voltaje termoeléctrico generado y la diferencia de temperatura entre las juntas. Una vez conocido el coeficiente Seebeck del circuito, es posible encontrar el coeficiente Seebeck absoluto de uno de los conductores si se conoce el del otro. A pesar de la sencillez de este principio, en la práctica se presentan varias dificultades a la hora de encontrar un material de referencia apropiado. Idealmente se puede emplear un material en estado superconductor, puesto que en este estado el coeficiente Seebeck es nulo. Una alternativa es emplear metales conocidos como oro, cobre, platino o aluminio, los cuales brindan la ventaja de ser dúctiles y de fácil adquisición, pero cuya calibración se dificulta debido a que poseen trazas de impurezas la cuales pueden afectar considerablemente su coeficiente Seebeck. Otra alternativa es emplear plomo, puesto que la magnitud de su coeficiente Seebeck es bajo $S \leq 10\mu\text{V}/\text{K}$, además se puede considerar insensible a las impurezas [8].

Existen dos métodos comúnmente empleados en la medición del coeficiente Seebeck, método integral y el diferencial. Ambos se fundamentan en el hecho expresado anteriormente (ecuación 1.24), en donde se encontró que el termovoltaje medido es función de los coeficientes absolutos S_A y S_B que conforman el acoplamiento:

$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dt = (S_A - S_B) \Delta T \quad (2.3)$$

En el método integral se mantiene constante la temperatura T_1 y se mide voltaje ΔV , en función de T_2 . Esta técnica presenta algunas dificultades, debido a que las muestras se deben someter a grandes gradientes térmicos, por lo que se necesitan muestras de gran tamaño que soporten dichos gradientes térmicos [8, 9].

En el método diferencial se mantiene constante una diferencia de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$ a medida

que la temperatura base del sistema toma diferentes valores a lo largo del rango de temperatura en estudio. Entonces, el coeficiente Seebeck puede calcularse mediante el cociente entre el termovoltaje medido ΔV y la diferencia de temperatura ΔT . La diferencia de temperatura debe ser pequeña a fin de garantizar que S_A y S_B no cambien significativamente en el intervalo de temperatura ΔT , pero debe ser lo suficientemente grande de tal manera que permita medir el termovoltaje con suficiente precisión. Los problemas fundamentales que se presentan al emplear este método radican en mantener constante durante largos períodos de tiempo tanto la temperatura base del sistema, como la diferencia de temperatura [8].

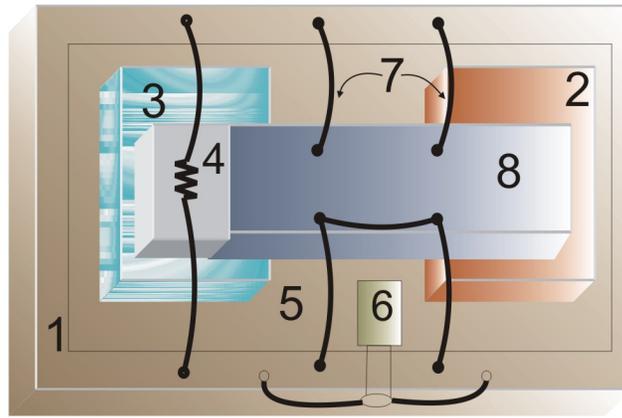


Figura 2.6: Sistema empleado para la medición del coeficiente Seebeck, (1) bloque de cobre, (2) lámina de cobre, (3) Cristal de cuarzo, (4) microcalentador, (5) Termopar diferencial, (6) Termómetro PT-100, (7) conectores de cobre, (8) muestra.

El arreglo experimental empleado en este trabajo se presenta en la figura 2.6, en el cual se utiliza una combinación de los métodos integral y diferencial descritos anteriormente. Aquí la muestra toma diferentes valores de temperatura en el intervalo de temperatura estudiado (100K a 290K), como en el caso del método diferencial, en cada uno de los puntos se genera un pequeño gradiente de temperatura ΔT , entonces se mide el termovoltaje generado en función de la variación de temperatura a través de la muestra. A partir de la relación lineal existente entre ΔV y ΔT , es posible encontrar el coeficiente Seebeck absoluto de la muestra, utilizando la pendiente de la relación lineal existente entre ΔV y ΔT . Teniendo en cuenta que esta diferencia de potencial se mide a través de conductores de cobre y que la diferencia de temperatura se obtuvo utilizando una termocupla diferencial (Cobre-Constantan-Cobre), dicha pendiente se puede escribir como:

$$m = \frac{(S_m - S_{Cu}) \Delta T}{(S_{Cu} - S_{Cons}) \Delta T} \quad (2.4)$$

donde, S_m , S_{Cu} y S_{Cons} son, el coeficiente Seebeck de la muestra, de los conectores de cobre y de la termocupla diferencial. Por tanto el coeficiente Seebeck absoluto de la muestra está dado por la siguiente expresión:

$$S_m = m(S_{Cu} - S_{Cons}) + S_{Cu} \quad (2.5)$$

El coeficiente Seebeck de los conductores de cobre se calibró con la muestra de plomo puro para el cual existen tablas de calibración estándar. Igualmente, el coeficiente Seebeck de la termocupla cobre-constantan-cobre se obtiene mediante su calibración en función de la temperatura [8, 9].

El arreglo experimental consta de un bloque de cobre (1) de $20 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$, dentro del cual se encuentra un termómetro (Pt-100) (6), el cual mide la temperatura base del sistema. Sobre el bloque se coloca una lámina de cobre (2) de $6 \times 6 \times 0.6 \text{ mm}^3$ y un cristal de cuarzo (3) de las mismas dimensiones, separados aproximadamente 4 mm . La muestra a estudiar (8), se coloca a modo de puente, entre la lámina de cobre y el cristal de cuarzo. Junto a la muestra y sobre el cristal de cuarzo se encuentra el microcalentador (4), mediante el cual se genera el gradiente térmico. El termovoltaje se mide utilizando alambres de cobre (de aproximadamente $50 \mu\text{m}$ de radio) (7) y el gradiente de temperatura se mide por medio del termopar diferencial (Cobre-Constantan-Cobre) (5). La temperatura base del sistema se controla mediante una resistencia adicional, que se encuentra dentro del bloque de cobre y junto con el control de temperatura (Lakeshore 321) se logra mantener una estabilidad térmica de aproximadamente 0.05 K . Durante el proceso de medición, el sistema se evacúa hasta una presión aproximada de 1 Pa . La seguridad en la medición de $S(T)$ es aproximadamente $0.5 \mu\text{V}/\text{K}$ [11-13].

2.4. Resistividad Eléctrica

Existen múltiples métodos para medir la resistividad eléctrica de una muestra, estos se escogen dependiendo de las características geométricas, el tipo de material y del rango de temperatura en que se desea medir. En el caso de los materiales semiconductores, comúnmente se emplea *la prueba de cuatro puntas*, debido a que es una técnica no destructiva [11]. En la figura 2.7 se presenta el arreglo experimental empleado, donde se aprecia que se han dispuesto cuatro contactos en la superficie de la muestra, ubicados linealmente con un espaciado regular. Una corriente I se hace circular a través de los contactos exteriores y la diferencia de potencial V se mide a través de los contactos internos.

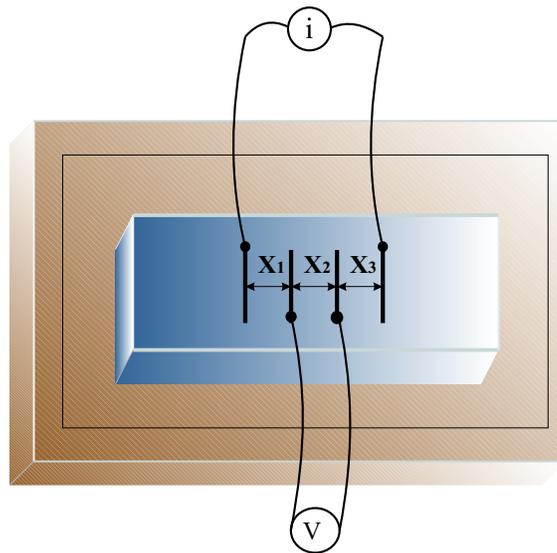


Figura 2.7: Método de cuatro puntas empleado para la medición de la resistividad eléctrica.

Si se asume que la muestra es semi-infinita, de tal manera que garantice que las distancias a las

fronteras sean mayores que las distancias entre los contactos, en estas condiciones la resistividad eléctrica puede calcularse mediante la siguiente expresión [11]:

$$\rho = \frac{2\pi(V/I)}{[1/X_1 + 1/X_3 - 1/(X_1 - X_2) - 1/(X_2 - X_3)]} \quad (2.6)$$

donde, X_1 , X_2 y X_3 , son las distancias entre los contactos. Si estas distancias son iguales, entonces la ecuación 2.6 se reduce a:

$$\rho = 2\pi X \frac{V}{I} \quad (2.7)$$

Sin embargo, si la muestra no cumple la condición de medio semi-infinito es necesario realizar algunas correcciones las cuales dependen de la relación entre la distancia entre las puntas y la distancia a la frontera perpendicular no conductora F_1 , la distancia a la frontera paralela no conductora F_2 y del grosor de la muestra F_3 . Para determinar los factores multiplicativos para una muestra en particular se emplean las gráficas presentadas en las figuras 2.8(a-c). De esta forma la resistividad eléctrica, se obtiene a través de la siguiente expresión [11]:

$$\rho = F_1 F_2 F_3 \rho_{medida} \quad (2.8)$$

2.5. Preparación de las muestras

Las muestras fueron preparadas empleando el método de reacción de estado sólido, a partir de la mezcla estequiométrica de los siguientes compuestos precursores $CaCO_3$, SrO y Co_3O_4 (Merck 99.99 %) todos ellos en polvo, a fin de obtener el compuesto con una composición nominal $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_{9+\delta}$ en donde x tomó los siguientes valores: 0.00, 0.02, 0.05, 0.08, 0.10 y 0.15.

La preparación de las muestras inició con los procesos de secado de los compuestos precursores, pesado y mezclado, este último se realizó en un mortero ágata. Una vez homogenizados, los polvos fueron sometidos por espacio de 14 horas a un mezclado en un molino de bolas planetario. A continuación la mezcla obtenida se sometió a un primer tratamiento térmico a 1223K durante 12 horas en una atmósfera de aire, después de las cuales la temperatura descendió libremente hasta la temperatura ambiente, (ver figura 2.9a).

Concluido el primer tratamiento térmico, el material se sometió nuevamente a un proceso de molido y mezclado. Posteriormente, se procedió a empastillar el material en una matriz circular de 15mm de diámetro realizando un prensado a 277.6MPa durante 1 minuto, este proceso fue realizado en presencia de una atmósfera de aire.

Las pastillas obtenidas fueron sometidas a un segundo tratamiento térmico como se esquematiza en la figura 2.9b, en el cual la temperatura aumentó a razón de 244.6K/h hasta alcanzar 1223K, esta temperatura se mantuvo constante durante 36 horas. Al finalizar esta etapa se inició el descenso a razón de 20K/h hasta alcanzar los 623K, a partir de las cuales alcanzó libremente la temperatura ambiente. Este tratamiento térmico se efectuó en una atmósfera rica en oxígeno, esto con la finalidad de obtener el nivel de oxígeno requerido en el compuesto.

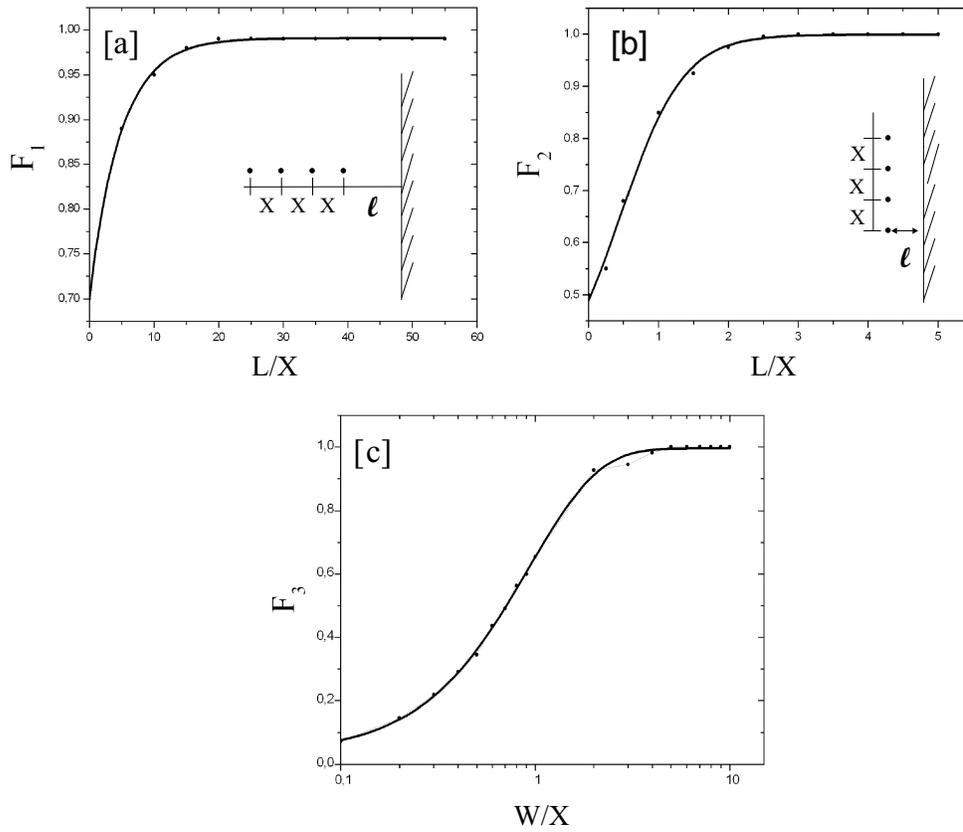


Figura 2.8: Factores de corrección empleados en la medición de la resistividad eléctrica por el método de cuatro puntas, [a] factor de corrección dado por la distancia a la frontera perpendicular no conductora F_1 , [b] factor de corrección dado por la distancia a la frontera paralela no conductora F_2 y [c] factor de corrección dado por el grosor de la muestra F_3 .

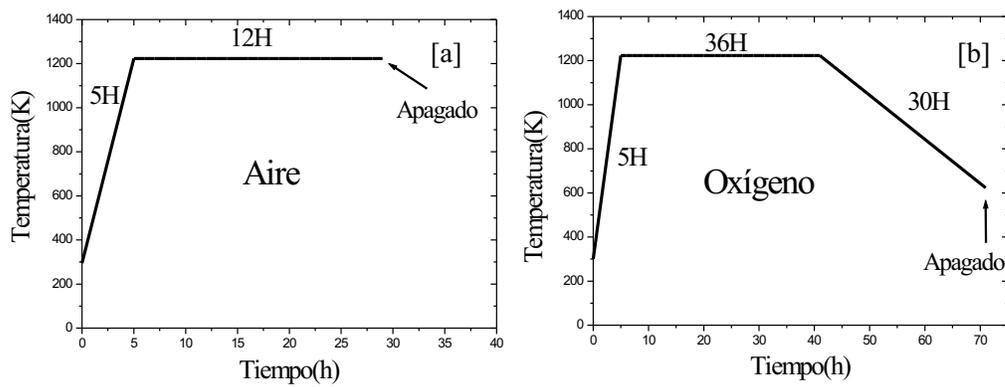


Figura 2.9: Tratamientos térmicos utilizados en la preparación del compuesto de CaSrCoO . [a] Primer tratamiento térmico y [b] Segundo tratamiento térmico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] SMITH, W.: *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, McGraw-Hill/Interametricana de España S.A. Tercera edición, 2004.
- [2] GASKELL, D.: *An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering*, Macmillan Publishing Company, 1992.
- [3] KITTEL C., *Introducción a la Física del Estado Sólido*, segunda edición, Reverté, S.A. Barcelona, 1984
- [4] JENKINS, R.; SNYDER, R.: *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons, New York, 1996
- [5] GOLDSTEIN, Y.; YAKOWITZ, H.: *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Publishing Corporation, Second edition, New York, 1975
- [6] GUINEBRETIERE, R.: *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, Great Britain, 2006
- [7] CULLITY, B.: *Elements of X-Ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, United States of America, 1956
- [8] RODRÍGUEZ J.: *Efecto de las Impurezas Sobre las Propiedades de Transporte en Compuestos Superconductores de YBCO y BSCCO*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Colombia, 1999
- [9] CADAVID, D.: *Producción y Caracterización de Compuestos Termoeléctricos de Bi-Sb*, Trabajo de grado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Mayo de 2005
- [10] RODRÍGUEZ, J.; Mariño A.: Sistema para la Medición de la Termopotencia y la Conductividad Térmica, *Revista Colombiana de Física*, 24(1992), p. 21-26
- [11] RUNYAN, W.: *Semiconductor Measurements and Instrumentation*, McGraw-Hill Inc., 1975

CAPÍTULO

3

Resultados Experimentales y Análisis

3.1. Introducción

Dentro de los óxidos de cobalto, el compuesto $Ca_3Co_4O_9$ atrae la atención como material con potenciales aplicaciones termoeléctricas debido a la coexistencia de un comportamiento metálico con elevados valores para el coeficiente Seebeck. Sin embargo el origen e interpretación de sus propiedades de transporte aún no es claro, siendo objeto de intensas investigaciones teóricas y experimentales [1]. Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se hace un estudio de las propiedades de transporte del compuesto $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_9$, en función de la temperatura y del nivel de estroncio presente en las muestras.

La morfología de las muestras preparadas se estudió a partir de análisis de microscopía electrónica de barrido, lo cual permitió observar una morfología granular bien definida y una tendencia en los granos a fundirse con otros para la muestra con dopaje de estroncio.

La caracterización estructural se efectuó a través del análisis de difracción de rayos X, permitiendo establecer el carácter ortorrómbico de la estructura del compuesto y un aumento en los parámetros de red con la adición de estroncio.

Teniendo en cuenta que las características estructurales del compuesto aún hoy son objeto de estudios y discusiones, se modeló su estructura a partir de la información encontrada en la literatura y de las características de los enlaces formados entre los elementos químicos que conforman el compuesto [2, 3].

La interpretación de las propiedades de transporte se realizó a través del modelo de Anderson, en donde el estudio del comportamiento de la conductividad eléctrica y del coeficiente Seebeck permite sugerir que el dopaje con estroncio aumentó el número de portadores de carga. Sin embargo, también son posibles cambios en la distancia del “hopping” y en los mecanismos de dispersión en el com-

puesto. Los valores encontrados para el factor de potencia permiten considerar que la sustitución de calcio por estroncio en el compuesto $Ca_3Co_4O_9$ es útil en la consecución de un material con posibles aplicaciones termoeléctricas.

3.2. Caracterización Morfológica

En la figura 3.1, se presenta una selección representativa de las micrografías obtenidas en el estudio de microscopía electrónica de barrido para el compuesto en estudio. Estas micrografías permiten apreciar que las muestras presentan una estructura granular bien definida, con la presencia significativa de espacios vacíos.

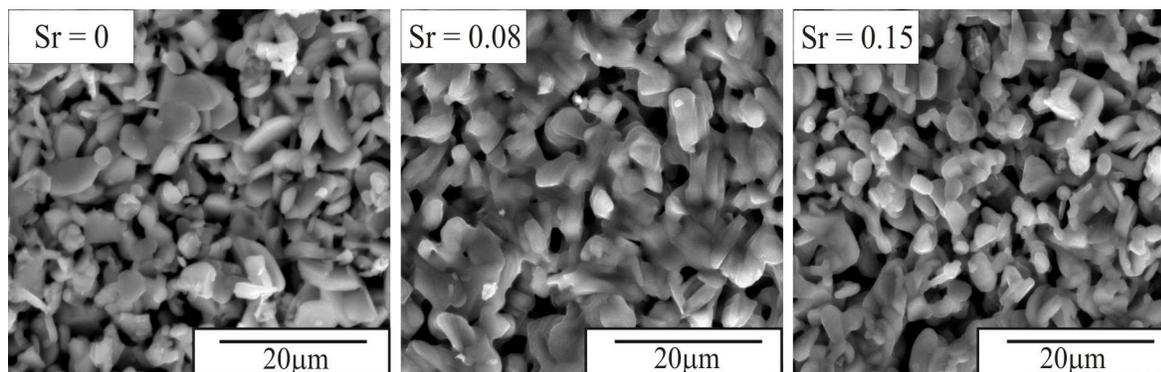


Figura 3.1: Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido en compuestos de CaSrCoO.

Particularmente se observa que la muestra no dopada presenta múltiples granos con valores de diámetro ubicados en el rango entre $1.6\mu m$ y $8.7\mu m$, tal como se observa en la figura 3.2, a través del análisis de la curva de distribución Gaussiana se obtuvo un valor promedio para el diámetro de los granos de $4.7 \pm 0.1\mu m$.

El espacio intergranular en las muestras dopadas no presenta una variación apreciable. A medida que se adicionó el estroncio se observa que los granos presentan una estructura granular sin forma definida debida a la tendencia en los granos a aumentar de tamaño y a fundirse con otros, este comportamiento se destaca en las muestras con un dopaje de estroncio de 0.08. En el rango de mayor dopaje, no se observa un incremento significativo en el tamaño del grano con respecto a la muestra sin estroncio.

3.3. Caracterización Estructural

Los datos de difracción de rayos-X fueron obtenidos empleando un difractómetro Philips x'Pert Pro PANAnalytical con geometría Bragg-Bretano de radiación monocromática $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$), en el rango 2θ entre 10° y 60° , con un paso de 0.01° y un tiempo de exposición de 2 segundos. Los difractogramas obtenidos para las diferentes muestras estudiadas se presentan en la figura 3.3, donde es posible apreciar la presencia de la fase $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_9$ más algunas reflexiones no identificadas las cuales desaparecen en los compuestos con altos niveles de dopado.

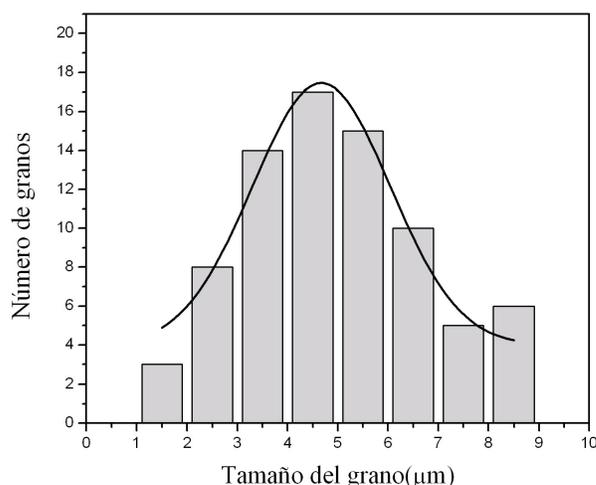


Figura 3.2: Distribución del tamaño de grano para la muestra no dopada ($Ca_3Co_4O_9$).

Este análisis se basó en la información de la base cristalográfica JCPDS-ICDD, comparando los resultados experimentales con la carta PDF 21-139 correspondiente al compuesto $Ca_9Co_{12}O_{28}$. Esto permitió obtener los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria (ver tabla 3.1), la cual muestra una estructura de carácter ortorrómbico y un grupo espacial P222, donde P indica un tipo de red primitiva con los tres ejes de simetría binarios [4]. Como se puede apreciar, la inclusión de estroncio en el compuesto incrementó los parámetros de red y por tanto el volumen de la celda unitaria. Este resultado es de esperarse teniendo en cuenta que al sustituir calcio por estroncio se introdujo en la red un elemento de mayor radio iónico.

Tabla 3.1: Parámetros de red obtenidos a partir del análisis de difracción de rayos X, para el compuesto $CaSrCoO$.

Muestra	Sistema	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$Vol(\text{Å}^3)$
Sr = 0	Ortorrómbico	10.874(1)	10.695(1)	7.950(1)	924.6(3)
Sr = 0.02	Ortorrómbico	10.879(2)	10.737(2)	7.983(1)	932.5(5)
Sr = 0.05	Ortorrómbico	10.880(1)	10.721(1)	7.976(1)	930.4(3)
Sr = 0.08	Ortorrómbico	10.880(1)	10.721(1)	7.974(1)	930.1(3)
Sr = 0.10	Ortorrómbico	10.876(2)	10.737(2)	7.980(1)	931.9(5)
Sr = 0.15	Ortorrómbico	10.904(2)	10.698(2)	7.985(2)	931.5(6)

La literatura existente muestra que el compuesto $Ca_3Co_4O_9$ está constituido alternadamente por capas aislantes y conductoras. La primera de estas se conoce como roca de sal (Rock Salt) y obedece a la fórmula Ca_2CoO_3 y la segunda capa está constituida por átomos con configuración estructural CoO_2

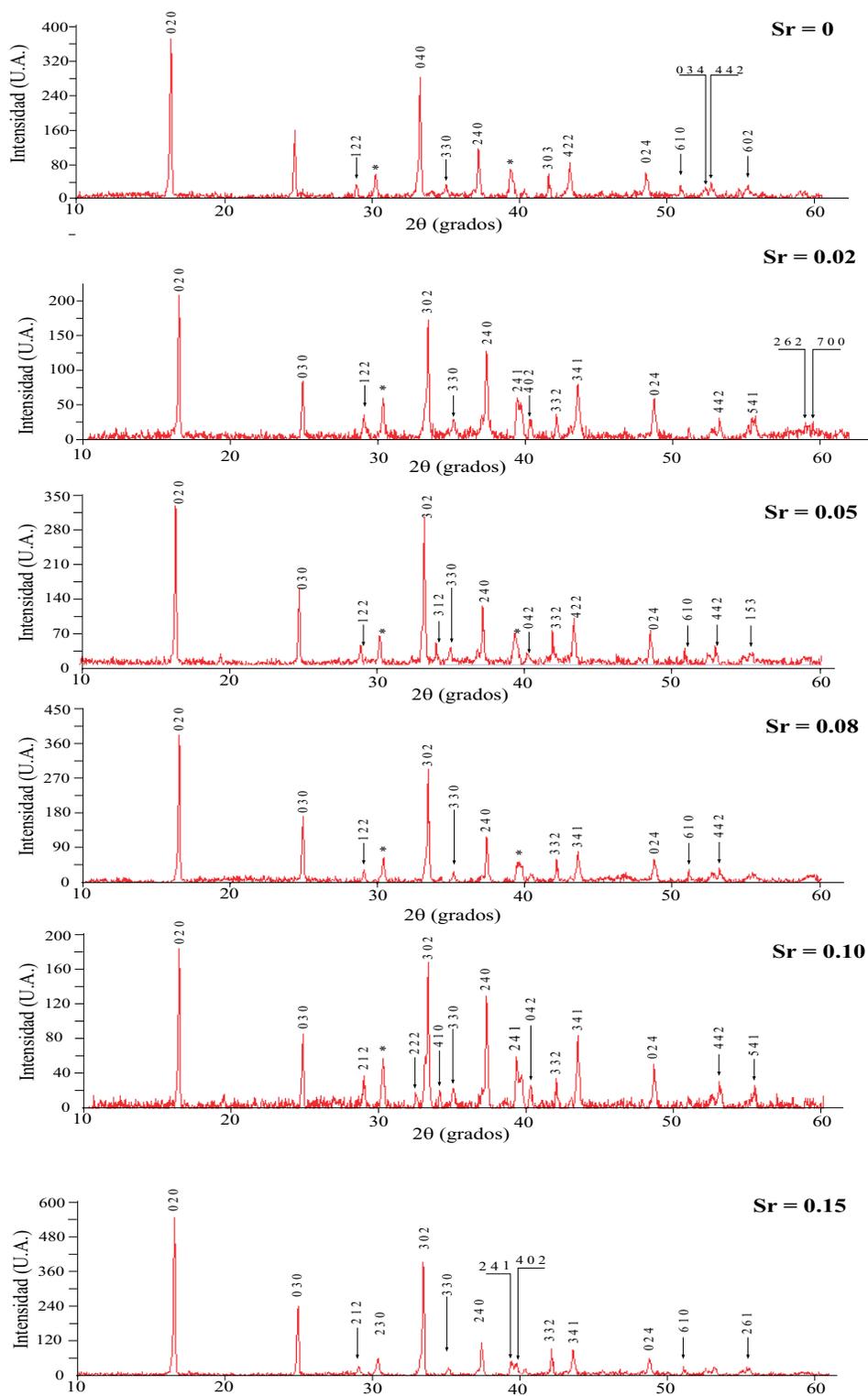


Figura 3.3: Patrones de difracción de rayos-X para compuestos de $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_9$ preparados por reacción de estado sólido para diferentes concentraciones de estroncio.

[2, 3]. Sin embargo, dada la complejidad de estas estructuras estratificadas el conocimiento sobre sus propiedades estructurales está aún inconcluso [5].

Adicionalmente, se encuentra que el cobalto posee diferentes valencias en cada una de las capas, lo cual modifica las características de los enlaces y por tanto de las propiedades de transporte del compuesto.

La capa Ca_2CoO_3 presenta una estructura tipo $A_mB_nX_z$ en donde A y B corresponden a los átomos que ocupan los sitios de los cationes A y B , mientras que los aniones X se ubican en la mitad de las aristas del cubo y constituyen los octaedros BO_6 , los subíndices m , n y z , representan respectivamente, el número de átomos A , B y X que componen la unidad estructural básica de la perovskita. Materiales como estos poseen la capacidad para tolerar altas concentraciones de elementos dopantes y caminos libres para la migración de oxígeno lo cual permite la optimización de sus propiedades de transporte [6]. Siendo la conductividad mediante oxígeno iónico una de las propiedades más importantes de estos conductores mezclados, esta depende de la concentración y de la energía de activación de los iones de oxígeno.

En los óxidos tipo perovskita la concentración de portadores de oxígeno se relaciona con la concentración de dopantes y con la atmósfera de preparación, mientras que la energía de activación dependerá del radio crítico, del promedio de la energía de enlace entre el metal y el oxígeno, de la polarizabilidad de la red y del volumen libre de la red [7].

En el caso del compuesto Ca_2CoO_3 , cuando se realizan sustituciones por iones aliovalentes, es preciso compensar el déficit de carga negativa con la adición de vacantes de oxígeno O^{2-} , con el fin de garantizar las condiciones de electroneutralidad del cristal. El proceso de conducción iónica se presentará cuando un ión de oxígeno logra saltar desde su posición hacia otra vacante, para lo cual debe pasar a través del hueco formado por dos cationes A y un catión B . La distancia más corta formada por el triángulo de los tres cationes se conoce como el radio crítico r_c , esto se representa esquemáticamente en la figura 3.4. El radio crítico, puede calcularse empleando las condiciones geométricas apropiadas a través de la siguiente expresión [6, 8]:

$$r_c = \frac{-r_A^2 + \frac{3}{4}(a^2) - \sqrt{2}(a)(r_B) + r_B^2}{2(r_A) + \sqrt{2}(a) - 2(r_B)} \quad (3.1)$$

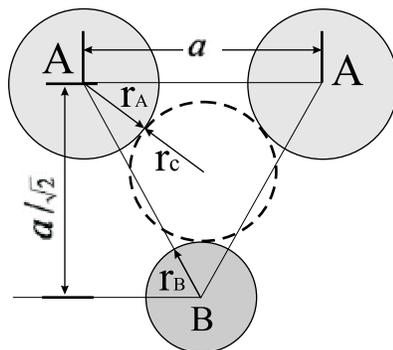


Figura 3.4: Geometría del radio crítico r_c este es el radio efectivo de la cavidad triangular formada por dos cationes A y un catión B [6].

Con el fin de determinar la incidencia de la sustitución de calcio por estroncio sobre el radio crítico del

compuesto, se asumió en primera instancia, que acorde con la magnitud de los parámetros de red es posible asumir la unidad básica estructural Ca_2CoO_3 como cuasi-cúbica. Los valores del radio crítico para las diferentes concentraciones de estroncio estudiadas se obtuvieron utilizando la ecuación 3.1 y sustituyendo los radios iónicos de los elementos del compuesto que se presentan en la tabla 3.2, donde r_A , r_B y r_O son los radios de los cationes A, B y del oxígeno, respectivamente, el parámetro a , se calculó teniendo en cuenta que $a = 2(r_B + r_O)$, siendo esto válido cuando el factor de tolerancia t cumple con la condición ($t < 1$), como en el caso de este compuesto [6].

Tabla 3.2: Radios iónicos de los átomos que constituyen el compuesto CaSrCoO [9].

Especie	Radio iónico (Å)
Ca^{2+}	1.00
Co^{3+}	0.61
Sr^{2+}	1.13
O^{2-}	1.40

Debido a que el sitio A de la perovskita está ocupado con dos tipos de iones el valor de r_A es el valor promedio (ponderado por fracción relativa de cada uno de los tipos iones) y por tanto se representa como $\langle r_A \rangle$. La magnitud del radio crítico del compuesto para los diferentes niveles de dopaje de estroncio utilizados se presenta en la tabla 3.3. En esta se puede apreciar que existe una pequeña disminución en el radio crítico a partir de una concentración de estroncio de 0.08. Este resultado permite deducir que el radio crítico no presenta cambios significativos con la adición de estroncio (hasta los niveles utilizados), esto puede explicarse si se considera que las concentraciones de estroncio utilizadas son bajas.

A fin de evaluar la estabilidad y el tipo de estructura esperada para el compuesto a medida que se realizó la sustitución, se calculó el factor de tolerancia de Goldschmidt, el cual se expresa en términos de los radios iónicos de los elementos A y B como [6]:

$$t = \frac{(\langle r_A \rangle + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.2)$$

donde $\langle r_A \rangle$ es el radio promedio del sitio del catión A (Ca y Sr) y r_B , r_O representan los radios iónicos del catión B (Co^{3+}) y del oxígeno (O) respectivamente. Los valores de la tabla 3.2 fueron utilizados para calcular el factor de tolerancia de acuerdo con la ecuación 3.2. Estos valores se encuentran consignados en la tabla 3.3 y muestran que el aumento en el factor de tolerancia es despreciable (alrededor del 0.1 %) cuando se adiciona el estroncio al compuesto. Los valores obtenidos para el factor de tolerancia son menores que 0.96, permitiendo establecer que existe mayor probabilidad de que el compuesto presente una estructura ortorrómbica, esto concuerda con los resultados obtenidos en el análisis de difracción de rayos-X [6].

La estructura cristalina del compuesto presentada en la figura 3.5 fue modelada empleando el programa PowderCell, a partir de la información encontrada en las referencias utilizadas, la teoría de enlaces polares y del análisis de electronegatividad de los enlaces formados entre los elementos que componen

Tabla 3.3: Radio crítico y factor de tolerancia para el compuesto CaSrCoO con diferentes concentraciones de estroncio.

Muestra	Estructura	Radio Crítico (Å)	Factor de tolerancia
Sr = 0	Ortorrómbica	1.24	0.84
Sr = 0.02	Ortorrómbica	1.24	0.85
Sr = 0.05	Ortorrómbica	1.24	0.85
Sr = 0.08	Ortorrómbica	1.23	0.85
Sr = 0.10	Ortorrómbica	1.23	0.85
Sr = 0.15	Ortorrómbica	1.23	0.85

el compuesto, teniendo en cuenta que los elementos calcio-cobalto, cobalto-oxígeno y calcio-oxígeno presentan un carácter iónico con los siguientes porcentajes 15 %, 51 % y 79 %, respectivamente. Esto permite afirmar que los enlaces más fuertes se generan entre los elementos calcio-oxígeno. Otro factor importante se relaciona con los momentos dipolares que se presentan en los enlaces entre los átomos de calcio-oxígeno y cobalto-oxígeno, en los cuales se presentó una diferencia de electronegatividad del 2.5 y 1.7, respectivamente. En el caso de la capa conductora CoO_2 se espera que los oxígenos estén orientados formando un ángulo de 120° entre sí, constituyendo una estructura triangular con átomos de Co ubicados en los ortocentros de estos triángulos.

La comparación entre los difractogramas teórico y experimental para la muestra sin dopaje se presenta en la figura 3.6. Adicionalmente, se reportan los índices de Miller para las reflexiones correspondientes, estos se encuentran consignados en la tabla 3.4. A partir de la estructura representada en la figura 3.5, fue posible establecer la presencia de dos tipos de valencias para el cobalto, en la capa aislante (Ca_2CoO_3), se presenta el ión Co^{3+} , mientras que en la capa conductora CoO_2 los iones de cobalto son Co^{2+} .

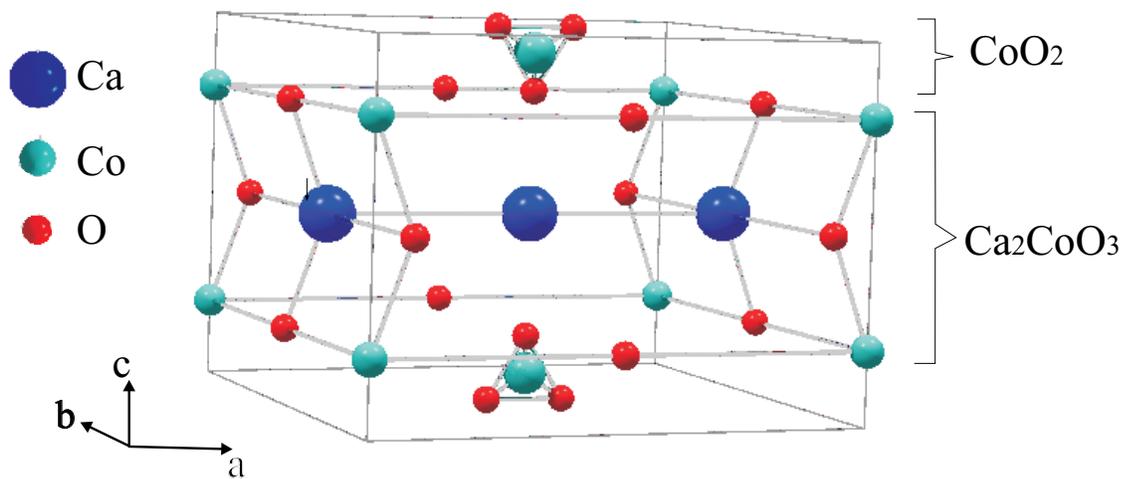


Figura 3.5: Estructura cristalina del compuesto $Ca_3Co_4O_9$.

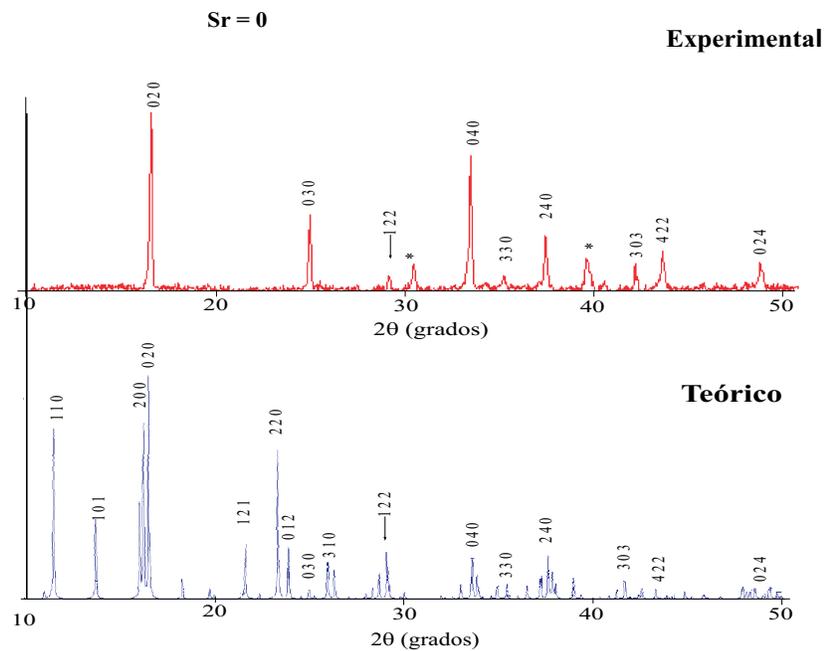


Figura 3.6: Comparación entre los difractogramas calculado y experimental del compuesto $Ca_3Co_4O_9$.

Tabla 3.4: Índices de Miller y parámetros de red obtenidos a partir del análisis de difracción de rayos-X para el compuesto CaSrCoO.

Reflexiones											
h	k	l	2θ	$d(\text{Å})$	Intensidad	h	k	l	2θ	$d(\text{Å})$	Intensidad
1	1	0	11.60	7.625	77.05	3	0	2	33.43	2.678	4.46
1	0	1	13.79	6.418	35.24	0	4	0	33.49	2.674	16.83
1	1	1	16.09	5.503	41.93	0	3	2	33.74	2.654	9.26
2	0	0	16.29	5.437	77.82	0	0	3	33.79	2.650	4.48
0	2	0	16.57	5.347	100.00	1	0	3	34.82	2.574	3.58
2	1	0	18.29	4.867	8.86	4	0	1	34.85	2.572	3.35
2	0	1	19.77	4.488	4.18	3	3	0	35.29	2.542	6.42
1	2	1	21.61	4.108	24.80	1	4	1	36.37	2.468	5.94
2	2	0	23.31	3.812	66.81	4	2	0	37.07	2.423	9.03
1	0	2	23.81	3.734	4.22	2	4	0	37.45	2.399	18.31
0	1	2	23.86	3.726	6.14	3	2	2	37.53	2.395	6.52
0	3	0	24.96	3.565	3.51	2	3	2	37.69	2.385	10.15
2	2	1	25.90	3.438	4.39	2	0	3	37.73	2.382	4.75
3	1	0	25.94	3.433	14.03	0	2	3	37.86	2.375	6.36
1	3	0	26.29	3.387	12.25	1	2	3	38.79	2.320	5.25
3	1	1	28.30	3.152	4.12	4	2	1	38.82	2.318	4.90
1	3	1	28.62	3.116	10.90	4	1	2	41.07	2.196	3.62
2	1	2	29.03	3.074	20.47	2	2	3	41.46	2.176	7.05
1	2	2	29.15	3.061	5.25	5	1	0	42.38	2.131	4.41
4	0	0	32.92	2.718	6.33	4	4	0	47.67	1.906	4.14

Otro parámetro de importancia calculado a partir del análisis de difracción de rayos-X fue el tamaño del cristalito, el cual ha sido estimado empleando la fórmula de Scherrer [10]:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.3)$$

donde D es el tamaño del cristalito, λ es la longitud de onda de rayos-X empleada, (1.5418 Å), θ_B el ángulo de Bragg de la reflexión de mayor altura, k es una constante adimensional, la cual depende de la geometría específica de los objetos dispersados y B es el ancho a la altura media del pico de mayor intensidad, expresado en radianes. En la tabla 3.5, se presentan los valores obtenidos para el tamaño del cristalito para las diferentes concentraciones de estroncio utilizadas. Los resultados permiten ver que existe un aumento en su tamaño a medida que se adiciona estroncio, siendo máxima para valores de estroncio iguales a 0.08 y 0.1, rango en el cual, se muestra un incremento entre 7.5% y 16.5% respecto del tamaño de la muestra no dopada. En contraste, el tamaño del cristalito para la muestra de $Sr = 0.15$, no presenta un aumento significativo y toma un valor muy cercano al tamaño de la muestra sin dopaje de estroncio.

Tabla 3.5: Tamaño del cristalito calculado a partir de la fórmula de Scherrer para el compuesto CaSr-CoO.

Muestra	Tamaño del cristalito(nm)
Sr = 0	60 (2)
Sr = 0.02	60 (2)
Sr = 0.05	65 (3)
Sr = 0.08	70 (3)
Sr = 0.10	70 (3)
Sr = 0.15	65 (3)

3.4. Conductividad Eléctrica

Los resultados de las mediciones de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para las muestras estudiadas se presentan en la figura 3.7. Como se puede apreciar, para bajas concentraciones de estroncio, $0 \leq x \leq 0.05$, la conductividad eléctrica presenta un incremento a medida que aumenta el nivel de estroncio, alcanzando a temperatura ambiente, valores máximos cercanos a 515 Scm^{-1} correspondiente a un dopado de estroncio de 0.05, mientras que para concentraciones mayores la conductividad decrece alcanzando valores alrededor de 100 Scm^{-1} para la muestra con un contenido de estroncio del 0.15, este comportamiento se esquematiza en la figura 3.8. El decrecimiento de $\sigma(T)$ observado en las muestras con sustituciones mayores a 0.05 puede deberse a una disminución en la movilidad eléctrica, la cual no se espera que cambie considerablemente para pequeñas concentraciones del dopante, mientras que disminuye cuando aumenta el nivel de estroncio debido al incremento de los efectos dispersivos como consecuencia de la adición de átomos de mayor tamaño.

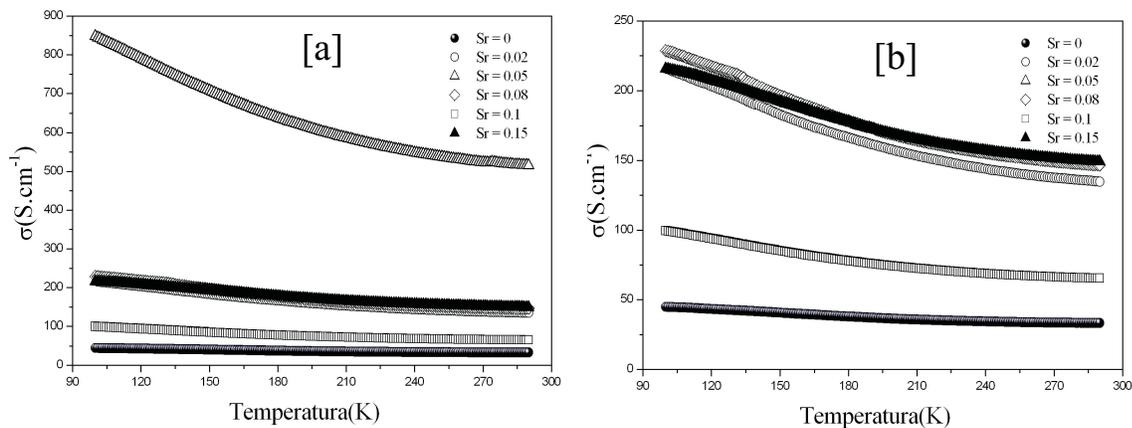


Figura 3.7: Conductividad eléctrica como función de la temperatura en compuestos de CaSrCoO con diferentes concentraciones de estroncio.

El comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura se puede estudiar en dos intervalos de temperatura bien definidos. El primero de ellos se encuentra en el rango comprendido entre 100K

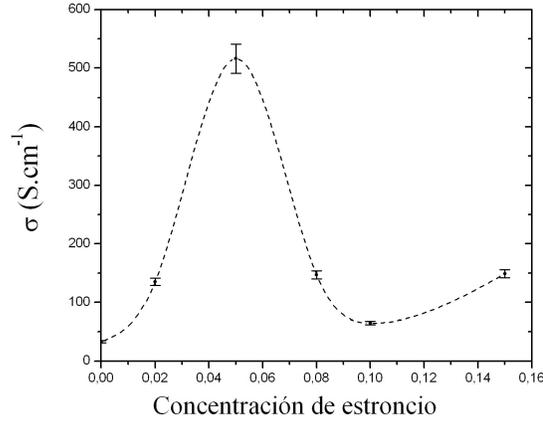


Figura 3.8: Comportamiento de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente con el contenido de estroncio

y próximamente 200K, donde el comportamiento de $\sigma(T)$ puede ser interpretado en términos de una conducción dada por pequeños polarones activados mediante el mecanismo “hopping”.

En forma general, la conductividad eléctrica puede ser expresada como [11, 12]:

$$\sigma = nq\mu \quad (3.4)$$

donde n es la concentración de portadores de carga, q es la carga del portador de carga y μ es la movilidad eléctrica. Por otra parte, la concentración de portadores de carga está dada por la siguiente expresión [11, 12]:

$$n = N \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (3.5)$$

donde E_g representa la energía del gap y N la concentración de sitios disponibles. En condiciones de equilibrio, la concentración de portadores se mantendrá constante y por lo tanto la ecuación 3.5 se puede reescribir como [11, 12]:

$$n = Nc = \text{constante} \quad (3.6)$$

siendo c la fracción de sitios ocupados por portadores de carga.

Por otra parte, la movilidad de los portadores de carga μ se representa mediante la siguiente ecuación [11-13]:

$$\mu = \left[\frac{(1-c)qa^2\nu}{k_B T}\right] \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

siendo a , ν , E_a y k_B , la distancia “hopping” de un polarón, la frecuencia vibracional, la energía de activación y la constante de Boltzmann, respectivamente [13]. Sustituyendo las expresiones 3.6 y 3.7 en 3.4, se encuentra que $\sigma(T)$ para pequeños polarones en un material que contiene óxidos de metales de transición activados mediante el mecanismo “hopping” está descrito por la expresión [11-14]:

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.8)$$

donde el factor preexponencial está dado por la siguiente ecuación:

$$A = \frac{Nc(1-c)q^2a^2v}{k_B} \quad (3.9)$$

La figura 3.9 presenta la gráfica de $\ln(\sigma T)$ vs. T^{-1} , en la cual el ajuste por mínimos cuadrados permite obtener los valores para la energía de activación E_a y la constante A (ver tabla 3.6). Para bajos niveles de dopado, la adición de estroncio conduce a una disminución en la energía de activación del “hopping”, sin embargo, para valores mayores que 0.05 está se incrementa.

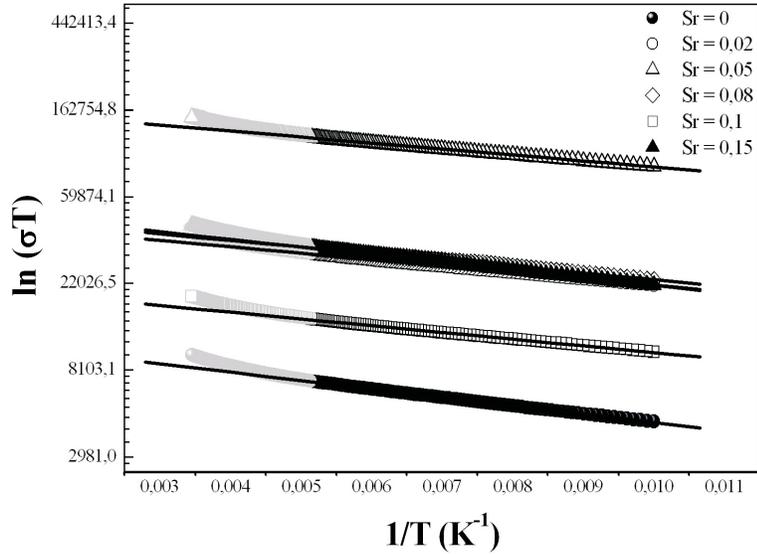


Figura 3.9: $\ln(\sigma T)$ vs. T^{-1} en el intervalo entre 100 K y 200 K para compuestos de CaSrCoO, las líneas sólidas representan el ajuste realizado a una expresión de la forma $\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp(-\frac{E_a}{k_B T})$.

Tabla 3.6: Energía de activación y constante A para diferentes concentraciones de estroncio presentes en compuestos de CaSrCoO en el intervalo de temperatura entre 100K y aproximadamente 200K.

Muestra	E_a (meV)	A $k(\Omega^{-1}cm^{-1}K)$
Sr = 0.00	8.26(3)	12(1)
Sr = 0.02	6.37(2)	45(2)
Sr = 0.05	5.93(1)	168(8)
Sr = 0.08	6.51(2)	49(2)
Sr = 0.10	6.70(3)	22(1)
Sr = 0.15	7.64(1)	52(2)

Teniendo en cuenta que la constante A involucra los parámetros N , c y a , es necesario evaluar individualmente la influencia de cada uno de ellos sobre su magnitud. Si se considera que para un portador

atrapado en un centro de radio r_0 la energía de activación se expresa a través de la relación [15]:

$$E_a = \frac{e^2}{4k_p} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{a} \right) \quad (3.10)$$

donde,

$$k_p = \frac{1}{k_\infty} - \frac{1}{k} \quad (3.11)$$

siendo k_∞ y k las constantes dieléctricas de alta frecuencia y estática respectivamente y a , la distancia entre sitios “hopping”[15]. Considerando que, la energía de activación disminuye con la adición de estroncio alcanzando un valor mínimo para un dopaje de 0.05 de estroncio, valor que se incrementa para el rango de mayores concentraciones (ver tabla 3.6), se podría pensar que el comportamiento observado en la constante A está influenciado por un aumento en la distancia del “hopping” el cual es máximo para una concentración de estroncio de 0.05.

Por otro lado, teniendo en cuenta el comportamiento observado en la magnitud de $\sigma(T)$ con respecto al nivel de estroncio (ver figura 3.8) el aumento en su magnitud podría ser atribuido a un incremento tanto en la concentración de sitios disponibles N como en la fracción de sitios ocupados c . A través del análisis del comportamiento del coeficiente Seebeck (sección 3.5) fue posible evaluar el aumento en c . Teniendo en cuenta que el factor preexponencial dado por la ecuación 3.9, presenta una dependencia con la fracción de sitios ocupados c , de la forma $c(c-1)$, puede relacionarse el comportamiento de $\sigma(T)$ con el contenido de estroncio a un incremento en c .

A temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, entre 200 K y 290 K, se observó un cambio en el comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura el cual presenta una dependencia de la forma $\sigma \propto \exp(-B/T)$. Esto puede ser interpretado considerando que el polarón se desplaza por el cristal a través de saltos activados térmicamente entre estados localizados por un proceso análogo a la conducción por impurezas en los semiconductores cristalinos altamente dopados, conocido como “hopping” entre vecinos cercanos, para el cual existe una densidad de portadores cercanos a la energía del nivel de Fermi E_f , presentando una dependencia con la temperatura de la forma [15-17]:

$$\sigma(T) = \sigma_2 \exp \left\{ -\frac{W_2}{k_B T} \right\} \quad (3.12)$$

donde, W_2 es la energía del “hopping” y el término σ_2 está dado por la siguiente expresión [16]:

$$\sigma_2 = \frac{1}{6} e^2 R^2 v_{ph} N_F \exp(-2\alpha R) \quad (3.13)$$

siendo R el alcance del salto, α una cantidad representativa de la atenuación de la función de onda en una posición, N_F la densidad de estados en el nivel de Fermi y v_{ph} la frecuencia típica de los fonones en el material.

La gráfica de $\ln(\sigma)$ vs. $1/T$, en el rango temperatura entre 200K y 290K (ver figura 3.10) permitió obtener la energía del “hopping” W_2 y el factor preexponencial σ_2 (ver tabla 3.7). Los resultados obtenidos permiten ver que la adición de estroncio aumenta tanto la energía del “hopping” como el factor preexponencial σ_2 .

El aumento en la energía del “hopping” con la cantidad de estroncio, puede estar relacionado con un aumento en el número de sitios disponibles para la conducción, mientras que el aumento en el factor preexponencial puede indicar un incremento tanto en la densidad de estados en el nivel de Fermi como en el alcance del salto.

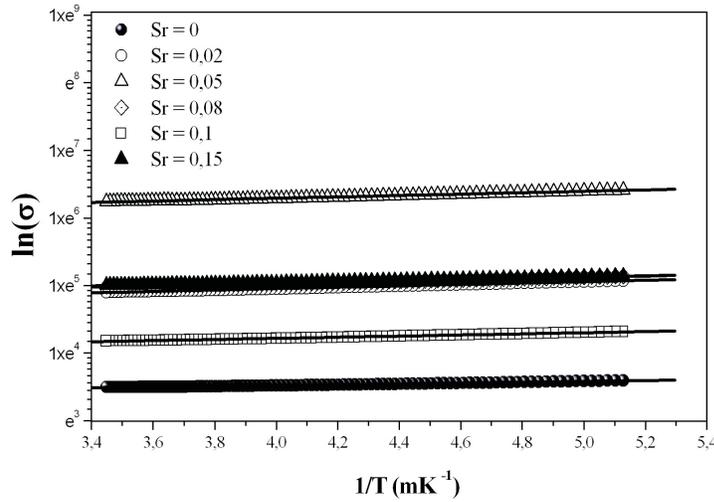


Figura 3.10: Gráfica de $\ln(\sigma)$ vs. $1/T$ en el rango de temperatura 200K y 290K. Las líneas sólidas son el mejor ajuste al modelo propuesto en la ecuación 3.13.

3.5. Coeficiente Seebeck

En la figura 3.11 se presenta el comportamiento del coeficiente Seebeck con la temperatura para diferentes concentraciones de estroncio. $S(T)$ es positivo en todo el rango de temperatura estudiado, lo cual sugiere una conducción mediante portadores de carga positivos. En general se puede observar que la adición de estroncio conduce a una disminución en la magnitud del coeficiente Seebeck. Sin embargo, este decrecimiento es más significativo para altos niveles de estroncio. Este comportamiento se ilustra en la figura 3.12.

Desde temperatura ambiente hasta temperaturas cercanas a 190K el coeficiente Seebeck presenta un comportamiento aproximadamente independiente con la temperatura. Este comportamiento puede explicarse si se tiene en cuenta que los óxidos de cobalto se pueden considerar como sistemas fuertemente correlacionados, los cuales pueden ser estudiados a través del modelo Hubbard para el caso de

Tabla 3.7: Energía del “hopping” W_2 y factor preexponencial σ_2 para diferentes concentraciones de estroncio en compuestos de CaSrCoO.

Muestra	W_2 (meV)	$\sigma_2 \pm 1 (\Omega cm)^{-1}$
Sr = 0	5.10(5)	27
Sr = 0.02	8.76(4)	95
Sr = 0.05	8.94(7)	357
Sr = 0.08	7.81(4)	107
Sr = 0.10	7.20(5)	49
Sr = 0.15	7.00(3)	112

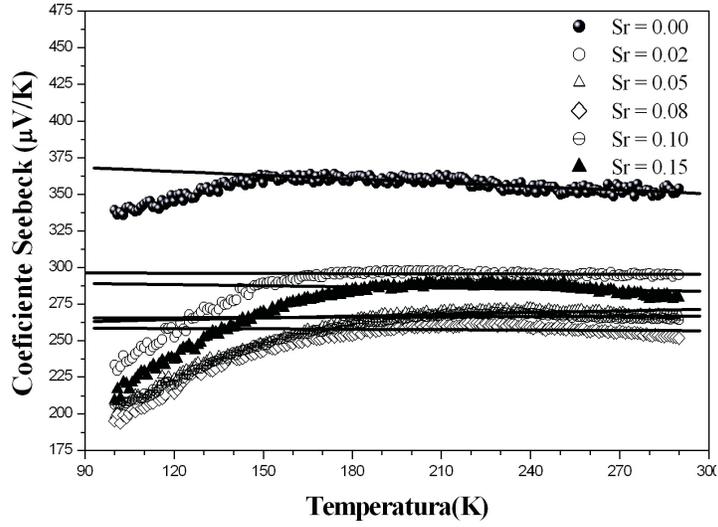


Figura 3.11: Comportamiento del coeficiente Seebeck con la temperatura, las líneas sólidas son el mejor ajuste de los datos experimentales al modelo de Heikes.

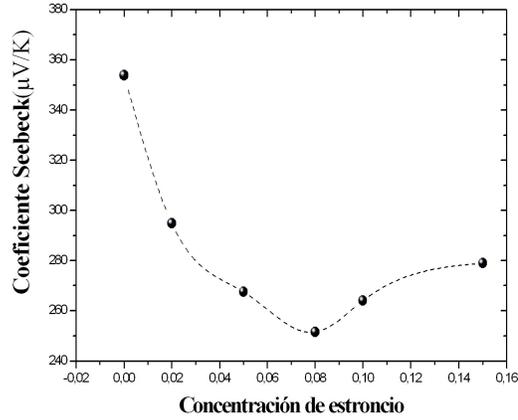


Figura 3.12: Comportamiento de la magnitud del coeficiente Seebeck con el contenido de estroncio a temperatura ambiente.

electrones interactuantes, en donde la repulsión electrón-electrón es grande y en consecuencia el comportamiento del coeficiente Seebeck con la temperatura puede ser interpretado utilizando el modelo propuesto por Heikes, como se expuso previamente en la sección 1.5.2 [16-20]. Según este modelo, el coeficiente Seebeck está dado por:

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{\kappa_B}{e} \ln \left(2 \frac{1-c}{c} \right) = -\frac{\kappa_B}{e} \ln 2 - \frac{\kappa_B}{e} \left(\frac{1-c}{c} \right) \quad (3.14)$$

donde, c representa el número de portadores de carga por sitio de cobalto.

Ajustando los datos experimentales a este modelo (líneas sólidas en la figura 3.11), fue posible obtener

valores para c , estos resultados se muestran en la tabla 3.8. Como se puede apreciar la sustitución de estroncio en el compuesto, condujo a un aumento en el número de portadores de carga por sitios de cobalto, alcanzando un máximo valor de 0.090 para el caso de las muestras dopadas con valores de estroncio iguales a 0.05 y 0.08.

Tabla 3.8: Número de portadores de carga por sitio de cobalto para diferentes niveles de estroncio en compuestos de CaSrCoO.

Muestra	c
Sr = 0.00	0.025(1)
Sr = 0.02	0.060(1)
Sr = 0.05	0.090(3)
Sr = 0.08	0.090(3)
Sr = 0.10	0.085(3)
Sr = 0.15	0.064(3)

Los modelos utilizados para interpretar el comportamiento de $\sigma(T)$ y de $S(T)$ en el rango de temperatura comprendido entre 190K y 290K, evidencian una conducción entre estados localizados por un proceso de “hopping” entre vecinos cercanos. Además, el incremento en el número de portadores de carga por sitio de cobalto con la adición de estroncio da cuenta del incremento en la conductividad eléctrica como del decrecimiento del coeficiente Seebeck.

En el rango de temperatura $100K \leq T \lesssim 190K$, el coeficiente Seebeck es dependiente de la temperatura para las muestras dopadas, pudiéndose modelar mediante una expresión de la forma [22]:

$$S(T) = AT^n \quad (3.15)$$

Este comportamiento puede atribuirse a un mecanismo de conducción del tipo “hopping” de rango variable. Graficando $\log S(T)$ vs. $\log(T)$ (Ver figura 3.13) fue posible determinar valores para n cercanos a $\frac{1}{2}$, estos resultados se presentan en la tabla 3.9 y evidencian la tridimensionalidad del sistema [22].

Tabla 3.9: Valores de n obtenidos para diferentes concentraciones de Sr en compuestos de CaSrCoO en el régimen de hopping de rango variable.

Muestra	n
Sr = 0.02	0.56(1)
Sr = 0.05	0.48(1)
Sr = 0.08	0.51(1)
Sr = 0.10	0.48(1)
Sr = 0.15	0.57(1)

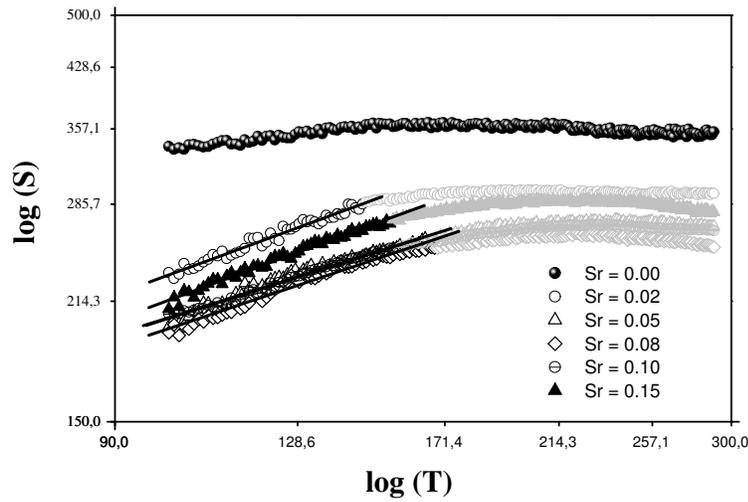


Figura 3.13: Comportamiento del coeficiente Seebeck en el rango de temperatura entre 100K y 190K. Las líneas sólidas representan el ajuste de los datos experimentales al modelo $S(T) = AT^n$.

3.6. Factor de Potencia

El rendimiento termoeléctrico de un material puede ser evaluado a través de su factor de potencia termoeléctrico, el cual se definió en la ecuación 1.75:

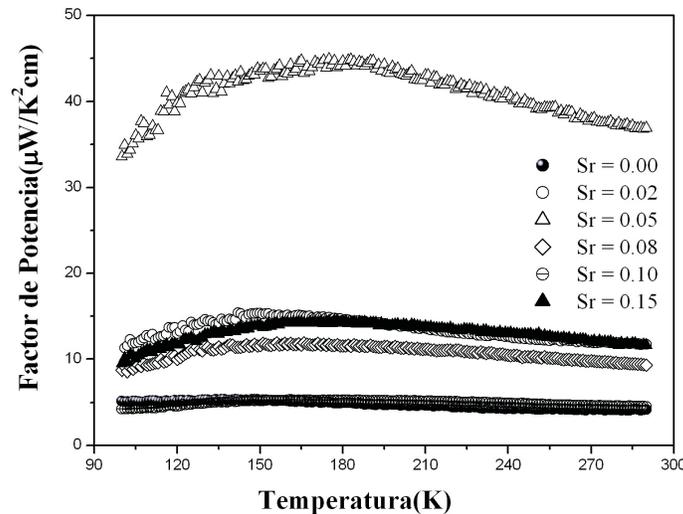


Figura 3.14: Comportamiento del factor de potencia con la temperatura y el contenido de Sr en muestras policristalinas de $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_9$.

$$PF = S^2 \sigma$$

donde S es el coeficiente Seebeck y σ la conductividad eléctrica del material [23, 24].

A partir de los resultados experimentales obtenidos para el coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica fue posible calcular el factor de potencia en función de la temperatura y del contenido de estroncio, este resultado se puede apreciar en la figura 3.14. La adición de estroncio en el compuesto de $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_9$ condujo a un aumento en su factor de potencia alcanzando valores máximos cercanos a $45\mu W/K^2cm$ en el rango de temperatura entre 130K y 200K aproximadamente, en el caso de la muestra con $Sr = 0.05$. Estos valores pueden ser comparables con los típicos mostrados por los materiales termoeléctricos convencionales, teniendo en cuenta que para aleaciones de Bi-Te y Bi-Sb se reportan valores para su factor de potencia cercanos a $30\mu W/K^2cm$ [25].

Entonces, el comportamiento de las propiedades de transporte y el factor de potencia ponen de manifiesto la utilidad de este tipo de compuestos en el diseño de aplicaciones tecnológicas basadas en los fenómenos termoeléctricos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] RODRÍGUEZ, J. E.: Los Óxidos Cerámicos como Materiales Termoeléctricos, *Rev. Acad. Colombiana Ciencia* 31(121) (2007), p. 545-555
- [2] MIYAZAKI, Y.: Crystal Structure and Thermoelectric Properties of the Misfit-Layered Cobalt Oxides, *Solid State Ionics*, 172 (2004), p. 463-467
- [3] LAMBERT, S.; LELIGNY, H.; GREBILLE, D.: Three Forms of the Misfit Layered Cobaltite $[Ca_2CoO_3][CoO_2]_{1.62}$ A 4D Structural Investigation, *Journal of Solid State Chemistry*, 160 (2001), p. 322-331
- [4] GLASSER D.: *Symmetry*, International Union of Crystallography, University College Cardiff Press, Wales, U.K., 1894
- [5] TRAQUEIA, L.; MARQUES, F.; KHARTON, V.: Oxygen Ion Conduction in Oxide Materials: Selected Examples and Basic Mechanisms, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 45(3) (2006), p. 115-121
- [6] NANSHENG, X.; HAILEI, Z.; XIONG, Z.; WENJING, W.: Dependence of critical radius of the cubic perovskite ABO_3 oxides on de radius of A- and B-sites cations, *International journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010), p. 7295-7301
- [7] HAYASHI, H.; INABA, H.; MATSUYAMA, M.; LAN, N.; DOKIYA, M.; TAGAWA, H.: Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*, 122 (1999), p. 1-15
- [8] GARCÍA, J.: *Síntesis de cerámicos tecnológicos mediante métodos de combustión de geles de acrilamida*, Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, 2007
- [9] PETRUCCI, R.; HORWOOD, W.; HERRING, G.: *Química general*, 8ª edición, Prentice Hall, España, 2007

- [10] WARREN, B.: *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, INC., New York, 1990
- [11] WANDEKAR, R.; WANI, B.; BHARADWAJ, S.: Crystal Structure, Electrical Conductivity, Thermal Expansion and Compatibility Studies of Co-Substituted Lanthanum Strontium Manganite System, *Solid State Sciences*, 11 (2009), p. 240-250
- [12] RASIT, K.; ANDERSON, H.: Electrical and Thermal Transport Properties of (La,Ca)(Cr,Co)O₃, *Journal of the European Ceramic Society*, 15 (1995), p. 867-874
- [13] JUNG, W.: Adiabatic small polaron hopping conduction in $La_{0.7}Nd_{0.3}Mn_{0.8}Cr_{0.2}O_3$, *Physica B*, 404 (2009), 1953-1956
- [14] LIU, H.Q.; SONG, Y.; ZHANG, S.N.; ZHAO, X.B.; WANG, Z.P: Thermoelectric Properties of $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ ceramics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70 (2009), p. 600-603
- [15] MOTT, N.F.; Davis, E.A.: *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979
- [16] KASANEVA, J.: *Caracterización eléctrica de capas delgadas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H)*, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 1990
- [17] CHAIKIN, P.M.; BENI, G.: Thermopower in the correlated hopping regime, *Physical Review B*, 13 (1976), p. 647-651
- [18] KWAK, J.F.; BENI, G.: Thermoelectric power of a Hubbard chain with arbitrary electron density: Strong-coupling limit, *Physical Review B*, 13 (1976), p. 652-657
- [19] KOSHIBAE, W.; TSUTSUI, K.; MAEKAWA, S.: Thermopower in cobalt oxides, *Physical Review B*, 62(11)(2000), p. 6869-6872
- [20] KOSHIBAE, W.; MAEKAWA, S.: Effect of spin and orbital on thermopower in strongly correlated electron systems, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258-259(2003), p. 216-218
- [21] BAERISWYL, D.; CAMPBELL, D.; CARMELO, J.; GUINEA, F.; LOUIS, E.: *The Hubbard Model, Its Physics and Mathematical Physics*, NATO ASI Series, Series B: Physics Vol 343, United States of America, 1993.
- [22] LIEN, V.; DINH, D.: Coulomb correlation effects in variable-range hopping thermopower, *Physics letters A*, 261(1999), p. 108-113
- [23] RODRÍGUEZ, J. E.: Un Enfriamiento Silencioso, *Momento* 8 (2004), p. 3-14
- [24] STANLEY, W. ANGRIST: *Direct Energy Conversion, fourth edition*, Carnegie-Mellon University, Library of Congress Catalog in Publication Data, Printed in the United States of America, 1982
- [25] RODRÍGUEZ, J.E.; Cadavid, D.: Synthesis and thermoelectric properties of polycrystalline Bi – Sb alloys, *Rev. de Física: Momento*, 34(2007), p. 19-35

Conclusiones

El estudio del efecto del dopaje con estroncio en el compuesto $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_{9+\delta}$, permite llegar a las siguientes conclusiones:

- Utilizando el método de reacción de estado sólido, fue posible preparar muestras del compuesto $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_{9+\delta}$ con concentraciones de estroncio entre 0 y 0.15.
- Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido permitieron establecer que el compuesto $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_{9+\delta}$ presenta una morfología granular definida, la cual tiende a desaparecer en las muestras dopadas.
- La caracterización estructural realizada a partir del análisis de difracción de rayos-X, permitió establecer el carácter ortorrómbico de la estructura cristalina del compuesto, en donde los parámetros de red y volumen de la celda unitaria aumentaron con la concentración de estroncio.
- El tamaño del cristalito calculado mediante la fórmula de Scherrer, tiende a aumentar a medida que se incremento el contenido de estroncio, siendo máximo para las muestras con una concentración de estroncio de 0.08 y 0.10.
- La conductividad eléctrica muestra un comportamiento de carácter semiconductor. Para bajas concentraciones de estroncio su magnitud se incrementa, tomando valores máximos a temperatura ambiente cercanos a 515 Scm^{-1} , mientras que para mayores concentraciones de estroncio la conductividad decreció retornando a valores alrededor de 100 Scm^{-1} . Esta tendencia se relacionó con el comportamiento del número de portadores de carga por sitio de cobalto y con la alteración de su movilidad.
- La conductividad eléctrica en el rango entre 100K y 200K presenta el comportamiento típico de pequeños polarones activados mediante el mecanismo “hopping” descrito por el modelo $\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$. Mientras que en el rango de temperatura entre 200K y 290K, se sugirió un mecanismo “hopping” entre estados localizados cerca del nivel de la energía de Fermi, el cual se puede interpretar en términos de la expresión $\sigma(T) = \sigma_2 \exp\left(-\frac{W_2}{k_B T}\right)$.

- Los compuestos obtenidos presentan altos valores para el coeficiente Seebeck, el cual es positivo en todo el rango de temperatura estudiado, evidenciando una conducción mediante portadores de carga positivos. Su magnitud disminuye con la adición de estroncio, siendo mínima para las muestras con mayores niveles de dopado, este resultado fue interpretado utilizando el modelo propuesto por Heikes y permitió establecer un aumento en el número de portadores de carga por sitios de cobalto c con la adición de estroncio siendo máximo en las muestras con un nivel de dopado de 0.08 y 0.10, en donde se reportó un número de portadores de carga por sitios de cobalto de 0.09.
- El comportamiento del coeficiente Seebeck con la temperatura presenta dos tendencias, la primera, en el rango de temperatura entre 100K y 190 K, donde la conducción se atribuye al mecanismo de “hopping” de rango variable. A temperaturas cercanas a la del ambiente, $S(T)$ es aproximadamente independiente de la temperatura, el cual se interpretó mediante el modelo Hubbard para el caso de electrones interactuantes.
- Las propiedades termoeléctricas del compuesto preparado se evaluaron a través del cálculo del factor de potencia termoeléctrico. Este parámetro de rendimiento mostró valores máximos cercanos a $45\mu W/K^2cm$ en el rango de temperatura entre 130K y 200K aproximadamente, en el caso de la muestra con un nivel de dopado igual a 0.05. Estos valores permiten considerar este tipo de cerámicas como materiales útiles en el desarrollo de dispositivos termoeléctricos.

Perspectivas

El comportamiento de las propiedades de transporte y los altos valores mostrados por el factor de potencia en este tipo de compuestos, permiten considerarlo como un material con notables perspectivas para ser implementado como termoelemento en el diseño de dispositivos termoeléctricos. Por esta razón, se plantean las siguientes actividades complementarias:

- Realizar mediciones de conductividad térmica a fin de estudiar su comportamiento y calcular la figura de mérito del compuesto.
- Preparar muestras del compuesto $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_{9+\delta}$, para una concentración de estroncio de 0.05, adicionando partículas de plata u oro con el fin de aumentar la conductividad eléctrica del compuesto.
- Efectuar otro tipo de sustituciones tanto para el calcio como para el cobalto a fin de estudiar sus propiedades de transporte.

CAPÍTULO

4

Producción Bibliográfica