

UCH-FC  
LIC-F  
A 779  
C.L

U N I V E R S I D A D   D E   C H I L E  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y FARMACEUTICAS

MEDICION DE LA  
CONDUCTIVIDAD TERMICA DE UN  
COMPUESTO TERMoeLECTRICO

Tesis para optar al grado  
de Licenciado en Ciencias  
con Mención en Física

Profesor guía: Carlos Grahmann K.

LUIS ORLANDO AIGROYO GONZALEZ

1982

A la familia que me  
formó y a mi nueva  
familia, por todo lo que  
me han entregado.

## A G R A D E C I M I E N T O S

Quiero expresar mi agradecimiento a mi profesor guía, el señor Carlos Grahmann Knoll y a mi amigo y compañero de trabajo Norman Cruz Marín por su ayuda y estímulo durante el desarrollo de este trabajo, así como al técnico mecánico Guillermo Salinas por los innumerables servicios prestados.

También agradezco al Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas por la formación que me ha entregado, así como a mis compañeros de estudio por su amistad.

## I N D I C E

	<u>Pag.</u>
INTRODUCCION .....	1
CAPITULO I: Caracterización de materiales termo- eléctricos .....	5
1-1) Elección del compuesto termoeléctrico ....	5
1-2) Características del $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	9
1-3) Conductividad térmica del $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	14
1-3.1) Conductividad térmica fonónica ....	17
1-3.2) Conductividad térmica electrónica .	21
CAPITULO II: Elección del método de medida de la conductividad térmica del $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ...	24
2-1) Métodos de medición de conductividad tér- mica en sólidos .....	24
2-1.1) Métodos estáticos .....	24
2-1.2) Métodos dinámicos .....	29
2-2) Elección del método y diseño del equipo de medida .....	31
2-2.1) Elección del método de medida .....	31
2-2.2) Diseño del equipo de medida .....	32
CAPITULO III: Preparación y montaje de las mues- tras .....	39
3-1) Preparación de las muestras .....	39
3-1.1) Preparación de los elementos cons-	

	<u>Pag.</u>
tituyentes .....	39
3-1.2) Método de preparación del compuesto policristalino .....	40
3-1.3) Preparación de muestras del $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ..	40
3-1.4) Corte y limpieza de las muestras ..	43
3-2) Montaje de las muestras .....	44
3-3) Análisis de las muestras .....	47
CAPITULO IV: Resultados de la medición de $K$ y análisis de errores .....	50
4-1) Datos característicos de la muestra .....	50
4-2) Mediciones de las temperaturas y potencia entregada a la muestra .....	52
4-3) Discusión y conclusiones .....	71
BIBLIOGRAFIA .....	74

## I N T R O D U C C I O N

El uso de instrumentos o aparatos electrónicos en lugares inhóspitos para el Hombre o muy alejados de la civilización, ha originado la necesidad de construir generadores eléctricos de baja potencia (1 - 100 W), adecuados a dichas zonas.

Ya que las alternativas convencionales de generación eléctrica (hidrocarburos, hidroelectricidad, etc...) resultan muy costosas o impracticables en estos lugares, se ha recurrido a las propiedades termoeléctricas acentuadas que presentan algunos materiales para la fabricación de dichos generadores, llamados generadores termoeléctricos (GT).

Las ventajas que presentan estos generadores sobre otras alternativas de producción eléctrica no convencionales (celdas fotovoltaicas, celdas de combustión, etc...) son:

- a) No requieren control manual.
- b) Requieren poca mantención.
- c) No poseen partes móviles.
- d) Funcionan con cualquier tipo de fuente térmica (radiación solar directa o concentrada, sustancias radiactivas, gradientes oceánicos, etc...).
- e) Pueden operar a altas temperaturas ( $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ).

f) Son modulares.

En general, la unidad básica de todo GT es lo que se llama una termocupla. Este dispositivo consiste, esencialmente, de dos materiales diferentes unidos en uno de sus extremos y cuya principal propiedad es la de que al establecer una diferencia de temperatura entre la unión y los extremos, se genera entre estos últimos una diferencia de potencial eléctrico y viceversa. Dicho de otro modo, una termocupla es capaz de transformar energía térmica en eléctrica y viceversa.

La fabricación de termocuplas para el GT requiere, por lo tanto, una valoración de las características termoeléctricas del material que se usará. Esto se lleva a cabo mediante un parámetro llamado FIGURA DE MERITO,  $Z$ . Este parámetro aparece naturalmente en la búsqueda del coeficiente óptimo de comportamiento del GT y se define como:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{K} \quad (1)$$

en donde  $S$ : coeficiente de Seebeck absoluto del material.

$\sigma$ : conductividad eléctrica del material.

$K$ : conductividad térmica del material.

Se puede demostrar (Ref.1) que  $Z$  grandes ( $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ ) originan eficiencias de GT también grandes ( $\sim 8\%$ ) en el intervalo de temperatura de trabajo del GT y que por lo tanto, la

búsqueda de materiales termoeléctricos requiere una optimización de  $Z$  para cada intervalo de temperatura de trabajo. Se hace indispensable entonces, medir las magnitudes físicas que definen  $Z$ , en función de la temperatura. De ellas, la que presenta mayores dificultades por el error que se comete comúnmente en su medida ( $\sim 5\%$ ) es la conductividad térmica  $K$ . El objetivo de este trabajo es precisamente la medición de la conductividad térmica de un material termoeléctrico.

Ahora, el paso a seguir es la elección de un material termoeléctrico adecuado. Esto debe hacerse con criterios precisos, los cuales se entregan en el primer capítulo de este trabajo junto con las características del material elegido y un análisis teórico del comportamiento con la temperatura que se espera de su conductividad térmica.

Una vez elegido el material termoeléctrico se hace necesario definir el método de medición que se empleará para medir su conductividad térmica, el cual se elige basándose en las características que éste presenta según la literatura existente. El método de medición junto con el diseño y construcción del equipo asociado es lo que se detalla en el segundo capítulo de este trabajo.

En el capítulo tercero se presenta la preparación de muestras policristalinas del compuesto además de su limpieza y montaje definitivo en el equipo de medición.

Los datos obtenidos, los errores asociados a la medi-



ción y un análisis de las pérdidas térmicas se realiza en el capítulo cuarto. Este capítulo es importante, pues la conductividad térmica presenta dificultades que no permiten lograr mediciones tan precisas como por ejemplo con 1% de error. Generalmente su medida se da con un 5% de error y se considera razonable. Además se realiza una discusión de los resultados, comparándolos con resultados de otros trabajos y se entregan las conclusiones.

## C A P I T U L O I

### Caracterización de materiales termoeléctricos

#### 1-1. Elección del compuesto termoeléctrico.

Como ya se dijo, el parámetro importante en materia - les termoeléctricos es la figura de mérito  $Z$ . Su definición involucra a tres magnitudes físicas que varían distintamente de un material a otro pero que presentan un nexo común: su de - pendencia de la densidad de portadores de carga  $n$ .

Así, el coeficiente de Seebeck  $S$ , es grande para ma - teriales con baja densidad de portadores de carga (aisladores) y pequeño para materiales con una alta densidad de portadores de carga (metales). En cambio, tanto la conductividad térmica como la conductividad eléctrica presentan el comportamiento in - verso.  $\sigma$  y  $K$  son grandes para metales y pequeños para aislado - res. Un aspecto cualitativo de como dependen  $S$ ,  $\sigma$  y  $K$  de  $n$  se muestra en la Fig. 1a) tomada de (Ref.2).

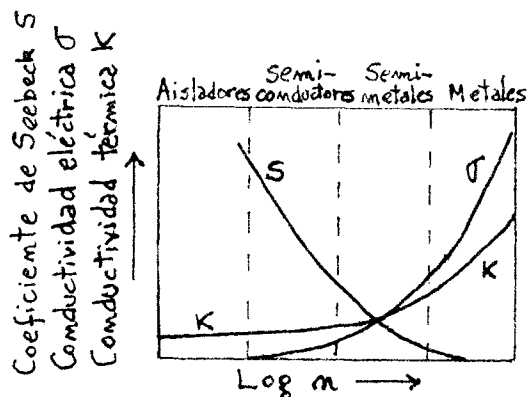


Fig. 1a). Dependencia de  $S$ ,  $\sigma$  y  $K$  con Log n.

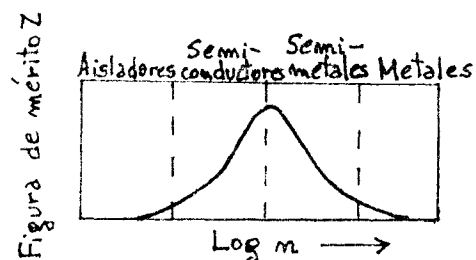


Fig. 1b). Dependencia de la figura de merito  $Z$  con Log n.

De esta forma, como lo mostró A.F. Ioffe (Ref.3),  $Z$  presenta un máximo para concentraciones de portadores de carga entre  $10^{18}$  y  $10^{21}$  portadores/cm<sup>3</sup>. La dependencia cualitativa de  $Z$  con  $n$  se muestra en la Fig. 1b) también tomada de (Ref.2).

Por lo tanto, el primer paso en la elección del material termoeléctrico es buscar compuestos que sean semiconductores o semi-metales. Es claro que esto último es insuficiente para realizar la elección pues la cantidad de posibles compuestos es innumerable.

Un segundo criterio es escoger, dentro de estos compuestos, los que presenten baja conductividad térmica y un alto producto de  $S^2\sigma$  lo que implicaría valores para  $Z$  elevados. Bajas conductividades térmicas se logran buscando compuestos que tengan estructuras cristalinas relativamente complicadas y una disparidad acentuada en las masas atómicas de los átomos componentes. Ambas características tienden a impedir la transferencia de vibraciones atómicas dentro del cristal debido al aumento de la dispersión de fonones de la red. Esto lleva a pensar en el uso de elementos de peso atómico elevado, como es el caso de Hg, Tl, Pb y Bi como uno de los elementos que conformarán el compuesto.

El producto  $S^2\sigma$  será alto cuando tengamos portadores de carga con alta movilidad, la cual se obtiene en compuestos intermetálicos de elementos de peso atómico medio, tales como In, Sb y Te.

De esta forma, un análisis cualitativo simple ha reducido a un número pequeño las posibilidades de elección del material termoeléctrico (para un análisis más riguroso veáse Ref.1).

De las combinaciones posibles entre elementos de estos dos grupos, los compuestos que presentan mejores propiedades termoeléctricas dentro del intervalo de temperatura en que existen como tales, son el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y el  $\text{PbTe}$ . Sus principales características se presentan en la Tabla 1 (Ref.4).

Compuesto	Clase	Peso at. medio	Estructura	$E_g$ (eV)	Punto de fusión
$\text{PbTe}$	IV-VI	167,4	NaCl	0,27	904 °C
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	V-VI	160	Rombohédrica	0,15	585 °C

T A B L A 1  
Propiedades físicas del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y del  $\text{PbTe}$ .

Para decidir entre ambos compuestos, se hizo las siguientes consideraciones, ordenadas de acuerdo a su importancia:

- a) Intervalo de temperatura de trabajo y variación de  $Z$  en él.
- b) Facilidad en su elaboración.
- c) Resistencia mecánica suficiente para una manipulación normal.
- d) Disponibilidad de materia prima.

-- a) La variación de  $Z$  con la temperatura, para ambos compuestos se muestra en las Figs. 2a) y 2b) tomadas de

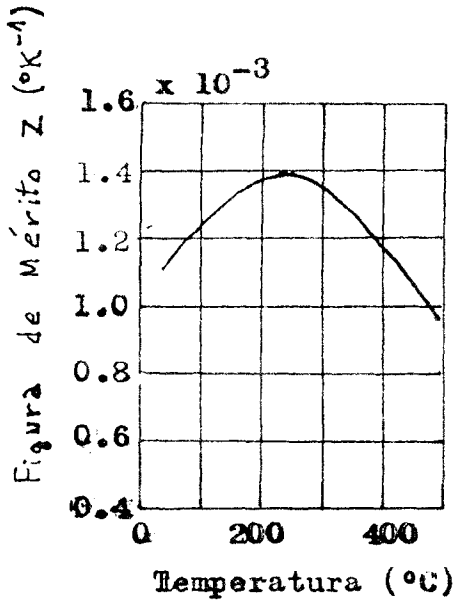


Fig. 2a). Variación de Z con la temperatura para el PbTe.

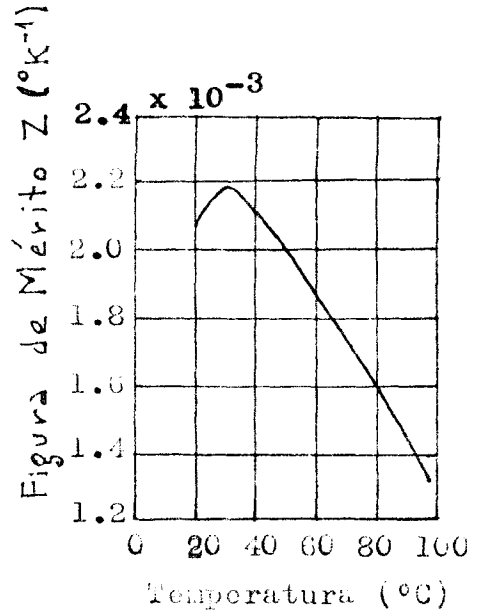


Fig. 2b). Variación de Z con la temperatura para el Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

de la (Ref.5).

Es claro, de las Figs. 2a) y 2b) que el intervalo de temperatura de trabajo apropiado para el PbTe se encuentra entre los 150°C y los 350°C con un Z máximo aproximado de  $1.4 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$  y para el Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> el intervalo de temperatura de trabajo apropiado es entre temperatura ambiente y 100°C con un Z máximo aproximado de  $2.2 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ .

--b) La facilidad en la elaboración de ambos compuestos es similar, salvo la diferencia en sus temperaturas de fusión. Una dificultad común que presentan es el rápido crecimiento de la presión de vapor del Te a medida que sube

la temperatura, el cual se volatiliza rápidamente.

--c) La resistencia mecánica a una manipulación normal es baja para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pues, por su estructura química se rompe fácilmente.

--d) Por último, ninguno de los componentes de uno u otro compuesto podía ser obtenido con facilidad en el país ni era relativamente económica su importación debido al grado de pureza necesario.

Por lo tanto, basados principalmente en las dos primeras consideraciones anteriores; es decir, el presentar por un lado un comportamiento termoeléctrico acentuado y por otro una temperatura de fusión no muy alta, se escogió el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  para realizar la medición de su conductividad térmica con miras a aplicaciones termoeléctricas, cuyos componentes, Bi y Te pudieron conseguirse, aunque en cantidad limitada.

### 1-2. Características del $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

El telururo de bismuto o tetradimita,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , es un compuesto intermetálico formado por la unión de un elemento del grupo V de la Tabla Periódica, Bi, y por un elemento del grupo VI, Te. Este compuesto se obtiene por la fusión de ambos elementos a  $585^\circ\text{C}$  (temperatura de fusión del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) y presenta un amplio intervalo de estabilidad en torno a la composición estequiométrica.

La estructura cristalina del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es del tipo rombohédrica ( $R\bar{3} 2/m$  es la clasificación exacta según la notación de grupos puntuales finitos) pero se puede visualizar mejor considerando que el cristal está formado por capas alternadas de los dos elementos constituyentes (Fig.3) y que siguen la siguiente secuencia:

.....Bi-Te ---- Te-Bi-Te-Bi-Te ---- Te-Bi.....

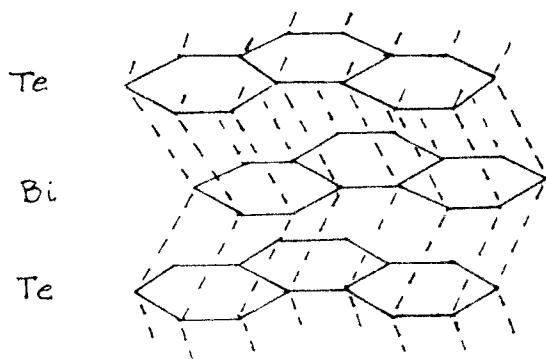


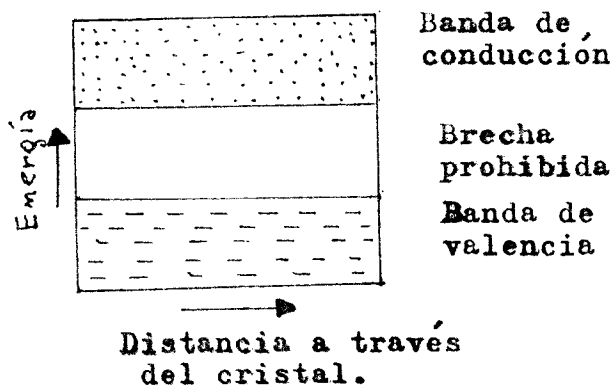
Fig.3. La estructura cristalina del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se presenta como un conjunto de capas alternadas, c/u con estructura hexagonal bidimensional.

Cada una de estas capas está formada por un sólo tipo de átomos; de Bi o Te; unidos en una estructura hexagonal bidimensional. La distancia entre capas de Bi y Te es mucho menor que la distancia entre capas de Te-Te, las cuales se encuentran débilmente unidas por uniones del tipo Van der Waals. Esto último conduce a que la sustancia monocristalina se clive fácilmente en estas uniones.

La característica más importante de este compuesto semiconductor es que alteraciones en su estequiometría dan lugar a material cuya conducción eléctrica se realiza a través de electrones, conducción tipo-n, o a través de "huecos",

conducción tipo-p.

Esto se puede explicar recurriendo a la teoría de bandas de energía en sólidos. Según se sabe, una banda de energía consiste en un conjunto de niveles de energía cercanamente espaciados, producto de la superposición que ocurre entre niveles de energía que poseen los electrones de las capas externas de los átomos que conforman el sólido. De esta forma, el diagrama de bandas de energía para un semiconductor sería el siguiente (Fig.4):



**Fig.4.** Diagrama de bandas de energía para un semiconductor.

En dicho diagrama de bandas existen tres zonas de finidas: la banda de conducción, la banda de valencia y la brecha prohibida. En el cero absoluto la banda de conducción está totalmente vacía y la de valencia totalmente llena, vale decir, todos los electrones de las capas incompletas están firmemente unidos a los sitios atómicos formando uniones covalentes entre los átomos del cristal. Si se entrega suficiente energía a la red cristalina; ya sea térmica, luminosa u otra; dichos electrones pasarán a través de la brecha prohibida ubicándose en la banda de conducción y se generará una co-



corriente eléctrica si se aplica un campo eléctrico al cristal, El hecho de que pasen electrones a la banda de conducción dará lugar a deficiencias de electrones u "huecos" en la banda de valencia, las cuales ante dicho campo, se comportarán como cargas positivas. A la conducción eléctrica generada en esta forma se le llama CONDUCCION INTRINSECA y a electrones y "huecos" se les da el nombre genérico de portadores de carga. Es claro que en un cristal perfecto, el número de electrones en la banda de conducción y "huecos" en la banda de valencia será el mismo.

Existe otra forma en que se generan portadores de carga en un cristal y que explica la variación del tipo de conducción eléctrica con la estequiometría en el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Esta forma es la alteración de la red cristalina por la sustitución de algunos de sus átomos por otros que no corresponden a la estructura normal.

Supongamos que el átomo foráneo sustituyente posea más electrones en su capa incompleta que el átomo del cristal al cual sustituye. Estos electrones estarán débilmente unidos a este átomo y bastará menos energía que la que necesita un electrón de la banda de valencia para que pueda pasar a la banda de conducción. A este tipo de átomos se les llama donadores o impurezas tipo-n y la posición del nivel de energía de los electrones débilmente unidos se muestra en la Fig.5

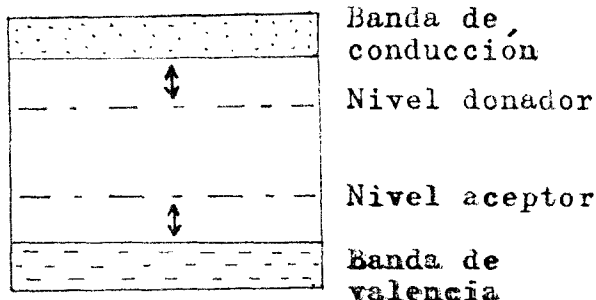


Fig.5. Diagrama de bandas de energía para un semiconductor con átomos aceptores y donadores.

Si el átomo sustituyente posee menos electrones en su capa incompleta que el que sustituye, entonces se produce el proceso inverso, este átomo actúa como un aceptor de electrones y la posición del nivel de energía asociado se muestra también en la Fig.5. A este tipo de átomos se les llama también impurezas tipo-p y ellas dan lugar a la aparición de "huecos" en la banda de valencia.

En el caso del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , el exceso de Bi da lugar a material con conducción tipo-p, es decir, el Bi se comporta como una impureza tipo-p. Esto se debe a que la estructura electrónica de la capa incompleta del Bi es  $s^2p^3$ , en cambio la del Te es  $s^2p^4$  y al sustituir átomos de Te por átomos de Bi se generan átomos aceptores de electrones dando lugar a conducción tipo-p. El exceso de Te en cambio da lugar, obviamente, a material con conducción tipo-n por una razón similar a la anterior.

### 1-3. Conductividad térmica del $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

El transporte de calor por conducción térmica en un sólido cualquiera se puede caracterizar por la relación general:

$$\vec{q}_t = -K \cdot \vec{\nabla} T \quad (2)$$

en donde  $\vec{q}_t$  es el vector flujo de calor total en algún punto del sólido,  $\vec{\nabla} T$  el gradiente de temperatura y  $K$  el tensor de conductividad térmica. Si nos restringimos al caso de medios isotrópicos tales como sólidos conformados por policristales pequeños orientados al azar, esta ecuación adquiere la forma:

$$\vec{q}_t = -K \frac{\partial T}{\partial \vec{x}} \quad (3)$$

en donde  $K$  es ahora una magnitud escalar.

Esta ecuación se puede colocar en una forma diferencial más desarrollada aplicando la conservación de la energía a un elemento de volumen  $dV = dx \, dy \, dz$  del sólido. La expresión que queda es:

$$c_s \frac{\partial T}{\partial t} = - \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] + Q_G \quad (4)$$

en donde el término de la izquierda representa la tasa de cam-

bio de calor almacenado en  $dV$ ,  $Q_G$  el calor generado en  $dV$  y el término restante es el flujo neto de calor debido a la conducción térmica en  $dV$ .

Acá:

$c = c(x, y, z, t)$ : calor específico del sólido.

$\rho = \rho(x, y, z, t)$ : densidad del sólido.

$K = K(x, y, z, t)$ : conductividad térmica del sólido.

En el caso de estado estacionario  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$  y se obtiene:

$$Q_G = - \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( K \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] \quad (5)$$

y por último si  $K$  no depende de las coordenadas de la muestra se tiene:

$$Q_G = -K \nabla^2 T \quad (6)$$

Todas estas expresiones corresponden a una visión macroscópica del proceso de conducción térmica y son las que se usan en general para el análisis de datos.

Para poder obtener una idea de como depende la conductividad térmica de la temperatura en forma analítica, es necesaria una visión microscópica de la conducción térmica en sólidos. En esta escala, el proceso de conducción térmica se

puede considerar como un proceso de difusión llevado a cabo por portadores de energía capaces de absorber y dejar energía calórica en diferentes puntos del sólido. Los portadores más importantes en sólidos semiconductores son:

- a) Electrones libres y/o "huecos".
- b) Fonones (vibraciones cuantizadas de la red).
- c) Pares "hueco"-electrón.
- d) Excitones (pares "hueco"-electrón ligados).
- e) Fotones (radiación electromagnética).

Así la conductividad térmica del sólido se puede escribir como la suma de las conductividades térmicas asociadas a cada uno de estos portadores, lo cual no excluye la posibilidad de que ellas sean interdependientes entre sí. Luego:

$$K_{\text{total}} = \sum_i K_i \quad (7)$$

En nuestro caso, se considerarán inicialmente, sólo los dos primeros tipos de portadores de energía, ya que las medidas de la conductividad térmica del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se realizarán en el intervalo de temperatura que va de  $290^\circ\text{K}$  a  $390^\circ\text{K}$  y en este intervalo las conductividades térmicas asociadas a los otros tres procesos son comparativamente pequeñas de acuerdo a la literatura (véase Ref.1, capítulo 5).

De esta manera se considerará inicialmente que la

conductividad térmica total vendrá dada por:

$$K_T = K_f + K_e \quad (8)$$

en donde  $K_f$  es la conductividad térmica debido a los fonones de la red y  $K_e$  es la conductividad térmica debida a los electrones (o "huecos" o ambos).

### 1-3.1. Conductividad térmica fonónica.

Las expresiones, en función de la temperatura, para la conductividad térmica asociada a entidades como fonones a altas temperaturas ( $T > \theta_D$ )<sup>#</sup> se pueden obtener, en una buena aproximación, suponiendo que estas entidades se comportan como un gas de partículas en el sólido y aplicándoles entonces la teoría cinética de gases<sup>##</sup>. Para ello veamos el siguiente análisis.

Supongamos por simplicidad que existe un gradiente de temperatura  $\frac{dT}{dx}$  en la dirección  $x$  y además que cada por -

---

<sup>#</sup>  $\theta_D$  es la llamada temperatura característica de Debye y para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  toma un valor máximo aproximado de 150°K.  $\theta_D = \frac{h\nu_m}{k_B}$  donde  $\nu_m$  es el límite superior de las frecuencias de ondas longitudinales y transversales en la teoría de Debye (Ref.6).

<sup>##</sup> Esto se puede hacer pues a altas temperaturas la mayor parte de los fonones se encuentran excitados.

tador de energía térmica localizado en  $\underline{x}$  posee energía térmica  $E(T)$ . Sea  $\underline{v}$  su velocidad promedio,  $\tau$  el tiempo entre colisiones sucesivas (tiempo libre medio) y  $\theta$  el ángulo entre su dirección de propagación y la dirección  $\underline{x}$ .

La energía térmica transportada por cada portador entre dos choques sucesivos será:

$$\Delta E = E(T) - E(T') \quad (8a)$$

en donde

$$T' = T(x') = T(x) + \frac{dT}{dx} \Delta x \quad (9a)$$

siendo  $\Delta x$  la distancia recorrida por el portador entre choques sucesivos, según el eje  $\underline{x}$ . Luego:

$$\Delta x = (v \cos \theta) \cdot \tau \quad (10)$$

lo que implica:

$$T(x') = T(x) + \frac{dT}{dx} (v \cos \theta) \cdot \tau \quad (9b)$$

y por último:

$$\Delta E = - \frac{dE}{dT} \frac{dT}{dx} (v \cos \theta) \cdot \tau \quad (8b)$$

Consideremos ahora el flujo de energía térmica total asociado a la dirección  $\underline{x}$ . Este viene dado, por un lado, por la expresión (2):

$$q_x = -K_f \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

y por otra parte, por la expresión general:

$$q_x = -v_x \cdot \Delta E \cdot n \quad (11a)$$

donde  $v_x = v \cos\theta$  y  $n$  es el número de portadores por unidad de volumen. Luego:

$$q_x = -n \frac{dE}{dT} \tau v^2 \cos^2\theta \frac{dT}{dx} \quad (11b)$$

y finalmente, entonces comparando (2) con (11b) da:

$$K_f = \frac{1}{3} C v L_m \quad (12)$$

en donde se ha promediado el factor  $\cos^2\theta$  considerando que el proceso de difusión de energía calórica es un proceso al azar para fonones. En esta expresión para  $K_f$ ;  $C$  es la capacidad calórica por unidad de volumen para fonones y  $L_m = v\tau$ , es su libre camino medio.

La dependencia de  $K_f$  con la temperatura está regulada principalmente por la dependencia de su libre camino medio  $L_m$  con  $T$ , puesto que  $C$  es constante para altas temperaturas, resultado que puede ser obtenido por la aproximación de Einstein tanto como por la de Debye para las vibraciones de la red cristalina y que es conocida como la ley de Dulong y Petit (Ref.7).



El libre camino medio  $L_m$  depende del tipo de dispersión que afecta a los fonones. En altas temperaturas el tipo dominante es la dispersión fonón-fonón sobre la debida a imperfecciones estáticas de la red (Ref.8). La dispersión fonón-fonón es producto de la aparición de un término anarmónico en el potencial de la red, lo que da lugar a un acoplamiento entre los distintos modos normales, o sea, causa transiciones entre los modos fonónicos. La teoría sobre estas transiciones fue desarrollada por Peierls y un análisis simple aparece en la Ref.9. El resultado más relevante es que  $L_m \propto \frac{1}{T}$  y esto se puede visualizar de la siguiente manera. En equilibrio térmico a temperatura T el número de ocupación de fonones,  $\langle n \rangle$ , viene dado por la distribución de Planck:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (13a)$$

Para altas temperaturas donde  $k_B T \gg h\nu$  se tiene que:

$$\langle n \rangle \approx \frac{k_B T}{h\nu} \quad (13b)$$

o sea,  $\langle n \rangle \propto T$ , y por lo tanto, el número de fonones con el cual puede interactuar un fonón dado es proporcional a T y a su vez, la frecuencia de colisión será proporcional al número de fonones con los cuales interactúa nuestro fonón; y ya que  $L_m \propto \tau$ , entonces:  $L_m \propto \frac{1}{T}$ .

### 1-3.2. Conductividad térmica electrónica.

Para encontrar una relación analítica entre la conductividad térmica electrónica y la temperatura en semiconductores se hacen las siguientes suposiciones:

i) Los electrones están contenidos en una sola banda de energía.

ii) Si  $f$  es la función distribución de electrones en presencia de campo eléctrico y gradiente térmico y  $f_0$  la función distribución de Fermi en ausencia de ambos, entonces  $f$  se aparta de  $f_0$  de acuerdo a la ecuación de transporte de Boltzmann con la condición de que  $f - f_0 \ll f_0$ .

iii) La energía  $E$  es proporcional a  $|\vec{k}|^2$ , donde  $\vec{k}$  es el vector de onda.

iv) El tiempo de relajación  $\tau$  que aparece en la ecuación de Boltzmann depende de la energía  $E$  en la siguiente forma:  $\tau = \tau_0 E^\lambda$ .

Con estas suposiciones se puede obtener (Ref.10) la expresión para  $K_e$  en términos de las integrales  $K_S$  definidas por:

$$K_S = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2}{h^2}\right)^{3/2} m^{*1/2} T \tau_0 (S+\lambda+3/2) (k_B T)^{S+\lambda+3/2} \int_0^\infty \left(\frac{E}{k_B T}\right)^{S+\lambda+3/2} f_0 d\left(\frac{E}{k_B T}\right)$$

donde  $S = 0, 1, 2, \dots$ ,  $f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$  y  $E_F$  es la energía de Fermi, de tal forma que:

$$K_e = \frac{1}{T^2} \left( K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right) \quad (13a)$$

De la misma forma puede ser obtenida la conductividad eléctrica  $\underline{\sigma}$ :

$$\sigma = \frac{e^2}{T} K_0 \quad (13b)$$

De ambas expresiones se puede definir el número de Lorentz,  $L_0$ , como:

$$L_0 = \frac{K_e}{\sigma T} = \frac{1}{e^2 T^2} \left( \frac{K_2}{K_0} - \frac{K_1^2}{K_0^2} \right) \quad (14a)$$

y que relaciona la conductividad eléctrica a la conductividad térmica electrónica lo cual nos permite encontrar  $K_e$  en función de  $T$  conociendo los valores de  $\sigma$ .

Existe una forma más conveniente de colocar la expresión (14a) y que permite establecer una analogía con el caso en que se consideran metales. Ella es:

$$K_e = \gamma \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \sigma T \quad (14b)$$

en donde  $\gamma$  es un parámetro sensible al tipo de dispersión que afecta a los electrones. La ecuación análoga para metales es conocida como la ley de Wiedemann - Franz.

Existen por último, dos casos posibles extremos para semiconductores, de acuerdo al grado de degeneración que éstos presentan:

i) Semiconductores no degenerados:  $\frac{E_F}{kT} \ll -1 \Rightarrow \gamma = \lambda + 5/2$   
 y  $\kappa_e = (\lambda + 5/2) \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \sigma T.$  (15a)

ii) Semiconductores degenerados:  $\frac{E_F}{kT} \gg 1 \Rightarrow \gamma = \frac{\pi^2}{3}$   
 y  $\kappa_e = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \sigma T.$  (15b)

## C A P I T U L O    I I

### Elección del método de medida de la conductividad térmica del $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

#### 2-1. Métodos de medición de conductividad térmica de sólidos.

En general, los métodos para medir conductividad térmica de sólidos pueden clasificarse en dos grandes grupos:

2-1.1. Métodos estáticos.

2-1.2. Métodos dinámicos.

#### 2-1.1. Métodos estáticos.

Los métodos estáticos se caracterizan porque la temperatura permanece constante en el tiempo en cada punto de la muestra a la cual se le mide la conductividad térmica. En este caso las ecuaciones (5) y (6) dan la conducta de la temperatura en cada punto de la muestra. Tres son, básicamente, los métodos estáticos usados comúnmente; siendo el primero, generalmente, el de mayor uso. Ellos son:

a) Método directo absoluto. En este caso, se hace uso de la ecuación (3):

$$\vec{q}_t = -K \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3)$$

para la situación en que no existen fuentes de calor en la muestra misma ( $\dot{Q}_G = 0$ ), sino que ésta se encuentra unida tér-

micamente a una fuente de calor externa que genera energía calórica a una tasa de  $\dot{Q}_f$  vatios. En dicho caso, conviene considerar lo que ocurre entre dos isothermas en la muestra. Sea  $\dot{Q}_m$  ( $\dot{Q}_m$  distinto de  $\dot{Q}_f$  en general) la tasa de energía calórica que atraviesa dos superficies isotérmicas en la muestra, a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  en donde  $T_1 < T_2$ , entonces integrando la ec. (3) obtendremos:

$$\dot{Q}_m \int_0^L \frac{dl}{A} = \int_{T_1}^{T_2} K dT \quad (16)$$

en donde  $A$  es el área en la muestra a lo largo de las isothermas y  $dl$  un elemento de línea normal a las superficies isotérmicas. La expresión  $\int \frac{dl}{A}$  es llamada el factor de forma  $F$  y depende esencialmente de la forma geométrica del cuerpo (por ej., si tenemos una muestra cilíndrica de área  $A$ , largo  $L$  entre dos isothermas y flujo de energía calórica paralelo al eje longitudinal, entonces  $F = \frac{L}{A}$  ).

Luego:

$$F \dot{Q}_m = \int_{T_1}^{T_2} K dT \quad (17a)$$

y si definimos la conductividad térmica promedio  $\langle k \rangle$ , en  $\Delta T = T_2 - T_1$  como:

$$\langle K \rangle = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_1}^{T_2} K dT \quad (18)$$

tendremos:  $\langle K \rangle = F \left( \frac{\dot{Q}_m}{\Delta T} \right)$  (17b)

y si no existieran pérdidas térmicas;  $\dot{Q}_m = \dot{Q}_f$  y:

$$\langle K \rangle = F \frac{\dot{Q}_f}{\Delta T} \quad (17c)$$

lo que nos permitiría obtener  $\langle K \rangle$  midiendo  $\dot{Q}_f$  y  $\Delta T$ .

Supongamos, por último, que  $K$  variara linealmente con  $T$  en  $\Delta T$  (situación que se podría obtener tomando  $\Delta T$  apropiados), entonces sea  $K(T) = a + bT$ . Luego:

$$\langle K \rangle = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_1}^{T_2} K dT = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT = \frac{1}{\Delta T} \left[ a\Delta T + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right]$$

por lo tanto:  $\langle K \rangle = a + b \frac{T_2 + T_1}{2} = a + b\bar{T} = K(\bar{T})$

entonces:  $K(\bar{T}) = \langle K \rangle = \frac{F\dot{Q}_f}{\Delta T}$  (17d)

en donde:  $\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}$

El aspecto básico general que presenta un aparato que usa este método de medición se muestra en la Fig.6. Aquí la muestra se encuentra unida térmicamente a un sumidero el

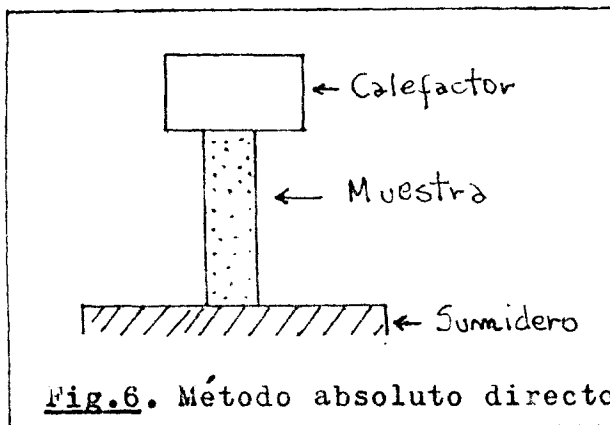
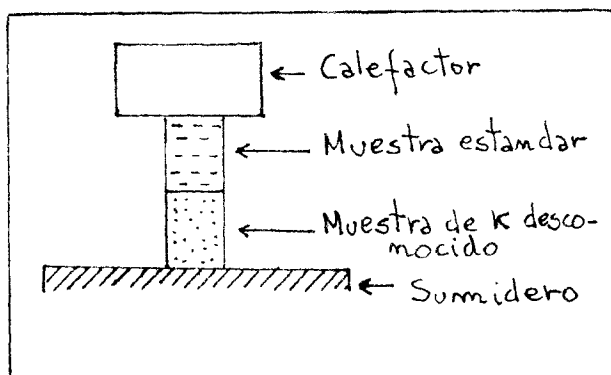


Fig.6. Método absoluto directo

cual fija la temperatura a la que se mide la conductividad térmica y por otro lado, a un calefactor o fuente externa de calor que genera el gradiente de temperatura en la muestra.

b) Método por comparación. Para este caso la situación es análoga a la anterior, salvo la diferencia en emplear una muestra estandar de conductividad térmica conocida, térmicamente en serie con la muestra sobre la cual se mide (Fig.7).



En este caso, si las muestras son cilíndricas de largos  $L_1$  y  $L_2$ , áreas perpendiculares al eje  $A_1$  y  $A_2$  y conductividades térmicas  $K_1$  y  $K_2$  y se hace pasar, axialmente a tra-

vés de ellas, un flujo de energía calórica  $\dot{Q}$ , se tendrá:

$$\dot{Q} = \frac{K_1 A_1 \Delta T_1}{L_1} = \frac{K_2 A_2 \Delta T_2}{L_2} \quad (19a)$$

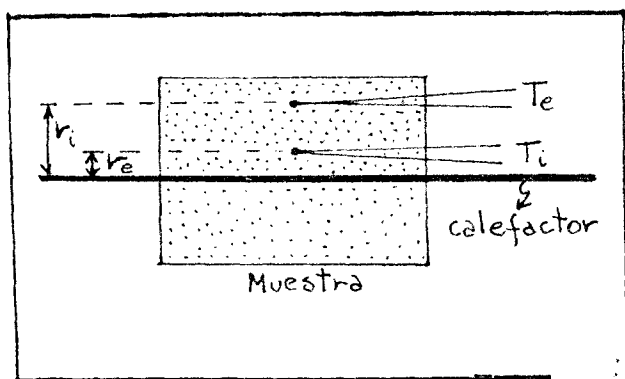
en donde  $\Delta T_1$  y  $\Delta T_2$  son las caídas de temperatura en cada muestra. Luego:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{A_2 L_1 \Delta T_2}{A_1 L_2 \Delta T_1} \quad (19b)$$



y si conocemos  $K_1$ , por ejemplo, podemos determinar  $K_2$  midiendo los factores que aparecen en el lado derecho de la expresión (19b). La principal dificultad que presenta este método es la falta de materiales estandar en un intervalo de temperatura amplio. Es claro que si se desea tener la seguridad de que la conductividad térmica desconocida no dependa del material estandar usado en dicho intervalo, es necesario hacer mediciones con diferentes muestras estandar con una conductividad térmica comparable con la que se espera obtener de la muestra desconocida, cosa que no es fácil de conseguir.

c) Método de la fuente interna. A diferencia de los casos anteriores, en este método el calefactor está encerrado por la muestra (Fig.8), que generalmente es cilíndrica y de gran tamaño. La caída de temperatura se mide en la dirección radial y las pérdidas de energía calórica por radiación y conducción disminuyen bastante. La integración de la ec. (3) pa-



ra este caso da:

$$P = 2\pi K \frac{T_i - T_e}{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)} \quad (20)$$

en donde:

$P$ : Potencia por unidad

de longitud entregada por el calefactor.

$r_i$ : Distancia de eje hasta punto donde se mide  $T_i$ .

$r_e$ : Distancia de eje hasta punto donde se mide  $T_e$ .

$T_i$ : Temperatura medida en  $r_i$ .

$T_e$ : Temperatura medida en  $T_e$ .

Este método posee la desventaja de requerir muestras de gran diámetro para poder obtener una precisión razonable en la medida de la caída de temperatura.

### 2-1.2. Métodos dinámicos.

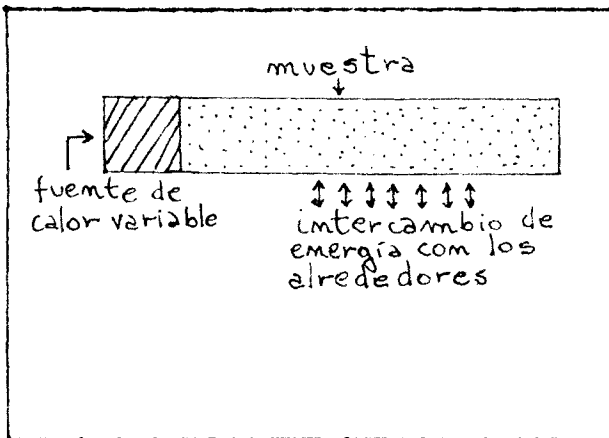
La característica común de este tipo de métodos es que existe una variación de la temperatura con el tiempo, vale decir  $\frac{\partial T}{\partial t} \neq 0$ . Su principal ventaja, sobre todo en materiales de baja conductividad térmica como es en este caso, es la rapidez con que pueden ser tomados los datos. La mayor desventaja que presentan es que la conductividad térmica se debe calcular de la magnitud física conocida como DIFUSIVIDAD TÉRMICA,  $D = \frac{k}{c}$ , en donde  $c$  es la capacidad calórica por unidad de volumen del material, la cual se obtiene generalmente de las mediciones.

La ecuación diferencial que satisface  $T$  en este caso es obtenida a partir de la conservación de la energía aplicada a un elemento de volumen del material sin considerar fuentes internas de calor ni pérdidas de energía por radiación y otras (veáse ec.(4)):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T \quad (21)$$

Del gran número de métodos dinámicos, dos son los más comúnmente usados, por su simplicidad, para medir la difusividad térmica en sólidos termoeléctricos:

a) Calentamiento y enfriamiento periódico. El esquema



del dispositivo que se usa para este método de medición se muestra en la Fig.19. Este consiste de una muestra larga unida térmicamente a una fuente de calor variable capaz de producir una variación sinusoidal de la tempe-

ratura con el tiempo en un extremo de la barra.

La solución de la ecuación diferencial que satisface la temperatura en la muestra,  $T(x)$ , es una onda sinusoidal que viaja a través de la muestra y cuya amplitud está atenuada exponencialmente:

$$T(x) = T_0 e^{-k_2 x} \operatorname{Re} (e^{i(k_1 x - \omega t)}) \quad (22)$$

en donde  $k_1$  y  $k_2$  dependen de  $K$  y  $D$ ; y  $T_0$  y  $\omega$  son la amplitud y la frecuencia angular de la variación de temperatura entregada por la fuente de calor, respectivamente. La expresión (22) es válida para  $L \gg \frac{1}{k_2}$  donde  $L$  es el largo de la muestra.

La difusividad térmica  $D$  puede ser encontrada de:  
 $D = \frac{v}{2\delta}$  en donde  $v = \frac{w}{k_1}$  es la velocidad de fase y  $\delta = k_2$  es llamado el decrecimiento logarítmico por unidad de distancia. Los valores de  $v$  y  $\delta$  se encuentran de medidas de la variación de la temperatura con el tiempo en diferentes lugares de la muestra para un mismo valor de  $w$ .

b) Método transiente cuasi-estacionario. Para este método se hace uso del mismo montaje que para el calentamiento periódico pero en este caso se deja que la muestra alcance, después de un cierto tiempo, un estado cuasi-estacionario en el cual la temperatura en todos los puntos de ella aumenta en una tasa constante; vale decir:  $\frac{dT}{dt} = \text{cte}$ . De la solución de la ecuación diferencial que satisface  $T$  en este caso se puede inferir que entre los extremos de la muestra existe una diferencia de temperatura  $\Delta T$  debido a que la energía calórica de entrada demora un cierto tiempo  $\Delta t$  en llegar al extremo alejado de la fuente de calor. La expresión para  $D$  (Ref.11) es:

$$D = \frac{L^2}{2\Delta T} \frac{dT}{dt} \quad (23)$$

en donde  $L$  es el largo de la muestra.

## 2-2. Elección del método y diseño del equipo de medida.

### 2-2.1. Elección del método de medida.

Actualmente, las medidas de conductividad térmica

realizadas con métodos estáticos y dinámicos han dado lugar a resultados diferentes sobre muestras similares.

En este trabajo se ha decidido usar un método estático, el método directo absoluto, para medir la conductividad térmica del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , por las siguientes razones:

i) Se prefirió un método estático sobre uno dinámico principalmente porque estos últimos requieren de la medida adicional de la capacidad calórica por unidad de volumen del material en función de la temperatura para poder obtener de la difusividad térmica el valor de la conductividad térmica del material. Esto se hizo así, a pesar del tiempo que se necesitaba para poder obtener cada estado cuasi-estacionario.

ii) Dentro de los métodos estáticos se escogió el método directo absoluto por razones técnicas. En el método por comparación no se contaba con muestras de conductividad térmica estandar y en el método de fuente interna no era posible preparar muestras de dimensiones apropiadas.

Una de las grandes desventajas del método elegido es la lentitud con que se deben tomar las medidas, ya que el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es un compuesto de baja conductividad térmica ( $2 \times 10^{-2}$  W/°C cm.) y por lo tanto se requieren de tiempos prolongados para alcanzar el estado estacionario (entre 5 y 12 horas en nuestro caso) necesario para evaluar K.

#### 2-2.2. Diseño del equipo de medida.

La base fundamental del equipo de medida es el esquema de la Fig.6. En esta figura aparece el sumidero, la muestra

y el calefactor superior unidos térmicamente en serie. Para encontrar la conductividad térmica de la muestra se hace uso de la ec.(17d) asumiendo, en principio, que no existen pérdidas térmicas:

$$K(\bar{T}) = \frac{F \dot{Q}_f}{\Delta T} \quad (17d)$$

De aquí se aprecia claramente que parámetros son los que deben medirse para obtener  $K(\bar{T})$ :

1°)  $F$ ; factor de forma que se determina de la forma geométrica de la muestra, en nuestro caso cilíndrica, de manera que  $F = \frac{L}{A}$ ; donde  $L$  es el largo entre isothermas de temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  y  $A$  es el área de una de las bases del cilindro, pues se supone flujo de energía calórica paralelo al eje longitudinal del cilindro.

2°)  $\dot{Q}_f$ ; tasa de energía calórica entregada por la fuente de calor externa (calefactor en la Fig.6).

3°)  $\Delta T = T_2 - T_1$ ; caída de temperatura entre las isothermas ya mencionadas.

Al introducir el efecto de las pérdidas térmicas y requerir versatilidad para la colocación de las muestras, el diseño del equipo se hace más complicado.

Si denotamos por  $\dot{Q}_p$  la tasa de energía perdida desde la muestra y el calefactor, podemos escribir:

$$K = \frac{F \dot{Q}_m}{\Delta T} = \frac{L(\dot{Q}_f - \dot{Q}_p)}{A \Delta T} \quad (24)$$

Así para conocer  $K$  debemos conocer adicionalmente el valor de  $\dot{Q}_p$ . Esto, generalmente no es posible lograrlo totalmente, así que se deben tomar precauciones para reducirlo frente a  $\dot{Q}_f$ , de forma que la razón  $\frac{\dot{Q}_p}{\dot{Q}_f}$ , que da cuenta del error que se comete al evaluar  $K$  al usar  $\dot{Q}_f$  en vez de  $\dot{Q}_m$ , sea lo más pequeña posible frente a  $\dot{Q}_f$ .

Las pérdidas térmicas más importantes a altas temperaturas son por conducción térmica del gas que rodea la muestra y por radiación. Las pérdidas por conducción se pueden prácticamente anular encerrando el conjunto de la Fig.6 en un recipiente bajo una presión del orden de  $10^{-5}$  torr. Esto ya complica el diseño del equipo, pues se hacen necesarios pasantes para las conexiones eléctricas que permitan, al menos, hacer las mediciones de  $\dot{Q}_f$ ,  $T_1$  y  $T_2$ . estas conexiones pasantes deberían ser estancas al vacío existente dentro del recipiente. Esquemáticamente el equipo queda como lo muestra la Fig.10.

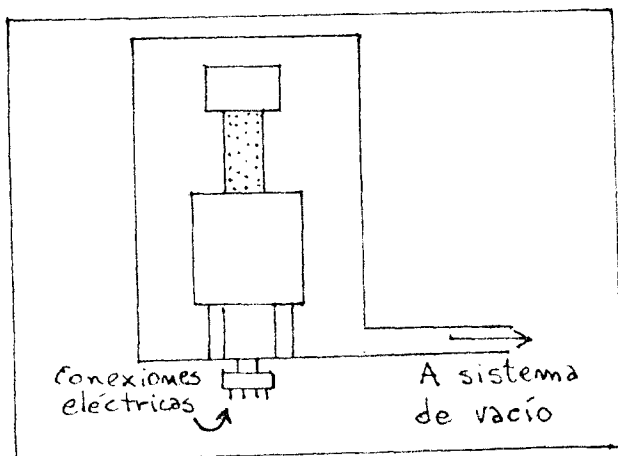
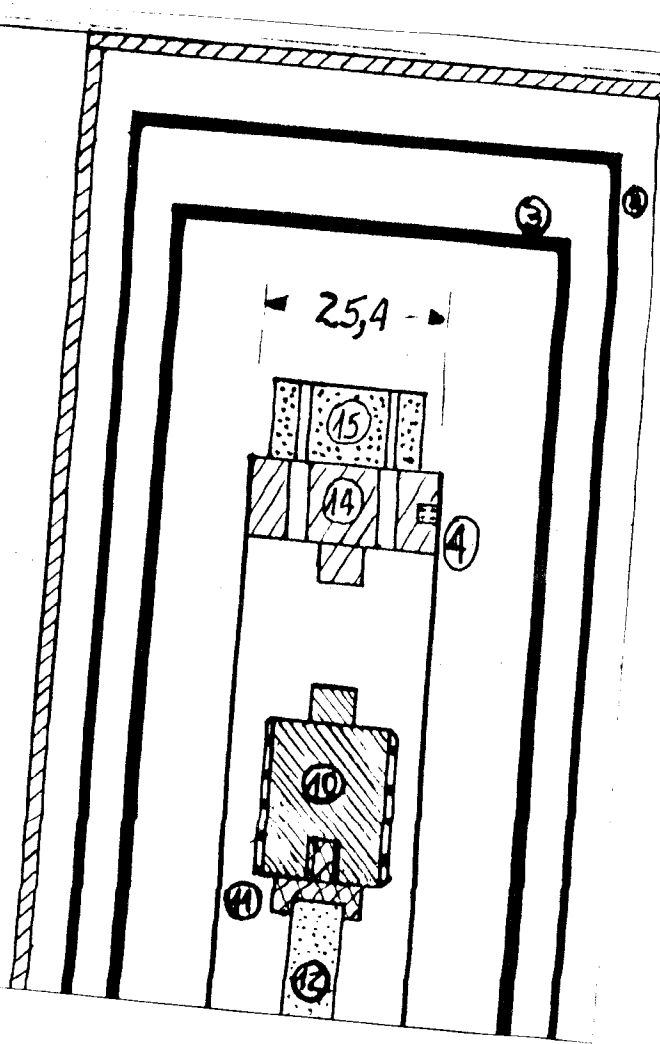


Fig.10. \_ Eliminación de pérdidas por conducción térmica del gas.

238





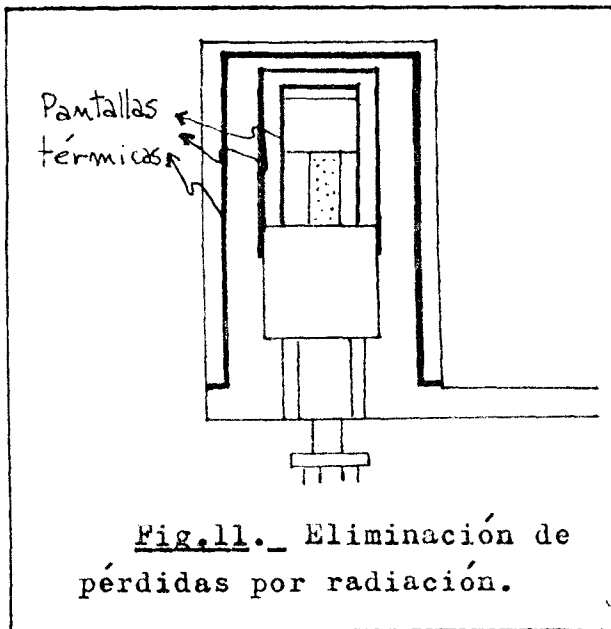


Fig.11. \_ Eliminación de pérdidas por radiación.

Las pérdidas por radiación desde la muestra y el calefactor superior pueden ser reducidas por medio de pantallas térmicas colocadas entre éstos y el recipiente externo que se encuentra a temperatura ambiente. Estas pantallas térmicas consisten de superficies metálicas pulidas para que

reflejen la mayor parte de la radiación incidente. De esta manera el esquema del equipo de medida tendría la forma que muestra la Fig.11.

Con estas dos características generales para reducir las pérdidas por conducción y radiación se construyó el equipo de medida para medir conductividad térmica<sup>#</sup>, cuyo dibujo detallado se presenta en la página siguiente en la Fig.12.

---

<sup>#</sup>El equipo de medida fue también diseñado para medir el coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica del material en conjunto con Norman Cruz. Ver Ref.12.

Detalle de la Fig.12

(1): Cubierta de Cu que se encuentra soldada a una de las bridas (5) y en cuyo interior se hace vacío.

(2): Primera pantalla térmica de tubo de acero inoxidable pulido interiormente y también soldado a una de las bridas (5). Sirve para reducir las pérdidas de la segunda pantalla de Cu (3) hacia la cubierta.

(3): Segunda pantalla térmica de Cu pulido interiormente, desmontable, y que adquiere una temperatura similar a la del cuerpo de Al (9).

(4): Tercera pantalla térmica de acero inoxidable, pulida interiormente y desmontable. Sostiene la tapa de bronce (14) y posee un orificio cerca de la base para el paso de las termocuplas.

(5): Bridas de bronce que permiten desmontar la cubierta y la primera pantalla térmica y que sellan el sistema a entradas de gas.

(6): Sistema de salida de conexiones eléctricas que es estanco al vacío.

(7): Conexión a un sistema de vacío convencional.

(8): Tubos de acero inoxidable que sostienen el cuerpo de Al (9). Fueron puestos de la forma mostrada para evitar pérdidas térmicas grandes por conducción desde el cuerpo de Al. Además a través de ellos pasan las conexiones eléctricas.

(9): Cuerpo de Al, con orificio para el calefactor (13),

que hace el papel de sumidero y fija la temperatura base a la cual se mide K.

(10): Cuerpo de Cu con enrollado de Nicrom y recubierto con cemento refractario que hace el papel de calefactor superior que genera el gradiente de temperatura.

(11): Tornillos de Cu niquelados sobre los que se monta la muestra soldándola con Indio. En ellos se introducen las termocuplas para medir  $T_1$  y  $T_2$ .

(12): Muestra del material cuya conductividad térmica se mide.

(13): Orificio para colocación de calefactor que calienta el cuerpo de Al.

(14): Tapa de bronce sobre la cual descansa el sistema para conexiones eléctricas hacia el calefactor superior. Eventualmente puede servir para presionar el calefactor superior sobre la muestra por medio de un resorte cuando no se desee soldar la muestra.

(15): Sistema para conexiones eléctricas para alimentar el calefactor superior y medir la diferencia de potencial en éste.

## C A P I T U L O     I I I

### Preparación y montaje de las muestras

#### 3-1. Preparación de las muestras.

Para poder considerar la conductividad térmica del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  como una magnitud escalar se hizo necesario preparar muestras de este compuesto que fueran policristalinas. A continuación se detallan los pasos seguidos y problemas encontrados para lograr esto.

##### 3-1.1. Preparación de los elementos constituyentes.

Se comenzó usando Bi y Te con 10 ppm de impurezas metálicas de la Jhonson Matthey Chemicals Limited<sup>#</sup> en forma de barras. Los trozos de Bi presentaban caras especulares, en cambio el Te presentaba caras de color azul oscuro en algunos de sus trozos, signo de que se encontraban oxidados. Para eliminar la capa superficial de óxido del Te se usó el siguiente procedimiento (Ref.13):

-- Se deja el Te en una solución al 20% de ácido clorhídrico (HCl) en peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para obtener una capa de óxido de Te más pareja en toda la superficie. Luego se hierve el Te en una solución con 10% de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 10% de soda cáustica (NaOH) y 80% de agua

---

<sup>#</sup> Ambos elementos fueron gentilmente facilitados por personal del Dpto. de Física de la ex- Universidad Técnica del Estado, sede Santiago.

destilada.

Con este procedimiento se logra eliminar el tinte azuláceo del Te, pero éste presenta un aspecto menos especular que al comienzo.

### 3-1.2. Método de preparación del compuesto policristalino.

El método de preparación del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  como compuesto policristalino es simple y consiste en hacer reaccionar los dos elementos en la proporción deseada en un tubo de cuarzo sellado al vacío y elevar su temperatura un poco sobre la temperatura de fusión del compuesto ( $585^\circ\text{C}$ ) y mantenerlo allí por cerca de 24 horas. Luego se deja bajar la temperatura lentamente hasta debajo del punto de fusión y finalmente se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

### 3-1.3. Preparación de muestras del $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Primero se procedió a moler ambos elementos, por separado, en un mortero de ágata y luego se les masó en una balanza Sartorius 2604 de  $\pm 0,01$  mg. de precisión, para depositarlos en tubos de cuarzo los cuales se limpiaron previamente con el siguiente proceso:

-- Se desgrasan con un baño de acetona.

-- Se les baña con ácido nítrico diluído en agua destilada.

-- Se enjuagan con agua destilada y se secan con alcohol puro.

-- Se llenan con solución sulfocrómica (solución saturada de dicromato de potasio en ácido sulfúrico), se calientan por media hora entre 50°C y 60°C y se dejan con el ácido por 24 horas.

-- Se les enjuaga con agua destilada y se secan con alcohol puro.

Esta limpieza es importante para no introducir más impurezas a los elementos del compuesto.

El tubo de cuarzo con los elementos mezclados se conecta a un sistema de vacío convencional y se realiza vacío en el tubo ( $8 \times 10^{-6}$  torr.). En un principio se procedió a fundir la mezcla sin sellar el tubo, pero esto condujo al problema de deposición de Te evaporado sobre las partes más frías del tubo e incluso en un filtro que se colocó para detener su paso hacia el sistema de vacío. Para solucionar este problema se decidió primero sellar el tubo al vacío y luego fundir la mezcla. De esta manera no se producían alteraciones en la proporción del compuesto que se deseaba obtener debido a la evaporación del Te, el cual en último término si se evaporaba se volvía a recombinar.

Otro de los problemas que se presentó en las primeras muestras fue la aparición de trozos de material separados por huecos. Esto se atribuyó a la formación de burbujas, debido a parte del Te evaporado, entre trozos de material fundido. Al enfriar la mezcla, este Te se volvía a recombinar

dejando los huecos observados. Esto no permitía obtener muestras homogéneas y compactas de tamaño apropiado ( $\geq 2$  cm. de largo). La solución fue la de hacer vibrar mecánicamente el tubo mientras la muestra era fundida.

Uno de los problemas más graves que presentó la fabricación de muestras antes del montaje, fue la presencia de hoyos superficiales visibles (1 a 3 mm. de diámetro en promedio) y hoyos internos. Este problema fue solucionado en gran medida por la agitación mecánica y el uso de un tubo de cuarzo transparente de mejor calidad que los usados en el resto de las muestras.

El total de muestras fabricadas fue de 8 de las cuales 4 fueron preparadas en proporción estequiométrica (60% at. de Te) para obtener material tipo-p y las 4 restantes con exceso de Te para dar material tipo-n. De ellas, fue usada para las mediciones y resultados sólo la última, fabricada con una proporción de 70% at. de Te (ver Capítulo IV para mayor detalle). Las demás muestras fueron desechadas por resultar inapropiadas para las mediciones.

Esta última muestra, de material tipo-n fue sellada bajo una presión de  $1 \times 10^{-5}$  torr., y fue agitada mecánicamente durante 18 horas a una temperatura de  $656^{\circ}\text{C}$  después de lo cual se suspendió la agitación. Enseguida se bajó la temperatura hasta los  $600^{\circ}\text{C}$  a una razón de  $0,4(^{\circ}\text{C}/\text{min.})$  y de allí

hasta los 576°C a una razón de 0,15(°C/min.)<sup>#</sup>. Luego se desconectó el horno y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La muestra cilíndrica obtenida, de 7 mm. de diámetro por 6 cm. de largo aproximadamente, presentó un aspecto brillante y no estaba adherida al tubo como en casos anteriores. Sólo presentó dos hoyos superficiales grandes de 3 mm. de diámetro aproximadamente, hacia uno de los extremos.

#### 3-1.4. Corte y limpieza de las muestras.

El corte de las muestras fue realizado con una cortadora de baja velocidad marca Isomet con sierra circular de borde diamantado de 4 pulgadas (10,16 cm.) de diámetro y de 0,006 pulgadas (0,01524 cm.) de espesor. En todos los casos se cortaron muestras de 2 cm. de largo aproximadamente y en particular en la usada en las mediciones se suprimieron los hoyos superficiales grandes por medio de este corte.

Una vez cortadas las muestras fueron sometidas a una limpieza química de su superficie para una posterior soldadura con indio. El sistema de limpieza consiste, primero, en oxidar la superficie externa y luego remover esta capa (Ref.14) sin que aparezcan productos de reacción que sean insolubles. Para cada paso de la limpieza se hizo uso de un vibrador ultrasónico.

---

<sup>#</sup>La razón de hacer esto fue favorecer el crecimiento de cristales en la dirección longitudinal.



El agente oxidante usado fue una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico ( $\text{HNO}_3$ -  $\text{HCl}$ ) concentrados, en proporción 1:1 en volumen. La muestra se dejó por un minuto en esta solución. Después de este paso se forma dióxido de Te ( $\text{TeO}_2$ ) y permanecen algunos compuestos hexavalentes de Te. Ambos pueden ser reducidos con ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al igual que sales insolubles de Bi, las cuales forman sulfatos complejos solubles en el ácido sulfúrico concentrado.

Luego se procedió a dejar la muestra durante 2 minutos con ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) para formar complejos solubles con los iones de Bi remanentes y que son sensibles a la hidrólisis.

El último paso del ataque químico al cual fue sometida la muestra fue dejarla por 2 minutos en una solución acuosa de ácido tartárico ( $(\text{CHOH.COOH})_2$ ) el cual forma complejos solubles fuertes con los óxidos de Te que aún permanecen. Después de esto se lavó con abundante agua destilada.

La muestra presentó un aspecto brillante y algunos hoyos superficiales pequeños (< 1 mm.). Las superficies de corte presentaron algunos surcos de tamaño similar.

### 3-2. Montaje de las muestras.

El proceso de montaje de las muestras en el equipo se basó principalmente en satisfacer tres objetivos:

-- Buen contacto térmico entre muestra y portamuestras.

- Ubicación adecuada de los medidores de temperatura.
- Facilidad en el montaje y cambio de muestras.

El contacto térmico entre muestra y portamuestra debe ser bueno para poder ~~min~~imizar los efectos de la resistencia térmica de contacto de esta unión. De la literatura existente (Ref.15) se encontró que el mejor contacto térmico se lograba soldando la muestra con indio al portamuestra. A continuación se presenta una tabla de valores para la resistencia específica de contacto térmico,  $w_c$ , extraída de la Ref.15, para distinto tipo de superficies:

TABLA 1

Tipo de superficie	$w_c$ ( $^{\circ}\text{C cm.}/\text{W}$ )
Superficie plana pulida (en aire) .....	1 - 3
Superficie plana pulida + lámina (en aire) .....	1 - 3
Superficie plana pulida + grasa de silicona ....	0,5
Superficies soldadas con indio .....	0,05

La única desventaja de usar indio para un buen contacto térmico es su bajo punto de fusión (aprox.  $156^{\circ}\text{C}$ ), pero en este caso no es una limitante pues no se pretende, en principio, sobrepasar los  $150^{\circ}\text{C}$ .

El problema que se presentó en las primeras muestras al soldar con indio es que éste no "mojaba" la muestra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , a pesar de hacer uso del fundente apropiado. Para solucionar este problema se decidió niquelar los extremos de la muestra y los tornillos portamuestras. Esto, además, solucionó el problema que podría haber presentado la unión  $\text{Cu}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Para niquelar la muestra y los tornillos se usó un baño tipo - Watts (Ref.16). Ambos se desgrasaron previamente con baños de acetona y tricloroetileno y los tornillos fueron decapados con ácido nítrico al 20% en agua destilada.

La ubicación de los medidores de temperatura, que consistían en termocuplas de Cu-Constantan de 0,25 mm. de diámetro de la Leed and Northrop, presentaba dos alternativas. La primera consistía en ubicarlas en la muestra misma y la segunda en los tornillos portamuestras.

La primera opción poseía desventajas más fundamentales que la segunda:

-- Las muestras no se podían perforar, por ser muy quebradizas, para insertar las termocuplas dentro de ellas.

-- Esto obligaba a colocar las termocuplas presionadas contra la superficie de la muestra mediante abrazaderas de acero inoxidable de, a lo más, 1 mm. de altura. Este tipo de contacto por presión en nuestro caso no era apropiado pues podía producir problemas con la difusión del Cu de la termocupla hacia la muestra ( $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/seg. es un valor típico de tasa de difusión de Cu en Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> a temperatura ambiente).

-- Por último al presionar las termocuplas con las abrazaderas de acero inoxidable se producía el quiebre de las muestras ya soldadas.

El problema más grave que podía presentar la segunda opción era la resistencia de contacto térmica, que podría ha-

ber sido grande, para una soldadura desuniforme entre tornillo y muestra, pero el niquelado de los extremos de la muestra aseguró una soldadura uniforme.

De esta manera, las termocuplas fueron insertadas en agujeros perforados en los tornillos portamuestras y presionadas dentro de éstos por tornillos de bronce para asegurar un buen contacto térmico. En la Fig.13 se presenta un corte detallado del lugar en donde se monta la muestra.

En cuanto al cambio de muestras, éste es un proceso lento, lo cual es una desventaja que es inherente al equipo de medida utilizado. En todo caso, cada muestra puede ser montada en sus propios portamuestras lo cual permite acelerar un poco el proceso de cambio.

### 3-3. Análisis de las muestras.

El análisis de las muestras se llevó a cabo usando 3 métodos diferentes: el método , análisis por microsonda y por difracción. Sólo este último método se consideró como el más apropiado, y la única información que se obtuvo fue la siguiente:

-- La muestra sobre la cual se midió no fue homogénea, presentando  $\text{Te}$  ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{Te}_5$  mezclados (para mayor detalle ver Ref.17).

Detalle de la Fig.13

T<sub>1</sub>: Termocupla de Cu-Constantan con la que se mide la temperatura de la muestra abajo. En la Fig.13 se muestra con salida directa hacia el cuerpo de Al(9), por simplicidad, pero se le hizo dar varias vueltas alrededor del portamuestra inferior para disminuir las pérdidas por conducción a través de ella.

T<sub>2</sub>: Termocupla de Cu-Constantan con la que se mide la temperatura de la muestra arriba. Su salida es de la misma forma que para T<sub>1</sub>.

T<sub>3</sub>: Termocupla de Cu-Constantan con la que se mide la temperatura del calefactor superior. Esta termocupla junto con una ubicada en la tapa de bronce(14) y otra ubicada en el cuerpo de Al(9), las cuales no se muestran, fueron colocadas para eventuales consideraciones de pérdidas térmicas.

C<sub>1</sub>: Estos cables eléctricos son los que traen la corriente eléctrica que calienta el calefactor superior.

C<sub>2</sub>: Cables eléctricos que se encuentran soldados a C<sub>1</sub> en A y A' y que permiten medir la diferencia de potencial eléctrico a la entrada del calefactor superior.

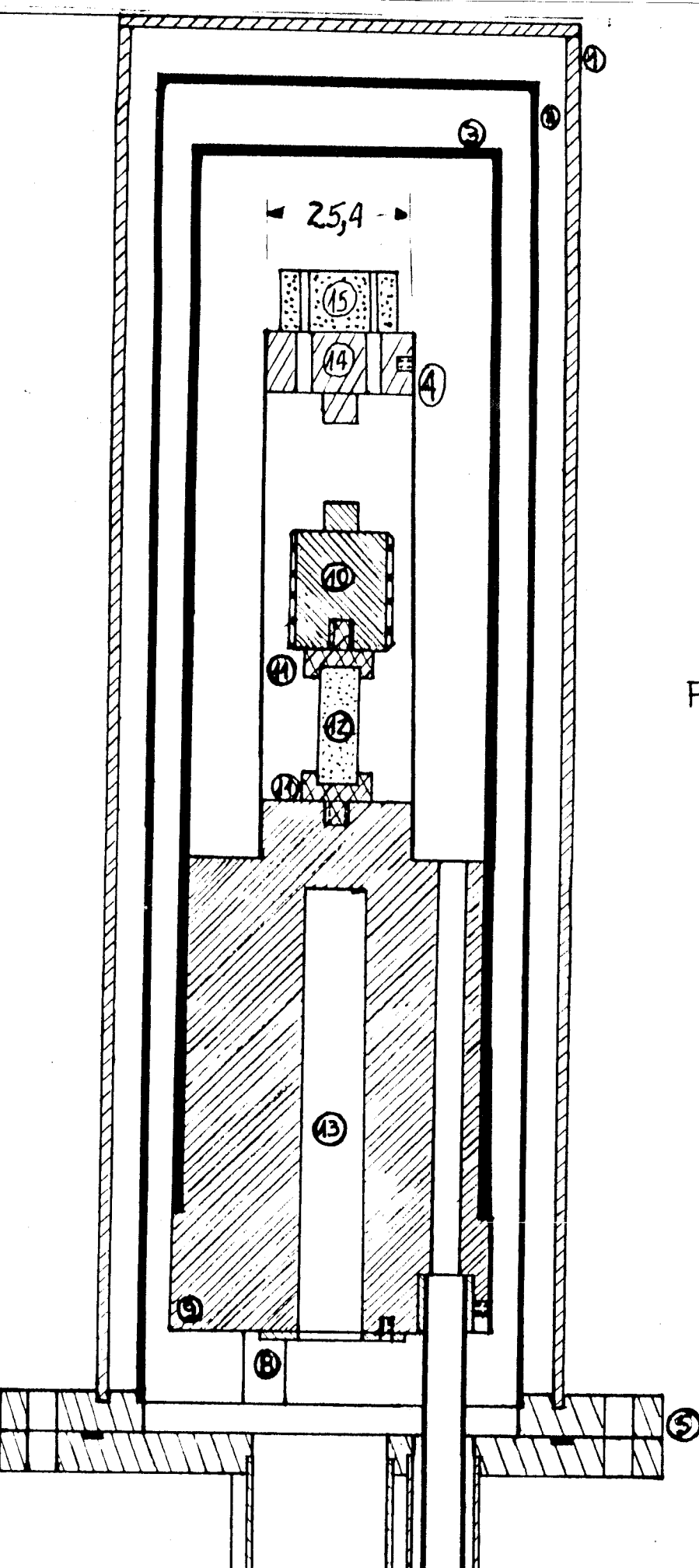


Fig. 12

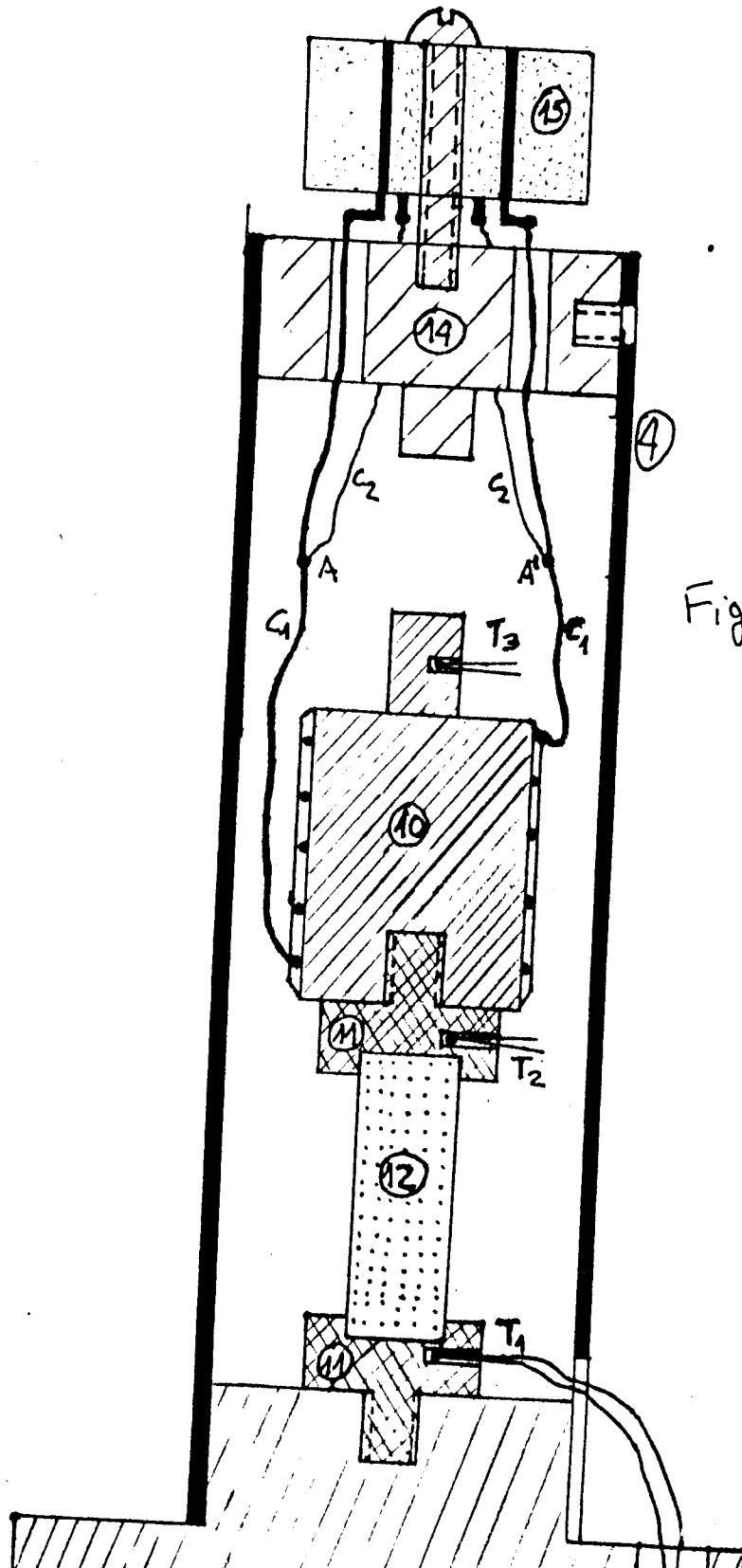


Fig. 13

C A P I T U L O     I V

Resultados de la medición de K y análisis de errores

La variación de la conductividad térmica K con la temperatura fue obtenida de mediciones realizadas sobre la última muestra fabricada. Como ya se dijo, las muestras anteriores fueron dejadas de lado por ser inapropiadas, sin embargo fueron usadas para aprender el método de medición así como los problemas que presentaban su fabricación y montaje.

El aspecto más importante de la medición de K desde un punto de vista experimental es, hasta donde se verifica la hipótesis acerca del estado estacionario que se requería alcanzar en cada medición y por otro lado que tan longitudinal se podía considerar el flujo de calor en la muestra.

4-1. Datos característicos de la muestra.

Según se mencionó anteriormente (Capítulo III) la muestra fabricada contenía 70% at. de Te aproximadamente. A continuación se entregan las cantidades de Bi y Te masadas y el % at. de Te en forma más precisa para la última muestra.

-- Masa de Te:	10,178 ± 0,001 gr.
-- Masa de Bi:	6,791 ± 0,001 gr.
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
-- Masa total:	16,969 ± 0,002 gr.

El error que aparece asociado a estas medidas no es el de la precisión de la balanza, pues las dos últimas cifras dadas por éstas fueron erráticas en todos los casos.



Es posible calcular el porcentaje atómico de Te o Bi, conociendo el porcentaje peso-peso y haciendo uso de la expresión:

$$\frac{W_x}{W_y} = \frac{X}{Y} \frac{A_x}{A_y} \quad (25)$$

en donde:  $\underline{W}_x$ : Porcentaje peso-peso de elemento  $\underline{x}$ .  
 $\underline{W}_y$ : Porcentaje peso-peso de elemento  $\underline{y}$ .  
 $\underline{A}_x$ : Porcentaje atómico de elemento  $\underline{x}$ .  
 $\underline{A}_y$ : Porcentaje atómico de elemento  $\underline{y}$ .  
 $\underline{X}$ : Peso atómico de elemento  $\underline{x}$ .  
 $\underline{Y}$ : Peso atómico de elemento  $\underline{y}$ .

Así para el Te obtenemos el siguiente porcentaje atómico (peso atómico de Te = 127,6) :

$$A_{Te} = 71,05 \pm 0,01\%$$

lo cual, según la literatura, corresponde a material tipo-n muy dopado.

Las otras magnitudes importantes que caracterizan la muestra cilíndrica son su largo y el área de sus bases. Para ello se midió el largo y el diámetro de la muestra con un micrómetro de 0,001 cm. de precisión dando los siguientes valores:

- Diámetro de la muestra ..... 0,701 ± 0,001 cm.
- Largo de la muestra ..... 2,130 ± 0,001 cm.

Del primero se obtuvo el área de las bases de la muestra dando:

Area bases muestra cilíndrica .....  $0,386 \pm 0,001 \text{ cm}^2$ .

El problema que se presenta ahora es si esta área es la que ha de considerarse como la que aparece en la expresión del factor de forma  $F = \frac{L}{A}$ . De hecho no es así pues la muestra presenta una pequeña cantidad de hoyos superficiales en el manto apenas visibles después de ser sometido al ataque químico de limpieza, estimándose la profundidad del mayor de ellos en dos décimas de milímetro. Luego para dar cuenta de este hecho se consideró que debía aumentarse el error asociado al diámetro, a lo más a  $0,04 \text{ cm}$ . (4 décimas de milímetro). Luego tenemos:

-- Diámetro "efectivo" de la muestra .....  $0,70 \pm 0,04 \text{ cm}$ .  
 -- Area para cálculo del factor de forma .  $0,386 \pm 0,004 \text{ cm}^2$   
 -- Factor de forma F .....  $5,96 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$

#### 4-2. Mediciones de las temperaturas y potencia entregadas a la muestra.

El cálculo de K para cada temperatura se llevó a cabo mediante el uso de la expresión (17d) del Capítulo II. De esta expresión, el factor de forma ya fue calculado y permanecen sin conocerse la caída de temperatura  $\Delta T$  y la potencia entregada por el calefactor superior  $\dot{Q}_f$  (la introducción de las pérdidas térmicas se realiza más adelante).

La temperatura base a la cual se medía K era obtenida mediante el calefactor inferior, el cual fue alimentado y controlado por una unidad de potencia modelo PSOR y un controlador de temperatura de la West Instruments Corporation. Esta temperatura es básicamente la temperatura  $T_1$  en la base de la muestra. El  $\Delta T$  fue generado mediante el paso de una corriente eléctrica continua por el calefactor superior, el cual elevaba su temperatura por efecto Joule, generando una temperatura  $T_2$  en la parte superior de la muestra, de manera que:

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad T_2 > T_1$$

Ambas temperaturas, según se mencionó antes, fueron medidas con termocuplas de Cu-Constantan conectadas a un potenciómetro de la Leeds and Northrop cuya precisión es de  $0,25 \mu V$  en la escala usada. Las medidas de  $T_2$  y  $T_1$  se consideraron como las correctas cuando se alcanzaba un estado cuasi-estacionario, en el cual la temperatura media presentaba variaciones en las décimas de grado y el  $\Delta T$  en las centésimas de grado durante una hora (vale decir cuando estas variaciones se encontraban dentro del error estimado para  $\bar{T}$  y  $\Delta T$ ).

Se midieron para cada temperatura base, un conjunto de 3 o 4 caídas de temperatura  $\Delta T$  diferentes. Estos  $\Delta T$  diferentes se lograron variando la corriente entregada al calefactor superior por medio de resistencias patrones conecta-

dos en serie con dicho calefactor.

En cada temperatura base se tomó una medida del  $\Delta T$  para potencia nula entregada al calefactor superior. En todos los casos, salvo temperatura ambiente, se encontró que  $\Delta T$  era menor que cero, vale decir  $T_1 > T_2$ . A continuación en la Fig.14 se presenta a modo de ilustración el conjunto de datos tomados para una temperatura base de  $39^\circ\text{C}$  aproximadamente.

Los valores del  $\Delta T$  obtenidos son corregidos considerando la calibración de las termocuplas de Cu-Constantan, cuya curva de calibración fue obtenida por N. Cruz (Ref.17) y la cual se muestra en el gráfico 1, con la corrección de  $\Delta T$  expresada en  $^\circ\text{C}$ .

A continuación, en las tablas 2a,b,c,d,e,f) se presentan los resultados obtenidos para cada una de las temperaturas bases con los correspondientes gráficos asociados.

La primera columna de las tablas entregadas contiene los valores de la temperatura media  $\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}$ . Esta presenta una variación para cada  $\Delta T$  de forma que se promedió para obtener  $\langle \bar{T} \rangle$ , que aparece en la quinta columna, la cual se considera como la temperatura a la que se mide K.

En la segunda columna aparece la potencia  $P = \dot{Q}_f$  entregada por el calefactor superior, la que fue calculada de las mediciones de la corriente y voltaje entregado a éste. El error asociado es pequeño pues las medidas de la corriente y el voltaje fueron hechas con el potenciómetro usado para me-

10 <sup>11</sup>	814	800	798	794,5	766,5			693,5	1507,5	37.549	1493,5	37.207	-
10 <sup>19</sup>	817	802	800,5	796	767,5			691	1508	37.561	1493	37.195	-
10 <sup>27</sup>	817,5	802,5	801	797	768,5			690	1507,5	37.549	1492,5	37.183	-
10 <sup>29</sup>		CAMBIO											
11 <sup>00</sup>	828	895,5	896,5			0,10903	0,4835	683,5	1511,5	37.646	1579	39.214	1
11 <sup>30</sup>	832,5	945	949			0,10909	0,4828	682,5	1515	37.732	1627,5	40.417	2
12 <sup>03</sup>	834,5	972,5	977,5			0,10915	0,48295	681	1517,5	37.793	1653,5	41.036	3
13 <sup>00</sup>	842,5	996	1002,5			0,109295	0,48495	679	1521,5	37.890	1675	41.548	3
14 <sup>00</sup>	843	1003	1009			0,10963	0,4848	682	1525	37.976	1685	41.786	3
15 <sup>00</sup>	844,5	1007	1013			0,10946	0,48495	682,5	1527	38.024	1689,5	41.893	3

CAMBIO

10 <sup>33</sup>	827,5	814,5	812,5	809,5	780			682,5	1510	37.610	1497	37.293	-
10 <sup>39</sup>	826,5	813,5	811,5	807,5	780,5			682,5	1509	37.585	1496	37.288	-
10 <sup>37</sup>		CAMBIO											
10 <sup>35</sup>	826	817	815					682	1508	37.651	1499	37.341	-
11 <sup>05</sup>	826	873	873,5	805		0,09162	0,4060	682,5	1508,5	37.573	1555,5	38.702	4
11 <sup>35</sup>	827,5	903,5	906	805		0,09158	0,4058	683,5	1511	37.634	1587	39.452	1
12 <sup>05</sup>	826,5	910,5	919,5	804		0,09157	0,4055	687,5	1514	37.707	1604	39.857	2
13 <sup>05</sup>	834	936	939,5	801		0,09143	0,4051	686,5	1520,5	37.866	1622,5	40.298	2
14 <sup>35</sup>	823	926,5	930	801,5		0,091355	0,40475	708	1531	38.119	1634,5	40.583	2
15 <sup>05</sup>	825	928	931	802		0,09129	0,4045	715	1540	38.333	1643	40.786	2
16 <sup>05</sup>	830	934	937,5	806,5		0,09124	0,40425	717,5	1547,5	38.512	1651,5	40.988	2
17 <sup>05</sup>	847,5	954	957,5	822		0,091185	0,4040	708	1550,5	38.583	1657	41.119	2

CAMBIO

9 <sup>53</sup>	823,5	809	807	804	775,5			690	1513,5	37.695	1499	37.341	-
9 <sup>58</sup>	822	807,5	805,5	802,5	774			691,5	1513,5	37.695	1499	37.341	-
10 <sup>00</sup>		CAMBIO											
10 <sup>30</sup>	818,5	841	840,5	798	780,5	0,07499	0,3325	698,5	1517	37.780	1539,5	38.321	0
10 <sup>45</sup>	816,5	850	851	796	783,5	0,07503	0,33245	701,5	1518	37.805	1551,5	38.607	0
11 <sup>00</sup>	816	858	859,5	795,5	787	0,075035	0,3325	703,5	1519,5	37.841	1561,5	38.845	1
11 <sup>15</sup>	815	863	864	794,5	789	0,07504	0,3325	707	1522	37.902	1570	39.048	4
11 <sup>30</sup>	813,5	865	866,5	793,5	790,5	0,07504	0,3325	710	1523,5	37.939	1575	39.167	4
11 <sup>45</sup>	816	870,5	872	795	794	0,075045	0,3325	710	1526	38.000	1580,5	39.298	4

CURVA DE CALIBRACION RELATIVA DE TERMOCUPLAS:  $E_{DT}$  vs.  $\bar{T}$

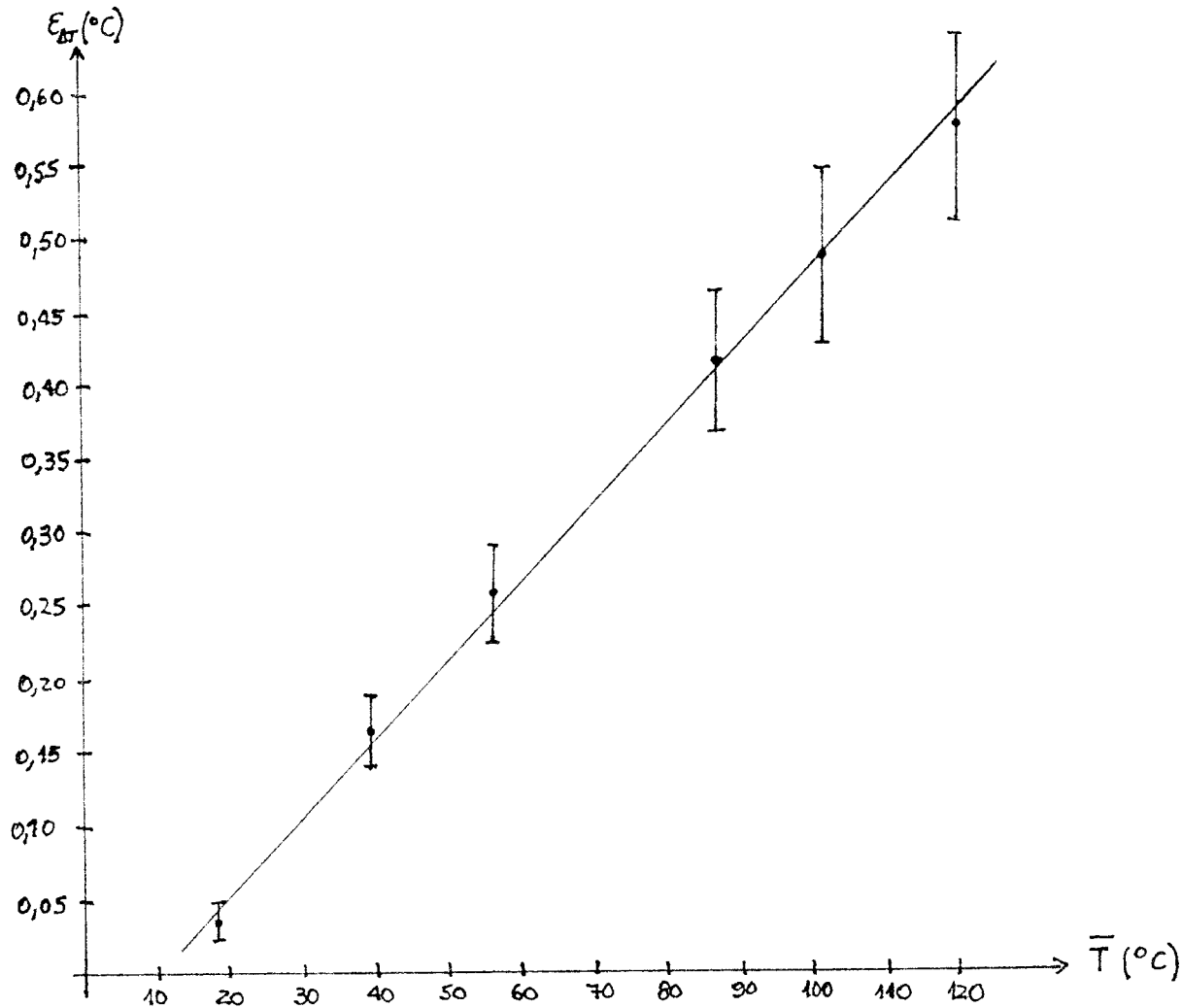


GRAFICO 1

TABLA 2a

$\bar{T}$ (°C)	P (w)	$\Delta T$ (°C)	$\Delta T_{\text{corr.}}$ (°C)	$\langle \bar{T} \rangle$ (°C)
16,5	0	-0,06	$-0,03 \pm 0,03$	
16,0	$0,01688 \pm 0,00001$	1,20	$1,23 \pm 0,02$	
17,8	$0,02319 \pm 0,00001$	1,88	$1,91 \pm 0,03$	
20,8	$0,05645 \pm 0,00003$	4,69	$4,75 \pm 0,03$	$18 \pm 3$

TABLA 2b

$\bar{T}$ (°C)	P (w)	$\Delta T$ (°C)	$\Delta T_{\text{corr.}}$ (°C)	$\langle \bar{T} \rangle$ (°C)
37,4	0	-0,35	$-0,19 \pm 0,05$	
39,3	$0,02494 \pm 0,00002$	1,55	$1,71 \pm 0,06$	
39,9	$0,03684 \pm 0,00002$	2,54	$2,71 \pm 0,05$	
40,0	$0,05290 \pm 0,00003$	3,87	$4,04 \pm 0,05$	$39 \pm 2$

TABLA 2c

$\bar{T}$ (°C)	P (w)	$\Delta T$ (°C)	$\Delta T_{\text{corr.}}$ (°C)	$\langle \bar{T} \rangle$ (°C)
55,0	0	-0,56	$-0,31 \pm 0,07$	
57,6	$0,01544 \pm 0,00001$	0,63	$0,89 \pm 0,07$	
57,6	$0,02956 \pm 0,00001$	1,72	$1,98 \pm 0,07$	
57,5	$0,04976 \pm 0,00002$	3,24	$3,50 \pm 0,07$	$56 \pm 2$

TABLA 2d

$\bar{T} (^{\circ}\text{C})$	P (w)	$\Delta T (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{\text{corr.}} (^{\circ}\text{C})$	$\langle \bar{T} \rangle (^{\circ}\text{C})$
85,7	0	-0,83	$-0,42 \pm 0,10$	
87,6	$0,03431 \pm 0,00007$	1,47	$1,89 \pm 0,10$	
88,2	$0,05950 \pm 0,00005$	3,17	$3,60 \pm 0,11$	$87 \pm 2$

TABLA 2e

$\bar{T} (^{\circ}\text{C})$	P (w)	$\Delta T (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{\text{corr.}} (^{\circ}\text{C})$	$\langle \bar{T} \rangle (^{\circ}\text{C})$
100,2	0	-0,95	$-0,47 \pm 0,12$	
101,9	$0,03421 \pm 0,00002$	1,36	$1,84 \pm 0,12$	
102,5	$0,04089 \pm 0,00004$	1,64	$2,13 \pm 0,12$	
103,3	$0,06920 \pm 0,00002$	3,61	$4,10 \pm 0,12$	$102 \pm 2$

TABLA 2f

$\bar{T} (^{\circ}\text{C})$	P (w)	$\Delta T (^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{\text{corr.}} (^{\circ}\text{C})$	$\langle \bar{T} \rangle (^{\circ}\text{C})$
119,1	0	-1,07	$-0,50 \pm 0,13$	
120,8	$0,0360 \pm 0,0002$	1,05	$1,62 \pm 0,14$	
121,9	$0,0727 \pm 0,0005$	3,22	$3,80 \pm 0,14$	$120 \pm 2$



dir  $T_1$  y  $T_2$ .

La tercera columna da las caídas de temperatura  $\Delta T$  sin corregir. Se entregan sin error pues se asume que el error proviene, en su mayor parte, de la corrección debido a la calibración de las termocuplas.

La cuarta columna contiene los  $\Delta T$  corregidos considerando la calibración de las termocuplas y el error asociado proviene de la curva de calibración entregada en el gráfico 1. De cada tabla se construyó un gráfico  $P$  vs.  $\Delta T_{\text{corr}}$  guiados por la ec. (17d) y que se presentan en las páginas siguientes.

En cada uno de los gráficos anteriores se han obtenido las siguientes características comunes:

i) Los puntos, a pesar de ser pocos, se agrupan para formar líneas rectas, en acuerdo con lo esperado de (17d) (esto sin considerar las pérdidas térmicas).

ii) Todos los valores, excepto el de temperatura ambiente, de  $\Delta T_{\text{corr}}$  para  $P=0$  son menores que 0, lo cual no concuerda con (17d). Esto último podría tener su explicación al considerar las pérdidas térmicas, de forma de usar la relación (17b) mejor que (17d):

$$\langle K \rangle = K(\bar{T}) = \frac{F \dot{Q}_m}{\Delta T_{\text{corr}}} \quad (17b)$$

y si asumimos que  $\dot{Q}_m = P - P_p$  en donde  $P_p$  es la potencia per-

CURVA  $\Delta T_{corr.}$  vs.  $P$  PARA  $\langle \bar{T} \rangle = 18^\circ C$

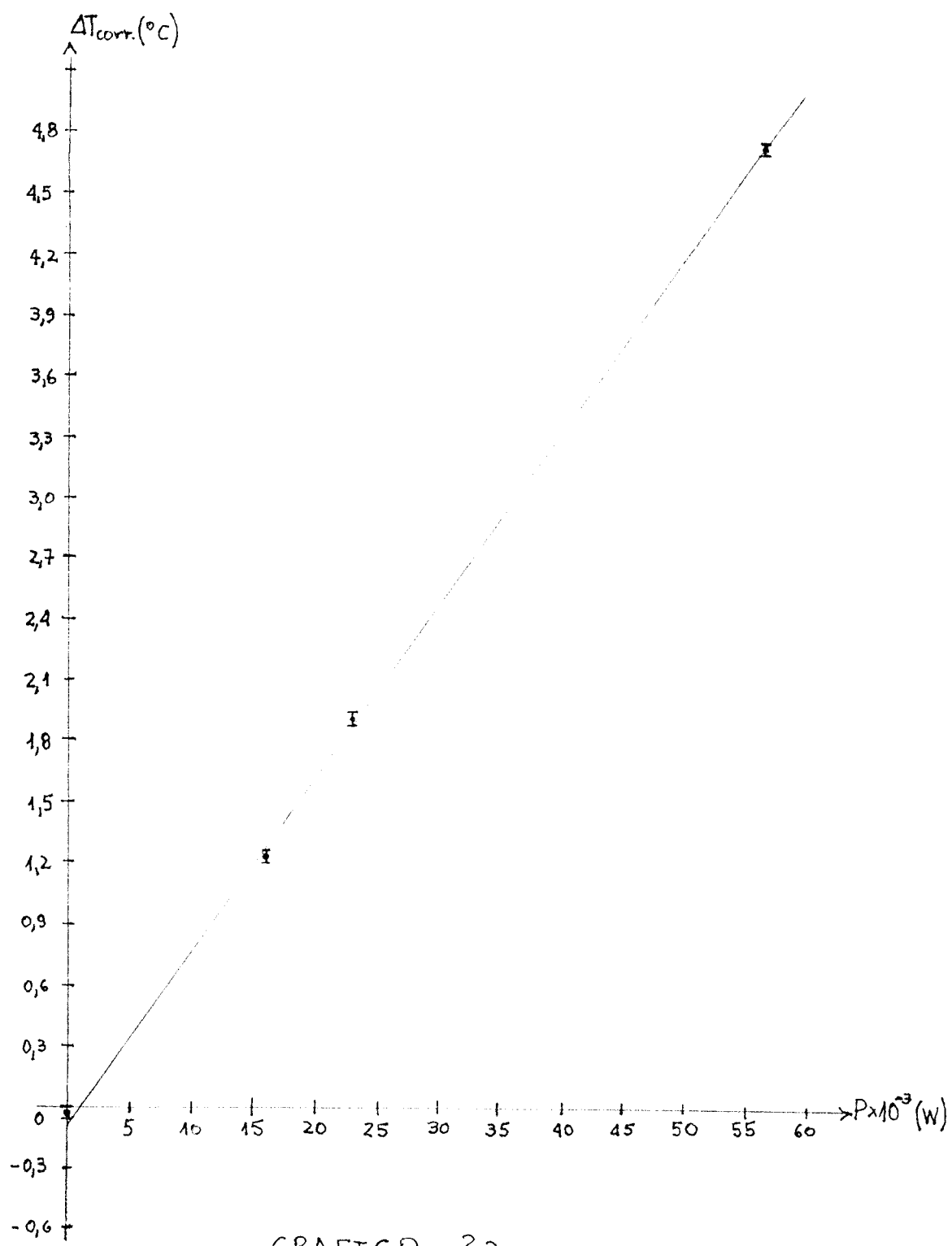


GRAFICO 2a

CURVA  $\Delta T_{\text{corr}}$  vs.  $P$  PARA  $\langle \bar{T} \rangle = 39^\circ\text{C}$

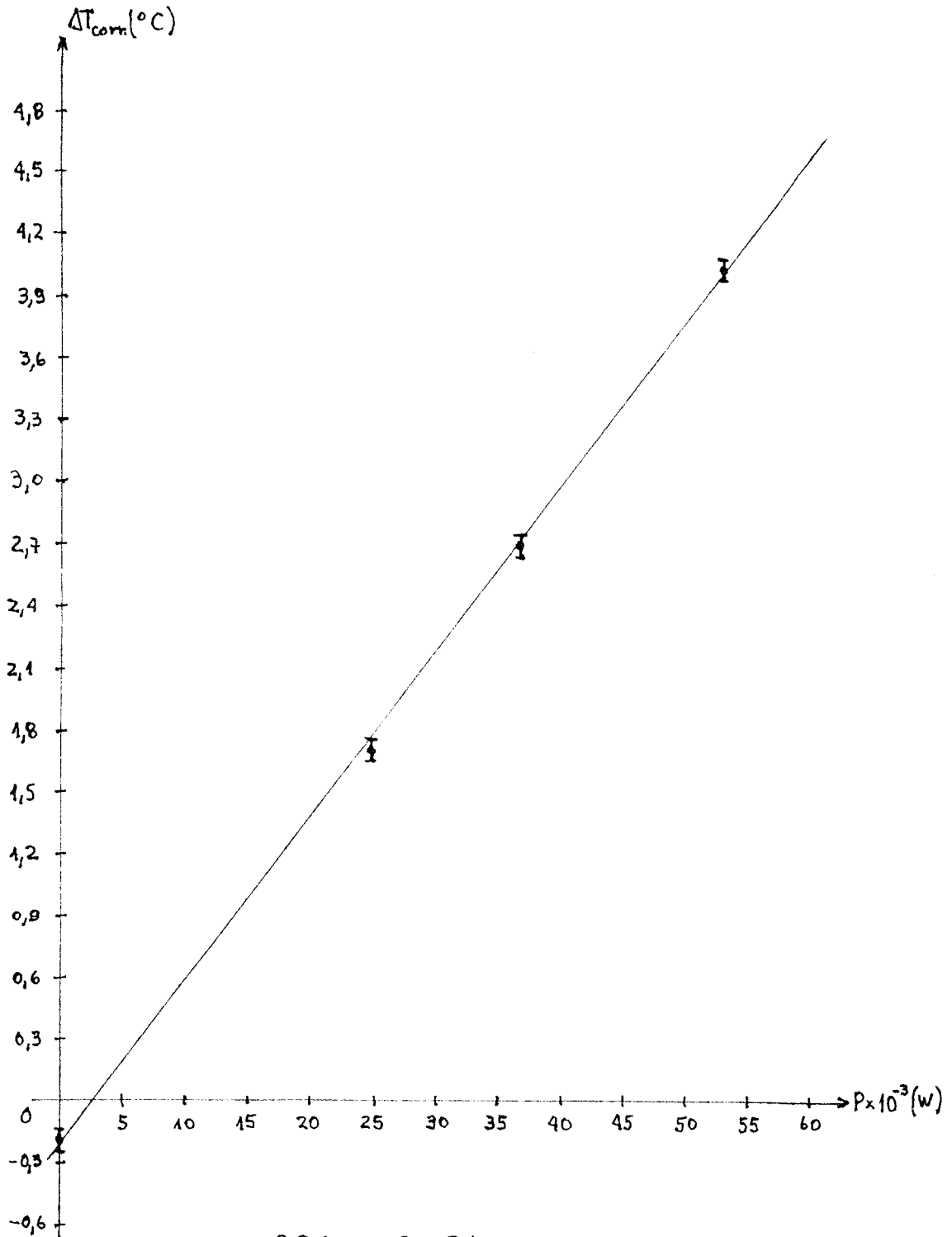


GRAFICO 26

CURVA  $\Delta T_{\text{corr.}}$  vs.  $P$  PARA  $\langle \bar{T} \rangle = 56^\circ\text{C}$

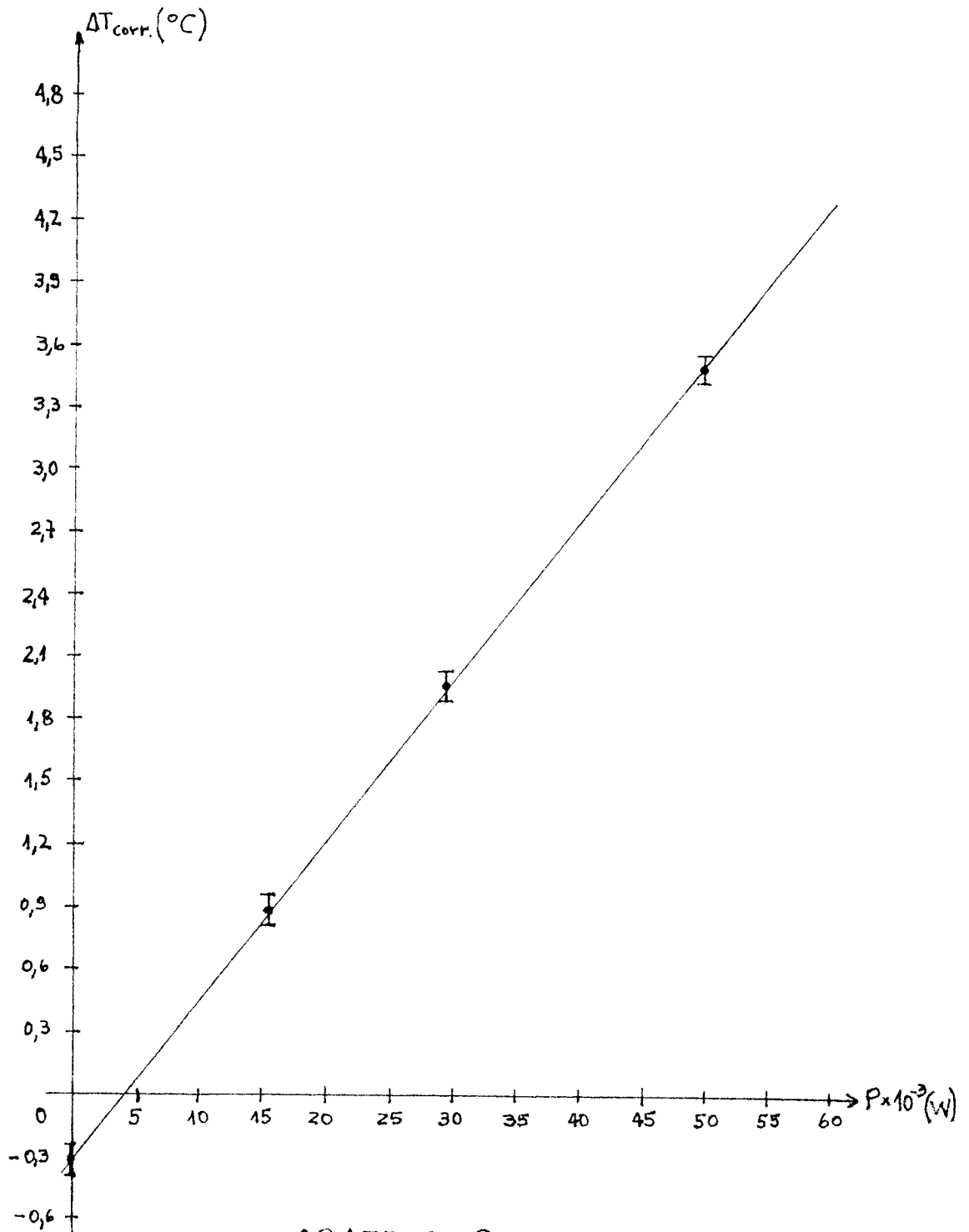


GRAFICO 2c

CURVA  $\Delta T_{\text{corr.}}$  vs.  $P$  PARA  $\langle \bar{T} \rangle = 87^\circ\text{C}$

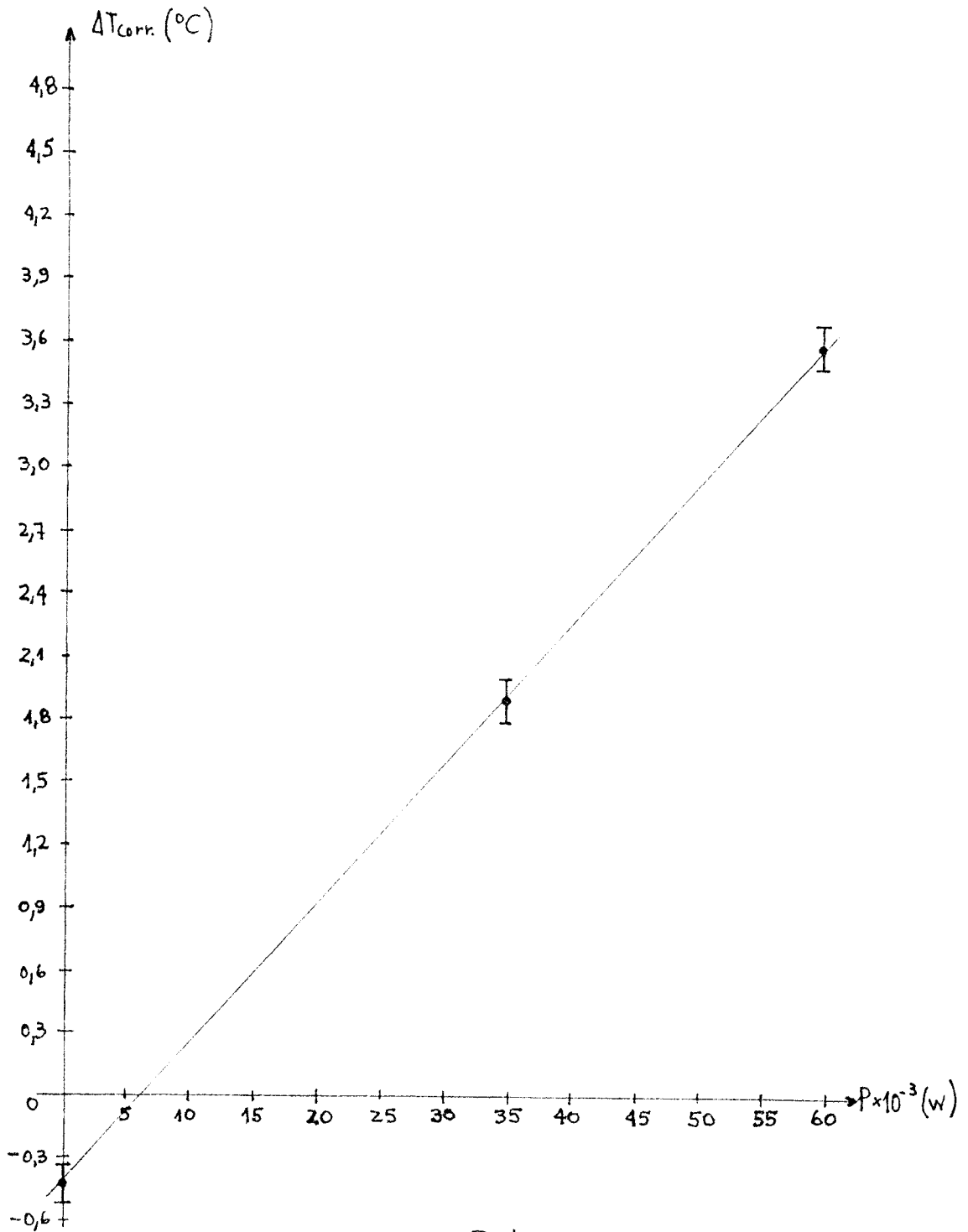


GRAFICO 2d

CURVA  $\Delta T_{\text{corr.}}$  vs.  $P$  PARA  $\langle \bar{T} \rangle = 102^\circ\text{C}$

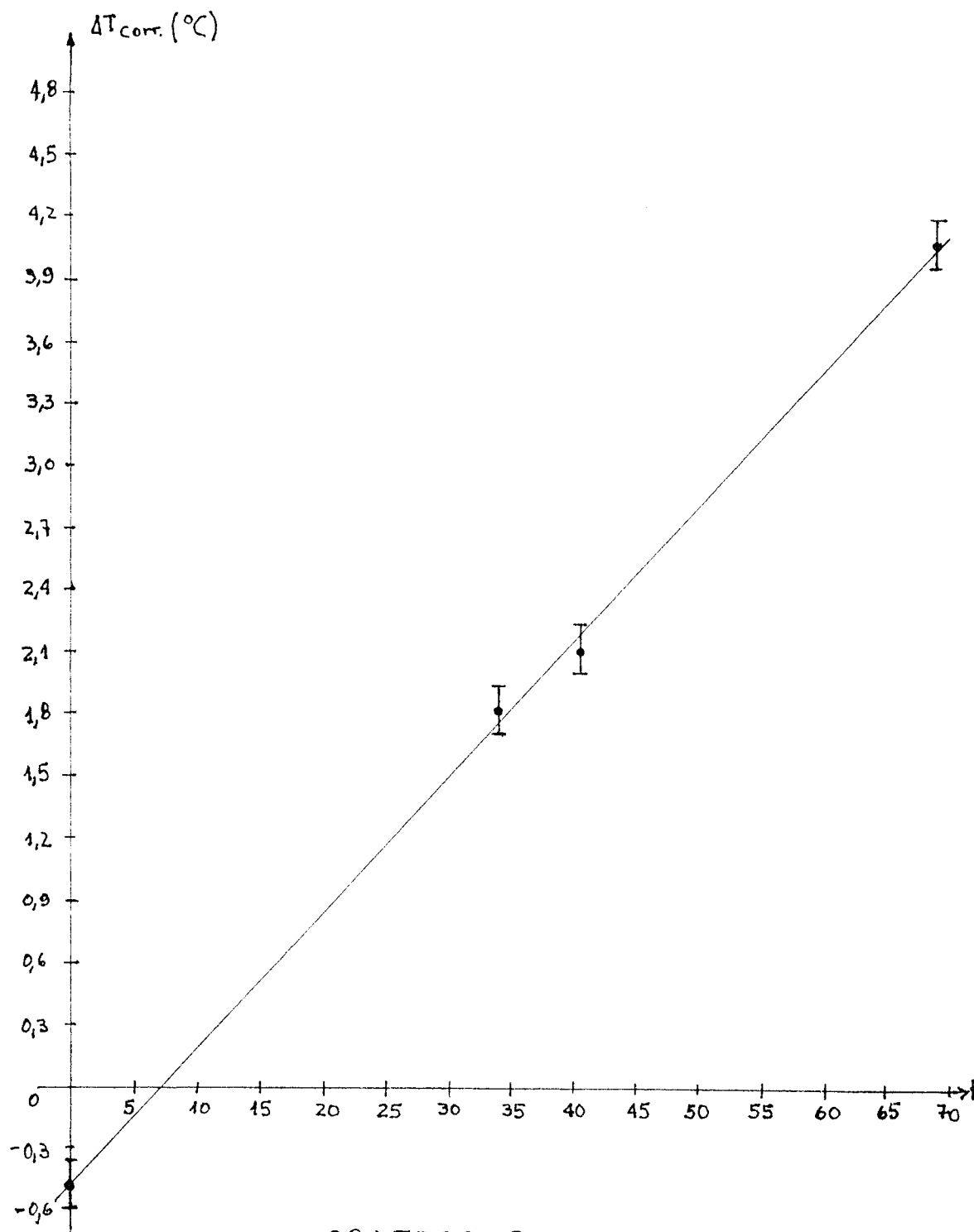


GRAFICO 2e

CURVA  $\Delta T_{\text{corr}}$  vs.  $P$  PARA  $\langle \bar{T} \rangle = 120^\circ\text{C}$

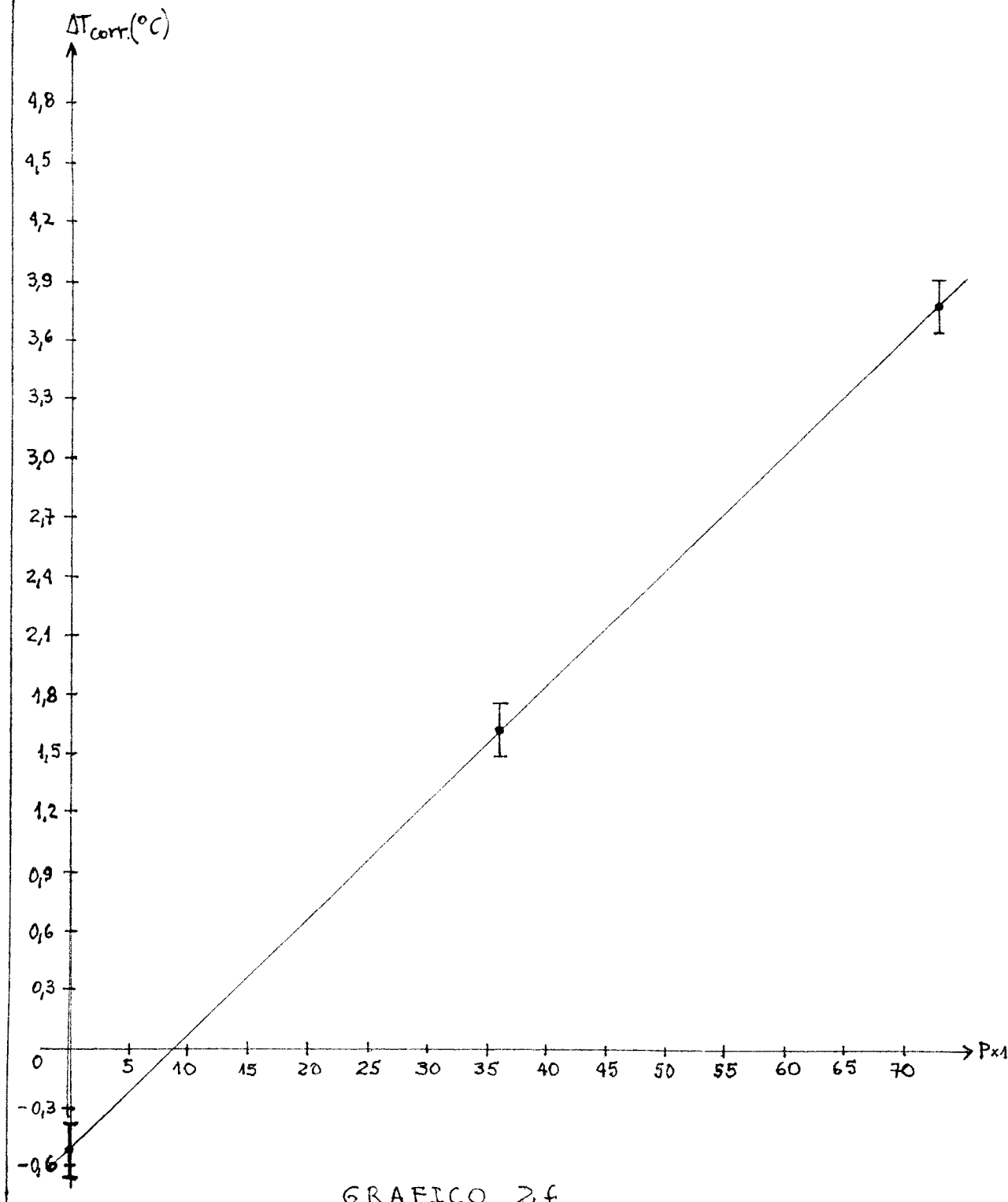


GRAFICO 2f

dida por el calefactor y la muestra, tendremos:

$$K(\langle \bar{T} \rangle) = \frac{FP}{\Delta T_{\text{corr.}}} - \frac{FP_p}{\Delta T_{\text{corr.}}} \quad (26a)$$

$$\Delta T_{\text{corr.}} = \frac{FP}{K} - \frac{FP_p}{K} \quad (26b)$$

La ec.(26b) daría entonces una explicación razonable de las curvas obtenidas en los gráficos 2a,b,c,d,e,f) y nos permitiría encontrar el valor de K a partir de la pendiente de estas líneas rectas, así como el error asociado.

La pendiente  $\underline{m}$  de cada línea recta es calculada por medio de mínimos cuadrados y sus valores, para cada temperatura, se presentan en la tabla 3 junto con el valor de  $K(\langle \bar{T} \rangle)$  calculado como:

$$K(\langle \bar{T} \rangle) = \frac{F}{\underline{m}} \quad (27)$$

El error asociado a la pendiente  $\underline{m}$  fue calculado de la expresión de  $\underline{m}$  en función de los distintos P y  $\Delta T_{\text{corr.}}$ . En este caso se supuso (lo cual es una muy buena aproximación), que los valores de P tienen precisión absoluta y que los errores asociados a los  $\Delta T_{\text{corr.}}$  para cada  $\bar{T}$  podían considerarse como los mismos e iguales a su desviación media  $\underline{r}$  asociada. Luego si  $E_{\underline{m}}$  es el error en  $\underline{m}$ ; se tendrá que:



TABLA 3

$\langle \bar{T} \rangle$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$m$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{W}$ )	$K(\langle \bar{T} \rangle)$ ( $\text{W}/^{\circ}\text{Ccm}$ )
$18 \pm 3$	$85 \pm 1$	$0,070 \pm 0,002$
$39 \pm 2$	$80 \pm 1$	$0,075 \pm 0,002$
$56 \pm 2$	$77 \pm 2$	$0,077 \pm 0,003$
$87 \pm 2$	$67 \pm 3$	$0,089 \pm 0,005$
$102 \pm 2$	$66 \pm 2$	$0,090 \pm 0,004$
$120 \pm 2$	$59 \pm 3$	$0,101 \pm 0,006$

Dependencia de  $K$  y  $m$  con  $\langle \bar{T} \rangle$

$$E_m = r \sqrt{\frac{N}{D}} \quad (28)$$

donde  $D = N \sum_i P_i^2 - (\sum_i P_i)^2$  y N es el número de medidas (P,  $\Delta T$ ).

De la tabla 3 se construye el gráfico 3 que representa la variación de k con la temperatura  $\langle T \rangle$ , y en el gráfico 4 se presenta la variación de k con  $\frac{10^3}{T} (^{\circ}\text{K})^{-1}$ , pensando en encontrar este comportamiento de k con T en algún intervalo debido a la dependencia de  $k_f$  con T.

Una posible fuente de error sistemático no considerada hasta aquí es el hecho de que el equipo de medición entregara alterados los valores de la conductividad térmica debido a algún error sistemático no considerado. Para salvar este problema se procedió a medir la conductividad térmica de un trozo de acero inoxidable AISI # 304 adquirido en plaza. Desgraciadamente, los resultados obtenidos no fueron confiables pues se comprobó que el acero adquirido no correspondía al acero AISI # 304 pues era magnético.

Se ve entonces que para "calibrar" el equipo de medida se hace necesario poder tener muestras puras de materiales de conductividad térmica conocida similar a la obtenida tal como es el caso de los elementos Pb, Te, Bi, y Tl. Esto no se llevó a cabo y el problema quedó abierto.

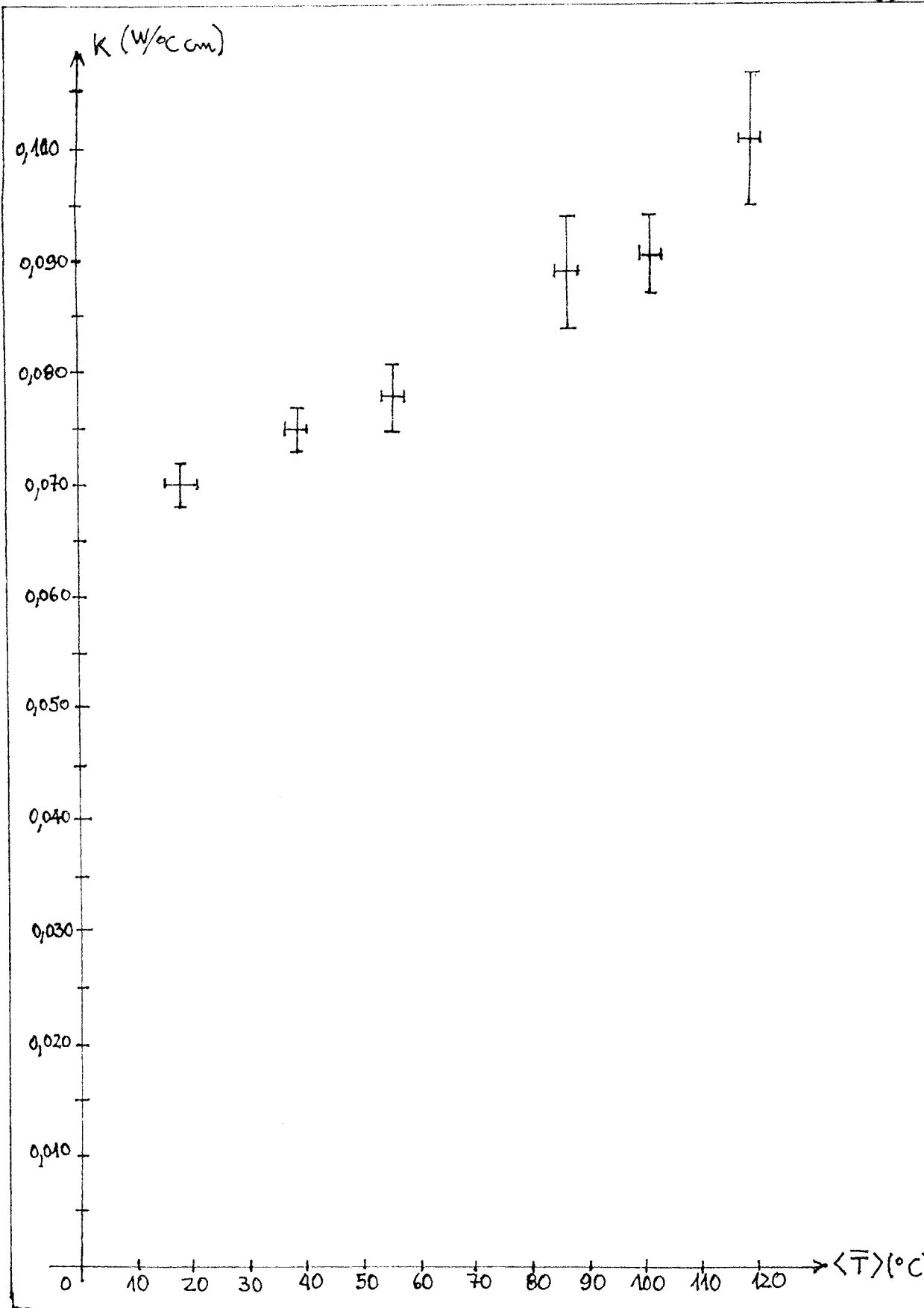


GRAFICO 3: K vs.  $\langle \bar{T} \rangle$

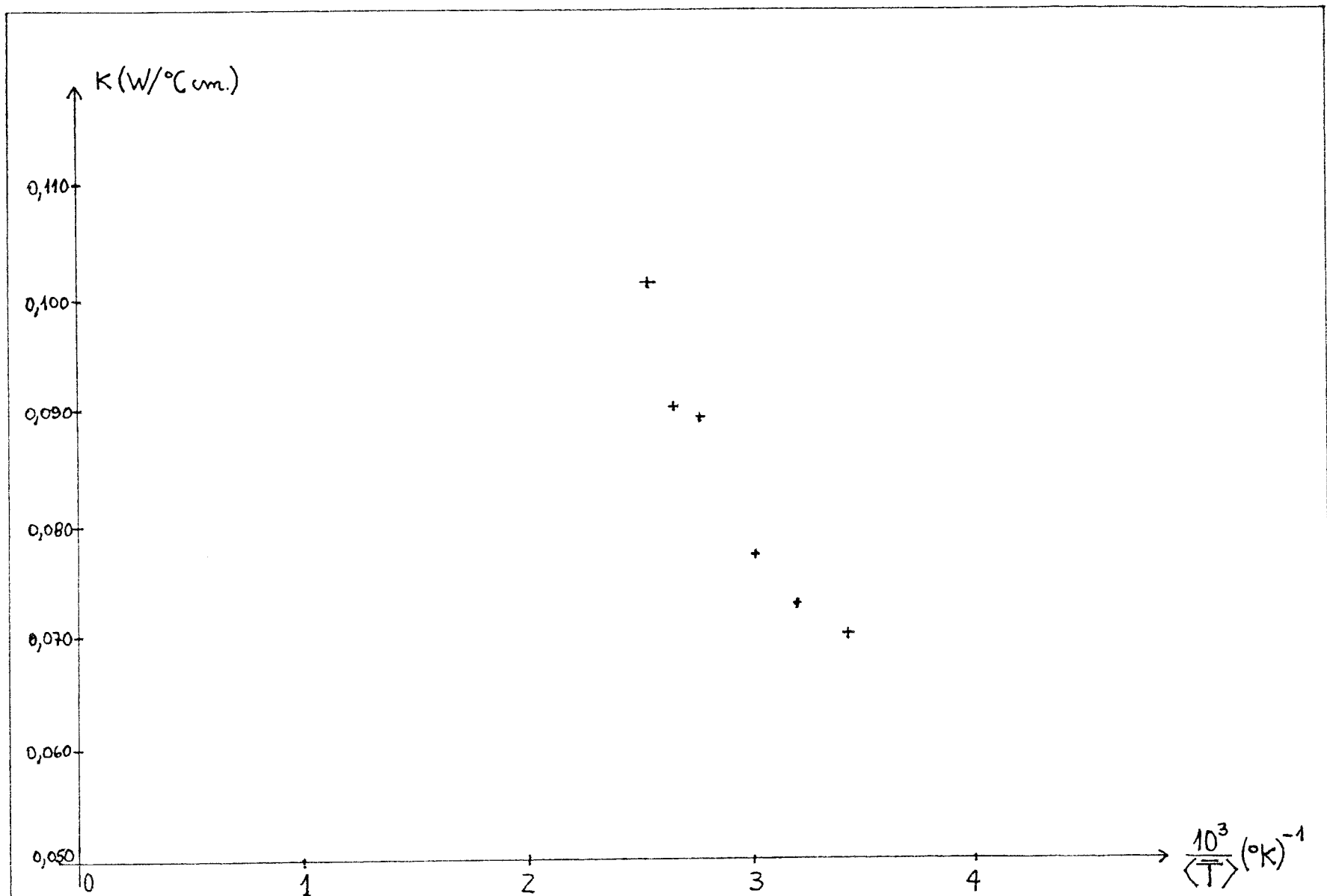


GRÁFICO 4:  $K$  vs.  $\frac{10^3}{\langle T \rangle}$

#### 4-3. Discusión y conclusiones.

Los resultados obtenidos para  $k$  como función de la temperatura se pueden contrastar ahora con el análisis teórico dado en 1-3.1 y 1-3.2. Del gráfico 4 se aprecia claramente que no es posible verificar la dependencia  $\frac{1}{T}$  de  $K_f$  si no es midiendo a bajas temperaturas, así que dicha dependencia se supondrá válida.

Por otro lado, es posible calcular los valores de  $K_e$  a través de la expresión (15b) para semiconductores degenerados. Se usa esta expresión y no (15a) debido a que la dependencia de la temperatura encontrada por N. Cruz para la conductividad eléctrica es de la forma  $\frac{1}{T}$  (Ref.19) lo que corresponde a la dependencia de un semiconductor degenerado. Además, se podía esperar este resultado cualitativamente considerando que la muestra fue preparada con un 70% at. de Te, lo que debería darle una concentración de portadores elevada.

Haciendo uso, entonces de la expresión (15b) se obtuvo la siguiente variación de  $K_e$  con la temperatura:

TABLA 4 :  $K_e$  vs.  $\langle \bar{T} \rangle$

$\langle \bar{T} \rangle$ (°K)	$\sigma$ (ohm.cm.) <sup>-1</sup>	$K_e \pm 2\%$ (W/°Kcm)
291	2228	0,016
312	2057	0,016
329	1933	0,016
360	1863	0,016
375	1632	0,015
393	1629	0,016

La tabla 4 demuestra en nuestro caso que  $K_e$  es constante. Al sumarle a estos valores un valor constante estimado para  $K_f$  de 0,015 (W/°K cm.) para el intervalo de temperatura en consideración (esto se puede hacer pues las variaciones de  $K_f$  entre 291°K y 393°K son aproximadamente de 0,004 (W/°K cm) se observa que no es posible explicar la variación de  $K = K_f + K_e$  obtenida en forma experimental, ni siquiera en una forma cualitativa.

Sin embargo, este comportamiento, en otro intervalo de temperatura, fue obtenido por Goldsmid (Ref.20) (ver Fig. 14), el cual, para explicarlo supuso que para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  existía un transporte adicional de

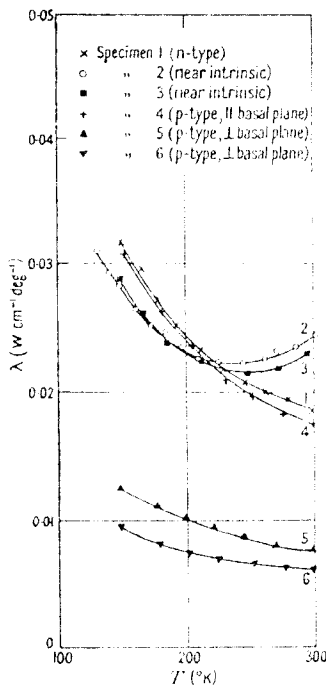


Fig. 14.- Variación de  $K$  con  $T$  según Goldsmid.

un transporte adicional de calor desde el extremo caliente al extremo frío debido a que en este último se produce una recombinación de un cierto número  $\Delta n$  de "huecos" y electrones los cuales liberan en cada proceso una energía igual al ancho de la banda prohibida,  $E_g$ , además de transferir su energía cinética a la red al recombinarse.

Goldsmid muestra que este modelo altera el valor

de  $K_e$  en la siguiente forma:

$$(K_e)_{\text{corr.}} = K_e \left[ 1 + \frac{2}{3} \frac{n p}{n+p} \left( \frac{E_g}{kT} + 3 \right)^2 \right] \quad (29)$$

en donde  $\underline{n}$  y  $\underline{p}$  son la densidad de electrones y "huecos" respectivamente.

Desafortunadamente en nuestro caso, para poder obtener resultados similares a los de Goldsmid que explicaran la variación de  $K$  con  $T$  se hace necesario conocer los valores de  $\underline{n}$  y  $\underline{p}$ , cosa que no está al alcance de este trabajo.

Por último, para terminar se proponen las siguientes sugerencias para un trabajo futuro:

i) Ampliar el intervalo de medición de temperatura hacia las bajas temperaturas con el fin de encontrar  $K_f$ .

ii) Obtener la brecha de energía  $E_g$  haciendo mediciones de la conductividad eléctrica en la zona de conducción intrínseca.

iii) Rediseñar el equipo de medida para obtener más rapidez en la obtención de las medidas.

iv) Preparación de muestras de un mayor grado de pureza y con diferentes proporciones de dopado, para ver su influencia en los valores de  $K$ ,  $\sigma$  y  $S$ .

v) Hacer mediciones de la densidad de portadores de carga en el semiconductor, en función de la temperatura.

BIBLIOGRAFIA

1. Thermoelectricity: Science and Engineering; R. Heikes and R. Ure Jr., 1961, cap. 11, Interscience Publishers, N. York-London.
2. Ref.1, cap. 3, pag. 20.
3. A.F.Ioffe; Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch, London, 1957.
4. Intermetlic Compounds, Westbrook editor, J. Wiley & Sons Inc., New York-London-Sidney, pág 521.
5. Thermoelectricity; Paul Egli ed., Wiley & Sons, N. York-London, pág 251. Veáse también Ref.1 pág 413.
6. Solid State Physics; Ryogo Kubo y Takeo Nagayima, Second Edition, 1968, pág.34.
7. Ref.6, pág. 33.
8. Ref.1, Cap. 5.
9. Introduccion to Solid State Physics; Charles Kittel, Fourth Edition, 1971, Cap. 6, pág. 228.
10. Thermoelectric Refrigeration, H.J.Goldsmid, The International Cryogenics Monograph Series, Plenum Press, 1964, pág. 32.



11. Ref.1 pág. 307.
12. Medición de la conductividad eléctrica y el coeficiente de Seebeck de un compuesto termoeléctrico, N. Cruz, Cap. III, Tesis de Grado de Licenciado en Ciencias con Mención en Física.
13. Preparation of Single Crystals, Lawson and Nielsen; Butterworths Scientifics Publications, London , 1958, pág. 137.
14. Electrical Contacts to Thermoelectric Bismuth Telluride based alloys, D. Ilzyer, A. Sher and M. Shiloh, Paper in the Third International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, 1980, pág. 200.
15. Ref.1 pág. 293.
16. Handbook of electron tube and vacuum techniques, Fred Rosebury, Addison and Wesley Publishing Company, pág. 29
17. Ref. 12 Apéndice B.
18. Ref. 12, Cap. 5.
19. Ref. 12, Cap. 5.
20. The Thermal Conductivity of Bismuth Telluride, H.J. Goldsmid The Proceedings of the Physical Society B, 1956, vol. 69, pág. 203.