



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Propiedades Termoeléctricas de compuestos CaSrCoO

Natalia Lina Gallo Manrique

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C., Colombia
2011

Propiedades Termoeléctricas de compuestos CaSrCoO

Natalia Lina Gallo Manrique

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

Director(a):
Profesor Julio Evelio Rodríguez

Línea de Investigación:
Física de la Materia Condensada
Grupo de Investigación:
Materiales Termoeléctricos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2011

(lema)

Descubrí el secreto del mar meditando sobre de una
gota de rocío.

Antonio Machado

Agradecimientos

Quiero manifestar mi gratitud con la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá por el apoyo prestado y por permitirme vivir los principios institucionales por medio del valioso y dedicado servicio de los docentes y personal administrativo. De manera especial agradezco al profesor Julio Evelio Rodríguez director del presente trabajo por su empeño en transmitirme su experiencia, rigurosidad y disciplina en la obtención de un trabajo académico de calidad, gracias por su paciencia, dedicación y su constante apoyo. Agradezco al grupo de Materiales Termoeléctricos en especial a Ignacio Villa “Nacho” por sus valiosos aportes.

Agradezco a la Subdirección de Formación de Educadores de la Secretaría de Educación del Distrito por el apoyo económico otorgado, a las directivas y compañeros de la Institución Educativa Distrital “República de México” por su ayuda al brindarme los espacios de tiempo necesarios para desarrollar mis actividades académicas.

Agradezco a mi madre Flor María Manrique y a mi hermana Liliana Gallo por apoyarme en las labores cotidianas cuando se tornaron imposibles y por tolerar la constante invasión de libros, fotocopias, artículos etc. en los espacios sociales de la casa.

Finalmente, agradezco a Dios por darme la vida y por concederme el valor y la humildad cuando hubiera sido más fácil darme por vencida.

Resumen

Utilizando el método de reacción sólida se prepararon muestras policristalinas de $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_{9+\delta}$ (CaSrCoO) con $0 \leq x \leq 0.15$, las cuales presentan una estructura cristalina de carácter ortorrómbico, cuyos parámetros de red aumentaron a medida que se incrementó el contenido de estroncio. Sus propiedades de transporte se estudiaron en el rango de temperatura entre 100 y 290 K a partir de mediciones de coeficiente Seebeck $S(T)$ y resistividad eléctrica $\rho(T)$ en función de la temperatura y el contenido de Sr. El coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango de temperatura estudiado, indicando una conducción a través de portadores de carga positivos, su magnitud decrece con el contenido de Sr, mostrando un comportamiento aproximadamente independiente con la temperatura. La conductividad eléctrica presentó un aumento con el nivel de estroncio siendo máxima para la muestra dopada con una concentración de 0.05, para la cual se reportaron valores cercanos a 520 Scm^{-1} , este comportamiento puede estar relacionado con una disminución en la energía de activación, un aumento en la distancia del hopping ó con alteraciones en la concentración de portadores de carga. A partir de las medidas de $S(T)$ y $\rho(T)$ se calculó el factor de potencia termoeléctrico PF, el cual alcanza valores máximos cercanos a $45 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ en el rango de temperatura entre 130K y 200K, para la muestra con una sustitución de estroncio igual a 0.05. Estos valores permiten considerar este tipo de cerámicas como materiales útiles para el desarrollo de dispositivos termoeléctricos.

Palabras clave: Compuestos de CaSrCoO, Termoelectricidad, Propiedades de transporte, Conducción por hopping .

Abstract

We have used the solid state reaction method to prepare $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_{9+\delta}$ polycrystalline samples ($0 \leq x \leq 0.15$), the obtained compounds have an orthorhombic crystalline structure, where the lattice parameters increases with the Sr content. Their transport properties were studied from Seebeck coefficient $S(T)$ and electrical resistivity $\rho(T)$ measurements as a function of the temperature and Sr content, in the temperature range between 100 and 290 K. The Seebeck coefficient is positive over the measured temperature range, wich suggests a conduction given by positive charge carriers, its magnitude decreases with the Sr content being temperature independent. The electrical conductivity exhibits an increment with the Sr level, it reaches maximum values close to 520 Scm^{-1} , this behavior may be related to a decrease in activation energy, an increase in the hopping distance or to changes in the charge carriers concentration. The thermoelectric power factor PF was obtained from measurements of $S(T)$ and $\rho(T)$, it reaches maximum values close to $45 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$. These results become these kind of ceramics promising thermoelectric compounds.

Keywords: CaSrCoO compounds, Thermoelectricity, Transport properties, Hopping conduction. .

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	5
Resumen	7
1. Aspectos Teóricos	23
1.1. Fenómenos de transporte en materiales sólidos	23
1.1.1. Introducción	23
1.1.2. Ecuación de Boltzmann	23
1.1.3. Coeficientes Macroscópicos de Transporte	27
1.1.4. Efectos Termoeléctricos	28
1.1.5. Relaciones de Kelvin-Onsager	30
1.2. Dispositivos termoeléctricos	31
1.2.1. Generador termoeléctrico	31
1.2.2. Refrigerador Termoeléctrico	35
1.2.3. Figura de mérito	37
1.3. Electrones en un medio no cristalino	38
1.3.1. Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura	42
1.4. Efectos de interacciones entre portadores de carga y fonones	43
1.4.1. Polarones	44
1.5. Coeficiente Seebeck	45
1.5.1. Coeficiente Seebeck en fermiones sin espín	47
1.5.2. Sistemas Interactuantes	47
1.6. “Hopping” de Rango Variable	48
1.7. Características del compuesto	49

2. Técnicas Experimentales	55
2.1. Método de reacción de estado sólido	55
2.2. Análisis de estructuras cristalinas	56
2.2.1. Difracción de rayos X	56
2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido	59
2.3. Técnicas de medición de propiedades de transporte	60
2.3.1. Coeficiente Seebeck	60
2.4. Resistividad Eléctrica	62
2.5. Preparación de las muestras	63
3. Resultados Experimentales y Análisis	67
3.1. Introducción	67
3.2. Caracterización Morfológica	68
3.3. Caracterización Estructural	68
3.4. Conductividad Eléctrica	76
3.5. Coeficiente Seebeck	80
3.6. Factor de Potencia	83
4. Producción Bibliográfica	91

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Circuito básico para la medición del coeficiente Seebeck.	28
1.2. Circuito básico para la medición efecto Peltier.	29
1.3. Representación de un generador termoeléctrico.	32
1.4. Esquema de un refrigerador termoeléctrico básico	35
1.5. Variación del coeficiente máximo de rendimiento de un refrigerador termoeléctrico con respecto a la diferencia de temperatura [4].	38
1.6. Arreglo cristalino empleado en el modelo de Anderson el cual está compuesto por pozos de energía potencial. a) Sin un potencial aleatorio y b) con un potencial aleatorio. Igualmente se presenta la densidad de estados [8, 9, 10].	40
1.7. Banda de conducción en un material no cristalino, E_C representa el ancho de movilidad.	41
1.8. Ilustración del efecto de la temperatura en la variación de los procesos de conducción, se asume que $T_1 > T_2 > T_3$	43
1.9. Unidad estructural básica de una perovskita ideal [21].	50
1.10. Estructura cristalina del compuesto $Ca_3Co_4O_9$ [24].	51
2.1. Procesos de difusión en un sólido a) migración atómica y b) migración por intersticios.	56
2.2. Proceso de interdifusión de los materiales A y B para la formación de una solución.	57
2.3. Sección transversal de un tubo de rayos X [7].	58
2.4. Esquema de un difractómetro con geometría Bragg-Bretano [4].	58
2.5. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.	59
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.	61
2.7. Método de cuatro puntas empleado para la medición de la resistividad eléctrica.	62

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	64
2.9.	Tratamientos térmicos utilizados en la preparación del compuesto de CaSrCoO. [a]Primer tratamiento térmico y [b] Segundo tratamiento térmico.	64
3.1.	Micrográficas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido en compuestos de CaSrCoO.	68
3.2.	Distribución del tamaño de grano para la muestra no dopada ($Ca_3Co_4O_9$).	69
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.	70
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].	71
3.5.	Estructura cristalina del compuesto $Ca_3Co_4O_9$	74
3.6.	Comparación entre los difractogramas calculado y experimental del compuesto $Ca_3Co_4O_9$	74
3.7.	Conductividad eléctrica como función de la temperatura en compuestos de CaSrCoO con diferentes concentraciones de estroncio.	76
3.8.	Comportamiento de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente con el contenido de estroncio	77
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 $\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp(-\frac{E_a}{K_B T})$	78
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.	80
3.11.	Comportamiento del coeficiente Seebeck con la temperatura, las líneas sólidas son el mejor ajuste de los datos experimentales al modelo de Heikes.	81
3.12.	Comportamiento de la magnitud del coeficiente Seebeck con el contenido de estroncio a temperatura ambiente.	81
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 $S(T) = AT^n$	83
3.14.	Comportamiento del factor de potencia con la temperatura y el contenido de Sr en muestras policristalinas de $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_9$	83

ÍNDICE DE CUADROS

3.1. Parámetros de red obtenidos a partir del análisis de difracción de rayos X, para el compuesto CaSrCoO.	69
3.2. Radios iónicos de los átomos que constituyen el compuesto CaSrCoO [9].	72
3.3. Radio crítico y factor de tolerancia para el compuesto CaSrCoO con diferentes concentraciones de estroncio.	73
3.4. Índices de Miller y parámetros de red obtenidos a partir del análisis de difracción de rayos-X para el compuesto CaSrCoO.	75
3.5. Tamaño del cristalito calculado a partir de la fórmula de Scherrer para el compuesto CaSrCoO.	76
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.	78
3.7. Energía del “hopping” W_2 y factor preexponencial σ_2 para diferentes concentraciones de estroncio en compuestos de CaSrCoO.	80
3.8. Número de portadores de carga por sitio de cobalto para diferentes niveles de estroncio en compuestos de CaSrCoO.	82
3.9. Valores de n obtenidos para diferentes concentraciones de Sr en compuestos de CaSrCoO en el régimen de hopping de rango variable.	82

Resumen

Muestras policristalinas con una composición nominal $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_9$, fueron preparadas empleando el método de reacción de estado sólido para concentraciones de estroncio comprendidas entre 0 y 0.15. El análisis de difracción de rayos-X evidenció un compuesto con la presencia de la fase $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_9$ con una estructura cristalina de carácter ortorrómbico, la cual presentó un aumento en sus parámetros de red a medida que se incrementa el nivel de estroncio. Igualmente, la fórmula de Scherrer mostró un incremento en el tamaño del cristalito para las muestras dopadas.

La caracterización morfológica realizada a través de análisis de microscopía electrónica de barrido, reveló una estructura granular bien definida, con la presencia de espacios intergranulares. Para la muestra no dopada se observó la presencia de granos en forma de discos, sin una orientación preferencial y con un valor promedio para su diámetro de $4.7 \pm 0.1 \mu m$.

Las propiedades de transporte fueron estudiadas en el rango de temperatura entre 100K y 290K. Tanto el coeficiente Seebeck como la conductividad eléctrica presentaron dos tipos de comportamiento con la temperatura, los cuales fueron interpretados a través del modelo de Anderson, según el cual, los portadores de carga se comportan como pequeños polarones.

La conductividad eléctrica presentó un aumento con el nivel de estroncio siendo máxima para la muestra dopada con una concentración de 0.05, para la cual se reportaron valores cercanos a $520 Scm^{-1}$. Este comportamiento puede estar relacionado con una disminución en la energía de activación del compuesto, un aumento en la distancia del hopping o con alteraciones en la concentración de portadores de carga.

Por otra parte, el coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango de temperatura estudiado, lo cual evidencia una conducción dada por portadores de carga positivos. Entre 100 K y 190 K el comportamiento del coeficiente Seebeck con la temperatura fue dominado por un mecanismo de conducción tipo "hopping" de rango variable, este análisis evidenció la tridimensionalidad del sistema. Entre 190 K y 290 K el coeficiente Seebeck es aproximadamente independiente de la temperatura, este comportamiento se explicó empleando el modelo Hubbard para sistemas fuertemente correlacionados, encontrándose que la adición de estroncio condujo a un aumento en el número de portadores de carga por sitio de cobalto.

Las mediciones de la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck permitieron calcular el factor de potencia termoeléctrico, el cual alcanzó valores máximos cercanos a $45\mu W/K^2cm$ en el rango de temperatura entre 130K y 200K aproximadamente para el caso de la muestra con una sustitución de estroncio igual a 0.05.

El comportamiento de las propiedades de transporte y los valores mostrados por el factor de potencia hacen evidente tanto la eficacia de los métodos de preparación como la potencialidad de este compuesto como posible material útil en el diseño de dispositivos basados en los fenómenos termoeléctricos.

Introducción

Actualmente, la búsqueda de fuentes alternativas de energía apunta hacia sistemas eficientes y ambientalmente amigables. En este sentido los materiales termoeléctricos vienen siendo estudiados a fin de ser empleados en la construcción de generadores termoeléctricos debido a su habilidad para convertir energía térmica en eléctrica. Lo cual da lugar a la generación de energía eléctrica útil a partir de fuentes térmicas de desecho. Estos materiales también pueden emplearse en la construcción de refrigeradores de estado sólido, teniendo en cuenta que pueden generar diferencias de temperatura cuando una corriente eléctrica circula a través de ellos [1, 2].

Dentro de las ventajas generales que los materiales y dispositivos termoeléctricos ofrecen frente a sistemas convencionales, se encuentran su alta confiabilidad, no poseer partes móviles y ser silenciosos. Actualmente los generadores termoeléctricos son empleados como fuentes de poder en los proyectos relacionados con la investigación del espacio profundo donde no es posible emplear las celdas fotovoltaicas [1].

Los refrigeradores termoeléctricos presentan ventajas frente a los refrigeradores convencionales, debido a que no emplean gases fluorocarbonados, por tanto no representan un riesgo para la capa de ozono, ni son fuentes indeseables de ruido. Además, pueden producir frío o calor cuando se invierte la dirección de la corriente aplicada, también la potencia refrigerante puede controlarse fácilmente al cambiar la corriente de alimentación. Estos dispositivos vienen siendo empleados en refrigeradores portátiles, en la refrigeración de detectores de infrarrojo y en la refrigeración de dispositivos microelectrónicos [3]. Sin embargo, debido a que solo producen moderados niveles de enfriamiento resultan ineficientes en comparación con los refrigeradores convencionales, razón por la cual son utilizados en aplicaciones en las cuales la confiabilidad o la conveniencia son más importantes que la economía [1, 4].

La eficiencia de un material termoeléctrico depende, entre otros factores, de su figura de mérito $\mathcal{Z}T = S^2T/\kappa\rho$, donde, S , es el coeficiente Seebeck, ρ , la resistividad eléctrica y κ , la conductividad térmica del material [2]. El problema central en la investigación de materiales termoeléctricos radica en encontrar compuestos con altos valores para su figura de mérito, en los rangos de temperatura de interés, lo cual involucra el control simultáneo en los tres parámetros de transporte S , κ y

ρ . En este sentido, los mejores materiales termoeléctricos son los semiconductores y especialmente los altamente dopados, debido a que ofrecen la posibilidad de manipular tanto la resistividad eléctrica como la conductividad térmica, al igual que la densidad de portadores de carga [3].

Aunque los efectos termoeléctricos fueron descubiertos a principios del siglo 19, solo hasta la mitad del siglo 20 los dispositivos de conversión de energía basados en los fenómenos termoeléctricos llegaron a ser plenamente estudiados. Por esta razón, la principal aplicación de estos efectos por más de un siglo fue la medición de temperatura, mientras que su uso en dispositivos de conversión energética solo fue posible con el desarrollo del entendimiento de los materiales semiconductores y la evolución de los métodos de su preparación [1, 3].

Dentro de los compuestos termoeléctricos convencionales se encuentran, las aleaciones de Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 con un rango de operación comprendido entre 150K y 300 K [5]; a pesar de sus altos valores para la figura de mérito ($\mathcal{Z}T \approx 1$), presentan algunas desventajas como mostrar baja resistencia a la oxidación, algunos de ellos son tóxicos e inestables a temperaturas elevadas lo que hace que posean limitaciones en sus aplicaciones a temperaturas superiores a 1000K rango en el cual se utilizan aleaciones de $Si - Ge$ [1, 3].

Un nuevo material que satisface muchos de los requerimientos de un material termoeléctrico son las skutteruditas llenas. Sin embargo, estos compuestos no son fáciles de sintetizar en forma pura, lo que hace que muchas de sus propiedades eléctricas, térmicas y estructurales aún no estén completamente determinadas [1].

Recientemente, el estudio de los óxidos cerámicos como materiales termoeléctricos se ha incrementado debido a que son materiales que pueden operar en un amplio rango de temperatura, además presentan alta estabilidad física y química, resistencia a la oxidación, bajo costo y mínima toxicidad [6]. Dentro de estos materiales se encuentra la familia de los cupratos semiconductores caracterizados por presentar una estructura deficiente en oxígeno, formada por planos de CuO_2 . Este tipo de compuestos muestran dramáticos cambios en sus propiedades eléctricas y magnéticas como resultado de pequeñas alteraciones en su estructura química [1].

Por otra parte, los óxidos de cobalto, como $NaCo_2O_4$ y series de La y Ca atraen la atención gracias a sus potenciales propiedades termoeléctricas, cuyo origen e interpretación aún no es claro, por lo que son objeto de intensas investigaciones teóricas y experimentales [4]. Sin embargo, a pesar de que el compuesto $NaCo_2O_4$, presenta una alta figura de mérito ($\mathcal{Z}T \approx 0.8$), sus aplicaciones son limitadas debido a la volatilidad del sodio sobre $800^\circ C$ [7, 8]. Dentro de estos óxidos de cobalto se encuentra el compuesto $Ca_3Co_4O_9$, el cual es objeto de estudio en el presente trabajo. Este compuesto posee una estructura tipo perovskita constituida por dos tipos de capas alternadas en una misma dirección. En una de las capas, los átomos de Co están rodeados por seis átomos de oxígeno en una configuración octahedral. En la otra capa, el Ca, el Co y el O forman una estructura aislante tipo roca triple de sal ($Ca_2CoO_{3+\delta}$). Cristales como estos, con estructuras por capas pueden ser considerados superredes naturales, debido a que están constituidas por capas conductoras y aislantes ubicadas alternadamente y pueden ofrecer un alto desempeño termoeléctrico [6, 9].

Los esfuerzos encaminados a mejorar las propiedades termoeléctricas del compuesto $Ca_3Co_4O_9$ se han orientado hacia la alteración de su estructura química y de la optimización sus métodos de preparación, mostrando que al sustituir Ca por Bi, Na ó elementos de tierras raras y Co por metales de transición (Fe, Mn, Ni, Cu) se consigue aumentar su figura de mérito. Otros estudios han conseguido un mejoramiento en las propiedades termoeléctricas al adicionar un metal pulverizado de baja resistividad (Ag ó Au) a fin de disminuir la resistividad eléctrica del compuesto debido a que las partículas del metal actúan como conexiones eléctricas entre los granos del compuesto [9, 10].

Particularmente, se encuentra que la sustitución de Ca por Ag en $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ provee simultáneamente el decrecimiento de la resistividad eléctrica y un incremento del coeficiente Seebeck, debido al aumento en la concentración de portadores y al cambio en la movilidad de estos. También se encuentra que el dopaje puede ser ventajoso para reducir la conductividad térmica, en este caso la figura de mérito reportó valores cercanos a 0.3 a 1000K para las muestras de $\text{Ca}_{0.27}\text{Ag}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [11].

Para compuestos del tipo $[\text{A}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_x\text{O}_3][\text{CoO}_2]_{1.8}$ donde A= Pb ó Tl, se encontró un contraste entre el efecto moderado que produjo la sustitución de Sr por Co en las cobaltitas con base en Tl, frente a las drásticas modificaciones presentadas en las cobaltitas con base Pb. En general, estos compuestos exhibieron un comportamiento aislante para las muestras no dopadas y un comportamiento de semiconductor metálico cuando se efectuó la sustitución [2].

Sin embargo, el análisis de las propiedades termoeléctricas del compuesto $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, hasta el momento, no reporta un estudio sistemático que permita determinar la incidencia de la sustitución y el método de preparación del compuesto sobre el incremento en la figura de mérito, por lo que constituye un tema abierto que puede conducirnos hacia un material con notables aplicaciones en la conversión de energía mediante dispositivos termoeléctricos[7].

En este trabajo se aborda el estudio de las propiedades de transporte del compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en función de la sustitución de calcio por estroncio y de la temperatura, estas propiedades de transporte se estudiaron utilizando el modelo propuesto por Anderson. De la misma manera, se estudió la influencia de la sustitución de átomos de calcio por estroncio sobre las propiedades estructurales y morfológicas del compuesto.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] RODRÍGUEZ, J. E.: Un Enfriamiento Silencioso, *Momento* 8 (2004), p. 3-14
- [2] MAIGNAN, A.; HÉBERT, S.; PI, L.; PELLOQUIN, D.; MARTIN, C.; MICHEL, C.; HERVIEU, M.; RAVEAU, B.: Perovskite Manganites and Layered Cobaltites: Potential Materials for Thermoelectric Applications, *Crystal Engineering* 5 (2002), p. 365-382
- [3] STANLEY W. ANGRIST, *Direct Energy Conversion, fourth edition, Carnegie-Mellon University*, Library of Congress Catalogin in Publication Data, printed in the United States of America, 1982
- [4] RODRÍGUEZ, J. E.: Los Óxidos Cerámicos como Materiales Termoeléctricos, *Rev. Acad. Colombiana Ciencia* 31 (121), 2007, p. 545-555
- [5] TAEK SOO, K.; IK SOO, K.; TAEK KYUNG, K.; SOON JIK, H.; BYONG SUN C.: Thermoelectric properties of p-type 25 % Bi_2Te_3 +75 % Sb_2Te_3 alloys manufactured by rapid solidification and hot pressing, *Materials Science and Engineering*, B90 (2002), p. 42-46
- [6] ZHOU, J.; ZHU, T.J.; ZHAO, X.B.: Thermoelectric Properties of Perovskite-Type Oxide $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0, 0.1$) Prepared by Solid State Reactions, *Materials Science and Engineering B*, 128 (2006), p. 174-178
- [7] SIWEN, L.; RYOJI, F.; ICHIRO, M.; HIROYOKI, Y.; KAZUO, U.; SATOSHI, S.: Synthesis and Thermoelectric Properties of the New Oxide Ceramics $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_{9+\delta}$, *Ceramics International* 27 (2001), p. 321-324
- [8] TERASAKI, I.: Transport properties and electronic states of the thermoelectric oxide $NaCo_2O_4$, *Physica B*, 328 (2003), p. 63-67
- [9] ZHANG, Y.; ZHANG, J.: Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Textured $Ca_3Co_4O_9$ Ceramics by Spark Plasma Sintering, *Journal of Materials Processing Technology* 208 (2008), p. 70-74

- [10] XIANG, P.; KINEMUCHI, Y.; KAGA, H.; WATARI, K.: Fabrication and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ Composites, *Journal of Alloys and Compounds* 454 (2008), p. 364-369
- [11] Wang Y., Sui Y., Cheng J., Wang X., Miao J., Liu Z., Qian Z., Su W.: High Temperature Transport and Thermoelectric Properties of Ag-Substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, *Journal of Alloys and Compounds*, 448 (2008), p. 1-5

CAPÍTULO

1

Aspectos Teóricos

1.1. Fenómenos de transporte en materiales sólidos

1.1.1. Introducción

Los fenómenos de transporte son consecuencia de la aparición de estados de no-equilibrio entre los sistemas de partículas que componen una muestra sólida a causa de la presencia de fuerzas internas y/o externas como aquellas asociadas a campos electromagnéticos, tensiones mecánicas, gradientes de concentración o de temperatura, presencia de defectos cristalinos, etc. Estos estados de no equilibrio originan movimientos en las partículas del material dando lugar a nuevos estados de equilibrio en los cuales la energía del sistema es mínima. El desplazamiento de las partículas genera densidades de corriente que representan cualitativamente el flujo de partículas por unidad de área y de tiempo.

Una densidad de corriente eléctrica se genera por la acción de un campo eléctrico produciendo el desplazamiento de portadores de carga de conducción en un metal ó material semiconductor. Sin embargo, este desplazamiento también puede originarse por un gradiente de temperatura $\vec{\nabla}T$ o por un gradiente de concentración de electrones $\vec{\nabla}N$, de igual forma puede ocurrir con la densidad de corriente de calor.

Una de las formulaciones más elementales para abordar las relaciones entre las corrientes eléctricas y térmicas es la teoría cinética, la cual permite encontrar ciertas respuestas que son correctas para propósitos prácticos a pesar de no proveer una teoría rigurosa de los coeficientes de transporte [1, 2].

1.1.2. Ecuación de Boltzmann

La relación entre las corrientes eléctricas y térmicas que se presentan al someter un material a la acción de campos eléctricos y/o gradientes de temperatura se describe a través de la ecuación de Boltzmann

[3]. Con ayuda de esta ecuación es posible investigar la forma en la que cambia la distribución de portadores en equilibrio térmico, cuando esta es alterada por la presencia de fuerzas externas y como resultado de procesos de dispersión electrónica. Para formular la ecuación de Boltzmann es necesario definir una función de distribución $f_k(r)$, la cual proporciona una descripción completa del estado macroscópico de un sistema, permitiendo el cálculo de todas las magnitudes de interés físico. La función de distribución $f_k(r)$ mide el número probable de partículas, en el estado \vec{k} , encontradas en una unidad de volumen alrededor de \vec{r} . Para el caso particular de electrones libres en un metal, en equilibrio térmico y bajo condiciones de temperatura homogénea y sin la presencia de campos externos, esta función de distribución es la función de distribución de Fermi-Dirac y es representada por la siguiente ecuación [2, 3]:

$$f_0\{E_k\} = \frac{1}{e^{(E_k - E_f)/\kappa T} + 1} \quad (1.1)$$

Como puede observarse, esta función de distribución en equilibrio es independiente de la posición. Sin embargo, fuera del equilibrio, la función de distribución puede depender espacial y temporalmente debido a la influencia de los siguientes mecanismos:

- (a) *Difusión*. La presencia de un gradiente de concentración de vacantes o de átomos de impurezas, generará un flujo de estos moviéndose a través del sólido, en consecuencia la rata de variación de $f_k(r)$ será:

$$\dot{f}_k|_{difusión} = -\vec{v}_k \cdot \nabla_r f_k(r) \quad (1.2)$$

donde, \vec{v}_k es la velocidad promedio de los portadores de carga en el estado k .

- (b) *Campos externos*. La acción de campos electromagnéticos, producirá un cambio en el número de estados de ocupación en el estado \vec{k} conforme los portadores se dirigen a través y bajo la acción de estos campos, a una rata de:

$$\dot{f}_k|_{campos} = -\frac{e}{\hbar} \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \times \vec{H} \right) \cdot \nabla_k f_k(r) \quad (1.3)$$

donde \vec{E} es el campo eléctrico y \vec{H} el campo magnético.

- (c) *Dispersión*. En un sólido los procesos dispersivos se pueden originar por la presencia de vacancias, impurezas químicas, dislocaciones o por fronteras granulares. El efecto general producido por estas imperfecciones consiste en reducir el flujo de calor y carga eléctrica, dirigiendo a los portadores de un estado a otro, a través de la interacción mutua o colisiones con defectos en la red lo que da lugar a una rata neta de cambio de la función de distribución.

La rata neta de cambio de la función de distribución \dot{f}_k entendida como la suma entre los efectos producidos por los mecanismos de difusión, campos y dispersión es cero para el estado estacionario y se representa a través de la siguiente expresión:

$$\dot{f}_k = \dot{f}_k|_{difusión} + \dot{f}_k|_{campos} + \dot{f}_k|_{dispersión} = 0 \quad (1.4)$$

La ecuación 1.4, es la *ecuación de Boltzmann* en su forma general. Sin embargo, el término dispersivo hace que esta ecuación posea cierto grado de complejidad, si se tiene en cuenta que para describir el proceso de dispersión de electrones es preciso considerar la probabilidad $w_{kk'}$ de que el electrón sea dispersado desde un estado de Bloch $\psi_k(r)$ a un estado $\psi_{k'}(r)$ bajo la influencia de uno ó más de los procesos dispersivos debidos a imperfecciones de la red, esta probabilidad de transición será [2]:

$$w_{k'k} \propto |\langle k' | \mathcal{H}' | k \rangle|^2 = \left| \int dr \psi_{k'}^*(r) \mathcal{H}' \psi_k(r) \right|^2 \quad (1.5)$$

donde \mathcal{H}' es el Hamiltoniano del estado perturbado. El término dispersivo puede ser escrito de forma más general como:

$$\dot{f}_k|_{dispersion} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk' \{ [1 - f_k] w_{kk'} f_{k'} - [1 - f_{k'}] w_{k'k} f_k \} \quad (1.6)$$

En donde el primer término dentro de la integral incluye todos los eventos dispersivos de estados ocupados k' hacia los estados no ocupados k , mientras que el segundo término incluye los eventos dispersivos fuera de k y dentro de un estado k' . Insertando las expresiones 1.2, 1.3, y 1.6 en la ecuación de Boltzmann, se obtiene,

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + \vec{v}_k \cdot \nabla_r f_k(r) + \frac{e}{\hbar} \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \times \vec{H} \right) \cdot \nabla_k f_k(r) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk' \{ [1 - f_k] w_{kk'} f_{k'} - [1 - f_{k'}] w_{k'k} f_k \} \quad (1.7)$$

Como puede observarse, la ecuación de Boltzmann se convierte en una ecuación integro-diferencial. Debido a la complejidad del término dispersivo, este suele modelarse a través del tiempo de relajación, lo cual es posible si se asume que la rata a la cual f_k retorna a la distribución en equilibrio f_k^0 a través de procesos dispersivos es:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{dispersion} = - \frac{f_k - f_k^0}{\tau_k} \quad (1.8)$$

donde τ_k es el tiempo de relajación. El significado del tiempo de relajación es más claro si se considera el caso en el que un campo eléctrico externo es aplicado, creando una distribución estacionaria fuera del equilibrio $f_{dispersion}(k)$, si este campo es retirado repentinamente, entonces en el tiempo t de apagado se encuentra que:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (1.9)$$

con la condición inicial $f(t = 0, k) = f_{dispersion}$, la ecuación de Boltzmann tendrá una solución de la forma:

$$f - f_0 = (f_{dispersion} - f_0) e^{(-t/\tau)} \quad (1.10)$$

La desviación de la distribución f_k de la distribución en equilibrio f_k^0 decae exponencialmente con un tiempo de decaimiento constante τ . Por lo tanto, el tiempo de relajación τ es el tiempo constante con el cual la distribución fuera del equilibrio retorna al estado de equilibrio a través de procesos dispersivos, cuando la perturbación externa desaparece. La ecuación de Boltzmann permite así, un cálculo aproximado de la distribución estacionaria fuera del equilibrio para el cual se considera que $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ y que por tanto la ecuación 1.7 se transforma en:

$$-\vec{v}_k \cdot \nabla_r f_k(r) - \frac{e}{\hbar} \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \times \vec{H} \right) \cdot \nabla_k f_k(r) = -\frac{f_k - f_k^0}{\tau} \quad (1.11)$$

El primer término puede tratarse a través de algunas aproximaciones bajo las cuales se considera que si un pequeño gradiente de temperatura se mantiene a lo largo del material y asumiendo las condiciones de contorno apropiadas, se satisface que la temperatura sea la misma en todos los puntos de la sección transversal y por tanto, se asume que f_k es solo función de k , para un punto particular de \vec{r} , el cual se desvía una pequeña cantidad de una distribución del equilibrio local $f_k^0(r)$, lo que implica, en términos algebraicos que:

$$v_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \vec{r}} \approx v_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T \quad (1.12)$$

El término que relaciona los campos externos puede simplificarse si en principio, el sistema es sometido a la acción del campo eléctrico, de otra parte, se tiene en cuenta que según la ecuación 1.2, la función de distribución en el equilibrio solo depende del nivel de energía E_k y que el movimiento de las partículas corresponde al movimiento de paquetes de onda, que viajan a una velocidad de grupo:

$$v_k = \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{E_k}{\hbar} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_k}{\partial k} \quad (1.13)$$

Teniendo en cuenta las aproximaciones anteriores se encuentra que la ecuación de Boltzmann adquiere la siguiente forma:

$$-v_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - ev_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} \vec{E} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk' \{ [1 - f_k] w_{kk'} f_{k'} - [1 - f_{k'}] w_{k'k} f_k \} \quad (1.14)$$

Siendo esta, la ecuación de Boltzmann linealizada. Cuando esta ha sido solucionada para f_k es posible calcular la densidad de corriente eléctrica,

$$\vec{J} = \int ev_k f_k d\vec{k} \quad (1.15)$$

y el flujo de energía térmica,

$$\vec{U} = \int E_k v_k f_k d\vec{k} \quad (1.16)$$

Y así obtener los coeficientes de transporte [2, 3].

1.1.3. Coeficientes Macroscópicos de Transporte

A pesar de que es posible llegar a una solución analítica de la ecuación de Boltzmann, bajo la simplificación de ciertas circunstancias, como asumir que las superficies de energía en el espacio \vec{k} , son esféricas, tal que \vec{v}_k y \vec{k} tengan la misma dirección y que además la probabilidad de dispersión dependa únicamente del ángulo entre \vec{k} y \vec{k}' , también es cierto considerar el hecho de que las corrientes eléctricas y térmicas son funciones lineales de los gradientes de campo eléctrico y de temperatura para los cuales se pueden establecer las siguientes relaciones [2]:

$$\vec{J} = L_{EE}\vec{E} + L_{ET}\vec{\nabla}T \quad (1.17)$$

$$\vec{U} = L_{TE}\vec{E} + L_{TT}\vec{\nabla}T \quad (1.18)$$

Para cristales anisotrópicos estos coeficientes son tensores, sin embargo a menudo se trabaja con cristales isotrópicos, lo que hace posible tratarlos como escalares y reducir así los cálculos. Debido a que estos coeficientes están relacionados con la densidad de corriente eléctrica y el flujo de energía térmica, es posible relacionarlos a su vez con propiedades del material como la conductividad eléctrica y la conductividad térmica si se tienen en cuenta las siguientes condiciones:

- (a) *Conductividad eléctrica.* Si se aplica un campo eléctrico \vec{E} a través de la muestra, manteniendo la temperatura constante ($\vec{\nabla}T = 0$) se da lugar a la aparición de una densidad de corriente, entonces, de acuerdo con la ecuación 1.17 se tiene que:

$$\vec{J} = L_{EE}\vec{E} \quad (1.19)$$

donde el coeficiente L_{EE} es la conductividad eléctrica.

- (b) *Conductividad térmica.* Si se establece un gradiente térmico a través de la muestra, en ausencia de campos eléctricos aplicados, la ecuación 1.18 permite encontrar que:

$$\vec{U} = -\kappa\vec{\nabla}T \quad (1.20)$$

Si se considera además que $\vec{J} = 0$ en la ecuación 1.17, se obtiene la siguiente expresión:

$$\vec{E} = \frac{-L_{ET}}{L_{EE}}\vec{\nabla}T \quad (1.21)$$

Realizando la sustitución en la expresión 1.18, se puede establecer que el flujo de energía térmica está dado por:

$$\vec{U} = -\left(L_{TT} - \frac{L_{TE}L_{ET}}{L_{EE}}\right)\vec{\nabla}T \quad (1.22)$$

donde el coeficiente $\left(L_{TT} - \frac{L_{TE}L_{ET}}{L_{EE}}\right)$, es la conductividad térmica κ .

1.1.4. Efectos Termoeléctricos

Cuando se establece un gradiente de temperatura $\nabla T \neq 0$, en un material, se presentarán efectos conjugados de transporte debido a que la función de distribución estará influenciada por el gradiente de temperatura y el campo eléctrico generado térmicamente.

- (a) *Coefficiente Seebeck.* La expresión 1.21 muestra la generación de un campo eléctrico cuando el conductor es sometido a un gradiente de temperatura, este campo se representa por la siguiente ecuación:

$$\vec{E} = S \vec{\nabla} T \quad (1.23)$$

donde S es el coeficiente $\frac{-L_{ET}}{L_{EE}}$ de la ecuación 1.21 y se conoce como coeficiente Seebeck [2]. Si se considera el circuito mostrado en la figura 1.1 formado por dos materiales A y B, en el cual las juntas se mantienen a temperatura T_1 y T_2 respectivamente. Si el circuito se interrumpe en el material B, y se mantiene a una temperatura de referencia T_0 . El voltaje medido estará dado por la integral de camino a través del circuito:

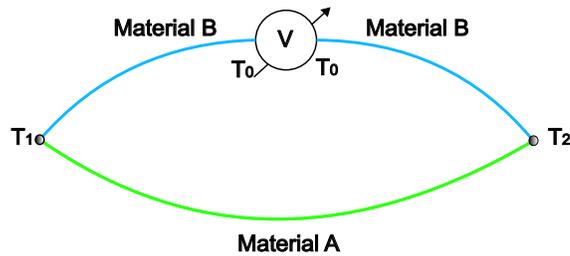


Figura 1.1: Circuito básico para la medición del coeficiente Seebeck.

$$\begin{aligned} V_{AB} &= - \int \vec{E} \cdot d\vec{r} = - \int S \frac{\partial T}{\partial r} dr = \int_{T_0}^{T_1} S_B dT + \int_{T_1}^{T_2} S_A dT + \int_{T_2}^{T_0} S_B dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT \end{aligned} \quad (1.24)$$

El resultado anterior muestra esencialmente que el voltaje medido es proporcional a la diferencia en los coeficientes Seebeck absolutos de los materiales A y B, S_A y S_B .

- (b) *Coefficiente Peltier.* Al determinar la conductividad eléctrica de un material cuando este se sometía a un campo eléctrico, bajo condiciones de temperatura constante (ecuación 1.19), este resultado puede remplazarse en la ecuación 1.18, para obtener la siguiente expresión (manteniendo las condiciones isotérmicas):

$$\vec{U} = \frac{L_{TE}}{L_{EE}} \vec{J} \quad (1.25)$$

La ecuación 1.25 permite establecer la relación que existe entre las corrientes térmica y eléctrica. A fin de observar este efecto, es preciso introducir y remover calor sin alterar el flujo de corriente eléctrica, lo que se consigue si se dispone de un circuito como el mostrado en la figura 1.2, formado por dos materiales A y B, a través del cual se hace circular una corriente eléctrica manteniendo el sistema a una temperatura constante. El efecto observado, se conoce como

Efecto Peltier [2] y consiste en la absorción de calor en una de las juntas, al tiempo que la segunda junta presenta una liberación de calor, finalmente una junta permanece a menor temperatura que la otra. El coeficiente Π de cada material es el calor desarrollado por unidad de área de la junta, por unidad de corriente y es igual a:

$$\Pi = \frac{L_{TE}}{L_{EE}} \quad (1.26)$$

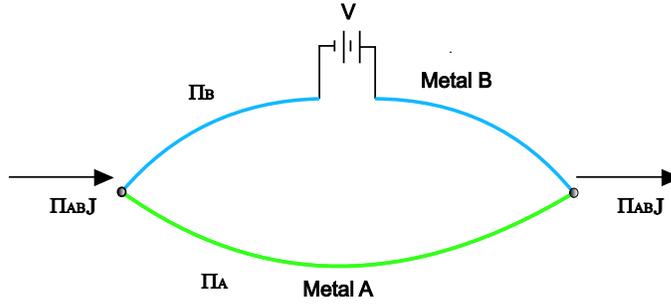


Figura 1.2: Circuito básico para la medición efecto Peltier.

- (c) *Efecto Thomson*. Considerando un material conductor de longitud l , sujeto simultáneamente a gradientes térmicos y a la presencia de una corriente eléctrica, para el cual es posible aplicar las expresiones 1.36 y 1.37 que relacionan la rata de producción de entropía asociada a una densidad de corriente eléctrica y a un flujo de calor. Por tanto, la rata total de producción de entropía en los alrededores del material está dada por la ecuación:

$$\dot{s} = \nabla \cdot \left(\frac{\vec{U}}{T} \right) + \frac{\vec{J} \cdot \vec{E}}{T} \quad (1.27)$$

La ecuación anterior puede reescribirse haciendo uso de las ecuaciones 1.17 y 1.18, y empleando las relaciones 1.19, 1.25, 1.23 y 1.31 para la conductividad eléctrica σ , conductividad térmica κ , coeficiente Seebeck S y coeficiente Peltier Π respectivamente, llegando a la siguiente expresión:

$$\dot{s} = -\vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\kappa \nabla T}{T} \right) + \frac{\vec{J} \cdot \vec{\nabla} T}{T} \frac{\partial}{\partial T} (ST) + \frac{J^2}{\sigma T} \quad (1.28)$$

donde el primer término representa la entropía producida por el sistema debido al flujo de calor y el tercer término se debe a la entropía producida por calor Joule. El segundo término es nuevo, siendo proporcional a la corriente eléctrica y al gradiente térmico. La entropía producida o absorbida puede identificarse como un calor adicional al calentamiento Joule el cual se conoce como *calor Thomson* [2]. Esta cantidad de calor está dada por:

$$\frac{\partial}{\partial T} (\alpha T) \vec{J} \cdot \vec{\nabla} T = \mu \vec{J} \cdot \vec{\nabla} T \quad (1.29)$$

donde μ es el coeficiente Thomson y esta dado por:

$$\mu = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (1.30)$$

El calor Thomson puede medirse al observar el cambio en la temperatura del material conductor cuando se hace circular una corriente a través de éste. Como puede observarse en la ecuación 1.30, el calor producido ó absorbido por efecto Thomson dependerá de la dirección de la corriente eléctrica, a diferencia del calor Joule, el cual depende solo en magnitud de la corriente eléctrica.

Es importante notar que los efectos termoelectricos están íntimamente relacionados y que a partir de la deducción del coeficiente Seebeck pueden determinarse los coeficientes Peltier y Thomson [2, 3].

1.1.5. Relaciones de Kelvin-Onsager

En 1854, Lord Kelvin demostró y confirmó experimentalmente que los coeficientes Peltier y Seebeck estaban relacionados mediante la expresión:

$$S = \frac{\Pi}{T} \quad (1.31)$$

Al reemplazar las ecuaciones 1.23 y 1.26 en la ecuación 1.31, se obtiene:

$$L_{ET} = -\frac{L_{TE}}{T} \quad (1.32)$$

El estudio de Kelvin se fundamentó en la relación entre los coeficientes de procesos termodinámicos irreversibles, conocidas como las relaciones de Onsager. El teorema de Onsager supone la existencia de un conjunto de corrientes generalizadas, J_1, J_2, \dots, J_n fluyendo en un sistema, bajo la influencia de fuerzas generalizadas X_1, X_2, \dots, X_n , relacionadas mediante la siguiente expresión [2]:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (1.33)$$

Suponiendo además que J_i y X_i , están definidos a partir de la rata de entropía \dot{s} producida en el sistema, por la ecuación:

$$\dot{s} = \sum_i X_i J_i \quad (1.34)$$

La matriz de coeficientes L_{ij} es simétrica y por tanto:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (1.35)$$

A fin de verificar la relación 1.33, se calcula el flujo de entropía por unidad de longitud para una densidad de corriente eléctrica J_1 , la cual está dada por, $\vec{J} \cdot \vec{E}$, dividido por la temperatura absoluta. Si se elije llamar a la densidad de corriente \vec{J} , la densidad de corriente generalizada J_1 , entonces, la fuerza termodinámica conjugada, X_1 , puede ser \vec{E}/T , lo que permite ver que el flujo de entropía por unidad de longitud está dado por [2]:

$$\dot{s} = \frac{\vec{J} \cdot \vec{E}}{T} = J_1 X_1 \quad (1.36)$$

Ahora, se desea asociar con un flujo de calor \vec{U} un flujo de entropía \vec{U}/T , de tal manera que la entropía es producida a una rata de:

$$\dot{s} = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\vec{U}}{T} \right) \quad (1.37)$$

Si se asume que \vec{U} es constante, entonces la rata de producción de entropía, para un proceso irreversible de conducción de calor desde un reservorio a otro, a través de una muestra, será:

$$\dot{s} = \vec{U} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.38)$$

Si $\vec{U} = J_2$, entonces, la fuerza termodinámica conjugada X_2 está dada por la siguiente expresión:

$$X_2 = \nabla(1/T) = -\nabla T / T^2 \quad (1.39)$$

Reescribiendo las expresiones 1.17 y 1.18 en términos de la relación 1.33, se obtiene:

$$\vec{J} = J_1 = L_{EE} T X_1 - L_{ET} T^2 X_2 \quad (1.40)$$

$$\vec{U} = J_2 = L_{TE} T X_1 - L_{TT} T^2 X_2 \quad (1.41)$$

Teniendo en cuenta la expresión 1.36, se debe cumplir la siguiente relación:

$$-L_{ET} T^2 = L_{TE} T \quad (1.42)$$

El resultado anterior es precisamente la relación de Kelvin, entre los coeficientes Peltier y Seebeck [2].

1.2. Dispositivos termoeléctricos

Los materiales termoeléctricos son empleados en el diseño y construcción de generadores de energía eléctrica y refrigeradores de estado sólido. A continuación se presenta un análisis de la eficiencia y el coeficiente de rendimiento de estos dispositivos.

1.2.1. Generador termoeléctrico

La figura 1.3 es la representación de un generador termoeléctrico, compuesto por los elementos 1 y 2. Un tercer elemento, de coeficiente Seebeck despreciable y resistencia eléctrica y térmica similares a las de los elementos 1 y 2, se dispone a manera de puente entre los dos elementos.

El dispositivo se mantiene a una diferencia de temperatura ΔT entre el extremo superior, conectado a una fuente térmica y el sumidero de calor. Debido a que el extremo superior se encuentra a una temperatura $T_0 + \Delta T$ mayor que la temperatura T_0 del extremo inferior, los portadores de carga del extremo caliente tendrán en promedio mayor energía térmica que los del extremo frío haciendo que estos se difundan hacia el sumidero de calor, estableciendo una diferencia de potencial entre sus extremos, la cual puede hacer trabajo útil al conectarse a una resistencia de carga externa R_L . Si S_{12} es el coeficiente Seebeck relativo de los elementos 1 y 2, el voltaje a través de la resistencia de carga será [4, 5]:

$$V_{12} = S_{12}(T_1 - T_0) \quad (1.43)$$

Para establecer la ecuación del balance térmico en el sistema se consideran las resistencias internas r_1 y r_2 y las conductividades térmicas κ_1 y κ_2 de los elementos 1 y 2 respectivamente[4].

La resistencia total de los elementos 1 y 2 está dada por la expresión:

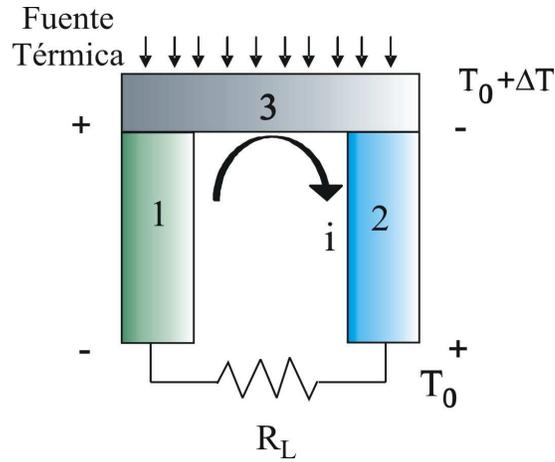


Figura 1.3: Representación de un generador termoeléctrico.

$$r = r_1 + r_2 = \frac{\rho_1 l_1}{A_1} + \frac{\rho_2 l_2}{A_2} \quad (1.44)$$

donde:

ρ_1 y ρ_2 , l_1 y l_2 , A_1 , A_2 son respectivamente la resistividad eléctrica, la longitud y la sección transversal de los elementos 1 y 2.

Teniendo en cuenta que, el flujo de calor U , esta dado por la expresión:

$$U = \frac{1}{A} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \kappa \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (1.45)$$

donde la constante de proporcionalidad κ es la conductividad térmica y A es el área de sección transversal del conductor. La cantidad de calor conducido por segundo por diferencia de temperatura a través de los elementos 1 y 2 se define como K' y puede expresarse en términos de las propiedades del material a través de la siguiente expresión [4]:

$$K' = \frac{\kappa_1 A_1}{l_1} + \frac{\kappa_2 A_2}{l_2} \quad (1.46)$$

Normalmente las longitudes de los elementos 1 y 2 son iguales, por lo que es posible asumir que $l_1 = l_2 = l$, las expresiones 1.44 y 1.46 pueden reescribirse como:

$$r = \left[\frac{\rho_1}{A_1} + \frac{\rho_2}{A_2} \right] l \quad (1.47)$$

$$K' = \frac{\kappa_1 A_1 + \kappa_2 A_2}{l} \quad (1.48)$$

Estableciendo el balance térmico en el sistema, cuando se mantiene una diferencia de temperatura ΔT , entre el extremo superior y el sumidero de calor, se encuentra que:

$$\dot{Q}_a + \frac{\dot{Q}_J}{2} = \dot{Q}_P + \dot{Q}_\kappa \quad (1.49)$$

donde, \dot{Q}_a es la rata de calor suministrada por la fuente térmica, \dot{Q}_κ la rata de calor de conducción en los dos elementos de $T_0 + \Delta T$ a T_0 , \dot{Q}_P es la rata de calor Peltier generada debido a la corriente I y \dot{Q}_J rata de calor Joule, siendo la mitad del calor Joule total, debido a que la mitad del calor será generado en un termoelemento particular, devolviendo calor a la juntura caliente y la otra mitad a la juntura fría. Cada uno de los términos de la ecuación 1.49 pueden reescribirse como:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_J &= I^2 (r_1 + r_2) = I^2 \left(\frac{\rho_1}{A_1} + \frac{\rho_2}{A_2} \right) l \\ \dot{Q}_P &= \pi_{12} I = S_{12} T_1 I \\ \dot{Q}_\kappa &= K' (T_1 - T_2) = (\kappa_1 A_1 + \kappa_2 A_2) \frac{\Delta T}{l}\end{aligned}\quad (1.50)$$

Reemplazando las expresiones 1.50 en la ecuación 1.49 se encuentra que la rata de calor que debe suministrar la fuente debe estar dada por la siguiente expresión:

$$\dot{Q}_a = S_{12} T_1 I - I^2 \left(\frac{\rho_1}{A_1} + \frac{\rho_2}{A_2} \right) l + (\kappa_1 A_1 + \kappa_2 A_2) \frac{\Delta T}{l}\quad (1.51)$$

La eficiencia Ψ para convertir la energía térmica en energía eléctrica se define como la razón entre la potencia eléctrica útil $I^2 R_L$ disipada por la resistencia de carga y la rata de calor requerido por la fuente \dot{Q}_a , lo cual se expresa como:

$$\Psi = \frac{I^2 R_L}{\dot{Q}_a}\quad (1.52)$$

donde la corriente en el circuito es:

$$I = \frac{V_{12}}{r + R_L} = \frac{S_{12} \Delta T}{r + R_L}\quad (1.53)$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.51 y 1.53 en la ecuación 1.52:

$$\Psi = \frac{S_{12}^2 (\Delta T)^2 R_L / (r + R_L)^2}{\frac{S_{12}^2 T_1 \Delta T}{(r + R_L)} + K' \Delta T - \frac{1}{2} S_{12}^2 \frac{\Delta T^2 r}{(r + R_L)^2}}\quad (1.54)$$

Reemplazando $m = R_L / r$ y simplificando se obtiene:

$$\Psi = \frac{\Delta T}{T_1} \frac{m / (m + 1)}{1 + \frac{K' r (m + 1)}{S_{12}^2 T_1} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_1} \frac{1}{(m + 1)}}\quad (1.55)$$

La ecuación 1.55 permite ver que la eficiencia del generador termoelectrico depende de los siguientes factores:

- La eficiencia de Carnot $\frac{\Delta T}{T_1}$
- Las propiedades del material $\frac{K' r}{S_{12}^2}$

- La razón entre la resistencia de carga y la resistencia de los elementos $\frac{R_L}{r}$.
- La temperatura T_1

En particular se encuentra que la eficiencia del generador termoeléctrico Ψ incrementa con el decremento en el factor $K'r$, el cual está dado por las expresiones 1.47 y 1.48, como:

$$K'r = \kappa_1 \rho_1 + \kappa_2 \rho_2 + \kappa_1 \rho_2 \frac{A_1}{A_2} + \kappa_2 \rho_1 \frac{A_2}{A_1} \quad (1.56)$$

La eficiencia óptima se obtiene al calcular el mínimo valor para $K'r$, cuando la derivada de $K'r$ con respecto a $\frac{A_1}{A_2}$ se hace cero, para lo cual se encuentra que la expresión 1.55 toma la siguiente forma:

$$\Psi = \frac{\Delta T}{T_1} \frac{m/(m+1)}{1 + \frac{(\sqrt{\kappa_1 \rho_1} + \sqrt{\kappa_2 \rho_2})^2 (m+1)}{S_{12}^2} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_1} \frac{1}{(m+1)}} \quad (1.57)$$

llamando:

$$\mathcal{L} = \frac{S_{12}^2}{(\sqrt{\kappa_1 \rho_1} + \sqrt{\kappa_2 \rho_2})^2} \quad (1.58)$$

donde \mathcal{L} es la figura de mérito y es independiente de las dimensiones de los elementos.

Reemplazando \mathcal{L} en la ecuación 1.57 se obtiene:

$$\Psi = \frac{\Delta T}{T_1} \frac{m/(m+1)}{1 + \frac{m+1}{\mathcal{L} T_1} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_1} \frac{1}{(m+1)}} \quad (1.59)$$

La ecuación 1.59 representa la eficiencia del generador termoeléctrico en términos de las propiedades del material empleado en el circuito, \mathcal{L} , debido a que la figura de mérito posee unidades de $[T]^{-1}$, es común hablar de $\mathcal{L}T$, la cual es una cantidad adimensional.

El objetivo del estudio de los materiales termoeléctricos es el de obtener materiales con un alto valor de \mathcal{L} , lo que se consigue, si el coeficiente Seebeck es alto, al tiempo que la resistividad eléctrica y la conductividad térmica son pequeñas [4].

1.2.2. Refrigerador Termoeléctrico

En la figura 1.4 se presenta un esquema de refrigerador termoeléctrico básico, el cual posee una disposición similar a la empleada para el generador. Sin embargo, en este caso, los dos elementos son conectados a una batería, la cual fuerza una corriente, I a través del circuito, de tal forma que el flujo de portadores de carga, transporta energía térmica del extremo superior al inferior creando una diferencia de temperatura entre estos.

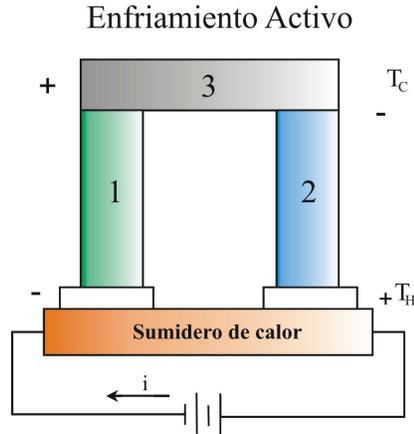


Figura 1.4: Esquema de un refrigerador termoeléctrico básico

Asumiendo que la temperatura del extremo superior T_c es menor que la del extremo inferior T_h en una cantidad ΔT y que T_m es la temperatura media entre las dos juntas, es posible establecer las siguientes relaciones [4, 5]:

$$T_m = \frac{T_c + T_h}{2}$$

$$\Delta T = T_h - T_c$$

Por tanto:

$$T_c = T_m - \frac{\Delta T}{2} \quad (1.60)$$

Como resultado del efecto Peltier, existe una rata de enfriamiento \dot{Q}_{12} :

$$\dot{Q}_{12} = \Pi_{12} I$$

Empleando la relación existente entre los coeficientes Seebeck y Peltier planteados en la ecuación 1.31 y la ecuación 1.60, es posible reescribir la ecuación anterior como:

$$\dot{Q}_{12} = S_{12} \left(T_m - \frac{\Delta T}{2} \right) \quad (1.61)$$

Asumiendo las consideraciones empleadas en el generador termoeléctrico para calcular las ratas de calor Joule \dot{Q}_J y de conducción \dot{Q}_k , dadas por las ecuaciones:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_J &= I^2 (r_1 + r_2) = I^2 \left(\frac{\rho_1}{A_1} + \frac{\rho_2}{A_2} \right) l \\ \dot{Q}_k &= K' (T_1 - T_2) = (\kappa_1 A_1 + \kappa_2 A_2) \frac{\Delta T}{l}\end{aligned}\quad (1.62)$$

Es posible entonces, establecer la ecuación del balance de calor por segundo como:

$$\dot{Q} + \frac{I^2 r}{2} = \dot{Q}_{12} - \dot{Q}_k \quad (1.63)$$

En donde se ha considerado que en promedio la mitad de calor Joule es transferido a la junta fría. Al remplazar las ecuaciones (1.62) en la ecuación 1.63 se obtiene:

$$\dot{Q} = S_{12} \left(T_m - \frac{\Delta T}{2} \right) - \frac{I^2 r}{2} - (\kappa_1 A_1 + \kappa_2 A_2) \frac{\Delta T}{l} \quad (1.64)$$

donde \dot{Q} , es la rata neta de calor absorbido por la fuente. La potencia P suplida a la junta es parcialmente usada para producir efecto Seebeck y parcialmente para suplir las pérdidas por calor Joule:

$$P = S_{12} \Delta T I + I^2 r \quad (1.65)$$

El coeficiente de rendimiento Φ de un refrigerador se define como la razón entre el calor absorbido por segundo \dot{Q} y la potencia que entra en el dispositivo:

$$\Phi = \frac{\dot{Q}}{P} \quad (1.66)$$

Sustituyendo 1.64 y 1.65 en la ecuación 1.66, se encuentra que el coeficiente de rendimiento para un refrigerador termoeléctrico estará dado por:

$$\Phi = \frac{S_{12} \left(T_m - \frac{\Delta T}{2} \right) I - \frac{1}{2} I^2 r - K' \Delta T}{S_{12} \Delta T I + I^2 r} \quad (1.67)$$

Puede notarse que este coeficiente de rendimiento es función de la corriente I en los elementos, de la resistencia r y de la cantidad K' de los elementos. El coeficiente de rendimiento será máximo cuando:

$$\frac{\rho_1 \kappa_2}{\rho_2 \kappa_1} = \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^2$$

y

$$K' r = (\sqrt{\kappa_1 \rho_1} + \sqrt{\kappa_2 \rho_2})^2$$

Sustituyendo el resultado anterior en la ecuación 1.67 y multiplicando por r tanto el numerador como el denominador de esta ecuación se encuentra que el coeficiente de rendimiento puede expresarse por medio de la siguiente ecuación:

$$\Phi = \frac{S_{12} \left(T_m - \frac{\Delta T}{2}\right) Ir - \frac{1}{2} I^2 r^2 - \left(\sqrt{\kappa_1 \rho_1} + \sqrt{\kappa_2 \rho_2}\right)^2 \Delta T}{S_{12} \Delta T Ir + I^2 r^2} \quad (1.68)$$

El óptimo valor del coeficiente de rendimiento para una diferencia de temperatura, puede hallarse haciendo:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial (Ir)} = 0 \quad (1.69)$$

El óptimo valor de la caída del voltaje, Ir , corresponde al máximo coeficiente de rendimiento para una diferencia de temperatura dada. Por tanto, el máximo coeficiente de rendimiento está expresado por la ecuación:

$$(Ir)_{opt} = \frac{S_{12} \Delta T}{\sqrt{1 + \mathcal{L} T_m} - 1} \quad (1.70)$$

donde \mathcal{L} nuevamente es la figura de mérito. Substituyendo la ecuación 1.70 en 1.68 se obtiene:

$$\Phi_{max} = \frac{T_m \left(\sqrt{1 + \mathcal{L} T_m} - 1\right)}{\Delta T \left(\sqrt{1 + \mathcal{L} T_m} + 1\right)} - \frac{1}{2} \quad (1.71)$$

donde T_m y ΔT son conocidos, como se puede observar, el coeficiente de rendimiento incrementa con el incremento del valor de \mathcal{L} .

De la ecuación 1.71, se puede ver que cuando $\mathcal{L} \rightarrow \infty$, el máximo coeficiente de rendimiento se aproxima a:

$$\Phi_{max} (\mathcal{L} \rightarrow \infty) = \frac{T_m}{\Delta T} - \frac{1}{2} = \frac{\left(T_m - \frac{\Delta T}{2}\right)}{\Delta T} \quad (1.72)$$

ó

$$\Phi_{max} (\mathcal{L} \rightarrow \infty) = \frac{T_c}{T_h - T_c} \quad (1.73)$$

La ecuación 1.73 representa el coeficiente de rendimiento de una máquina ideal termodinámica. La figura 1.5 muestra la gráfica de la variación del coeficiente máximo de rendimiento de un refrigerador termoeléctrico con la diferencia de temperatura para diferentes valores de \mathcal{L} para una temperatura dada [4, 6].

1.2.3. Figura de mérito

Como se observa en las ecuaciones 1.59 y 1.71, tanto la eficiencia del generador termoeléctrico como el coeficiente de rendimiento de un refrigerador termoeléctrico dependen de la figura de mérito \mathcal{L} , la cual es un parámetro de rendimiento dado en términos de las propiedades de transporte del material, mediante la ecuación [4]:

$$\mathcal{L} = \frac{S_{12}^2}{\left(\sqrt{\kappa_1 \rho_1} + \sqrt{\kappa_2 \rho_2}\right)^2} \quad (1.74)$$

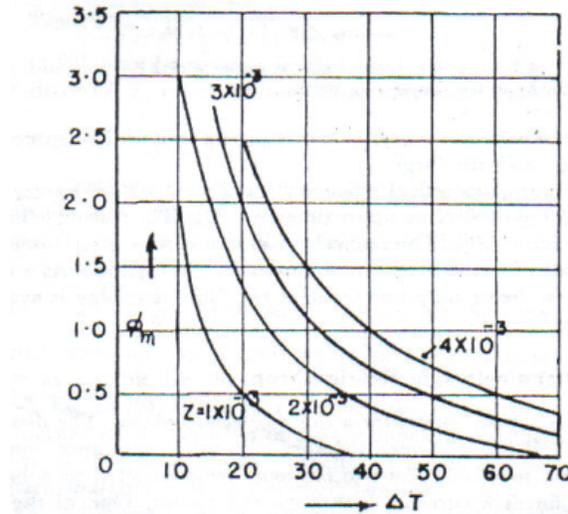


Figura 1.5: Variación del coeficiente máximo de rendimiento de un refrigerador termoeléctrico con respecto a la diferencia de temperatura [4].

donde, S_{12} , κ_1 , κ_2 , ρ_1 y ρ_2 representan el coeficiente Seebeck relativo, la conductividad térmica y la resistividad eléctrica de los elementos 1 y 2 que componen el arreglo.

El objetivo central de la investigación en materiales termoeléctricos es identificar y caracterizar materiales con altos valores en su figura de mérito. Esto incluye la optimización simultánea del coeficiente Seebeck, la resistividad eléctrica y la conductividad térmica. Cada una de estas tres cantidades es una función de la densidad de portadores de carga, por lo que un incremento en los portadores de carga, genera una disminución en el coeficiente Seebeck y la resistividad eléctrica y un incremento simultáneo en la conductividad térmica y por tanto, no es sencillo alcanzar un incremento importante en la figura de mérito, si se emplean materiales convencionales[4, 6].

A fin de obtener altos valores en la figura de mérito algunas investigaciones se enfocan hacia la disminución de la conductividad térmica de los compuestos, mientras que otros lo hacen en la obtención de altos valores para el factor de potencia termoeléctrico PF definido a través de la siguiente expresión [5, 6]:

$$PF = \frac{S^2}{\rho} \quad (1.75)$$

Debido a que el factor de potencia PF, depende de las propiedades eléctricas del material, y estas a su vez son función de la concentración de portadores de carga y de la movilidad de los mismos, su estudio resulta apropiado para determinar la incidencia de un dopaje en las propiedades eléctricas de un compuesto [7].

1.3. Electrones en un medio no cristalino

Con el fin de estudiar el comportamiento de los electrones en un medio no cristalino, se considera el modelo de Anderson, partiendo de la aproximación de Tight-binding e introduciendo el concep-

to de localización, para el cual los electrones ubicados en las órbitas más cercanas al núcleo, están fuertemente localizados y por tanto cuando los átomos participan en la formación de enlaces en la constitución de redes o estructuras cristalinas. Estos electrones que comúnmente se conocen como "nucleares" conservaran dichas propiedades de localización. De está manera, la red cristalina puede describirse como una superposición lineal de funciones propias de los átomos, para los cuales, al Hamiltoniano de un átomo libre debe adicionarse un término perturbativo si se considera que la influencia de los átomos vecinos es fuerte y por tanto este Hamiltoniano será [3]:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A(r - r_n) + v(r - r_n) \quad (1.76)$$

donde $v(r - r_n)$ es la perturbación al potencial V_A del átomo libre:

$$v(r - r_n) = \sum_{m \neq n} V_A(r - r_m) \quad (1.77)$$

La ecuación de Schrödinger para un sistema compuesto por un arreglo periódico de átomos como el mostrado en la figura 1.6a será:

$$H\psi_k(r) = E(k)\psi_k(r) \quad (1.78)$$

Las soluciones a está ecuación son de la forma:

$$\psi_k = \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|) \quad (1.79)$$

donde \mathbf{k} es el vector de onda, \mathbf{R}_n son los puntos de la red y $\psi(\mathbf{r})$ es la función de onda para los electrones en un pozo de potencial.

La figura 1.6b presenta la energía potencial planteada por el modelo de Anderson, en donde se puede observar un arreglo cristalino compuesto por pozos de potencial, a los cuales se ha adicionado o suprimido aleatoriamente una cantidad V_0 que está comprendida entre los límites $\pm \frac{1}{2}V_0$, los pozos de potencial se encuentran separados por una distancia a . Un potencial no periódico de este tipo, puede formarse por el desplazamiento aleatorio de cada centro por vibraciones de la red o por la adición de un potencial aleatorio $\frac{1}{2}V_0$.

El ancho de banda B está dado por la relación:

$$B = 2zI \quad (1.80)$$

donde z es el número de coordinación e I es la integral de transferencia que se obtiene a partir de:

$$I = \int \psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|) H \psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n+1}|) d^3x \quad (1.81)$$

Para este caso, la integral de transferencia puede escribirse como:

$$I = I_0 \exp(-\alpha R) \quad (1.82)$$

donde α , está definida de tal forma que $\exp(-\alpha r)$ es la rata a la cual la función de onda en un pozo simple cae con la distancia y por tanto $\alpha = 2mW_0^{1/2}/\hbar$, siendo W_0 , el nivel de energía para un electrón en un pozo simple, mientras que:

$$I_0 = (e^2 \alpha / k) (1 + \alpha R) \quad (1.83)$$

Para propósitos de este trabajo se tienen en cuenta dos casos particulares:

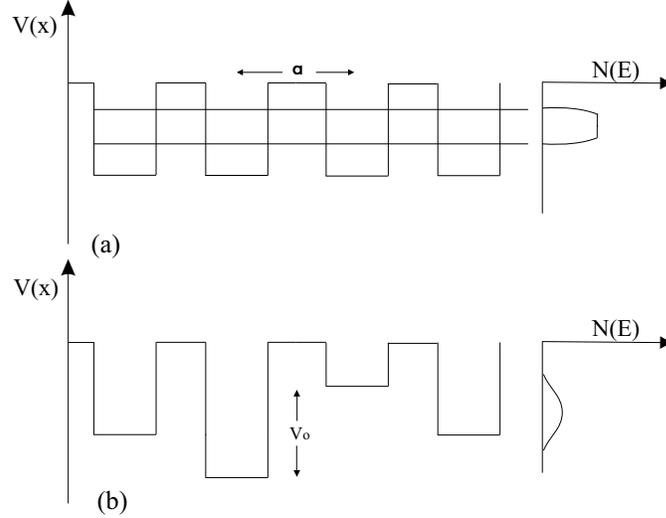


Figura 1.6: Arreglo cristalino empleado en el modelo de Anderson el cual está compuesto por pozos de energía potencial. a) Sin un potencial aleatorio y b) con un potencial aleatorio. Igualmente se presenta la densidad de estados [8, 9, 10].

- Cuando $V_0 \ll B$, es conveniente emplear la aproximación de Born introduciendo un camino libre medio l , a través del cual se puede demostrar [8, 9, 10]:

$$a/l = 0.7 \left(\frac{V_0^2}{B} \right) \quad (1.84)$$

- Si $V_0 \simeq B$, entonces $l \sim a$, para este caso la función de onda pierde su fase y pasa de un pozo a otro, tomando la siguiente forma:

$$\psi = \sum_n C_n \exp(i\phi_n) \psi(|\mathbf{r} - \mathbf{a}_n|) \quad (1.85)$$

donde ϕ corresponde a las fases aleatorias y c_n es una constante.

La consecuencia más importante del desorden en un material cristalino se presenta en la aparición de un camino libre medio finito para los portadores de carga y en la aparición de estados localizados. En la figura 1.7 se muestra la gráfica de la densidad de estados $N(E)$ con respecto a la energía E . El cuello de la gráfica representa los estados en los cuales el parámetro $\frac{V_0}{B}$ no es lo suficientemente grande, de tal forma que se garantiza la presencia de estados localizados en la banda, los cuales se encuentran limitados por la energía E_C denominada el ancho de movilidad debido a que separa los estados localizados de los no-localizados.

De acuerdo con el modelo planteado por Mott para los semiconductores amorfos, se presentan tres mecanismos de conducción y su contribución relativa a la conductividad total predominará en diferentes regiones de temperatura. A bajas temperaturas, la conducción de portadores de carga puede ocurrir por efecto túnel asistido térmicamente entre estados cercanos al nivel de Fermi. A temperaturas intermedias, la conducción se presenta por saltos activados térmicamente entre los estados localizados

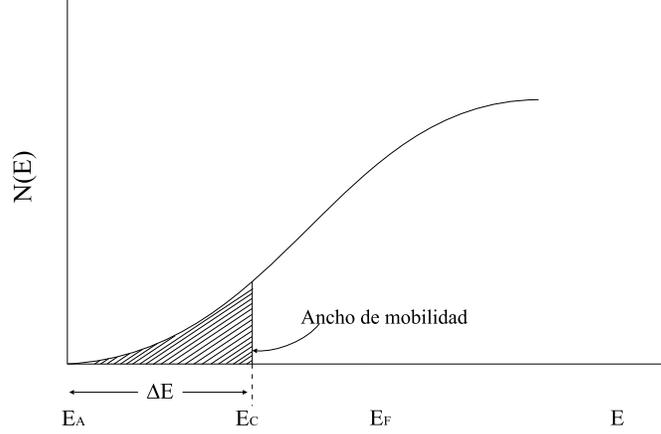


Figura 1.7: Banda de conducción en un material no cristalino, E_C representa el ancho de movilidad.

ubicados en los cuellos de las bandas y a altas temperaturas se presenta la conducción en los estados extendidos [11].

La conductividad total para todos los procesos se obtiene al calcular la integral sobre todos los estados permitidos del sistema. Para estados sobre E_F :

$$\sigma = \int \sigma(E) dE \quad (1.86)$$

donde $\sigma(E)$ está dada por:

$$\sigma(E) = eN(E_c)\mu(E)kT \frac{df(E)}{dE} \quad (1.87)$$

donde $N(E)$, $\mu(E)$ y $f(E)$ son la densidad de estados, la movilidad promedio de los portadores de carga y la función de distribución de Fermi [8]. En el caso no degenerado y bajo la hipótesis de una densidad de estados y movilidad constantes en la banda de conducción, la conductividad debida a los electrones excitados por encima del umbral de movilidad E_c en los estados extendidos, viene dada por [8]:

$$\sigma = eN(E_c)kT\mu_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \quad (1.88)$$

donde, μ_c es la movilidad promedio. Para obtener la ecuación 1.88, se asumió que el nivel de Fermi E_f está situado cerca del medio del gap, y por lo tanto suficientemente lejos del ancho de movilidad E_c , de forma que se puede usar la estadística de Boltzmann para describir la ocupación de los estados [11].

El valor de la conductividad eléctrica mínima antes del comienzo del proceso activado se conoce como la conductividad metálica mínima, σ_{min} , y su valor según los cálculos de Mott es del orden de $200 - 300 S.cm^{-1}$. A partir de esto y comparando con el factor preexponencial de la expresión 1.88, se deduce que μ_c es proporcional a $1/k_B T$ y por tanto la expresión 1.88 se puede escribir como [8, 9, 10]:

$$\sigma = \sigma_{min} \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \quad (1.89)$$

Las medidas de absorciones ópticas efectuadas en semiconductores amorfos han demostrado una disminución en el gap del material cuando la temperatura aumenta [11]. La diferencia de energías $E_c - E_f$ posee un comportamiento similar y asumiendo una dependencia lineal con la temperatura se puede establecer la siguiente relación [8-11]:

$$E_c - E_f = E(0) - \gamma T \quad (1.90)$$

Reemplazando la relación 1.90 en la expresión 1.89, se obtiene:

$$\sigma = \sigma_{min} \exp \frac{\gamma}{k} \exp \left(-\frac{E(0)}{kT} \right) \quad (1.91)$$

donde, $E(0)$, representa la diferencia de energías $E_c - E_f$ cuando $T = 0K$, y γ se conoce como el coeficiente de la energía de activación para la conducción [8, 11]

1.3.1. Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura

A partir los conceptos de la densidad de estados y del ancho de movilidad es posible identificar tres mecanismos de conducción, los cuales pueden encontrarse en los rangos de temperatura apropiados.

- Transporte de portadores excitados hacia el ancho de movilidad dentro de estados no localizados en E_C ó E_v , para estos la conductividad será:

$$\sigma = \sigma_{min} \exp \{ -(E_c - E_f) / k_B T \} \quad (1.92)$$

- Transporte de portadores excitados entre estados localizados ubicados en los bordes de la banda de conducción o “hopping” activado térmicamente, en donde los electrones intercambiarán energía con un fonón saltando desde un estado ocupado con energía E_A ubicado bajo el nivel de Fermi, hacia un estado ubicado sobre el nivel de Fermi. En este caso, la conductividad eléctrica presenta una dependencia con la temperatura de la forma [8]:

$$\sigma_{hopping} = \sigma_{ohop} \exp \left\{ -\frac{E_A - E_f + W}{kT} \right\} \quad (1.93)$$

donde, W es la energía del “hopping” y el factor preexponencial σ_{ohop} se puede expresar como [8, 11]:

$$\sigma_{ohop} = \frac{1}{6} v_{ph} e^2 R^2 N(E_c) \quad (1.94)$$

donde v_{ph} es la frecuencia del fonón, $N(E)$ la densidad de estados localizados y R es el alcance del salto.

- Si la densidad de estados es finita a E_f existirá una contribución de portadores cercanos a E_f . La conducción se presentará a través de saltos entre estados localizados, por procesos análogos a la conducción de impurezas en semiconductores cristalinos fuertemente dopados, esta contribución será:

$$\sigma = \sigma_2 \exp\left\{\frac{-W_2}{k_B T}\right\} \quad (1.95)$$

Donde $\sigma_2 \leq \sigma_{ohop}$, W_2 es la energía del hopping, la cual es del orden de la mitad del ancho de banda de estados. Este proceso se conoce “hopping” entre vecinos cercanos. A temperaturas tales que $k_B T$ sea mayor que el ancho de banda el mecanismo de conducción por “hopping” no será entre vecinos cercanos sino de rango variable y tendrá la forma:

$$\sigma = \sigma_2' \exp\left\{-\frac{B}{T^{1/4}}\right\} \quad (1.96)$$

donde:

$$B = 2 \left\{ \frac{\alpha^3}{kN(E_f)} \right\}^{1/4} \quad (1.97)$$

En este caso, se considera que a temperaturas lo suficientemente bajas, $N(E_f)$ es constante sobre un rango de energía $k_B T$

La figura 1.8 representa la variación de las cantidades $N(E)$, $\mu(E)$ y $f(E)$ con respecto E y para estados sobre la energía de Fermi [8].

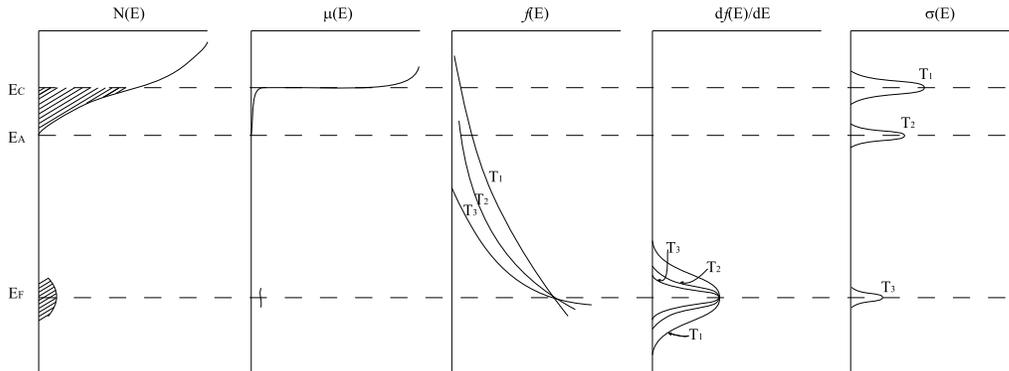


Figura 1.8: Ilustración del efecto de la temperatura en la variación de los procesos de conducción, se asume que $T_1 > T_2 > T_3$.

1.4. Efectos de interacciones entre portadores de carga y fonones

Los electrones en un sólido, además de interactuar con otros electrones, lo hacen con las vibraciones de la red. Este último fenómeno resulta de importancia debido a que puede producir efectos en los electrones móviles o huecos tales como el aumento de su masa efectiva e inducir transiciones a través de colisiones inelásticas. Para el caso de semiconductores amorfos, el mecanismo de intercambio de energía se puede dar a través de “hopping” activado térmicamente. Tanto en los materiales no cristalinos,

como en los cristales la dispersión de electrones tiende a producir por un aumento en la resistividad eléctrica. Cuando un portador en la banda de conducción de un cristal presenta una fuerte interacción con las vibraciones de la red, tal que esta energía de interacción es significativa si se compara con la el ancho de banda, se presenta la formación de un polarón pequeño el cual a bajas temperaturas tiende a comportarse como una partícula libre con una masa efectiva m_p , mientras que a altas temperaturas se mueve empleando el mecanismo de “hopping” activado térmicamente.

1.4.1. Polarones

El efecto de la interacción entre los portadores de carga y fonones es importante para los óxidos que contienen metales de transición, debido a que cuando un electrón se encuentra ubicado en un cristal iónico, interactúa con los átomos o iones de la red produciendo una perturbación en el medio debido a que lo polariza. La combinación de un electrón y su campo de deformación se conoce como polarón [9, 10]. En una red polarizada, se supone al electrón atrapado en un centro de radio r_p que se considera neutral mientras está vacío. Sin embargo, cuando el electrón es atrapado, los iones a su alrededor se desplazan, rodeando al electrón y el campo con el cual interactúa posee una función de energía potencial dada por:

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{e^2}{k_p r}, & r > r_p \\ -\frac{e^2}{k_p r_p}, & r < r_p \end{cases}$$

$$k_p = \frac{1}{k_\infty} - \frac{1}{k} \quad (1.98)$$

donde k_∞ es la constante dieléctrica de alta frecuencia y k la constante dieléctrica estática. Las energía potencial y cinéticas del electrón en el polarón serán:

$$-\frac{e^2}{k_p r_p} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* r_p^2} \quad (1.99)$$

La magnitud de r_p , comparada con el parámetro de red, determina el comportamiento de los polarones. De esta manera, cuando es mayor que el parámetro de red a , se suele llamar polarón grande o polarón de Fröhlich. Sin embargo, cuando r_p se aproxima al parámetro de red, el polarón se conoce como polarón pequeño, para el cual r_p tiene un valor límite dado por:

$$r_p = \frac{1}{2}(\pi/6N)^{1/3} \quad (1.100)$$

donde N es el número de sitios por unidad de volumen. Únicamente se considerará el comportamiento del polarón pequeño, para el que se asocia una energía W_p , a través de la siguiente ecuación:

$$W_p = \frac{1}{2}e^2/k_p r_p \quad (1.101)$$

El comportamiento de un polarón pequeño varía con la temperatura de la siguiente manera:

- A altas temperaturas ($T > \frac{1}{2}\Theta_D$) el polarón se desplaza por el cristal a través de saltos activados térmicamente entre estados localizados “hopping”, por un proceso análogo al de la conducción por impurezas en los semiconductores cristalinos altamente dopados, en donde la conducción se describe a través de la ecuación 1.95.

- A bajas temperaturas, ($T \ll \frac{1}{2}\Theta_D$), los polarones se comportan como una partícula libre de masa efectiva m_p , en este caso la conductividad se rige por el comportamiento de un cristal que contiene metales de transición y por tanto se habla de un cristal polar. La conductividad eléctrica debida a pequeños polarones activados por el mecanismo de conducción “hopping” puede escribirse como [12]:

$$\sigma = nea^2 \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.102)$$

donde, n , e , a , E_a y A representan la concentración de portadores, la carga del electrón, la distancia entre sitios “hopping”, la energía de activación y el término pre exponencial está relacionado con el mecanismo de dispersión, respectivamente. Es útil considerar que el concepto del polarón es válido únicamente si el número de portadores n , es menor o considerablemente menor que el número de sitios N , tal que cada portador tendrá un número suficiente a su alrededor para ser polarizados [10].

1.5. Coeficiente Seebeck

El coeficiente Seebeck es medido a través de la relación $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$, donde ΔV es el voltaje desarrollado entre dos puntos del material, a través del cual se mantiene una diferencia de temperatura ΔT . Sin embargo, su comportamiento respecto a la temperatura dependerá tanto de los portadores de carga del material, como de la naturaleza de este. Para los metales, el coeficiente Seebeck es determinado por electrones con energías cercanas al nivel de Fermi E_f y su comportamiento con la temperatura se describe a través de la fórmula de Mott [13]:

$$S(T) = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 e} \left\{ \frac{d(\ln \sigma)}{dE} \right\}_{E=E_f} \quad (1.103)$$

Sin embargo, esta aproximación no es completamente válida si se tiene en cuenta que los efectos producidos por las interacciones electrón-fonón hacen que el coeficiente Seebeck se aparte de este comportamiento lineal con la temperatura [13].

Para un semiconductor cristalino tipo n, el coeficiente Seebeck se representa como:

$$S = -\frac{\kappa_B}{e} \left(\frac{E_c - E_f}{\kappa_B T} + A \right) \quad (1.104)$$

donde, E_c es la energía del ancho de la banda de conducción, $A\kappa_B T$ es la energía promedio de los electrones transportados con respecto a E_c y la constante A depende de la naturaleza del proceso de dispersión. Si la corriente se presenta por portadores de carga positivos, el signo de S se invierte y $E_c - E_f$ es reemplazado por $E_f - E_v$. El signo de S es por tanto un indicador confiable del tipo de material en estudio.

Para el caso de los semiconductores desordenados, el coeficiente Seebeck se relaciona con parámetros como la interacción entre portadores de carga localizados [14, 15, 16] y algunos autores incluso han estudiado el efecto del espín y los grados de libertad orbitales en el incremento de este [16, 17]. Los efectos de esta fuerte correlación en el coeficiente Seebeck, se han estudiado teóricamente basados en el modelo Hubbard, en donde se observa que el límite a altas temperaturas puede ser descrito por la fórmula de Heikes, para la cual el coeficiente Seebeck muestra un comportamiento independiente

de la temperatura [16]. En cuanto al comportamiento que presentan los metales de transición y especialmente para el caso de los óxidos de cobalto, se encuentra que tanto el degeneramiento de los estados electrónicos de Co^{3+} y Co^{4+} , como la razón entre estos contribuyen a obtener un alto valor en el coeficiente Seebeck [16].

Al igual que el modelo de Ising [18] para el caso de la interacción espín-espín, el modelo Hubbard, aborda el problema de la correlación electrónica y puede ilustrarse como una colección de sitios, conectados mediante enlaces entre los distintos pares de vértices [18]. El Hamiltoniano Hubbard está dado por la siguiente expresión:

$$H = U \sum_l n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} + V \sum_l n_l n_{l+1} - t \sum_{l,\sigma} (C_{l,\sigma}^\dagger C_{l+1,\sigma} + C_{l+1,\sigma}^\dagger C_{l,\sigma}) \quad (1.105)$$

donde, U es la interacción de Coulomb en el sitio y V corresponde a la interacción de vecino cercano, t es la integral de transferencia definida para el modelo Tight-binding; $C_{l,\sigma}^\dagger C_{l,\sigma}$, son los operadores creación y destrucción de un electrón de espín σ en el sitio l -ésimo; $n_{l\sigma} = C_{l\sigma}^\dagger C_{l\sigma}$, corresponde al operador número; teniendo en cuenta además que $n_l = n_{l\uparrow} + n_{l\downarrow}$. El coeficiente Seebeck está dado por:

$$S = - \frac{S^{(2)}/S^{(1)} + \mu/e}{T} \quad (1.106)$$

donde e es el valor absoluto de la carga del electrón y

$$S^{(2)} = \frac{1}{2} \beta e \int_0^\infty \left\{ Tr \left[\exp \beta \left(\mu \sum_i n_i - H \right) \right] \times [Qv(\tau) + v(\tau)Q] \right\} d\tau \quad (1.107)$$

$$S^{(1)} = \frac{1}{2} \beta e^2 \int_0^\infty \left\{ Tr \left[\exp \beta \left(\mu \sum_i n_i - H \right) \right] \times [vv(\tau) + v(\tau)v] \right\} d\tau \quad (1.108)$$

donde, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, H es el Hamiltoniano, μ es el potencial químico y v y Q , son los operadores de flujo de velocidad y flujo de energía respectivamente [15]. Cuando $T \rightarrow \infty$ se encuentra que β y H tenderán a cero, en este caso, $S^{(1)}$ y $S^{(2)}$ tenderán a ser constantes y de esta manera, en la ecuación 1.106 el primer término de la derecha tenderá a cero. En este caso el coeficiente Seebeck puede expresarse como:

$$S = - \frac{\mu}{eT} \quad (1.109)$$

Haciendo uso de la definición del potencial químico a través de la siguiente expresión:

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial s}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (1.110)$$

En donde s es la entropía del sistema, E y V son la energía interna y el volumen. Cuando $T \rightarrow \infty$, la entropía puede escribirse como:

$$s = \kappa_B \ln g \quad (1.111)$$

donde g es el degeneramiento del estado a altas temperaturas. Insertando la ecuación 1.110 en 1.109 se obtiene que el coeficiente Seebeck en el límite de altas temperaturas está dado por:

$$S = -\frac{\kappa_B}{e} \frac{\partial \ln g}{\partial N} \quad (1.112)$$

Comúnmente se dice que en este límite el coeficiente Seebeck es la medida de la entropía por portador [15].

A continuación se calculará el degeneramiento para un sistema con N_A sitios y N electrones distribuidos aleatoriamente, para el caso de fermiones sin espín y se abordará el caso de sistemas interactuantes en fermiones con espín.

1.5.1. Coeficiente Seebeck en fermiones sin espín

El cálculo del degeneramiento para el caso de fermiones sin espín tiene en cuenta que dos partículas no pueden ocupar el mismo sitio y por tanto, el degeneramiento g , puede expresarse como:

$$g = \frac{N_A!}{N!(N_A - N)!} \quad (1.113)$$

Empleando la aproximación de Stirlings y diferenciando respecto a N , se encuentra que el coeficiente Seebeck estará dado por la fórmula de Heikes [15]:

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{\kappa_B}{e} \ln \left(\frac{1 - \rho}{\rho} \right) \quad (1.114)$$

donde, $\rho = N_A/N$, es la razón entre la cantidad de partículas y el número de sitios. La ecuación 1.114 puede ser físicamente aplicada a sistemas sometidos a campos magnéticos o en sistemas de electrones apareados con una fuerte energía de enlace tal que $\kappa_B T \ll E_{enlace}$ [15].

1.5.2. Sistemas Interactuantes

$\kappa_B T \gg U_0$ (fermiones con espín)

En esta situación y de forma independiente, tanto los electrones con espín hacia arriba N_\uparrow como los de espín hacia abajo N_\downarrow se distribuirán aleatoriamente en los sitios N_A . El número de electrones con espín hacia arriba tomará valores de cero hasta N , y por lo tanto el degeneramiento estará dado por [16]:

$$g = \sum_{N_\uparrow=0}^N \left(\frac{N_A!}{N_\uparrow!(N_A - N_\uparrow)!} \frac{N_A!}{N_\downarrow!(N_A - N_\downarrow)!} \right) \quad (1.115)$$

donde $N_\uparrow + N_\downarrow = N$, el coeficiente Seebeck para este sistema será:

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{\kappa_B}{e} \ln \left(\frac{2 - \rho}{\rho} \right) \quad (1.116)$$

$\kappa_B T \ll U_0$ Repulsión en el Sitio

En un sistema en donde la repulsión electrón-electrón llega a ser tan grande como para garantizar que dos electrones con espín paralelo u opuesto no puedan ocupar el mismo sitio, los N electrones pueden ocupar los N_A sitios y por tanto cada electrón puede tener una sola orientación del espín. El degeneramiento g , de este sistema será:

$$g = \frac{N_A! 2^N}{N!(N_A - N)!} \quad (1.117)$$

En consecuencia el coeficiente Seebeck, se expresará como [16]:

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{\kappa_B}{e} \ln 2 - \frac{\kappa_B}{e} \left(\frac{1 - \rho}{\rho} \right) \quad (1.118)$$

donde el primer término proviene de los grados de libertad del espín del electrón y el signo negativo está relacionado con la carga del electrón, por lo que la diferencia entre las ecuaciones 1.116 y 1.118 es causada por la fuerte correlación [16].

1.6. “Hopping” de Rango Variable

Cuando la energía de Fermi cae en el rango de energías en que los estados se encuentran localizados, dos mecanismos de conducción son posibles. El primero de ellos predomina normalmente a altas temperaturas y se presenta cuando los electrones son excitados hacia el ancho de movilidad, en este caso la conductividad estará dada por la ecuación 1.89. El segundo mecanismo de conducción se conoce como “hopping” activado térmicamente y ocurre cuando un electrón con energía cercana e inferior a la energía de Fermi logra alcanzar, a través de saltos activados térmicamente, estados por encima de la energía de Fermi. La rata de probabilidad para que este proceso ocurra dependerá de los siguientes factores:

- El factor de Boltzmann $\exp(-W/\kappa T)$, donde W es la diferencia entre las energías de los dos estados.
- Un factor v_{ph} que representa la frecuencia del fonón asociada con los procesos “hopping”.
- Un factor que depende del solapamiento de las funciones de onda y que contiene el término $\exp(-2\alpha R)$. Debido a que este término cae rápidamente con la distancia, el proceso de conducción se da en pequeños saltos.

El proceso de “hopping” por vecinos cercanos se presentará únicamente si $\alpha R \gg 1$, donde R es la distancia promedio de un vecino cercano. Si $\alpha R \approx 1$ ó para temperaturas suficientemente bajas, tiene lugar el fenómeno de “hopping” de rango variable, en donde la distancia R se incrementa con el decremento de la temperatura [8]. El comportamiento de “hopping” de rango variable ha sido ampliamente observado tanto en semiconductores amorfos como en sistemas que contienen aleaciones con metales. Inicialmente se reportó para muy bajas temperaturas, sin embargo estudios recientes muestran este mecanismo de transporte para la región de altas temperaturas y para una densidad de estados constante cerca del nivel de Fermi cuando $G(E) \equiv G_0 = \text{constante}$ [19, 20]. En este caso la conductividad eléctrica se expresa por medio de la siguiente expresión:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ - \left(\frac{T_M^{(d)}}{T} \right) \right\}^{\frac{1}{d+1}} \quad (1.119)$$

$$T_M^{(d)} = \beta_M^{(d)} / (\kappa_B G_0 \xi^d) \quad (1.120)$$

donde $d = 2, 3$ es la dimensionalidad del sistema, ξ es la longitud de localización, y $\beta_M^{(d)}$ son coeficientes numéricos [20]. Los efectos producidos por la fuerte correlación de Coulomb en la dependencia de la conductividad del “hopping” de rango variable con la temperatura han sido entendidos tanto experimental como teóricamente. Sin embargo, se tiene menos conocimiento del rol de la correlación de Coulomb en otras propiedades de transporte [19]. Teniendo en cuenta que el coeficiente Seebeck puede determinarse a través de la siguiente expresión:

$$S = W/eT \quad (1.121)$$

donde W representa la energía transportada y que puede ser representada por:

$$W = \frac{\int EG(E)P(E)dE}{\int G(E)P(E)dE} \quad (1.122)$$

donde, $G(E)$ es la densidad de estados y:

$$P(E) = \int dr \int dE' G(E') \times \theta \left(\eta - \frac{2r}{\xi} - \frac{|E| + |E'| + |E - E'|}{2\kappa_B T} \right) \quad (1.123)$$

donde, θ es la función de paso unitaria, η , es el umbral de percolación el cual define el exponente de la resistividad.

Para el límite de alta energía cuando la densidad de estados está dada por la expresión:

$$G_d^{eff}(E) = \alpha_d E_d^{d-1} \frac{|E|^{d-1}}{E_d^{d-1} + |E|^{d-1}} \quad (1.124)$$

donde E_d es un parámetro en el límite de $|E| \gg E_d$ tiende a una constante, y cuando la conductividad eléctrica esta dada por la ecuación 1.119, el comportamiento con la temperatura del coeficiente Seebeck estará representado por las respectivas expresiones para 2D y 3D [20]:

$$S_2 = \frac{1}{6} \gamma_2 T_M^{(2)2/3} T^{1/3} \kappa_B^2 / e \quad (1.125)$$

$$S_3 = \frac{5}{42} \gamma_3 T_M^{(3)1/2} T^{1/2} \kappa_B^2 / e \quad (1.126)$$

1.7. Características del compuesto

Las perovskitas son compuestos cerámicos atractivos a nivel tecnológico debido a la versatilidad de sus propiedades eléctricas, térmicas y químicas [21].

En su estructura ideal, estos compuestos están formados por cubos constituidos por tres elementos químicos A , B y X , obedeciendo a la fórmula general ABX_3 , donde los átomos A y B son cationes metálicos y los átomos X son aniones no metálicos. La unidad estructural básica de la perovskita, se presenta en la figura 1.9, en esta se puede observar que el catión A , es el de mayor tamaño de los dos cationes y se ubica en el centro de cada cubo, mientras que los cationes B ocupan los ocho vértices y los aniones X están en los puntos medios de las doce aristas del cubo, los seis aniones que rodean cada catión B están íntimamente ligados a éste formando los vértices de un octaedro. Las posiciones A pueden ser ocupadas por iones alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras. Las posiciones B están

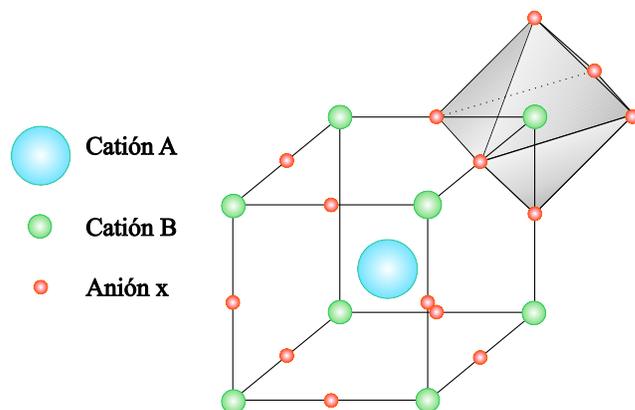


Figura 1.9: Unidad estructural b3sica de una perovskita ideal [21].

ocupadas generalmente por un metal de transici3n, mientras que los sitios X pueden ser ocupados adem3s del ox3geno por el fl3or, cloro o bromo [21].

Las perovskitas que presentan esta estructura ideal, muestran en general isotrop3a en la mayor3a de sus propiedades f3sicas. Adem3s, presentan fuertes enlaces i3nicos, en consecuencia, son aislantes el3ctricos, resistentes a la deformaci3n y a la fusi3n.

No todas las perovskitas se adaptan al modelo de aislante isotropo. Algunas se apartan de la forma y composici3n ideal, siendo menos predecibles. Estas distorsiones suelen estar asociadas a factores como la disparidad entre los tama3os de los cationes, la existencia de dopajes con dos elementos diferentes o por iones del mismo elemento con cargas diferentes en los lugares A 3 B. Otra forma de variaci3n en la composici3n ocurre con la ocupaci3n de cationes m3ltiples en las posiciones A.

Algunas perovskitas poseen una complejidad a3adida debido a que no son estequiom3tricas apart3ndose de la f3rmula de su estructura ideal ABX_3 . Ejemplo de esto son las perovskitas deficientes en ox3geno, fen3meno que ocasiona la formaci3n de capas entremezcladas y por tanto el volumen del cristal no es uniforme [22].

Particularmente, el compuesto $Ca_3Co_4O_9$ est3 constituido por dos tipos de capas, una conductora correspondiente a la composici3n CoO_2 , y una aislante Ca_2CoO_3 com3nmente conocida como roca de sal. Estas capas est3n dispuestas a manera de s3ndwich, tal como se presenta en la figura 1.10 en donde la capa aislante se encuentra entre dos capas conductoras de CoO_2 [23, 24].

El comportamiento el3ctrico de cada capa puede deberse principalmente al tipo de enlace entre los 3tomos que componen cada una de estas capas. Para el caso de la capa aislante (Ca_2CoO_3), el enlace entre los 3tomos de calcio y ox3geno, presenta un fuerte car3cter i3nico del 79%, en contraste con un enlace covalente de un 85% entre el cobalto y calcio. Las capas conductoras por el contrario, presentan un enlace de car3cter i3nico del 51% entre el cobalto y el ox3geno lo que explica el car3cter conductor de las mismas.

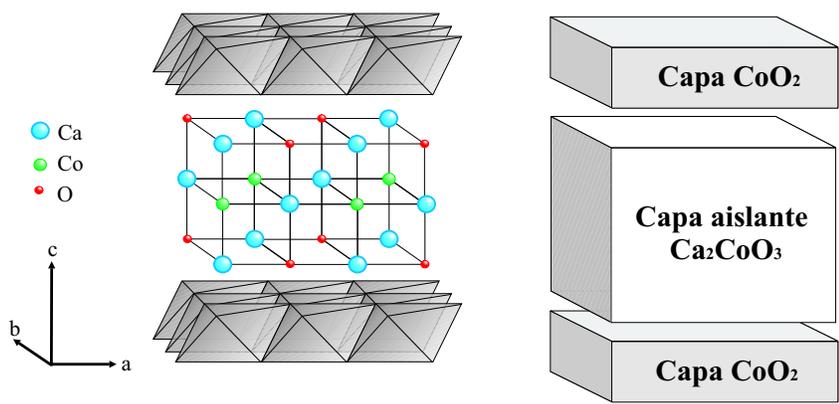


Figura 1.10: Estructura cristalina del compuesto $Ca_3Co_4O_9$ [24].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] REIF, F.: *Fundamentos de Física Estadística y Térmica*, MacGraww-Hill Book Company, España, 1967
- [2] ZIMAN, J. M.: *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*, Oxford University Press, Great Britain, 1972
- [3] IBACH, H.; LÜTH, H.: *Solid-State Physics, And Introduction to Principles of Materials Science*, Second Edition, Springer, 1993
- [4] JAIN, G. C.; Berry, W. B.: *Transport Properties of Solids and Solid State Energy Conversion*, Bombay, New Delhi, 1972
- [5] RODRÍGUEZ, J. E.: Un Enfriamiento Silencioso, *Momento* 8 (2004), p. 3-14
- [6] STANLEY, W. ANGRIST: *Direct Energy Conversion, fourth edition, Carnegie-Mellon University*, Library of Congress Catalogin in Publication Data, Printed in the United States of America, 1982
- [7] RODRÍGUEZ, J. E.; MORENO, L.C.: $La_{1-x}Sr_xCuO_{3-\delta}$ ceramics as new thermoelectric material for low temperature applications, *Materials Letters*, 6 (2011), p. 46-48
- [8] MOTT, N.F.; DAVIS, E.A.: *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979
- [9] MOTT, N.F.: *Metal Insulator Transitions*, second edition, British Library Cataloguing in Publication Data, Taylor & Francis, London, New York, Philadelphia, 1990.
- [10] MOTT, Sir N.: *Conduction in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, New York, 1987.

- [11] KASANEVA, J.: *Caracterización eléctrica de capas delgadas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H)*, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 1990.
- [12] LIU, H.Q.; SONG, Y.; ZHANG, S.N.; ZHAO, X.B.; WANG, F.P: Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70 (2009), p. 600-603
- [13] RODRÍGUEZ, J.E.: *Efecto de las impurezas sobre las propiedades de transporte en compuestos superconductores de YBCO y BSCCO*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Colombia, 1999
- [14] 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
- [15] CHAIKIN, P.M.; BENI, G.: Thermopower in the correlated hopping regime, *Physical Review B*, 13 (1976), p. 647-651
- [16] KOSHIBAE, W.; TSUTSUI, K.; MAEKAWA, S.: Thermopower in cobalt oxides, *Physical Review B*, 62 (2000), p. 6869-6872
- [17] 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
- [18] 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.
- [19] DUSSÁN, A.; BUITRAGO, R.; SCHNIDT, J.: Correlación de Modelos de Transporte de VRH para Muestras de Silicio Microcristalinas Dopadas con Boro, *ANALES AFA*, 16 (2004), p. 176-180
- [20] LIEN, V.; DINH, D.: Coulomb Correlation Effects in Variable-Range Hopping Thermopower, *Physics letters A*, 261 (1999), p. 108-113
- [21] HANZEN R., Perovskitas, *Investigación y Ciencia*, 47 (1988), p. 98-105
- [22] MANGAIN, A.; HEBERT, S.; PI, L.; PELLOQUIN, D.; MARTIN, C.; MICHEL, C.; HERVIEU, M.; Raveau B.: Perovskite Manganites and Layered Cobaltites: Potential Materials for Thermoelectric Applications, *Crystal Engineering*, 5 (2002) p. 365-382
- [23] MASUDA, Y.; NAGAHAMA, D.; ITAHARA, H.; TANI, T.; Seo, W.; Koumoto, K.: Thermoelectric performance of Bi and Na substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ improved through ceramic texturing, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003), p. 1094-1099
- [24] MIYAZAKI, Y.: Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides *Solid State Ionics* 172 (2004), p. 463-467