



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DE LOS SISTEMAS
 $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

GABRIELA BERENICE GARCÍA VEGA

TUTOR PRINCIPAL:

DR. FRANCISCO MORALES LEAL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. DOROTEO MENDOZA LÓPEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM
DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, MARZO, 2023.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

García

Vega

Gabriela Berenice

5585361585

Universidad Nacional Autónoma de México

Instituto de Investigaciones en Materiales

Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales

307054807

Al profesor Andrés V. Porta

Agradecimientos

Esta tesis representa un paso importante para mi desarrollo académico, profesional y personal. La Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales me ha llenado de experiencias muy gratas y los retos académicos que encontré en este camino me han hecho aprender y estar más en contacto con diversas disciplinas, lo cual es enormemente gratificante.

Primero, doy gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme seguir formando parte de su comunidad y por las enseñanzas recibidas a lo largo de estos años, al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por permitirme realizar mi maestría dentro de su programa y al CONACYT por el apoyo brindado, tanto administrativamente como económicamente, para la realización de este proyecto (CVU: 1084457).

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme realizar mi proyecto en sus instalaciones. Doy las gracias a cada uno de los técnicos académicos que me apoyaron con el uso de equipos necesarios para llevar a cabo algunas caracterizaciones requeridas en este trabajo; a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por apoyarme con la técnica de *XRD*, a la Dra. Lourdes Bazán Díaz, al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa y al M. en C. Manuel Aguilar Franco por la información obtenida con *SEM* y *EDS*, al Quím. Miguel Ángel Canseco Martínez y a David Martínez Lara por auxiliarme con la técnica de espectroscopía con UV-Vis. También quiero agradecer a la M. en C. Ana Karla Bobadilla Valencia por el suministro de nitrógeno líquido.

Expreso mi agradecimiento a mi comité tutor, al Dr. Francisco Morales Leal por brindarme un gran apoyo y guía durante mi estancia en la maestría, sin duda su atención y enorme respaldo han sido fundamentales para la elaboración del presen-

te trabajo, al Dr. Doroteo Mendoza López y al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por su atención, por dar seguimiento continuo a mi proyecto, por su revisión y por los comentarios recibidos, pues cada uno de estos han sido de gran ayuda.

Gracias a los miembros de mi jurado, a la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán, a la Dra. Andrea Luisa Aburto Espina, al Dr. José Álvaro Chávez Carvayar y al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, por la revisión de este trabajo y por los comentarios proporcionados.

Finalmente, gracias a las personas que se mantienen cerca de mi y que me apoyan en cada paso, académico y personal; a mi familia, por ser una de mis principales motivaciones, por acompañarme con todo su amor en mis proyectos y por siempre aconsejarme para que mi camino sea más ameno y feliz. Gracias a Gabino por su cariño, paciencia e impulso en este periodo, su compañía ha sido muy importante y cálida en mi vida. Gracias a mis amigos por su apoyo, a Citlali, por compartir conmigo momentos de aprendizaje como compañeras de laboratorio, y también, por brindarme su amistad y cariño en este tiempo, a Carlos, que me ha acompañado en momentos significativos brindándome siempre un apoyo y amistad sólidos. Gracias al profesor Andrés V. Porta por haber contribuido de gran manera a mi formación durante muchos años, por las enseñanzas y consejos que me brindó y que atesoro con mucho cariño. Gracias a mis demás amigos, a los de años y a los que conocí en esta etapa, pues me han llenado de sonrisas y de momentos muy bellos.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	VII
Introducción	X
1. Marco teórico	1
1.1. Estructura y morfología de materiales	1
1.1.1. Caracterización de la estructura cristalina	2
1.1.2. Caracterización de la morfología	9
1.2. Materiales semiconductores	13
1.2.1. Determinación de la brecha prohibida por espectroscopia de reflectancia difusa	15
1.3. Propiedades de transporte electrónico	16
1.3.1. Resistividad eléctrica y su comportamiento con la temperatura	17
1.3.2. Conductividad térmica y su relación con la conductividad eléctrica: Ley de Wiedemann-Franz	21
1.4. Efectos termoeléctricos	23
1.4.1. Efecto Seebeck	24
1.4.2. Modelos para el estudio del coeficiente Seebeck	25
1.4.3. Figura de mérito. Determinación del factor de potencia	28
2. Desarrollo experimental	30
2.1. Síntesis del $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ y del $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$	30

2.2. Caracterización de la estructura cristalina	33
2.3. Caracterización de la morfología	35
2.4. Determinación de la brecha prohibida por espectroscopia de reflectancia difusa	36
2.5. Propiedades termoeléctricas	38
2.5.1. Medición de la resistividad eléctrica	38
2.5.2. Medición del coeficiente Seebeck	40
2.5.3. Determinación del factor de potencia	43
3. Resultados y discusión	44
3.1. Caracterización de la estructura cristalina	44
3.2. Caracterización de la morfología	56
3.3. Determinación de la brecha prohibida por espectroscopia de reflectancia difusa	65
3.4. Resistividad eléctrica y su comportamiento con la temperatura	71
3.4.1. Resistividad eléctrica del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$	73
3.4.2. Resistividad eléctrica del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$	76
3.5. Coeficiente Seebeck	79
3.5.1. Coeficiente Seebeck en $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$	81
3.5.2. Coeficiente Seebeck en $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$	83
3.6. Determinación del factor de potencia	85
4. Conclusiones	89
A. I. Difractogramas	103

Resumen

En este trabajo se presenta la investigación de las propiedades termoeléctricas de los sistemas $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 , a partir de las mediciones de la resistividad eléctrica y del coeficiente Seebeck, así como de la determinación del factor de potencia en la región de bajas temperaturas (entre 80 K y 300 K). Previo al análisis de estas propiedades, se realizó la caracterización de la estructura cristalina, la caracterización morfológica y una caracterización óptica para determinar la energía de la brecha prohibida. Se estudió el efecto de las sustituciones propuestas en la estructura cristalina, en la morfología y en las propiedades de transporte electrónico mencionadas con base en las características que presentan los átomos sustituyentes con respecto a los átomos sustituidos.

Las muestras se sintetizaron mediante el método de reacción en estado sólido, la caracterización de la estructura cristalina se realizó por el método de difracción de rayos X en polvos y empleando el método de Rietveld. Se determinó que la estructura cristalina del sistema completo es monoclinica y que se compone de dos subsistemas interpenetrados; el primero es una capa de Ca_2CoO_3 y el segundo una capa de CoO_2 , siguiendo la fórmula estequiométrica $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.61}$. Se obtuvieron los parámetros de red a , b , c y β de los dos subsistemas encontrando que a_1 y a_2 , c_1 y c_2 y β_1 y β_2 tienen valores muy cercanos entre sí, mientras que b_1 y b_2 tienen valores diferentes, por lo cual las subredes no empatan en esa dirección, lo que le da el carácter 'misfit'. Los parámetros de red a , b , y c disminuyen conforme aumenta la concentración de Yb en el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, mientras que dichos parámetros no siguen una tendencia clara de aumento o disminución en el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ conforme aumenta

la concentración de Fe. Estas variaciones se justifican en términos de las diferencias entre los radios cristalinos de los elementos sustituyentes y sustituidos. Se obtuvo un tamaño promedio de cristalito de 60 nm a partir de la información del pico con mayor intensidad de los difractogramas y empleando la ecuación de Scherrer.

La caracterización de la morfología y composición se realizó con la técnica de microscopía electrónica de barrido y con espectroscopia por dispersión de energía de rayos X. La morfología del sistema consiste en granos en forma de placas orientadas aleatoriamente, cuya distribución de tamaños es amplia. El tamaño promedio de las partículas es similar, independientemente de la concentración de Yb y de Fe en el sistema, con un valor cercano a $1\ \mu\text{m}$. Se determinó la concentración de elementos presentes en los compuestos por identificación de energía en espectros *EDS*, pero sólo se logró realizar en elementos con porcentajes en peso más altos (Ca, Co y O) y no en los elementos sustituyentes. Se observó que la energía de la brecha óptica aumenta conforme incrementa la concentración de los elementos sustituyentes en los sistemas $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$.

Se encontró que en todos los compuestos sintetizados la resistividad eléctrica exhibe un comportamiento como un líquido de Fermi, desde temperaturas $T > T_{SM}$ y hasta T^* y luego un comportamiento de tipo metálico a partir de T^* y hasta $\approx 240\ \text{K}$. Sólo en algunos compuestos se determinó la temperatura de transición al comportamiento semiconductor T_{SM} . En términos generales, se obtuvo que la resistividad eléctrica aumenta conforme lo hace la concentración de Yb en el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ y que en el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ disminuye conforme aumenta la concentración de Fe, esto se explica por la disminución o el incremento de huecos en los sistemas, según el caso, y por la posible modificación de las correlaciones electrónicas.

El coeficiente Seebeck en función de la temperatura de los compuestos sintetizados es positivo, indicando que los portadores de carga mayoritarios son huecos. Se aprecia una tendencia lineal a temperaturas bajas en congruencia con lo observado en la resistividad eléctrica. La linealidad comienza a perderse tendiendo a un valor constante a más altas temperaturas. Se encontró que para el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ los valores de termopotencia disminuyen para $x=0.03$ y $x=0.05$, pero para $x=0.04$ aumenta,

mientras que en el caso del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ el coeficiente Seebeck aumenta conforme la concentración de Fe lo hace, así que la sustitución parcial de Co por Fe es la más adecuada para incrementar el valor del coeficiente Seebeck.

Finalmente, se calculó el factor de potencia de las muestras en función de la temperatura. Las curvas muestran un máximo a una temperatura asociada. El valor más alto del factor de potencia, correspondiente a un máximo, se obtuvo para el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.10$, cuyo valor es de $135.24 \mu\text{W}/\text{mK}^2$, resultando ser el compuesto con mejores características termoeléctricas.

Introducción

La termoelectricidad se ha estudiado durante más de dos siglos y su importancia recae en el hecho de ofrecer un camino sostenible para recuperar y convertir el calor residual en energía eléctrica y viceversa [1]. Con base en los primeros esfuerzos dedicados al estudio de la termoelectricidad, la tecnología evolucionó desde termopilas masivas, y en ocasiones poco fiables, hasta dispositivos muy confiables para aplicaciones sofisticadas en el siglo XX, cuando se introdujeron los generadores termoeléctricos de radioisótopos para misiones espaciales y las baterías nucleares para marcapasos cardíacos [2].

Si bien algunos de los materiales adoptados para realizar los primeros generadores termoeléctricos se investigan hasta el día de hoy, los conceptos novedosos, la mejor comprensión del procesamiento y la caracterización de los materiales desarrollados durante los últimos 30 años, han brindado nuevas vías para mejorar la eficiencia de conversión termoeléctrica, favoreciendo el desarrollo de diversos tipos de materiales termoeléctricos. Con la creciente demanda de tecnologías de conversión de energía sostenible, este último aspecto se ha vuelto crucial para desarrollar termoeléctricos basados en materiales que sean abundantes y no tóxicos, que puedan procesarse a escalas económicamente viables, que se adapten a diferentes intervalos de temperatura y que disminuyan el impacto ambiental negativo y el calentamiento global [2, 3]. Esto incluye aplicaciones de alta temperatura en las que se puede recuperar una cantidad sustancial de energía residual, así como aplicaciones a temperatura ambiente en las que las diferencias de temperatura pequeñas y locales ofrecen la posibilidad de barrido de energía. Si bien las aplicaciones a gran escala aún tienen mucho por desarrollar, la riqueza de las tecnologías termoeléctricas emergentes y disponibles presenta un

escenario en el que la termoelectricidad es una excelente opción para contribuir a un futuro de recolección y gestión de energía sostenible [2].

La base de este enfoque es el efecto Seebeck, un fenómeno en el que se genera un voltaje a través de un sólido cuando se mantiene bajo un gradiente de temperatura [3, 4]. Ahora, la eficiencia de un material termoeléctrico depende de las propiedades del material y se determina por medio de la figura de mérito (ZT) [3, 5], que a su vez está relacionada con la conductividad térmica y con el factor de potencia, que da una medida de la potencia generada a una temperatura particular. Este último se expresa en términos del coeficiente Seebeck y la resistividad eléctrica, como se verá en los siguientes capítulos. Algunos de los mejores materiales disponibles hasta la fecha para aplicaciones prácticas tienen valores de ZT cercanos a 1 [5], por lo tanto, resultan candidatos prometedores para la generación de energía a partir de la conversión de calor residual en electricidad.

Comprender la estructura de los materiales termoeléctricos es crucial para determinar cómo se pueden optimizar, sobre todo si se buscan aplicaciones prácticas. Para esto, resulta importante conocer de qué manera la estructura cristalina se relaciona con la conductividad térmica y con el transporte electrónico en el material; en este tipo de investigaciones, se piensa en obtener un material termoeléctrico muy cercano al ideal, esto es, que conduzca la corriente eléctrica como un metal pero que tenga una baja conductividad térmica. Dado esto, se han realizado numerosos estudios para mejorar la respuesta termoeléctrica de diversos materiales mediante la modificación de la estructura cristalina por defectos, por ejemplo, llevando a cabo sustituciones de alguno de los átomos originales.

Particularmente, los óxidos termoeléctricos tienen las ventajas de un bajo costo, una fabricación amigable con el medio ambiente y estabilidad química a altas temperaturas pero exhiben propiedades termoeléctricas modestas debido a su baja conductividad eléctrica y alta conductividad térmica. Los óxidos termoeléctricos más estudiados incluyen principalmente semiconductores de tipo p , como el $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y de tipo n , como el ZnO , el SrTiO_3 y el CaMnO_3 [3]. Conectando estos dos tipos de óxidos termoeléctricos en serie, se puede obtener un módulo capaz de generar una

buena potencia.

Inicialmente, los óxidos metálicos no se consideraban buenos materiales termoeléctricos debido a la baja movilidad de sus portadores y su alta conductividad térmica [3]. Sin embargo, algunos estudios han revelado que los óxidos metálicos con metales de transición tienen fuertes correlaciones electrónicas y bandas d estrechas, por lo tanto, fluctuaciones orbitales y de espín fuertes, así como una alta degeneración. En estos sistemas de electrones d , pueden tener lugar algunos efectos que son ventajosos para mejorar el rendimiento termoeléctrico [3, 6]. Por lo tanto, algunos óxidos con metales de transición, como las manganitas u óxidos con base en cobalto, muestran buena dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura, sobre todo en el régimen de alta temperatura [3, 7].

Los óxidos con metales de transición se están estudiando para aplicaciones de alta temperatura debido a su estabilidad, no obstante, para tener un mayor entendimiento de su naturaleza, deben estudiarse sus propiedades contemplando un intervalo amplio de temperatura, considerando también qué sucede a bajas temperaturas, pues en muchas ocasiones se observan transiciones entre el comportamiento de tipo semiconductor y el de tipo metálico que es necesario discutir.

El sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, también expresado como $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.62}$, es una cobaltita que tiene un valor estimado de ZT mayor a 1 a temperaturas superiores a 300 K y usualmente se encuentra en forma policristalina. Este material se está investigando de forma exhaustiva y pertenece a una clase de termoeléctricos con base en cobalto que tiene una estructura compleja llamada estructura 'misfit' [5, 8, 9], en la que una capa de CaCoO_3 , cuya estructura es de tipo NaCl, se apila sobre una capa de CoO_2 , cuya configuración es de tipo CdI_2 .

La resistividad eléctrica de este compuesto en el intervalo de temperatura de 0 a 1000 K muestra tres transiciones principales; una en la que se forma una onda de densidad de espín incommensurada ($IC\text{-}SDW$) de corto alcance aproximadamente a 63 K, y que conduce al comportamiento semiconductor a más bajas temperaturas, otra en la que el $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ se comporta como un líquido de Fermi fuertemente correlacionado, desde la temperatura de transición al comportamiento semiconductor y

hasta una temperatura en la que el sistema se comporta como un metal, aproximadamente a 140 K, y la última ocurre del comportamiento de tipo metálico a uno de tipo semiconductor, debido a la formación de pequeños polarones, aproximadamente a 510 K [3, 10, 11]. Por otro lado, en un intervalo amplio de temperatura, las propiedades termoeléctricas que tiene este material se atribuyen a las fuertes correlaciones electrónicas y al nivel de entropía de espín [6, 12], además de que el sistema se considera como altamente dopado por la presencia de defectos en su estructura.

Si se realiza un dopaje en el material, pueden modificarse las propiedades termoeléctricas del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ policristalino, mejorando las correlaciones electrónicas, ajustando las concentraciones de portadores y creando sitios de dispersión de fonones y de los portadores de carga. El dopaje del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ policristalino con metales alcalinotérreos o elementos de tierras raras en el sitio de Ca y metales de transición para el sitio de Co ha sido ampliamente estudiado [3, 13, 14, 15, 16]. La incorporación de metales de transición en la estructura cristalina del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ no solo podría generar una variación en la concentración de portadores, en la movilidad de estos y en la estructura de las bandas de energía para mejorar las propiedades de transporte electrónico y el coeficiente de Seebeck, sino que también podría acortar el camino libre medio promedio de los fonones para reducir la conductividad térmica, que es algo deseable en este tipo de materiales. Entre los metales de transición que resultan buenos candidatos para mejorar el rendimiento termoeléctrico del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ policristalino son Ag, Cd y Fe [3].

En algunos estudios se han observado importantes mejoras en las propiedades termoeléctricas considerando sustituciones de Co por Fe en esta cobaltita [3, 13, 17]: se indica que, en la capa de CoO_2 , es posible que con la sustitución se aumente la concentración de portadores de carga debido a que la valencia promedio del Fe es más baja que la del Co. Al mismo tiempo, la adición de Fe es capaz de inducir distorsiones en la red del material, trayendo como consecuencia la mejora de las correlaciones electrónicas y la obstaculizaron de la propagación de fonones. Con esto, la conductividad eléctrica y el coeficiente Seebeck aumentan y la conductividad térmica disminuye, lo que resulta en una mejora de ZT . Sin embargo, también se ha visto que las susti-

tuciones de Fe pueden ocurrir en las capas de Ca_2CoO_3 y no en las capas de CoO_2 , donde se introducen electrones y, por lo tanto, disminuye la concentración de huecos, que corresponden a los portadores mayoritarios. Por otro lado, también se menciona que la incorporación de Fe puede hacer que la estructura de las capas de CoO_2 esté más ordenada [13]. Con base en lo comentado, se piensa que puede presentarse un aumento en la movilidad de los portadores mayoritarios, lo que conduce a mejorar las propiedades de transporte electrónico.

Por otra parte, la incorporación de elementos de tierras raras en la estructura cristalina del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ puede mejorar sus propiedades termoeléctricas [3, 18, 19]. La sustitución de iones de tierras raras trivalentes (R^{3+}) en los sitios del (Ca^{2+}) podría ayudar a mejorar el coeficiente de Seebeck debido a una reducción de los portadores de carga y a una disminución de la conductividad térmica. Se ha mostrado que la sustitución por iones (R^{3+}) mejora las correlaciones electrónicas del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [15], esto se explica a partir del aumento en el coeficiente de calor específico electrónico y de acuerdo con la teoría del líquido de Fermi de Landau.

Con base en lo anterior, en este trabajo se investigan las propiedades termoeléctricas de óxidos cerámicos basados en cobalto, particularmente se analiza el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *El objetivo principal es el estudio de los efectos causados por la sustitución parcial del Ca por Yb y del Co por Fe en las propiedades termoeléctricas del material.* Se espera tener un mayor entendimiento del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, que sea posible verificar el grado de concordancia entre lo obtenido a partir de los experimentos realizados en este trabajo y lo ya reportado en la literatura, y además, se busca proporcionar información relevante y que no se ha abordado con detalle sobre el comportamiento de este material.

Para dicho propósito, es necesario comenzar por identificar las características estructurales y morfológicas del sistema y observar los cambios que ocurren a nivel de la estructura cristalina con las sustituciones propuestas. Dado esto, se sintetizaron los compuestos $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 , por el método de reacción en estado sólido. Para caracterizar la estructura cristalina y la morfología se recurre a diversas técnicas empleadas

usualmente, como son la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido y la espectroscopia por dispersión de energía de rayos X.

Se consideran los resultados obtenidos con estas técnicas para determinar el grado en el que las sustituciones parciales del Ca por Yb y del Co por Fe influyen en el sistema, pensando en la modificación en la concentración de portadores de carga, de los sitios de dispersión de dichos portadores y de fonones y por tanto, en el impacto de esto en las propiedades termoeléctricas.

Si se piensa en la estructura electrónica del material como la de un semiconductor, es posible relacionar la energía de la brecha y el borde de absorción/emisión del material. Para determinar la energía de la brecha óptica, se obtienen y analizan espectros de reflectancia difusa, empleando la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa y la relación de Tauc junto con el modelo de Kubelka-Munk.

Después de las caracterizaciones anteriores, se procede a estudiar las propiedades termoeléctricas de los sistemas $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 . Para analizar estas propiedades, se mide la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck; estas dos propiedades proporcionan información sobre el transporte electrónico de los materiales, en particular, el efecto Seebeck es altamente sensible, ya que depende del cambio de la energía de los portadores de carga que se encuentran al nivel de la energía de Fermi. Para el análisis de estas propiedades se emplean los modelos propuestos en la literatura. Se determina el factor de potencia a partir del valor de la resistividad eléctrica y del coeficiente Seebeck; estos parámetros se miden en función de la temperatura en un intervalo que va desde la temperatura ambiente (300 K) hasta la del nitrógeno líquido (77.3 K en condiciones normales).

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Estructura y morfología de materiales

La materia compuesta por átomos de una especie determinada puede aparecer en cualquiera de los estados de agregación, ya sea sólido, líquido o gas. Aunque como materia prima de un proceso se utiliza en cualquiera de estos estados, son los materiales sólidos aquellos en los que el ordenamiento de los átomos así como sus características electrónicas adquiere mayor importancia [20]. Su estructura cristalina, el orden o desorden en el cual se disponen los elementos, su concentración y su morfología contribuyen a definir sus propiedades.

Al modificar algunas características de la estructura cristalina de los materiales introduciendo impurezas, en una proporción significativa o en un pequeño porcentaje, es posible modificar sus propiedades. Dado esto, es necesario que se lleven a cabo caracterizaciones que proporcionen información acerca de la estructura cristalina y de la morfología, con el fin de identificar las condiciones bajo las cuales los materiales se optimizan para algunas aplicaciones de interés.

En esta sección se incluyen conceptos teóricos necesarios para entender cómo se ordenan los átomos para formar un sólido, así como los fundamentos de algunas técnicas de caracterización utilizadas en la investigación para su estudio, particularmente, difracción de rayos X (*XRD*) y método de Rietveld, microscopía electrónica de barrido (*SEM*) y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (*EDS*).

1.1.1. Caracterización de la estructura cristalina

En un sólido, los átomos se agrupan para formar lo que macroscópicamente se observa como un cuerpo rígido. Pueden disponerse aleatoriamente, pero es más probable que sigan un patrón ordenado porque corresponde a un estado de menor energía; esta disposición ordenada de átomos se denomina estado cristalino. De este modo, aquellos sólidos en los que la estructura presenta regularidad espacial o periodicidad de largo alcance se conocen como cristalinos y los que no poseen ningún tipo de orden se denominan amorfos [20, 21].

En la ciencia de materiales, es importante la correlación entre las propiedades macroscópicas, como la conductividad eléctrica y la térmica, etc., con la estructura cristalina. Algunas propiedades se deben principalmente a características como el tipo de enlaces entre los átomos que constituyen a un material, así como la disposición dentro de la estructura cristalina y la estructura electrónica de los átomos que lo conforman.

Para el estudio adecuado de la estructura cristalina de los materiales, es necesario considerar las operaciones de simetría que determinan la formación de un estado cristalino ideal, por lo menos para tener una representación lo más aproximada posible de cómo se estructuran los materiales en la realidad [21]. Entre las operaciones de simetría se incluyen las de traslación de la red y, en muchos casos, existen las operaciones de rotación, reflexión e inversión y, también, puede haber operaciones compuestas por una combinación de éstas [22, 21, 23]. Con base en las operaciones de simetría presentes en los cristales, puede hablarse del concepto de grupo puntual, que es una colección de operaciones de simetría que se conciben de forma tal que, aplicadas a un punto del espacio, lo dejan fijo. Entonces, estas operaciones pueden aplicarse a un cristal de alguna forma exterior particular o a la región que rodea un punto en una estructura reticular, siempre y cuando dejen invariable al punto de referencia [24].

Dentro de un arreglo periódico de átomos se puede definir una celda unitaria, en donde mediante translaciones de ésta se reproduce la estructura cristalina. En 1848, con base en un análisis de simetría, Bravais demostró que en tres dimensiones

existen únicamente 14 arreglos de redes conocidas como las redes de Bravais [25, 22, 26]. Cuando se combinan las 14 redes de Bravais con la simetría propia de las 32 clases de cristales, tomando en cuenta la simetría del grupo puntual exento de traslación, así como las dos operaciones de simetría que implican traslación, es posible llegar al concepto de grupo espacial para representar las diversas formas en que los átomos de los cristales pueden distribuirse en el espacio en una estructura homogénea. En la última década del siglo XIX, Von Federov, Schoenflies y Barlow dedujeron el número de modelos únicos que podían presentarse en distribuciones periódicas tridimensionales, concluyendo que hay 230 grupos espaciales [27, 21, 23]. Actualmente se emplean distintas notaciones para expresar estos grupos y pueden consultarse en tablas internacionales [28].

Hasta ahora se han mencionado algunos conceptos relacionados con la estructura cristalina de los materiales, pensando en cristales ideales, pero hay algo más, y es que en la realidad cualquier sólido cristalino presenta defectos como resultado de la cinética de formación. Existen diferentes tipos de defectos en un sólido cristalino que se clasifican en tres grupos: (1) defectos puntuales, (2) defectos de línea y (3) defectos de superficie [29, 25, 20]. Debe recordarse que la presencia de defectos en los materiales afecta sus propiedades físicas, por lo que es importante estudiarlos con detalle.

A continuación se describen algunos principios teóricos de una de las técnicas que, por su accesibilidad, es de las más utilizadas para determinar la estructura cristalina de los materiales; la difracción de rayos X (*XRD*) por el método de polvos.

Difracción de rayos X

La *XRD* de muestras en polvo consiste en una técnica de caracterización estructural no destructiva que resulta muy útil para todo tipo de materiales con estructura cristalina.

Considerando que un compuesto cristalino es una agrupación periódica y ordenada de átomos, cuando en dicho compuesto incide una onda electromagnética cuya longitud de onda es similar a la distancia interatómica, ésta se dispersa dando lugar a interferencias constructivas en direcciones preferenciales específicas, generando un pa-

trón de difracción característico. Además de la dispersión, en *XRD* intervienen otros fenómenos como la reflexión, polarización, absorción y fluorescencia. La ley de Bragg indica las condiciones para las cuales se produce el fenómeno de difracción cuando los rayos X inciden con un cierto ángulo sobre una red cristalina. Al aplicar esta ley, se muestra que los rayos X difractados pueden tratarse como reflexiones desde planos atómicos de la estructura cristalina, dependiendo del ángulo de difracción para una longitud de onda dada. En este caso, se impone la condición para que las ondas dispersadas en todos los puntos reticulares de un mismo plano (hkl) estén en fase unas con otras. En general las ondas dispersadas por los planos paralelos sucesivos no están en fase entre sí, excepto en el caso en que sus diferencias de camino ondulatorio sean múltiplos enteros de la longitud de onda. Así, la condición para que se dé la interferencia constructiva y, por tanto, los máximos de intensidad en el fenómeno de difracción, se expresa mediante la ley de Bragg [21, 23, 30]:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (1.1)$$

donde n es un múltiplo entero (orden de difracción), λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos sucesivos de la red cristalina y θ es el ángulo entre el haz incidente y los planos atómicos.

En un patrón de *XRD*, los máximos de intensidad se identifican mediante tres números enteros h , k y l , que son los índices de Miller que identifican los planos asociados. La intensidad del haz reflejado depende del tipo de átomos presentes en la estructura y de su disposición geométrica, esto hace que cada compuesto cristalino tenga su propio patrón de difracción, siendo éste una identificación propia del material, lo cual permite su distinción respecto a otros compuestos. Al estudiar el patrón de difracción de un material, analizando el conjunto de intensidades espaciadas en función del ángulo de difracción, la forma y ancho de los picos, es posible obtener información del compuesto estudiado en términos de sus parámetros estructurales tales como parámetros de red y grupo espacial, se pueden identificar las fases cristalinas formadas, su concentración y el tipo de microdeformaciones existentes.

Actualmente, la automatización y los sistemas informáticos han ayudado a mejorar la capacidad de análisis de un patrón de difracción obtenido por rayos X. Gran parte del análisis de datos se realiza utilizando programas que permiten recopilar la información, procesarla, mostrarla y compararla con datos de patrones de difracción ya reportados y que se encuentran en las bases de datos internacionales, como el *International Centre for Diffraction (ICDD)*.

La técnica de caracterización en polvos permite obtener patrones de difracción de una muestra reducida a polvos finos extendida sobre un portamuestras. Tener la muestra pulverizada permite que los rayos X incidan sobre la mayor cantidad de planos posibles, los cuales pueden reflejar los rayos X.

El tamaño de partícula no puede determinarse directamente por difracción de polvos; las partículas o granos se dividen en uno o más cristalitas químicamente similares, los cuales pueden tener uno o más dominios originados por distintas causas, por ejemplo por defectos. Con esta técnica es posible determinar tamaños de cristallito por debajo de los 100 nm. La ecuación de Scherrer proporciona una relación entre el ancho medio de un pico de difracción y el tamaño de cristallito tal que [31]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (1.2)$$

donde D_{hkl} es el tamaño de cristallito para el plano (hkl) analizado, K es un factor numérico dependiente del factor de forma del cristallito (usualmente $K = 0.9$ considerando formas esféricas, pero también es común utilizar $K = 0.94$ en casos más generales [32]), λ es la longitud de onda de los rayos X, $\Delta(2\theta)$ es la anchura a media altura del pico de difracción asociado al plano (hkl) y θ es el ángulo de Bragg de la reflexión evaluada.

El ancho de los picos depende de factores instrumentales y del tamaño de cristallito. Por otro lado, los defectos del material pueden influir en una cuantificación precisa del tamaño del cristallito, no obstante, la información del tamaño y de las deformaciones se puede separar con otros métodos de procesamiento de datos. Uno de los métodos más usados por su eficiencia y por la capacidad de proporcionar información cristalográfica

con buena precisión es el método de Rietveld, que se emplea con mayor regularidad para el refinamiento de la estructura cristalina. A continuación se brindan más detalles de este método.

Método de Rietveld

Uno de los retos al aplicar la técnica de *XRD* es la identificación de las fases existentes en muestras policristalinas que presentan picos de difracción que se superponen, ya que tienen la misma distancia interplanar y, por consiguiente, dificultan la determinación de la estructura cristalina de cada una de ellas. En los materiales policristalinos, además de presentarse el problema anterior, en ocasiones la cristalización ocurre en cierta dirección preferencial [33].

Es por esto que se recurre al método de Rietveld [33, 34], que es una técnica de refinamiento que permite determinar parámetros estructurales de la muestra con buena precisión. El refinamiento del patrón de difracción se realiza calculando un patrón teórico y ajustándolo al patrón de difracción experimental mediante el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste, esto es, al minimizar la diferencia entre ambos patrones.

En el patrón teórico se incluyen características estructurales tales como el tipo de estructura cristalina, grupo espacial, parámetros de red y la posición de los átomos en la celda unitaria. Asimismo, en el patrón teórico se toman en cuenta factores estructurales asociados a la concentración de las fases presentes. También se incluye el factor instrumental, el cual considera los efectos de la óptica del equipo de difracción de rayos X sobre la medición y cuyo efecto se observa en el ensanchamiento de los picos de difracción.

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula como sigue [33, 34]:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(exp)} - y_{i(calc)})^2 \quad (1.3)$$

En esta función, $y_{i(exp)}$ y $y_{i(calc)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en

el punto i del patrón de difracción, respectivamente, W_i es el peso respectivo dado a estas intensidades definido por $W_i = 1/y_{i(calc)}$, y por último, se tiene que la suma se realiza sobre todos los puntos del patrón de difracción. Las intensidades calculadas se determinan a partir de los factores de estructura, cuyos valores se calculan a partir del modelo estructural.

El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y alcance el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación (1.3) no es lineal.

Para aplicar el método de Rietveld, se sugiere que la medición del patrón de difracción sea cuidadosa, es decir, se debe procurar que haya puntos suficientes en un intervalo angular amplio, tomando en cuenta las regiones en donde hay picos de difracción que sobresalen del fondo. Además, es necesario considerar algunos factores físicos cuantificables relacionados con la forma y la intensidad de los picos, como son la geometría de la celda unitaria, las posiciones de los átomos, la textura y microdeformaciones. Por otro lado, algunos factores instrumentales como la monocromaticidad del haz y la absorción son importantes para obtener un patrón de difracción razonable. Una vez teniendo un control adecuado de estos factores, se puede calcular la intensidad de los picos, el factor de estructura y el modelado del fondo del patrón de difracción [33, 34].

Para estimar la validez de un ajuste por el método de Rietveld, se tienen criterios de ajuste durante el refinamiento que indican el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto o si se ha caído en un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. Así, se puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuando se debe detener el refinamiento.

Los criterios principales de ajuste son [34]:

a) El residuo del patrón pesado (R_{wp}). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que se está minimizando durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum W_i (y_{i(exp)} - y_{i(calc)})^2}{\sum W_i (y_{i(exp)})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

b) El valor esperado (R_{exp}). Este criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). La fórmula del residuo del valor esperado está dada por:

$$R_{exp} = \left(\frac{(N - P)}{\sum W_i (y_{i(exp)})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

donde N es el número de datos observados y P el número de parámetros a refinar.

c) Bondad del ajuste (χ^2). Si el tiempo de toma de los datos es suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos, R_{exp} es pequeña y la χ^2 para una estructura cristalina refinada puede ser ligeramente mayor que 1. Si los datos se obtienen pobremente, R_{exp} es grande y χ^2 puede ser menor que 1. El valor de χ^2 debe estar entre 1 a 1.3, preferentemente. La bondad del ajuste se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (1.6)$$

donde R_{wp} es el residuo del patrón pesado y R_{exp} es el residuo del valor esperado.

d) Residuo del factor de Bragg (R_B). Este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. La fórmula para calcular el residuo del factor de Bragg es:

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(exp)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(exp)}} \quad (1.7)$$

donde $y_{k(exp)}$ es la intensidad observada de la k -ésima reflexión y $y_{k(calc)}$ es la intensidad calculada de la k -ésima reflexión.

Los valores del residuo, ya sea R_{wp} , R_{exp} , χ^2 o R_B son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso de pequeñas mejoras en el modelo, pero no debe sobreinterpretarse. Los criterios más importantes para juzgar

la calidad de un refinamiento Rietveld son: el ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado; para ello, en un refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y el residuo (la diferencia entre ambos patrones). Por otro lado, no debe perderse de vista el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento. Además de lo anterior, el análisis de la estructura cristalina por este método debe ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización tales como infrarrojo, Raman, microscopia electrónica, etc.

A continuación se mencionan algunos aspectos generales de otras técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo con la finalidad de obtener más información acerca del material.

1.1.2. Caracterización de la morfología

La contribución de Ernst Ruska al desarrollo de la óptica electrónica ha permitido alcanzar un nivel de resolución espacial deseable en la ciencia contemporánea. En particular, los microscopios electrónicos juegan un papel relevante en la física del estado sólido, en la ciencia de materiales y en la electrónica por ser una fuente inagotable de información y desarrollo no únicamente por la resolución alcanzada, sino también por la capacidad de análisis de las técnicas asociadas a un microscopio electrónico moderno, como son la espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (*EDS*), la espectroscopía por dispersión de longitud de onda (*WDS*) y la espectroscopia Auger, entre otras [35].

La microscopia electrónica de barrido (*SEM*) se destaca de otras técnicas de caracterización principalmente por su capacidad para proporcionar información morfológica, topográfica y química de diferentes muestras [35, 36]. A continuación se describen algunos fundamentos generales de *SEM* y *EDS*.

Microscopia electrónica de barrido

Mediante *SEM* es posible obtener imágenes amplificadas que revelan información a escala microscópica sobre el tamaño de las partículas, la forma, la composición y otras

propiedades físicas y químicas de un material, siendo un instrumento extensamente utilizado dadas sus posibilidades de resolución, amplificación y versatilidad respecto a la diversidad de muestras, ambientes y necesidades experimentales [35, 37, 38].

El principio operativo del *SEM* se basa en el barrido de la superficie de una muestra con un haz de electrones energéticos finamente enfocado. La energía de los electrones del haz primario (E_0), se selecciona típicamente en un intervalo de 5 a 30 keV. Después de la emisión desde la fuente (cátodo de Tungsteno) y la aceleración a alta energía, el haz de electrones se modifica por medio de aberturas, lentes magnéticas y/o electrostáticas y bobinas electromagnéticas que actúan para reducir sucesivamente el diámetro del haz y escanear el haz enfocado con un patrón gráfico ($X - Y$), para luego colocarlo secuencialmente en una serie de ubicaciones discretas pero poco espaciadas en la muestra [37].

En cada una de las ubicaciones discretas, la interacción del haz de electrones con la muestra produce dos tipos de electrones que salen de ésta; los electrones retrodispersados (*BSE*), que son electrones del haz que emergen de la muestra con gran parte de su energía incidente intacta después de experimentar dispersión y desviación por los campos eléctricos de los átomos en la muestra, y los electrones secundarios (*SE*), que son electrones que escapan de la superficie de la muestra después de que los electrones del haz los hayan expulsado de los átomos de la muestra. Cada una de esas señales brinda información diferente acerca de la muestra, dado que se generan a partir de procesos diferentes [38]. Los *SE* se utilizan principalmente para el contraste topográfico en el *SEM*, es decir, para la visualización de la textura y rugosidad de la superficie, mientras que los *BSE* proporcionan información morfológica y de la composición química de la muestra [39].

Aunque los electrones del haz suelen tener una energía alta, los *SE* experimentan una transferencia de energía cinética y, posteriormente, escapan de la superficie de la muestra con energías cinéticas muy bajas, con la mayoría por debajo de 5 eV. En cada ubicación del haz, las señales asociadas a los electrones que salen de la muestra se miden con uno o más detectores de electrones, y generalmente se usa un detector de electrones secundarios Everhart-Thornley (que en realidad es sensible tanto a los

SE como a los *BSE*) y un detector de electrones retrodispersados, que es insensible a los *SE* [37].

Para cada uno de estos detectores, la señal medida en cada ubicación discreta del patrón trazado en la muestra se digitaliza y se registra en la memoria de una computadora, luego esta información se utiliza para determinar el nivel de gris en la ubicación ($X - Y$) correspondiente en la pantalla de la computadora y entonces se forma una sola imagen elemental (o píxel). En un *SEM* de vacío convencional, la columna electrónica-óptica y la cámara de la muestra deben operar en condiciones de alto vacío ($< 10^{-4}$ Pa) para minimizar la dispersión no deseada que sufrirían los electrones del haz, así como los *BSE* y los *SE* al encontrar átomos y moléculas de gases atmosféricos [37].

Durante la interacción del haz electrónico con la superficie de la muestra se producen los *SE* que, tras captarse por el detector correspondiente, inciden sobre un "*scintillator*", donde cada electrón dará origen a varios fotones. Dichos fotones se dirigen hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y, ya ahí, cada fotón dará origen a un fotoelectrón, produciendo una gran cantidad de *SE* por efecto cascada generado a través de una serie de dínodos con diferencias de potencial crecientes. Con esto, lo que se consigue es una amplificación de la corriente debida a los *SE* originales, y por tanto, una amplificación de la información de la muestra proporcionada por dichos electrones. Los *SE*, finalmente, pasan por un videoamplificador y luego se dirigen hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos, sobre cuya pantalla se producirá la imagen [36].

La imagen se forma de manera digital. La computadora con un programa adecuado interpreta la cantidad de electrones detectados (ya sean *SE* o *BSE*) y a cada zona le asigna una intensidad de color en la escala de grises de acuerdo a una convención general: Las zonas en donde se detecte un mayor número de electrones se representarán con un color más blanco. Por ello, las imágenes construidas tienen la apariencia de una fotografía en escala de grises, aunque algunas veces se añade un color en escala de saturación creciente para resaltar ciertos aspectos morfológicos o para resaltar cambios en la superficie de la muestra [38].

Al hablar de la resolución de una imagen de *SEM* se tiene en cuenta la capacidad conjunta del sistema; el haz de electrones, sistema de lentes, detectores, programa de adquisición e interpretación para brindar una distinción clara entre dos puntos cercanos dentro del área de muestra en la cual se está tomando el barrido. Generalmente, a menor diámetro del haz de electrones incidentes, mayor será la resolución, ya que se barrerá un área muy pequeña ($\sim \text{nm}^2$) con respecto a toda el área a la cual se le hace incidir el haz. La amplificación, por su parte, está relacionada a su vez con el área de la muestra que se barre con el haz de electrones y con el área de visualización que se construye en el programa de interpretación. Principalmente se puede variar la amplificación desde 10 y hasta 500 000 veces el tamaño real de un área de la muestra, dependiendo de los dos parámetros antes mencionados. Así, la mayor amplificación se logrará barriendo un área muy pequeña e interpretando la señal para construir una imagen de grandes dimensiones (pantalla o visualización grande, de 1920×1080 pixeles, por ejemplo [38]).

Por último, debe tomarse en cuenta que existe una correspondencia entre el volumen de la emisión y el número atómico promedio (Z) de la muestra; a menor Z y mayor energía del haz, más penetran los electrones primarios y viceversa. Teniendo en cuenta esto, así como los resultados que indican que la profundidad desde donde pueden emitirse estas señales es menor de 50 nm para los electrones secundarios, de 100 nm a $1 \mu\text{m}$ para los retrodispersados y de 500 nm a $5 \mu\text{m}$ para las radiaciones X, se llega a pensar en la necesidad de recubrir la superficie a examinar con un elemento metálico de Z elevado para mejorar la conductividad y por tanto, generando un aumento en el número de electrones en la emisión [36].

SEM se considera una técnica eficaz en el análisis de materiales orgánicos e inorgánicos en una escala nanométrica y micrométrica. La técnica *EDS* se asocia al *SEM* y proporciona resultados cualitativos y semicuantitativos. Con ambas técnicas es posible obtener información fundamental sobre la composición química de las muestras escaneadas que no proporcionan otras técnicas de caracterización [40].

Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X

EDS se aplica en el estudio de la composición química de un material, en el análisis de la distribución de la concentración de elementos químicos en una muestra heterogénea, ya sea en un punto, a lo largo de una línea o en una área [35].

La base física de esta técnica utiliza un detector compuesto normalmente por un cristal de Si-Li y comienza con la absorción fotoeléctrica de un fotón de rayos X en el volumen activo del cristal; la muestra, al ser excitada por un haz de electrones acelerados, emite un fotón de rayos X que entra al detector de Si-Li y se transforma en un pulso de carga, después se convierte en un pulso de voltaje, por un preamplificador y un procesador de pulsos, luego en una señal digital, por un convertidor digital, y luego se produce una cuenta agregada a un canal específico en un multicanal analizador. Después de un tiempo, las cuentas correspondientes a los elementos químicos en la muestra se acumulan en un canal diferente, y dependiendo de la energía de los rayos X que las produjo, se forma un histograma o espectro de rayos X que se observa en el monitor de una computadora [35, 37, 41, 42].

En el análisis cualitativo se identifican los elementos presentes en la muestra observando los picos del histograma y sus energías asociadas. La identificación de cada pico en el espectro se realiza haciendo coincidir el indicador de la escala de energía con la parte central de cada pico; los datos de la escala de energía (en keV) en la base del gráfico se comparan con los de energías conocidas de emisión de rayos X que se encuentran descritas en tablas. La identificación también puede realizarse utilizando el modo de identificación automática de un programa de microanálisis.

Una vez descritas estas técnicas de caracterización, se procede a mencionar algunas generalidades sobre los semiconductores y sobre la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa para la determinación de la energía de la brecha prohibida.

1.2. Materiales semiconductores

La conductividad eléctrica, o bien, la resistividad eléctrica de un material, es fundamental para la clasificación de algunos materiales de acuerdo con la capacidad

de conducción de una corriente eléctrica. Dado esto, los materiales se clasifican en conductores, semiconductores y aislantes [43].

Los semiconductores tienen múltiples composiciones químicas y existen en una gran variedad de estructuras cristalinas. Un semiconductor que no contiene impurezas se conoce como intrínseco, el cual a una temperatura de 0 K se comporta como un aislante y un semiconductor que se modifica por la adición de impurezas es extrínseco. Al agregar impurezas a semiconductores mediante dopaje se tienen dos casos; el primero es cuando un semiconductor se dopa con átomos aceptores, teniendo un semiconductor tipo p y los portadores de carga mayoritarios son huecos, y el otro caso es cuando un semiconductor se dopa con impurezas donadoras que proveen de electrones a la banda de conducción, y entonces se tiene un semiconductor tipo n y los portadores de carga mayoritarios son electrones [44, 45].

Un semiconductor con alto grado de pureza presenta una conductividad intrínseca, que lo distingue de la conductividad por impurezas de muestras menos puras. En el intervalo intrínseco de temperaturas, las propiedades eléctricas de un semiconductor no se ven modificadas por las impurezas del cristal. Recuérdese que la banda de conducción y la banda de valencia de un semiconductor están separadas por la brecha prohibida de energía, que es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia [22]. Al aumentar la temperatura, se producen procesos térmicamente activados en donde los electrones se excitan desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, de modo que los electrones de la banda de conducción y los huecos que se crean en la banda de valencia contribuyen a la conductividad eléctrica. La conductividad intrínseca y las concentraciones de los portadores intrínsecos se ven controlados por la razón entre la anchura de la brecha prohibida y la temperatura. Ahora, es posible relacionar la energía de la brecha prohibida con el borde de absorción/emisión del material, que se hace evidente al observar un espectro de absorbancia o transmitancia, como se ve a continuación.

1.2.1. Determinación de la brecha prohibida por espectroscopia de reflectancia difusa

El umbral de absorción óptica a frecuencia ω_g determina la anchura de la brecha óptica $E_g = \hbar\omega_g$, cuando se trata de un proceso de absorción directa, en el que el cristal absorbe un fotón creando un electrón y un hueco. Por otro lado, cuando el proceso de absorción es indirecto, el ancho de la brecha en la estructura de bandas involucra la existencia de electrones y huecos separados por un vector de onda k_c . En este caso, se considera un fonón con vector de onda \vec{K} y frecuencia Ω tal que $k_{fonon} = k_c + \vec{K} = 0$, de modo que $E_g + \hbar\Omega = \hbar\omega$, por conservación del momento lineal [22, 46].

La determinación de la energía de la brecha prohibida por métodos ópticos es crucial para predecir algunas propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los semiconductores [47]. En 1966, Tauc propuso un método para estimar la energía de la brecha prohibida de los semiconductores amorfos utilizando espectros de absorción óptica [48]. Su propuesta fue desarrollada por Davis y Mott [49, 50].

El método Tauc se basa en la suposición de que el coeficiente de absorción α , que depende de la energía se puede expresar mediante [47, 48, 51]:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B (h\nu - E_g) \quad (1.8)$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón absorbido, E_g es la energía de la brecha prohibida y B es una constante. El factor γ depende de la naturaleza de la transición electrónica y es igual a 1/2 o 2 para las brechas con transición directa e indirecta, respectivamente [50].

La energía de la brecha prohibida puede determinarse a partir de espectros de reflectancia difusa. Según la teoría de P. Kubelka y F. Munk presentada en 1931 [52], es posible obtener espectros de reflectancia y transformarlos en espectros de absorción equivalentes aplicando la función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) o también llamada función de reemisión, definida por:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (1.9)$$

donde $R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}}$ es la reflectancia de una muestra infinitamente gruesa comparada con la longitud de onda de la luz que interactúa con la muestra, K y S son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente [52, 47].

Si se considera que el material dispersa la luz de manera perfectamente difusa, el coeficiente de absorción es $K = 2\alpha$ y, si el coeficiente de dispersión es constante respecto a la longitud de onda, la ecuación (1.8) se puede expresar en términos de la función de Kubelka-Munk de la siguiente manera:

$$(F(R_\infty)h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (1.10)$$

Así, graficando $(F(R_\infty)h\nu)^{1/\gamma}$ vs $h\nu$, y extrapolando la región lineal hasta el cruce con el eje de las energías, como se hace en las gráficas de Tauc, puede obtenerse el valor de la energía de la brecha prohibida E_g .

Este enfoque se puede aplicar a todos los materiales semiconductores que absorben insignificamente la energía asociada a sub-bandas. Cuando se aplica a materiales que muestran una absorbancia considerable a energías por debajo de E_g , los resultados obtenidos pueden mal interpretarse. Es el caso de los materiales defectuosos, dopados o modificados superficialmente. Las modificaciones en la estructura del material pueden introducir estados de brecha intrabanda que se reflejan en el espectro de absorción como una cola de Urbach, es decir, una banda de absorción amplia adicional. Su presencia influye en el diagrama de Tauc y, por lo tanto, muchas veces debe tomarse en cuenta para determinar la energía de la brecha prohibida [47].

Además de la energía de la brecha prohibida, hay otras propiedades que son de gran interés para el estudio de muchos materiales, entre ellas las propiedades eléctricas y térmicas, así como su relación entre ellas. A continuación se abordan estas propiedades y la importancia de su análisis.

1.3. Propiedades de transporte electrónico

Como parte del estudio del comportamiento observado en fenómenos en donde interviene la interacción entre energía eléctrica y térmica, es preciso recurrir a algunos

conceptos previos y que son base para realizar una descripción adecuada. Para esto, deben considerarse propiedades relacionadas con el transporte electrónico.

Durante los últimos cien años se han intentado construir modelos que expliquen el comportamiento metálico y sus características, encontrando algunos que funcionan si se utilizan adecuadamente, aun con sus limitaciones. Los modelos clásicos no describen adecuadamente los procesos electrónicos; conducen a resultados aceptables al intentar explicar la relación entre la conductividad térmica y eléctrica, pero también predicen una contribución al calor específico de un metal de $\frac{3}{2}k_B$ por electrón, cuyo efecto no es observado. Este problema se resuelve aplicando la mecánica cuántica y el principio de exclusión de Pauli, además de que se requiere que la función de distribución se describa con la función de Fermi-Dirac, que da la probabilidad de que un estado con energía ϵ esté ocupado en un gas de electrones en equilibrio térmico. La función de distribución de Fermi-Dirac se expresa como [22, 45]:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu) / k_B T] + 1} \quad (1.11)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y μ es el potencial químico y es una función de la temperatura; se escoge μ para un problema particular de forma que el número total de partículas del sistema sea una constante N . En el cero absoluto $\mu = E_F$, siendo E_F la energía de Fermi, puesto que en el límite $T \rightarrow 0$ la función $f(\epsilon)$ varía de manera discontinua desde el valor 1 (ocupado) a 0 (desocupado) para $\epsilon = E_F = \mu$.

1.3.1. Resistividad eléctrica y su comportamiento con la temperatura

Para iniciar a detallar los mecanismos implicados en la resistividad eléctrica, considérese que la cantidad de movimiento de un electrón libre se relaciona con el vector de onda por $m\vec{v} = \hbar\vec{k}$. Considerando un campo eléctrico \vec{E} , por segunda ley de Newton se tiene que [22, 45]:

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = q\vec{E} = -e\vec{E} \quad (1.12)$$

donde m la masa del electrón y $q = -e$ es la carga. Considerando una esfera de Fermi, cuando se aplica un campo eléctrico constante ésta se desplaza a un ritmo uniforme. Si el campo se aplica a un tiempo $t = 0$ a la esfera de Fermi centrada en el espacio k , entonces para un tiempo posterior δt la esfera se desplazará a un nuevo centro tal que:

$$\delta \vec{k} = \frac{-e \vec{E} \delta t}{\hbar} \quad (1.13)$$

En un semiconductor real, a temperaturas finitas, las impurezas, los fonones y los defectos contribuyen a la dispersión por colisiones con los electrones. Debido a estas colisiones, es posible que la esfera desplazada se mantenga en un estado estacionario dentro del campo eléctrico. Si el tiempo entre colisiones es τ , el desplazamiento de la esfera de Fermi en el estado estacionario está dado por la ecuación (1.13), con $\delta t = \tau$.

Ahora, la velocidad máxima que se puede alcanzar en un campo eléctrico estacionario viene dada por:

$$\vec{v} = \frac{-e \vec{E} \tau}{m} \quad (1.14)$$

Si dentro del campo eléctrico existen n electrones por unidad de volumen, la densidad de corriente eléctrica es tal que:

$$\vec{j} = nq\vec{v} = \frac{ne^2 \vec{E} \tau}{m} = \sigma \vec{E} \quad (1.15)$$

Esta expresión corresponde a la ley de Ohm en términos del tiempo de relajación. Luego, como la conductividad eléctrica corresponde al inverso de la resistividad eléctrica, se tiene que [22, 46, 45]:

$$\rho = \frac{m}{ne^2 \tau} \quad (1.16)$$

A temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, las dispersiones debidas a las colisiones de los electrones de conducción con los fonones de la red contribuyen mayormente a la resistividad eléctrica de los metales, mientras que a temperaturas

cercanas a la del helio líquido (4 K) la contribución mayoritaria son las dispersiones debidas a las colisiones de los electrones con los defectos de la red.

La frecuencia de estas colisiones suele ser independiente, de forma que si se anula el campo eléctrico la distribución de la cantidad de movimiento tendería a relajarse a su estado fundamental con un tiempo de relajación neto dado por [22]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_r} \quad (1.17)$$

en donde τ_L y τ_r son los tiempos de colisión asociados a la dispersión por fonones y por defectos, respectivamente.

En términos generales, la resistividad eléctrica representa la oposición al flujo de una corriente eléctrica. Dicha oposición se origina por la dispersión de los electrones debida a la interacción entre ellos mismos, con las vibraciones de la red y con los defectos del material.

Los metales presentan una conductividad eléctrica elevada debido al gran número de electrones libres que son excitados hacia los estados vacíos por encima de la energía de Fermi. Ahora, dado que los defectos cristalinos en los metales actúan como centros de dispersión de electrones de conducción, al aumentar el número de defectos también aumenta la resistividad eléctrica.

Puede comprobarse experimentalmente que, en el caso de un metal, la resistividad eléctrica es la suma de las contribuciones por fonones y por defectos, es decir, los mecanismos de dispersión actúan independientemente unos de otros. Esto se expresa por medio de la Regla de Matthiessen como sigue [22, 29, 53]:

$$\rho = \rho_L + \rho_r \quad (1.18)$$

donde ρ_L es la contribución originada por las dispersiones electrón-fonón y depende de la temperatura, y ρ_r es la contribución a la resistividad originada por la dispersión de electrones debida a los defectos del material, siendo una cantidad independiente de la temperatura.

La parte dependiente de la temperatura de la resistividad eléctrica es proporcional

al ritmo o frecuencia con que un electrón choca con los fonones, y dicha frecuencia de colisión es proporcional a la concentración de los fonones. Se puede establecer un límite a temperaturas superiores a la temperatura de Debye θ ; esto significa que la concentración de fonones es proporcional a la temperatura T , de modo que la resistividad es proporcional a T para $T > \theta$, en ciertos casos [22].

Para metales, la resistividad eléctrica como función de la temperatura puede expresarse en términos de la siguiente ecuación [29]:

$$\rho(T) = \rho_r + aT \quad (1.19)$$

donde ρ_r y a son constantes características de cada metal. El término ρ_r depende de las dispersiones de los electrones por defectos, como se mencionó anteriormente, mientras que aT resulta de las interacciones electrón-fonón.

Los efectos de las interacciones electrón-electrón pueden describirse dentro de la teoría de Landau de un líquido de Fermi [22]. Esta teoría intenta explicar los efectos de dichas interacciones, considerando un sistema de fermiones que interactúan. Se emplea en materiales que son buenos conductores y que exhiben un comportamiento parabólico de la resistividad eléctrica en función de la temperatura. En los sistemas electrónicos altamente correlacionados, las interacciones electrón-electrón suelen ocurrir en gran cantidad, de tal manera que es posible observar este comportamiento. En la región en la que un material se comporta como un líquido de Fermi, la resistividad se expresa de la siguiente manera [54]:

$$\rho = \rho_r + AT^2 \quad (1.20)$$

donde ρ_r y A son constantes características de cada material. AT^2 es resultado de las interacciones electrón-electrón.

Por otro lado, en los semiconductores extrínsecos la resistividad eléctrica depende de la temperatura de la siguiente forma:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.21)$$

donde E_a es la energía de activación.

Dado que en semiconductores hay electrones y huecos, la resistividad eléctrica puede expresarse tal que [22, 45, 55]:

$$\rho = \frac{1}{e(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (1.22)$$

donde n y p son las concentraciones de electrones y huecos, μ_n y μ_p las movilidades de éstos y e es la carga de los portadores.

Finalmente, la resistividad eléctrica es una característica intrínseca de los materiales y se determina con la resistencia eléctrica R del material y un factor geométrico de acuerdo con [56]:

$$\rho = R \frac{A_{ST}}{d} \quad (1.23)$$

donde A_{ST} es el área de la sección transversal por donde se inyecta la corriente eléctrica y d es la longitud que separa a los electrodos de voltaje. Usualmente, las unidades de la resistividad eléctrica son $[\Omega \cdot \text{cm}]$.

1.3.2. Conductividad térmica y su relación con la conductividad eléctrica: Ley de Wiedemann-Franz

La conducción de energía térmica es un proceso por el cual se transporta el calor desde la región de más alta temperatura a la de menor temperatura en un material. La propiedad que caracteriza la capacidad de un material para transferir calor es la conductividad térmica. Se define el coeficiente de conductividad térmica κ de un sólido con respecto al flujo estacionario de calor a lo largo de un cilindro largo con un gradiente de temperatura $\frac{dT}{dx}$, de modo que [22]:

$$j_u = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (1.24)$$

donde j_u es el flujo de energía térmica, es decir, la energía transmitida por unidad de área y por unidad de tiempo.

El calor en los sólidos se transporta por fonones y por electrones de conducción. Cada mecanismo tiene una contribución a la conductividad térmica, de modo que la conductividad total es la suma de las dos contribuciones [29]:

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_r \quad (1.25)$$

donde κ_L y κ_r son las conductividades térmicas debidas a las vibraciones de la red y a los electrones, respectivamente.

La energía térmica asociada a los fonones se transporta en la dirección de su movimiento. κ_L es resultado de un movimiento neto de fonones desde el punto de mayor temperatura al de menor temperatura en un sólido en el cual existe un gradiente de temperatura. Por otro lado, los electrones de conducción en la región de mayor temperatura tienen mayor energía cinética, por lo que se transportan a la región de menor temperatura y parte de la energía cinética se transfiere a los átomos del sólido como energía vibracional, como consecuencia de las colisiones con fonones o con defectos. La contribución κ_r aumenta con la concentración de electrones de conducción, pues más electrones estarán disponibles para formar parte en este proceso de transferencia [29].

En los metales de alta pureza, el mecanismo electrónico de transporte de calor es más dominante que la contribución de los fonones debido a que los electrones no se dispersan tan fácilmente como los fonones y tienen velocidades más altas. Debido a que los electrones de conducción se consideran responsables de la conducción eléctrica y térmica en los metales puros, se sugiere que ambas conductividades se relacionan de acuerdo con la ley de Wiedemann-Franz. Esta ley establece que en el caso de los metales a temperaturas no demasiado bajas el cociente entre la conductividad térmica y la eléctrica es directamente proporcional a la temperatura, siendo el valor de la constante de proporcionalidad independiente de un metal en particular. En las regiones de temperaturas más bajas, su validez comienza a perderse debido a la dispersión inelástica de los portadores de carga.

Esta ley se expresa como [3, 22]:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT = \frac{(\pi k_B)^2}{3e} T \quad (1.26)$$

A L se le conoce como número de Lorentz y tiene un valor de $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$. La expresión anterior indica que cuando la conductividad térmica se reduce, se obtienen valores más grandes de la conductividad eléctrica, lo cual es una ventaja para algunas aplicaciones, sobre todo al buscar mejorar las propiedades termoeléctricas de un material en términos de los valores de la termopotencia.

A continuación se mencionan los modelos considerados para el estudio de los efectos termoeléctricos, particularmente en el caso del efecto Seebeck.

1.4. Efectos termoeléctricos

Las propiedades termoeléctricas de los materiales se determinan a partir de tres coeficientes, a saber, el coeficiente Seebeck, el Peltier y el coeficiente Thomson [57, 58], cuyos valores se obtienen por diferentes métodos aplicados a la unión de dos materiales distintos, un arreglo conocido como termopar. Los coeficientes mencionados anteriormente surgen del estudio de tres efectos termoeléctricos: el efecto Seebeck, en donde se observa una diferencia de potencial generada en un circuito formado por dos materiales a diferentes temperaturas de unión, el efecto Peltier, en donde se hace pasar una corriente eléctrica y aparece una diferencia de temperaturas, y el calor se absorbe o se emite de acuerdo a la dirección de la corriente, y por último, el efecto Thomson, que muestra la relación entre el efecto Seebeck y el Peltier, dando una constante de proporcionalidad entre el gradiente de calor y el gradiente de temperatura en un material [59, 57].

Los tres efectos termoeléctricos se relacionan entre sí por medio de las denominadas relaciones de Kelvin o de Thomson [57, 60, 61] dadas por:

$$\mu = T \frac{dS}{dT} \quad (1.27)$$

y

$$\Pi = ST \quad (1.28)$$

donde S es el coeficiente Seebeck, μ es el coeficiente Thomson y Π es el coeficiente Peltier. Dichas relaciones se desarrollaron con base en algunos argumentos termodinámicos; algunos de estos argumentos no son estrictos en términos de reversibilidad, no obstante, es posible obtener los mismos resultados considerando procesos irreversibles a partir de un análisis termodinámico adecuado, aunque este no es uno de los propósitos de este trabajo. Esta tesis se restringe al estudio del efecto Seebeck en el material de interés, por lo que sólo se describen algunos fundamentos relacionados con este efecto en los siguientes apartados.

1.4.1. Efecto Seebeck

Supónganse dos conductores distintos A y B que se unen como se muestra en la Figura 1.1.

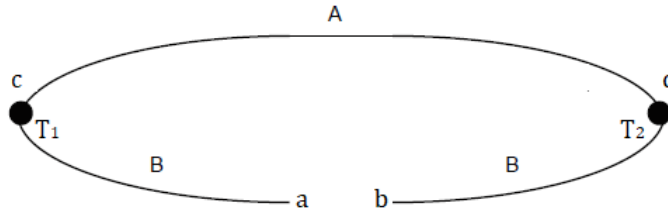


Figura 1.1: Esquema de un termopar simple [57].

Si la unión d se calienta a una temperatura T_2 y c se mantiene a temperatura ambiente T_1 , los electrones que se encuentran en el lado caliente incrementan su energía cinética con respecto a los de la unión c generando una situación de desequilibrio, de modo que los electrones se difunden de d a c . De esta forma, hay una transmisión de calor acompañada por una acumulación de cargas negativas en el extremo frío, lo que produce una diferencia de potencial V entre los puntos a y b [57, 58, 60].

La diferencia de potencial aumentará hasta llegar a un estado de equilibrio dinámico entre la difusión de electrones debido al gradiente térmico y a la repulsión electrostática debida a la acumulación de cargas en c . Cuando esto ocurre, el número

de electrones por segundo que pasan a través de la sección transversal, normal al flujo, será el mismo en ambas direcciones, y como la velocidad de los electrones en d es mayor que la velocidad de los electrones en c , se asegura una transferencia continua de calor bajo el gradiente térmico, sin que exista una transferencia de carga en el equilibrio.

Ya que la diferencia de potencial o voltaje termoeléctrico V se genera por el gradiente térmico ΔT entre las dos uniones, puede definirse el coeficiente Seebeck, termopotencia o poder termoeléctrico como la razón de cambio del voltaje con la temperatura tal que [57, 61]:

$$S_{AB} \equiv \frac{dV}{dT} \quad (1.29)$$

Los efectos termoeléctricos se determinan por las propiedades intrínsecas de los conductores individuales, así que es posible considerar S_A y S_B como el coeficiente Seebeck absoluto de A y B tal que el voltaje neto observado, considerando una diferencia finita en T_1 y T_2 , está dado por:

$$V_B - V_A = \int_{T_1}^{T_2} (S_B - S_A) dT \quad (1.30)$$

Si T_1 se mantiene constante, entonces $V_B - V_A$ es función de T_2 . Cuando esta función se determina por calibración respecto a un termómetro estándar, entonces el voltaje del termopar puede usarse para medir temperatura.

1.4.2. Modelos para el estudio del coeficiente Seebeck

El efecto Seebeck se basa en propiedades termodinámicas, en la física del estado sólido y en la mecánica cuántica, así que se ha hecho lo posible por emplear modelos que intenten explicar cuantitativamente cuál es su naturaleza. Para dicho propósito, inicialmente se parte de un tratamiento para casos más simples, como los metales nobles, en donde se consideran aproximaciones realizadas en el modelo del electrón libre y la ausencia de efectos magnéticos, pero en algunos casos es necesaria la aplicación de modelos más elaborados. A continuación se describen algunos conceptos necesarios

para analizar el efecto Seebeck en metales y en semiconductores.

Modelo de Mott y Jones para metales normales

Para entender el comportamiento del coeficiente Seebeck de los metales en general es necesario recurrir a un modelo que considere las interacciones de los portadores de carga con la red cristalina y con los defectos. El modelo de Mott y Jones [62], cuya base es la mecánica cuántica, resulta adecuado para realizar una descripción del efecto Seebeck.

Considérese un material conductor cuyos extremos se ponen a una diferencia de temperatura ΔT , por consiguiente se desarrolla un gradiente de temperatura $\frac{dT}{dx}$ (considerando el caso unidimensional). De manera simultánea se genera una corriente térmica y eléctrica; una de las suposiciones de este modelo es que las corrientes son tan pequeñas que puede considerarse una condición de equilibrio local en cada punto del material.

De este modo, si el material es una barra de sección transversal unitaria en un campo eléctrico F , la energía por unidad de volumen por unidad de tiempo de la barra está dada por:

$$U = Fj - \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (1.31)$$

La corriente eléctrica y térmica son j y Q , respectivamente. Estas cantidades se evalúan mediante integración. La integral para j suma las contribuciones de todos los portadores sobre todo el espacio de vectores de onda dando como resultado nev_x . Análogamente, la integral de Q suma la energía térmica y se obtiene nEv_x , siendo n el número de portadores por unidad de volumen, e la carga de los portadores, v_x la velocidad de éstos en la dirección del gradiente térmico y E es la energía.

Cuando se elimina la cantidad F de la ecuación (1.31) y se toma en cuenta el calor irreversible, se encuentra a primera aproximación una expresión general para el coeficiente Seebeck absoluto de un metal, y ésta es [62]:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{e} \left(\frac{\partial \ln \phi(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (1.32)$$

con $\phi(E) \simeq C\tau(k_x)N(E)$, en donde $\tau(k_x)$ es el tiempo de relajación como función del vector de onda k_x , $N(E)$ es la densidad de estados y C es una constante. Aquí se considera que $E \simeq E_F$.

Por otro lado se tiene que:

$$\sigma(E_F) = \frac{n(E_F)e^2}{m} \tau(E_F) \quad (1.33)$$

Si e^2/m es constante y considerando que $\phi(E) \simeq C\tau(k_x)N(E)$ entonces:

$$\phi(E)_{E=E_F} = \sigma(E_F) \quad (1.34)$$

Esto significa que el modelo de Mott y Jones se basa en la conductividad eléctrica. Se introduce un parámetro ξ que incluye los efectos de k_x y $\tau(k_x)$ de modo que $\sigma(E) = \text{Constante}(E^\xi)$. Cuando esto se sustituye en (1.32), se encuentra que [62, 49]:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \xi \quad (1.35)$$

La ecuación (1.35) es válida para diferentes metales siempre que se utilicen valores adecuados para el parámetro ξ . El coeficiente Seebeck se expresa normalmente en $[\mu\text{V}/\text{K}]$.

Coefficiente Seebeck en semiconductores

En el caso de semiconductores, es necesario considerar que se tienen características de transporte electrónico diferentes a las de un metal.

El número de electrones en la banda de conducción en los semiconductores es mucho menor que en los metales y es sensible a la temperatura de forma proporcional a $\exp[-E_a/k_B T]$, donde E_a es la energía de activación y puede expresarse tal que $E_a = E_C - E_F$. El coeficiente Seebeck para semiconductores es [49]:

$$S = \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_a}{k_B T} + A \right) \quad (1.36)$$

Normalmente el valor de A es 1, sin embargo, a veces se encuentran valores negativos pero la razón de que esto suceda no es clara.

1.4.3. Figura de mérito. Determinación del factor de potencia

Los materiales termoeléctricos son candidatos prometedores para la generación de energía eléctrica a partir de la conversión de calor residual de la industria y los automóviles. Para llevar a cabo la fabricación de materiales que cumplan con estos objetivos, es esencial conocer el grado de eficiencia termoeléctrica η de los dispositivos, que puede expresarse en términos de dos temperaturas, considerando un punto caliente y uno frío tal que [3]:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \left(\frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_c}{T_h}} \right) \quad (1.37)$$

donde T_h es la temperatura del punto caliente, T_c es la temperatura del punto frío y T_m es la temperatura promedio. El término $ZT_m = ZT$ se conoce como figura de mérito y corresponde a una cantidad adimensional que brinda información acerca de la eficiencia de un material en términos de la conversión entre energía térmica y eléctrica.

La figura o factor de mérito está relacionado directamente con el coeficiente Seebeck, la conductividad eléctrica y con la conductividad térmica de la siguiente manera [3, 63, 64]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_L + \kappa_r} \quad (1.38)$$

donde T es la temperatura absoluta, κ_L es la contribución correspondiente a los fonones que se mueven a través de la red y κ_r es la contribución a la conductividad térmica por portadores de carga.

El término $S^2 \sigma$ es el factor de potencia, que proporciona una medida de la potencia

generada a una temperatura particular.

El valor de ZT de un material debe ser al menos 1 para su aplicación práctica. Como puede verse de la ecuación (1.38), el valor de ZT puede incrementarse aumentando el coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica o reduciendo la conductividad térmica del material. Sin embargo, el aumento de la conductividad eléctrica va acompañado de un aumento del transporte de calor por electrones y huecos según la ley de Wiedemann-Franz, por lo que llegar a tener alta conductividad eléctrica y baja conductividad térmica al mismo tiempo resulta ser un gran reto. En la actualidad se siguen buscando maneras de obtener materiales que cumplan con estas dos propiedades para lograr un rendimiento termoeléctrico óptimo.

Capítulo 2

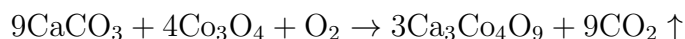
Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los distintos métodos experimentales seguidos para estudiar las características estructurales y de transporte electrónico del óxido cerámico $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, así como de los compuestos sintetizados al modificar el compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ realizando una sustitución parcial del Ca por Yb y del Co por Fe, en proporciones pequeñas. Se describe el método de síntesis, los métodos de caracterización de la estructura cristalina y de la morfología, el procedimiento para la obtención de la energía de la brecha prohibida y finalmente, se procede a la descripción de los métodos empleados para el estudio de las propiedades termoeléctricas.

2.1. Síntesis del $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ y del $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$

La síntesis de los compuestos se realizó por el método de reacción en estado sólido [65, 66, 67, 68, 69]. Este proceso consiste en promover una reacción química a partir de reactivos en polvo; se calcula la estequiometría de los compuestos que van a reaccionar, se pesan los reactivos con base en dichos cálculos, se realiza una molienda de los polvos, los polvos resultantes se compactan y finalmente se someten a un proceso de sinterizado a una temperatura menor a la del punto de fusión de los compuestos.

Primero se calcularon las cantidades estequiométricas de los compuestos CaCO_3 y Co_3O_4 con pureza de 99.95 % y 99.7 %, respectivamente, para formar el compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ a partir de la siguiente reacción:



Se pesaron los reactivos con una balanza OHAUS-Analytical Plus y se molieron los polvos en un mortero de ágata por 30 min. En la primera etapa de la síntesis, se realizó un tratamiento térmico inicial de los polvos molidos en un horno GSL-1500X-50, a 900 °C durante 10 h. En la segunda etapa de la síntesis, la mezcla de los polvos resultantes de la primera etapa se molieron nuevamente y luego se compactaron con un dado sometido a una presión de 5 Ton por medio de una prensa Erkco modelo PH-21T, obteniendo una pastilla de los polvos compactados. La pastilla se sinterizó en el horno a 900 °C durante 14 h. A partir de la tercera etapa, se repitió el proceso de molienda, compactación y sinterizado de la pastilla resultante. Se determinaron las condiciones necesarias de moliendas intermedias, compactación de los polvos, tiempo y temperatura en el proceso de síntesis hasta alcanzar la fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Entre cada etapa de la síntesis se realizó *XRD* y se observó cualitativamente la formación de fases hasta llegar a la fase principal del material con un alto grado de pureza, considerando el límite de resolución del difractómetro.

La Figura 2.1 corresponde a una imagen del compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en polvo y en pastilla.

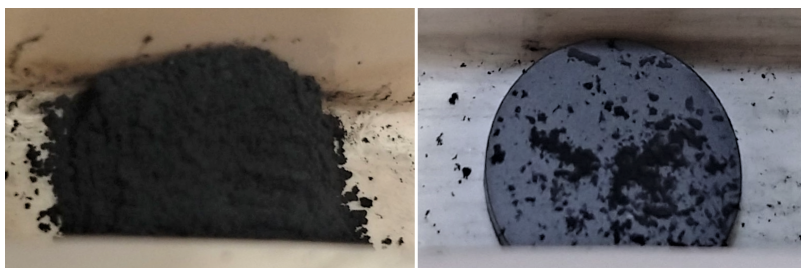
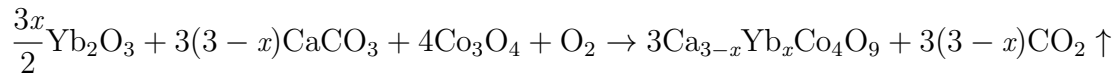


Figura 2.1: Compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en polvo (izquierda) y en pastilla (derecha) durante el proceso de síntesis.

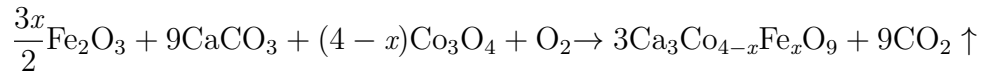
Una vez que se obtuvo el compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, se sintetizaron las muestras $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.03$, 0.04 y 0.05 y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.05$, 0.10 y 0.20, siguiendo el mismo método de síntesis para la muestra sin impurezas, salvo algunas modificaciones respecto al número de repeticiones del proceso de sinterizado; en el ca-

so del compuesto base el proceso se repitió 9 veces, mientras que para los compuestos con sustitución, se repitió 5 veces.

Se calcularon las cantidades estequiométricas de los reactivos CaCO_3 , Co_3O_4 y Yb_2O_3 con pureza de 99.99 % para sintetizar el $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ y de CaCO_3 , Co_3O_4 y Fe_2O_3 con pureza de 99.995 % para sintetizar el $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, considerando las sustituciones parciales dadas por los valores de x . Las reacciones son las siguientes:



y



En la Figura 2.2 se muestra la rampa de temperatura empleada en la etapa de sintetizado de todos los compuestos.

A diferencia del compuesto base, se realizó *XRD* para observar la formación de fases hasta la quinta etapa del proceso de síntesis. Los compuestos $\text{Ca}_{2.95}\text{Yb}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_9$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_9$ se sometieron a una atmósfera de oxígeno en un horno tubular Lindberg, modelo Molda Minimate 55036, a 750 °C durante 30 h. La oxigenación de estas muestras se llevó a cabo para eliminar, o al menos disminuir, la presencia de fases secundarias observadas durante el monitoreo de la formación de fases.

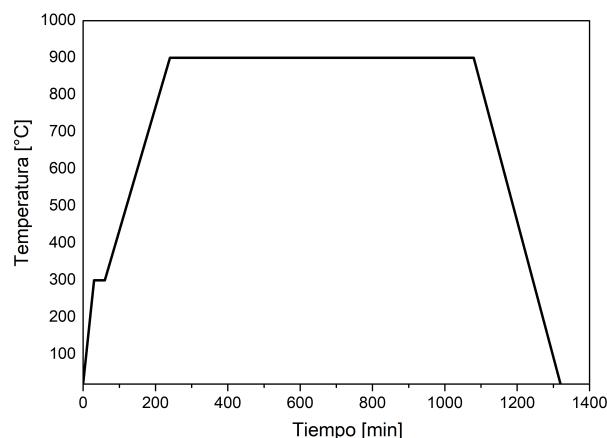


Figura 2.2: Rampa de temperatura seguida durante el proceso de sinterizado.

Una vez que se determinó cualitativamente la formación de la fase principal, se procedió a realizar la caracterización de la estructura cristalina de los compuestos en estudio realizando *XRD* en polvos, pero ahora con condiciones adecuadas para un análisis cuantitativo, como se describe en la siguiente sección.

2.2. Caracterización de la estructura cristalina

Para determinar las características de la estructura cristalina de los compuestos sintetizados en este trabajo, se realizó *XRD* utilizando el difractómetro de polvos Siemens-D5000 del Instituto de Investigaciones en Materiales, con radiación $\text{Cu-}K\alpha$, cuya longitud de onda es $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. El instrumento está compuesto por una fuente de rayos X, un portamuestras soportado sobre un goniómetro y un detector montado en un brazo giratorio [70]. En la Figura 2.3 se presenta un diagrama esquemático del difractómetro.

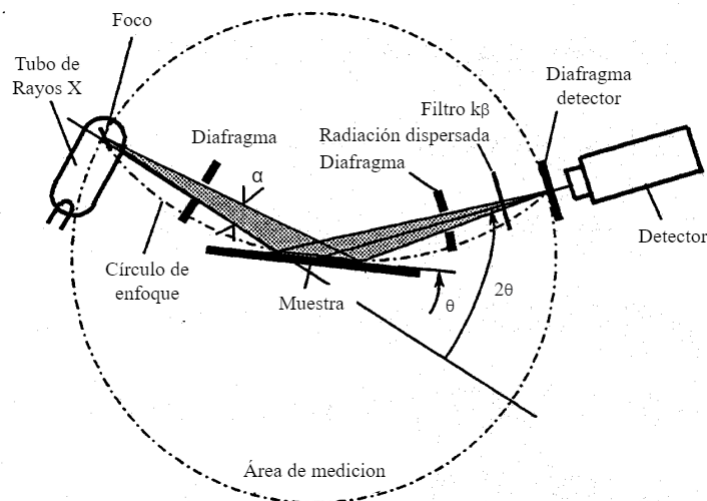


Figura 2.3: Esquema del difractómetro de polvos Siemens D5000 [70].

La radiación proveniente del tubo de rayos X se difracta en la muestra y el detector registra las señales recibidas. El ángulo de difracción es 2θ y se mide en relación al haz incidente. El haz incidente se refleja desde la muestra hasta el detector, y cada vez que se cumple la condición de Bragg, se obtienen reflexiones con máximos de intensidad. El detector y la electrónica del instrumento miden la intensidad de la radiación reflejada; la posición angular de los haces reflejados se muestra en un controlador. De esta forma se obtienen recuentos de pulsos, esta información se procesa y entonces es posible construir los patrones de difracción, que al final pueden observarse en el monitor de una computadora. Para una representación más clara de los patrones de difracción, las reflexiones $K\beta$ pueden suprimirse utilizando un filtro o un monocromador.

Una vez que se obtiene el difractograma de la muestra analizada, se realiza su identificación comparando el patrón obtenido con alguno que se encuentre en las bases de datos internacionales y que corresponda con la muestra. En el caso de los compuestos sintetizados en este trabajo, se recurrió a *Match!3* para llevar a cabo su identificación cualitativa. *Match!3* indica la probabilidad de encontrar la fase principal a través del parámetro FoM , y mientras este factor sea más cercano a 1, se asegura la presencia de la fase con alto grado de pureza. Una vez realizada la identificación, se puede descargar el archivo con la ficha de identificación que contiene información

estructural general de la fase con la que se comparó.

Durante el proceso de síntesis de todas las muestras, se obtuvieron patrones de difracción para dar seguimiento a la formación de fases hasta observar la fase principal con un alto grado de pureza. Al finalizar la síntesis y la identificación cualitativa de los compuestos, se obtuvieron los difractogramas de cada compuesto tomando 3350 puntos, considerando un tamaño de paso de 0.024 en 13 s, de 10° a 90°, de modo que los patrones resultantes fueran adecuados para realizar un análisis cuantitativo y así, poder conocer las características estructurales tales como simetría, parámetros de red, concentración de fases presentes y tamaño de cristalito. Para el cálculo del tamaño de cristalito se recurrió a la ecuación (1.2), con $K = 0.94$ y $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, considerando el pico del difractograma con mayor intensidad.

Para llevar a cabo el análisis estructural cuantitativo, se empleó el método de Rietveld utilizando el programa *Material Analysis Using Diffraction (MAUD)*. Por medio de este procedimiento se determinaron los parámetros de interés.

2.3. Caracterización de la morfología

Se utilizó la técnica de *SEM* para obtener imágenes de alta resolución de la superficie de los compuestos sintetizados. Se observaron los materiales en bulto y se analizó su morfología. Los equipos utilizados fueron el microscopio Hitachi SU8230 del CFATA-UNAM de Juriquilla, el Jeol 7800 del Instituto de Física-UNAM y el Leica Stereoscan 440 del Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM. A partir de las imágenes obtenidas, también se determinó directamente el tamaño promedio de partícula con base en un análisis estadístico. Para realizar este análisis, se usó el programa *Image-J* y, tomando una escala fija en μm , se realizó un muestreo considerando 300 partículas. Se midió el tamaño promedio de las partículas tomando en cuenta el largo y ancho de éstas, se enlistaron los tamaños y, con base en esta información, se construyeron diagramas de distribución de tamaño de partícula.

Por otro lado, se empleó la técnica de *EDS* para determinar la concentración de los elementos presentes en cada muestra analizando los espectros obtenidos. La

concentración de elementos se obtiene en términos de porcentajes en peso, así que es posible comparar esta información con la estequiometría propuesta de los compuestos al calcular las proporciones de los elementos presentes en cada uno de ellos.

2.4. Determinación de la brecha prohibida por espectroscopia de reflectancia difusa

Para determinar la energía de la brecha prohibida se emplean diversas técnicas, entre ellas la espectroscopia. En muchos materiales pueden surgir bandas de absorción donde la energía requerida para mover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, mediante la incidencia de fotones con cierta energía, cae dentro de la región ultravioleta-visible (UV-Vis) [71, 72]. En general, la espectroscopia de absorción óptica en la región UV-Vis se utiliza ampliamente para la determinación cuantitativa de la energía de la brecha prohibida en una gran cantidad de materiales. Las mediciones de transmitancia, absorbancia o reflectancia se llevan a cabo en instrumentos espectroscópicos o espectrofotómetros obteniendo diferentes espectros según la caracterización realizada.

Por lo general, las muestras sólidas se trituran hasta conseguir un polvo fino, pero también es posible examinar materiales en bulto por reflectancia difusa. Aquí, lo que se observa es la radiación UV-Vis reflejada en lugar de la transmitida. Las longitudes de onda absorbidas por la muestra no se reflejan del mismo modo que las demás y debe tomarse en cuenta que solo la superficie de la muestra es sensible a esta técnica.

En este trabajo se obtuvieron espectros de reflectancia difusa de los compuestos $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 . Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-Visible UV-2600 equipado con un accesorio de reflectancia difusa (esfera integradora). Este equipo se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM. La esfera integradora es un aditamento del espectrofotómetro capaz de recolectar el flujo reflejado [73, 74]. Consiste en una esfera hueca cubierta internamente con un material blanco con un valor

de reflectancia cercano a 1, normalmente este material es BaSO_4 . La esfera integradora permite obtener espectros de reflectancia con componentes difusas y directas. El diagrama del dispositivo se muestra en la Figura 2.4.

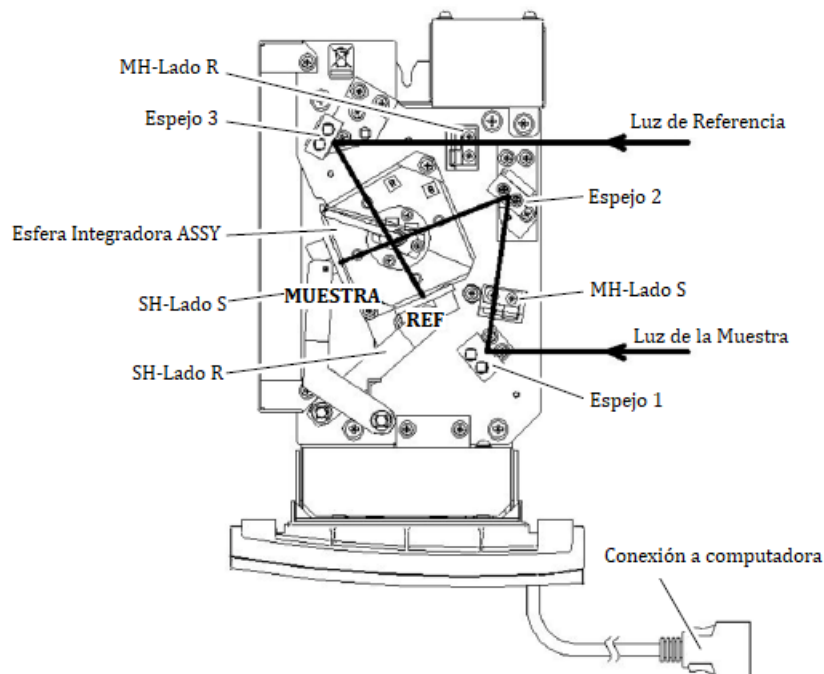


Figura 2.4: Diagrama del UV-vis 2600 con esfera integradora [73, 74].

Los espectros de reflectancia difusa de los compuestos sintetizados se obtuvieron con el espectrofotómetro conectado a una computadora y el uso del programa *UV-Probe*. Se comienza por configurar el módulo '*Spectrum method*' en el programa, que es la herramienta que se encarga de construir y recopilar la información de los espectros. Es preciso mencionar que la luz procedente de la fuente continua que se encuentra en el espectrofotómetro, pasa a través de un monocromador que selecciona una banda estrecha de longitudes de onda del haz incidente. Esta luz monocromática atraviesa la muestra de camino óptico determinado y mide la irradiancia de la luz que emerge. Considerando estos aspectos, se ajustan los parámetros que se utilizan para medir; en este caso, se seleccionó un intervalo de medición de 190 nm a 1200 nm, un tamaño de paso de 0.05 nm y un ancho de rendija de 5.0 nm.

Para obtener un espectro de absorbancia o reflectancia, primero se registra el espectro de la línea base con un compuesto de referencia; en este caso, se utilizó

BaSO₄ montado en un portamuestras en el punto señalado como SH-Lado S en el diagrama de la Figura 2.4. Los valores de reflectancia del BaSO₄ se encontraron cerca del 100 % en valor porcentual. Luego de establecer la línea base, se coloca la muestra en estudio en el sitio SH-Lado S. Se procuró que las muestras tuvieran un diámetro de 1 cm y tuvieran un grosor mucho más grande que el valor de la longitud de onda incidente (del orden de 10⁻³ m); esto último es particularmente importante en el caso de medir reflectancia difusa dadas las condiciones en las que se presenta este fenómeno y por las aproximaciones realizadas en los modelos que se aplican para el análisis de los espectros.

Se corrió el programa *UV-Probe* y se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa para todas las muestras sintetizadas. Con los datos de reflectancia es posible obtener los de absorbancia tomando en cuenta que Absorbancia = 100 – Reflectancia, considerando que las muestras son lo suficientemente gruesas para que la transmitancia se considere despreciable. Con la información recolectada, se realiza el análisis aplicando la fórmula de Tauc y el modelo de Kubelka-Munk por medio de la ecuación (1.10).

($F(R_{\infty})$) se calcula a partir de la ecuación (1.9). Se grafica ($F(R_{\infty})h\nu$)^{1/γ} vs $h\nu$, y, extrapolando la región lineal hasta el eje de las energías, se determina el valor de la energía de la brecha prohibida de cada compuesto a partir del valor en el que la recta extrapolada cruza dicho eje.

2.5. Propiedades termoeléctricas

2.5.1. Medición de la resistividad eléctrica

Para medir la resistividad eléctrica de los compuestos sintetizados en este trabajo, se utilizó el método de cuatro terminales o método de Kelvin [75, 76], que es una de las formas más comunes y útiles de hacerlo en el caso de materiales con resistencias bajas. Esta técnica consiste en medir la resistencia eléctrica utilizando dos pares de electrodos; dos de ellos se utilizan para medir el voltaje y los otros dos sirven para suministrar la corriente eléctrica. El método de cuatro terminales tiene la ventaja de

que permite eliminar simultáneamente el efecto de las resistencias de los alambres y los potenciales parásitos de los contactos.

Las muestras de $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 se cortaron en forma de barras con dimensiones de aproximadamente $a=1\text{ mm} \times b=0.5\text{ mm} \times L=5\text{ mm}$, como se muestra en la Figura 2.5(a). A cada barra se adhirieron cuatro alambres de cobre, de modo que estos funcionaran como las terminales descritas en el método de Kelvin. Para pegar los alambres a la muestra se utilizó pintura de plata de marca High Purity Silver Paint-SPI Supplies.

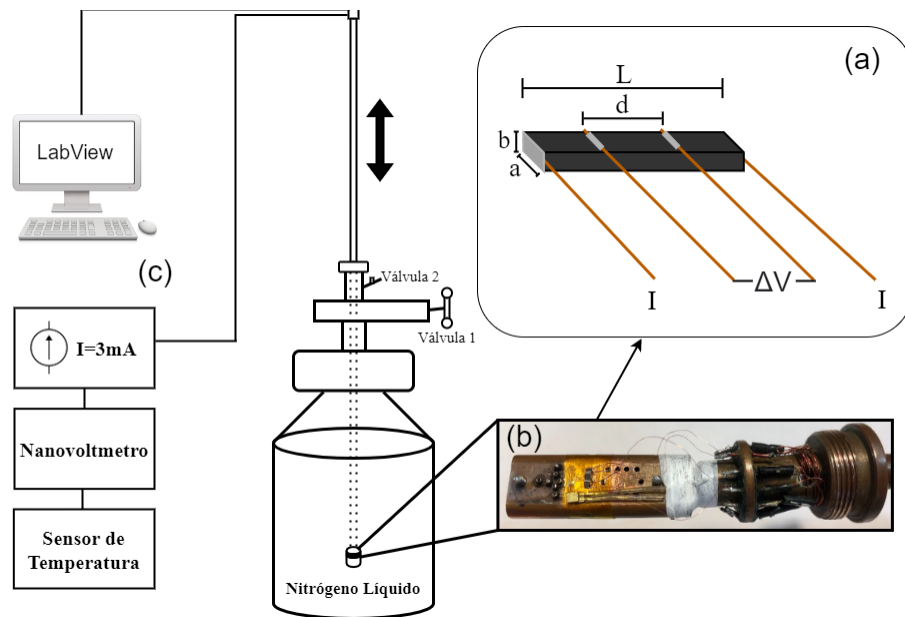


Figura 2.5: Montaje experimental para medir la resistividad eléctrica en función de la temperatura. Se muestra esquemáticamente el arreglo experimental para determinar la resistividad en función de la temperatura, desde temperatura ambiente y hasta la temperatura del nitrógeno líquido. (a) Barra del material con cuatro terminales. (b) Portamuestras sujeto a la caña metálica que se desliza en el interior del dewar con nitrógeno líquido. (c) Esquema del sistema de medición y de recopilación de datos.

Después de esto, cada muestra se integró a un circuito que mide la resistencia eléctrica en función de la temperatura. El circuito se coloca en un soporte de cobre fijo a una caña metálica de $\approx 1\text{ m}$ de largo y luego dicho soporte se cubre con un cilindro para mantener al circuito protegido. La caña que soporta al portamuestras se coloca

dentro de una cámara que se encuentra en la boca de un Dewar que contiene nitrógeno líquido, cuidando que la válvula 1 se encuentre inicialmente cerrada (ver Figura 2.5). Se realiza un vacío del orden de 10^{-2} mbar antes de introducir el portamuestras en el Dewar.

Para medir la resistividad de las muestras se aplicó una corriente de 3 mA mediante una fuente de corriente LakeShore Modelo 121. La diferencia de potencial ΔV originada por la resistencia de cada compuesto, se midió con un nanovoltímetro Agilent Modelo 34420A.

Dado que se conocen los valores de la corriente y el voltaje, se calcula la resistencia por ley de Ohm. La resistividad eléctrica se determina al multiplicar la resistencia obtenida por el factor geométrico de la muestra, de acuerdo con la ecuación (1.23), donde R es la resistencia del material, el área de la sección transversal es $A_{ST} = a(b)$, siendo a y b las longitudes que la determinan y d en este caso corresponde a la separación entre las terminales para medir el voltaje (Ver Figura 2.5(a)).

Para medir la resistividad en función de la temperatura, se abre la válvula 1 para permitir el desplazamiento de la caña metálica dentro del dewar. La caña se introduce poco a poco y en el proceso, se registran los valores de corriente, voltaje, resistencia y temperatura.

La temperatura se midió con un controlador Lakeshore modelo 330. Para esto, el portamuestras tiene como sensor de temperatura un diodo de Si que se encuentra en la placa de cobre cerca de la muestra (Ver Figura 2.5(b)).

La información de la resistividad en $\Omega\text{-cm}$ y de la temperatura en grados Kelvin se registra con una computadora utilizando un programa elaborado en LabView. Las medidas se obtienen en un intervalo de temperatura desde temperatura ambiente hasta la temperatura del nitrógeno líquido (≈ 77.15 K) (Ver Figura 2.5(c)).

2.5.2. Medición del coeficiente Seebeck

El coeficiente Seebeck de las muestras de $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 se midió aplicando el método diferencial [76, 77]. Para determinar la termopotencia de los materiales se necesita un

material de referencia, ya que el método contempla el valor del coeficiente Seebeck absoluto. En este caso, el material de referencia utilizado es el oro.

El montaje experimental se muestra en la Figura 2.6. La disposición del sistema es muy similar al empleado para medir la resistividad eléctrica.

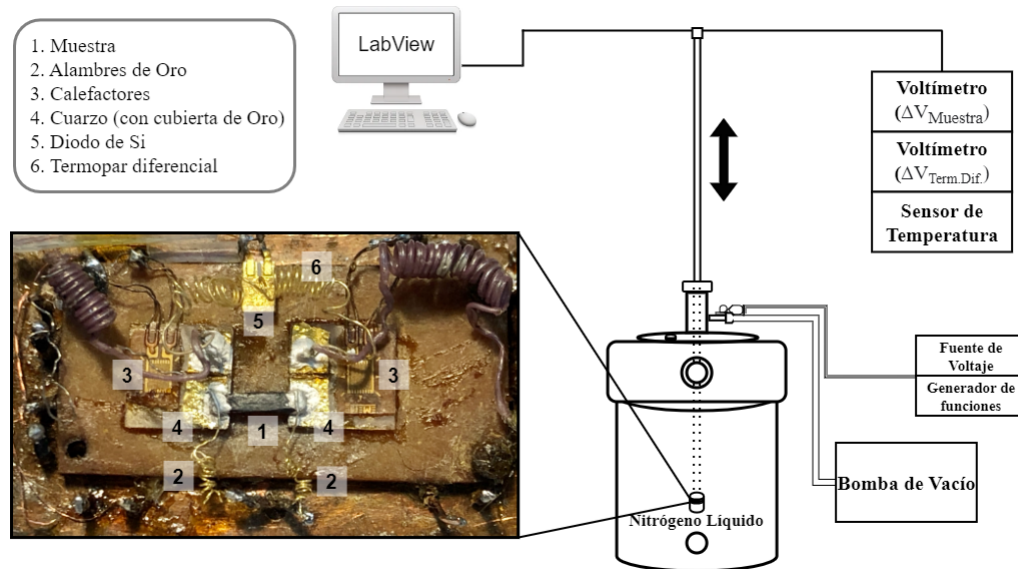


Figura 2.6: Montaje experimental para medir el coeficiente Seebeck en función de la temperatura. Del lado derecho se incluye una representación esquemática del sistema completo y del lado izquierdo se presenta el circuito montado en el portamuestras de cobre, en donde se señalan los elementos que lo conforman.

La muestra (1) se coloca entre dos láminas de cuarzo, sobre la región cubierta con oro (4). Para fijarla adecuadamente al soporte, se pegan los extremos de la muestra en la cubierta de oro utilizando pintura de plata. En los extremos superiores de la muestra, se adhieren con la misma pintura dos alambres de oro (2), que es el material de referencia.

El sistema consiste en dos calefactores planos (3) colocados sobre las láminas de cuarzo que sirven para generar un gradiente de temperatura que se alterna lentamente. El gradiente de temperatura se mide con un termopar diferencial (6) de cromel-(Au+0.07 %Fe)-cromel, mientras que la temperatura del sistema se determina con un diodo de Si (5). Al mismo tiempo, se mide la diferencia de potencial generada en la muestra.

El coeficiente Seebeck se obtiene con el cociente del termovoltaje desarrollado en los extremos de la muestra ΔV_m (generado por los calefactores) y del voltaje medido por el termopar diferencial ΔV_{td} . A lo largo del experimento, se miden estas dos cantidades y se grafica ΔV_m vs ΔV_{td} , mientras se genera el gradiente de temperatura con los calefactores. El voltaje en el termopar diferencial se midió con un multímetro HewlettPackard 3478A y el voltaje de la muestra con un nanovoltímetro Keithley 2182.

A partir de estos datos se realiza un ajuste lineal por mínimos cuadrados, de modo que la pendiente resultante se utiliza para determinar el coeficiente Seebeck absoluto de la muestra.

Esta pendiente se expresa como [77]:

$$m = \frac{\Delta V_m}{\Delta V_{td}} = \frac{(S_{muestra} - S_{oro})}{S_{td}} = \frac{S_{muestra} - S_{oro}}{S_{cromel} - S_{Au(Fe)}} \quad (2.1)$$

despejando $S_{muestra}$, se tiene que:

$$S_{muestra} = \frac{\Delta V_m}{\Delta V_{td}} (S_{cromel} - S_{Au(Fe)}) + S_{oro} \quad (2.2)$$

Ya que el coeficiente Seebeck de los elementos del termopar diferencial y del oro son conocidos, $S_{muestra}$ depende solamente de $\frac{\Delta V_m}{\Delta V_{td}}$.

Para construir la gráfica ΔV_m vs ΔV_{td} , se colectan 88 pares de datos de ΔV_m y ΔV_{td} en un tiempo aproximado de 30 segundos, lo que tarda un ciclo de adquisición de datos para determinar $\Delta V_m/\Delta V_{td}$ [58]. El gradiente de temperatura que se genera en la muestra se mantiene entre 1 y 2 K.

El ΔT se calcula por medio de $\Delta T = \frac{\Delta V_{td}}{S_{td}}$, donde S_{td} es la termopotencia del termopar diferencial. El programa desarrollado en LabView elige el valor correcto de S_{td} con base en el valor de T . En cada ciclo y a una temperatura dada, la curva ΔV_m vs ΔV_{td} se grafica en la pantalla de LabView, se calcula la pendiente y el valor de S_m y después se muestra un solo valor de $S(T)$, así como de ΔV_m y ΔV_{td} asociados al valor del coeficiente Seebeck.

Dado que el sistema es altamente sensible, para determinar la dependencia correc-

ta de S con la temperatura, el sistema debe estar completamente termalizado y aislado térmicamente, esto significa que la temperatura del portamuestras debe cambiar lentamente y de manera controlada, para lo cual el sistema se somete a condiciones de vacío de 0.005 mbar aproximadamente.

De forma similar al sistema para medir resistividad, el circuito se introduce en un dewar con nitrógeno líquido. En este caso, el sistema se enfría inicialmente hasta llegar a la temperatura del nitrógeno líquido (≈ 77.15 K), luego, se permite una evaporación natural del nitrógeno, propiciando que la temperatura del sistema aumente muy lentamente hasta llegar a temperatura ambiente. Con este método, el cambio promedio en temperatura es de 0.12 K/min, lo que permite considerar que la medición se realiza prácticamente en condiciones isotérmicas. Por otro lado, la temperatura que se asocia a cada valor de S se promedia tomando en cuenta la temperatura al inicio y al final de cada ciclo.

2.5.3. Determinación del factor de potencia

De acuerdo con lo mencionado en la Sección 1.4.3, para tener una idea del rendimiento termoelectrico de los materiales se recurre a calcular el factor de mérito por medio de la ecuación (1.38), donde en el numerador se tiene el factor de potencia multiplicado por la temperatura.

En este trabajo no se analiza la conductividad térmica de los materiales sintetizados, por lo que sólo se calcula el factor de potencia, que está dado por $S^2\sigma = S^2/\rho$, indicando la potencia generada a una temperatura dada en términos de la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck.

Para calcular este factor, se tomaron los datos de resistividad eléctrica y del coeficiente Seebeck en función de la temperatura; se extrajeron los valores de estas dos propiedades a las mismas temperaturas, se enlistaron y se calculó S^2/ρ . Finalmente, se graficó el factor de potencia *vs* temperatura, en un intervalo de ≈ 80 K y hasta temperatura ambiente.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Caracterización de la estructura cristalina

En esta sección se incluyen los resultados de la caracterización de la estructura cristalina de todos los compuestos sintetizados. Se incluyen los difractogramas y los parámetros resultantes del análisis por el método de Rietveld.

En la Figura 3.1 se muestra el difractograma del compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. El patrón experimental se representa con puntos, el patrón calculado con el método de Rietveld corresponde a la línea continua roja y la curva azul es el residuo. Se incluyen barras verticales que señalan las posiciones de los planos asociados a los picos de difracción reportados en la base de datos de *ICDD* que utiliza *Match!*³. El número de identificación del material con mayor coincidencia es el (00-062-0692), que corresponde justamente al $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [78].

Se aplicó el método de Rietveld para el análisis estructural considerando que la estructura del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ está compuesta por dos capas interpenetradas, así que se utilizaron dos archivos *CIF* con códigos *ICSD* 95439 para el subsistema 1 que corresponde a la capa Ca_2CoO_3 y el *ICSD* 151436 para el subsistema 2 que se asocia a la capa CoO_2 . Los datos de los archivos *CIF* contienen información de la estructura cristalina de cada subsistema, por lo que fue posible construir y ajustar el patrón calculado al experimental contemplando las dos capas y por tanto, se obtuvieron los parámetros de ambas subestructuras.

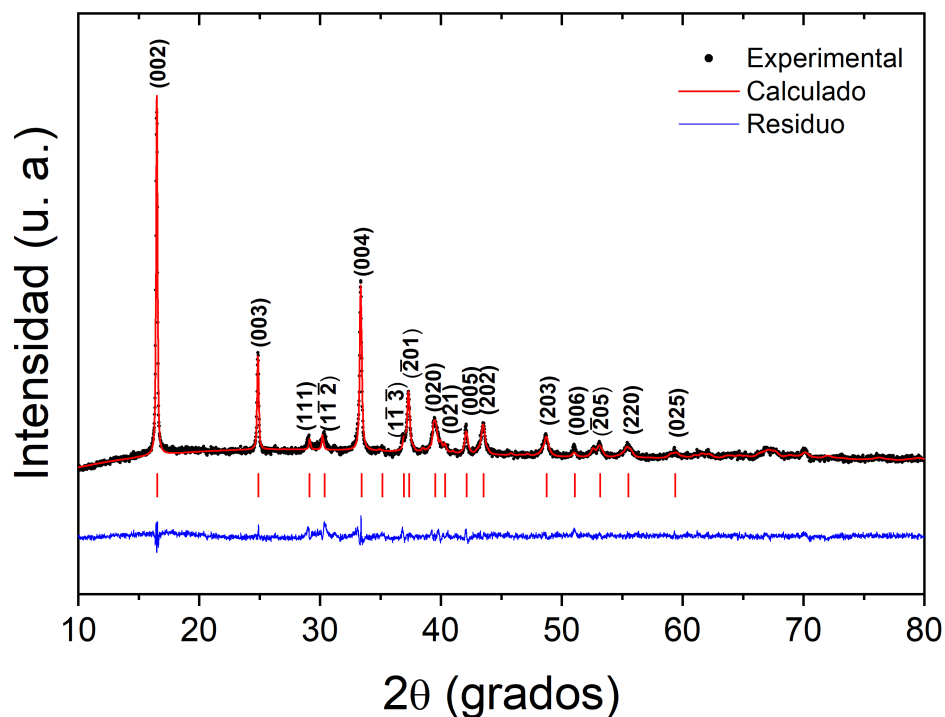


Figura 3.1: Difractograma de RX del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Se incluye el patrón experimental (puntos) y el calculado (línea roja), así como su diferencia (residuo, línea azul). Se indica la posición de los máximos de intensidad con barras verticales ubicadas entre el patrón de difracción y el residuo, también se indican los planos cristalográficos asociados a dichos máximos.

Como se puede observar, hay una gran coincidencia entre el patrón experimental y el calculado, indicando que no hay fases secundarias en el material, si se toma en cuenta el límite de resolución del difractómetro. Se indexaron los picos (máximos de intensidad) en el difractograma para indicar los planos asociados a las reflexiones que los producen.

De manera análoga, se obtuvieron los patrones experimentales de los compuestos con impurezas, los cuales se muestran en la Figura 3.2 para el $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y en la Figura 3.3 para el $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 . Los difractogramas de los compuestos con las sustituciones parciales realizadas se muestran en una misma gráfica. Los difractogramas por separado se

muestran en el Apéndice A, estos incluyen el patrón de difracción experimental, el patrón calculado, el residuo y los planos cristalográficos asociados a los picos señalados con barras verticales. Esto se hizo por razones de fluidez en la lectura de este trabajo, pensando en que la descripción de los difractogramas es similar en todos los casos. Se tiene una gran concordancia entre los patrones experimentales y calculados y no muestran la presencia de fases secundarias, salvo en el caso del $\text{Ca}_{2.97}\text{Yb}_{0.03}\text{Co}_4\text{O}_9$ que presenta 9.1 % de la fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ que, de acuerdo con la literatura [79, 80, 81], es común encontrar al sintetizar el $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Se observa una buena correspondencia entre los patrones de difracción mostrando una forma de los picos y una posición angular de los máximos similar. Se puede inferir que las sustituciones parciales del Ca por Yb y del Co por Fe se llevaron a cabo exitosamente, al menos hasta donde la resolución del equipo y las condiciones establecidas durante el refinamiento dejan ver.

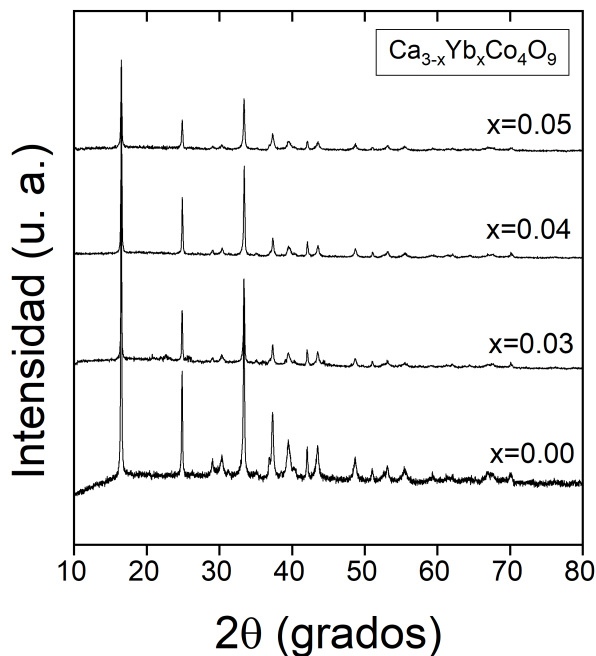


Figura 3.2: Difractograma de RX del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.03, 0.04 y 0.05.

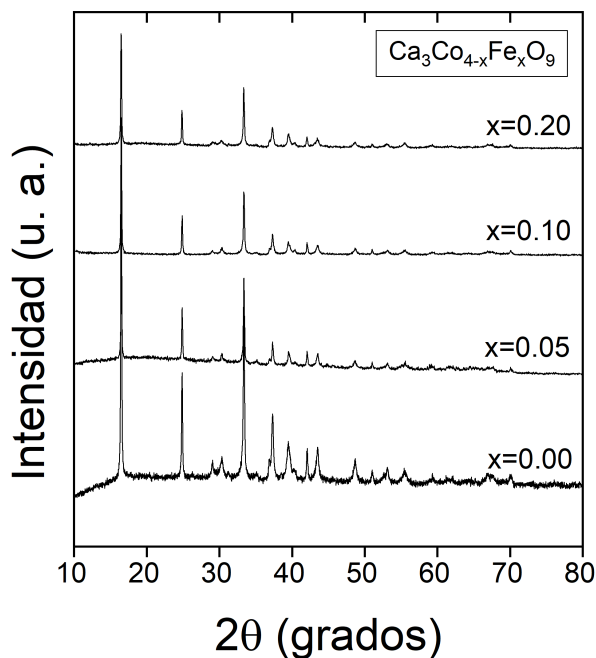


Figura 3.3: Difractograma de RX del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.05 , 0.10 y 0.20 .

Se han reportado algunas características de la estructura cristalina del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.61}$) mediante un enfoque de grupo espacial [8]. De acuerdo con información recabada a partir de diversos refinamientos, el grupo espacial del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ puede representarse por $\text{Cm}(01-p0)$, siendo $1 - p = b_1/b_2 = 1.61$ [8, 82].

El sistema tiene una estructura monoclinica tipo 'misfit', es decir, se presenta una distorsión modulada en la red. Como se mencionó anteriormente, el $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ está compuesto por dos subsistemas interpenetrados; el primero consiste en una capa de Ca_2CoO_3 de tipo NaCl, el segundo corresponde a una capa de CoO_2 de tipo CdI_2 [1, 82], como se muestra en la Figura 3.4. El subsistema CoO_2 está compuesto por una red triangular de Co que comparte un borde con el octaedro de CoO_6 . En el subsistema Ca_2CoO_3 se encuentra una disposición torcida de los átomos debida al arreglo ordenado de los átomos de Ca y Co paralelos al eje c .

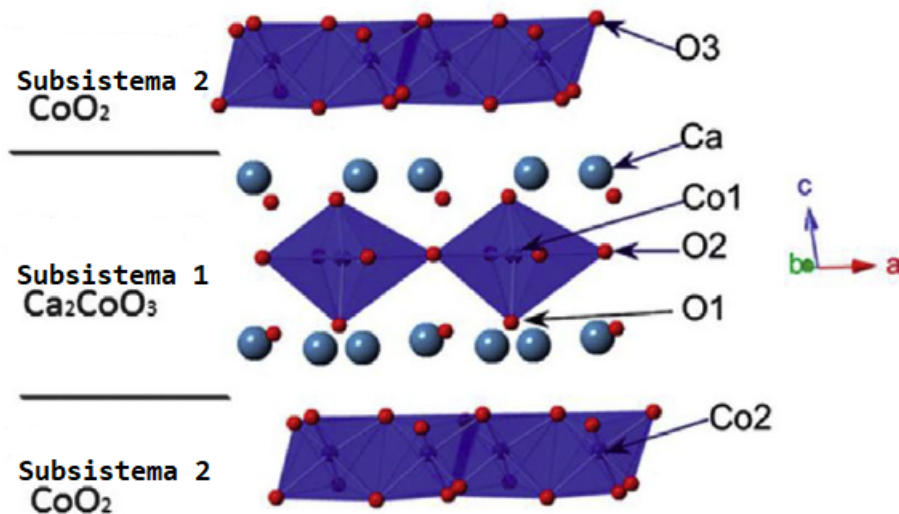


Figura 3.4: Esquema de la estructura cristalina del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Se representa la posición de los átomos en cada uno de los subsistemas que conforman al compuesto, así como el apilamiento de las capas aislante y conductora [3].

Según lo reportado [8, 83], ambos subsistemas tienen los mismos parámetros a , c y β , siendo $a = 4.8339(3) \text{ \AA}$, $c = 10.8436(7) \text{ \AA}$ y $\beta = 98.14(1)^\circ$, pero el parámetro b del subsistema 1 es diferente al del subsistema 2, cuyos valores son $b_1 = 4.5582(2) \text{ \AA}$ y $b_2 = 2.8238(2) \text{ \AA}$, respectivamente. Es importante considerar el cociente b_1/b_2 ya que proporciona información acerca de la distorsión de la red. Dado lo mencionado sobre la estructura de los dos subsistemas, se pueden tratar como sistemas monoclinicos.

Se revela una disposición ondulante de los sitios del O en la capa de CoO_2 , pero la modulación del sitio del Co es menos marcada. Se ha observado una notable modulación del desplazamiento de los sitios de Co y O en el subsistema Ca_2CoO_3 , lo que sugiere que es considerable una coordinación regular del tipo NaCl (número de coordinación 6) para los enlaces Co-O en el compuesto. En el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, la capa Ca_2CoO_3 y la capa CoO_2 se consideran responsables de las propiedades térmicas y eléctricas, respectivamente [84].

A partir del análisis realizado con el método de Rietveld de cada compuesto sintetizado, se obtuvieron los parámetros que determinan las características de su estructura cristalina. Se obtuvieron los parámetros a , b , c y β de cada subsistema que conforma

al $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Con estos valores se calculó el volumen de cada subsistema por medio de:

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + \cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma} = abc\sqrt{1 - \cos^2\beta}$$

pues $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$, por tratarse de estructuras monoclinicas.

Los grupos espaciales de los subsistemas son el (C1m1) para la capa de Ca_2CoO_3 y el (C12/m1) para la CoO_2 . En las tablas 3.1 y 3.2 se presentan los parámetros de red, el volumen y los parámetros de ajuste obtenidos en el análisis por el método de Rietveld de los compuestos $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 , respectivamente.

Los parámetros de red se muestran divididos por subsistema. Los subíndices de los parámetros a, b, c, β y V indican a cuál pertenecen, siendo el subíndice 1 para el subsistema 1 y el 2 para el subsistema 2. También se muestra el porcentaje de fases presentes en los compuestos, tomando en cuenta el porcentaje del subsistema 1 y 2, y el porcentaje de la fase secundaria $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Los números en paréntesis que acompañan a los valores de los parámetros indican la incertidumbre asociada. Se incluyen también los dos parámetros de ajuste χ^2 y R_{wp} , cuyos valores son esenciales para determinar la calidad del ajuste de los patrones experimentales y calculados. Se obtuvieron valores de χ^2 menores a 1.5 y de R_{wp} menores a 12 en todos los casos, por lo que el refinamiento se considera adecuado y la información obtenida acerca de la estructura de los compuestos sintetizados resulta confiable.

Los parámetros de red obtenidos en este trabajo tienen gran similitud con los valores reportados [8, 83, 78].

Tabla 3.1: Parámetros estructurales del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.03, 0.04 y 0.05. Se incluyen los parámetros de red y el volumen de cada subsistema, el porcentaje de fases presentes en los compuestos y los criterios de ajuste χ^2 y R_{wp} .

Parámetros Estructurales	Concentración ' x ' en $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$			
	$x=0.00$	$x=0.03$	$x=0.04$	$x=0.05$
$a_1[\text{Å}]$	4.8316(7)	4.8292(8)	4.8243(8)	4.8224(9)
$b_1[\text{Å}]$	4.5654(9)	4.5626(8)	4.5605(8)	4.5605(8)
$c_1[\text{Å}]$	10.871(2)	10.865(2)	10.860(3)	10.862(5)
$\beta_1[^\circ]$	99.00(1)	99.00(1)	98.73(2)	98.71(2)
$a_2[\text{Å}]$	4.838(2)	4.8335(8)	4.8252(7)	4.827(1)
$b_2[\text{Å}]$	2.8268(6)	2.8216(7)	2.8200(8)	2.8204(8)
$c_2[\text{Å}]$	10.850(2)	10.847(2)	10.835(1)	10.833(2)
$\beta_2[^\circ]$	97.87(1)	98.12(2)	98.16(1)	98.11(2)
$V_1[\text{Å}^3]$	236.9(3)	236.4(3)	236.2(4)	236.1(4)
$V_2[\text{Å}^3]$	147.0(1)	146.4(2)	145.9(2)	146.0(2)
χ^2	1.37221	1.48868	1.27422	1.31718
R_{wp}	3.32852	10.01539	9.76763	10.60044
(S1) Ca_2CoO_3 %	51.6(5)	46.8(5)	53.0(5)	56.1(5)
(S2) CoO_2 %	48.4(5)	44.1(5)	47.0(5)	43.9(5)
(Imp) $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ %	-	9.1(5)	-	-

Tabla 3.2: Parámetros estructurales del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.05, 0.10 y 0.20. Se incluyen los parámetros de red y el volumen de cada subsistema, el porcentaje de fases presentes en los compuestos y los criterios de ajuste χ^2 y R_{wp} .

Parámetros Estructurales	Concentración 'x' en $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$			
	$x=0.00$	$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.20$
$a_1[\text{Å}]$	4.8316(7)	4.8297(9)	4.8325(9)	4.827(1)
$b_1[\text{Å}]$	4.5654(9)	4.5657(8)	4.5616(7)	4.561(1)
$c_1[\text{Å}]$	10.871(2)	10.859(3)	10.849(3)	10.868(2)
$\beta_1[^\circ]$	99.00(1)	98.80(1)	98.80(2)	98.84(2)
$a_2[\text{Å}]$	4.838(2)	4.8336(9)	4.835(1)	4.833(1)
$b_2[\text{Å}]$	2.8268(6)	2.8252(7)	2.8278(8)	2.827(1)
$c_2[\text{Å}]$	10.850(2)	10.849(2)	10.842(1)	10.855(1)
$\beta_2[^\circ]$	97.87(1)	98.13(2)	98.14(1)	98.13(2)
$V_1[\text{Å}^3]$	236.8(3)	236.6(4)	236.3(5)	236.4(5)
$V_2[\text{Å}^3]$	147.0(1)	146.7(3)	146.7(2)	146.8(2)
χ^2	1.37221	1.49136	1.33886	1.26497
R_{wp}	3.32852	8.50749	5.83876	8.02577
(S1) Ca_2CoO_3 %	51.6(5)	51.9(5)	53.7(5)	54.9(5)
(S2) CoO_2 %	48.4(5)	48.1(5)	46.3(5)	45.1(5)
(Imp) $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ %	-	-	-	-

En las Figuras 3.5 y 3.6 se presentan gráficamente los parámetros de red y los volúmenes de las capas del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ en función de la concentración x .

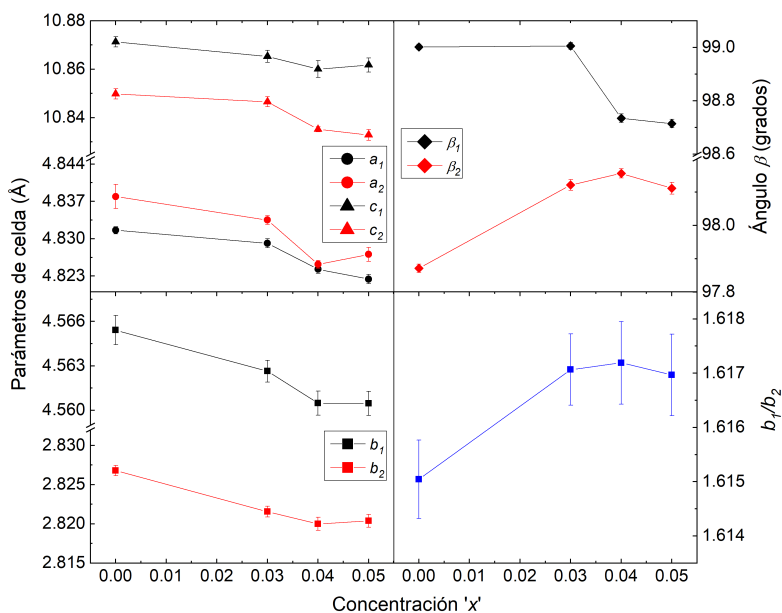


Figura 3.5: Parámetros de red del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 . Se muestran las tendencias que siguen los parámetros de red con el aumento de la concentración de Yb. Las líneas son una guía para el ojo.

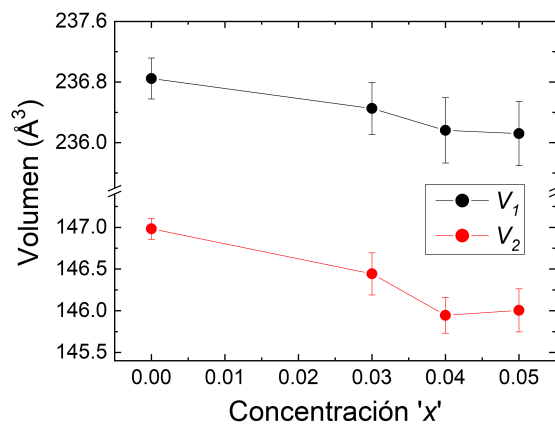


Figura 3.6: Volúmenes de las capas del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 . Se observa la tendencia que siguen los volúmenes de las capas con el aumento de la concentración de Yb. Las líneas son una guía para el ojo.

En las Figuras 3.7 y 3.8 se muestran gráficamente los parámetros de red y los volúmenes de las capas del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ en función de la concentración x .

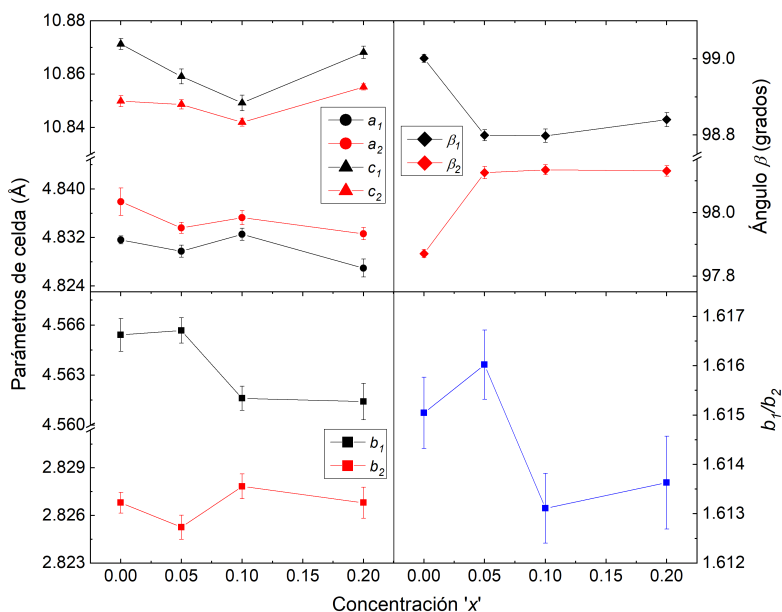


Figura 3.7: Parámetros de red del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 . Se muestran las tendencias que siguen los parámetros de red con el aumento de la concentración de Fe. Las líneas son una guía para el ojo.

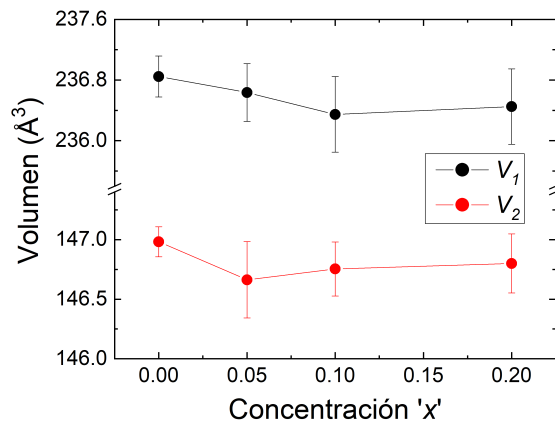


Figura 3.8: Volúmenes de las capas del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 . Se observa la tendencia que siguen los volúmenes de las capas con el aumento de la concentración de Fe. Las líneas son una guía para el ojo.

Las figuras anteriores muestran la tendencia que siguen los parámetros de red y el volumen de las capas de los compuestos sintetizados en función de las sustituciones parciales llevadas a cabo.

En el caso de las sustituciones de Ca por Yb, de acuerdo con la Figura 3.5, se aprecia una disminución de los parámetros a , b y c conforme aumenta la concentración de Yb en el sistema, aunque también se puede ver un pequeño incremento cuando $x=0.05$. Durante el proceso de síntesis de la muestra $\text{Ca}_{2.95}\text{Yb}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$ se observó la fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ como fase mayoritaria, así que para eliminarla y obtener la fase pura del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, la muestra se sometió a oxigenación, como se indicó en la sección 2.1. Es posible que este proceso incremente el contenido de oxígeno produciendo un pequeño aumento en los parámetros de la celda, aunque en este caso la variación es muy pequeña. Cabe resaltar que la oxigenación de la muestra $\text{Ca}_{2.95}\text{Yb}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$ causó la desaparición de la fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ formando la fase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en el compuesto, aún cuando inicialmente la fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ se observó en un 90 %.

El cociente b_1/b_2 tiene una tendencia a aumentar conforme aumenta la concentración de Yb, siendo un indicativo de que la distorsión en la red dada por la diferencia entre b_1 y b_2 aumenta. Aumentar la relación b_1/b_2 por dopaje con elementos de tierras raras con radios cristalinos más pequeños, podría aumentar la estequiometría del oxígeno más rápidamente que la estequiometría del Co, modificando la covalencia del Co [85, 12], lo cual podría impactar en las propiedades de transporte.

De acuerdo con la Figura 3.6, se observa una disminución del volumen de ambos subsistemas conforme aumenta la concentración de Yb. Si se toma en cuenta el caso en el que el Ca^{2+} , cuyo radio cristalino es de 1.14 Å cuando tiene un número de coordinación 6, se sustituye parcialmente por Yb^{3+} , cuyo radio cristalino es de 1.00 Å con el mismo número de coordinación, se infiere que el Yb se introduce con éxito en la estructura por tener un radio cristalino más pequeño que el Ca, y esto concuerda con que el volumen disminuya.

Para el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ no se observa una tendencia clara que defina cómo cambian los parámetros de red al realizar las sustituciones parciales. El cociente b_1/b_2 tampoco muestra una tendencia clara, aunque para concentraciones más grandes de Fe

la relación b_1/b_2 disminuyó. Igual que el compuesto $\text{Ca}_{2.95}\text{Yb}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$, los compuestos $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.10$ y 0.20 se sometieron a un proceso de oxigenación para eliminar la fase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Es posible que con esto se haya generado una modificación en el ordenamiento de los átomos dentro de la estructura [13].

Se observa una disminución del volumen de ambos subsistemas al sustituir al Co por Fe, aunque esta disminución es muy pequeña considerando las barras de incertidumbre. La valencia promedio del $\text{Co}^{3+,4+}$ es mayor que la del $\text{Fe}^{2+,3+}$ [13, 17, 3], cuyos los radios cristalinos considerando un número de coordinación de 6 son: 0.68 \AA y 0.67 \AA para el $\text{Co}^{3+,4+}$ y 0.75 \AA y 0.69 \AA para el $\text{Fe}^{2+,3+}$. Cuando se considera el número de coordinación 6 se piensa en que los sitios que ocupan los átomos de los metales de transición son octaédricos, no obstante, también es posible que se tenga el número de coordinación 4, que es cuando dichos átomos ocupan sitios tetraédricos. En este caso, el radio cristalino promedio del $\text{Co}^{3+,4+}$ sigue siendo menor que el del $\text{Fe}^{2+,3+}$, siendo 0.54 \AA y 0.63 \AA , respectivamente. El valor de los radios cristalinos es muy cercano, así que podría pensarse en que esta sustitución parcial se llevó a cabo en el sistema en estudio.

Por último, se calculó el tamaño de cristalito de los compuestos en estudio con la ecuación de Scherrer (ecuación (1.2)), tomando en cuenta el pico con mayor intensidad de cada patrón de difracción. En todos los casos, este pico se encuentra a un ángulo $2\theta \approx 16.49^\circ$ y corresponde al plano (002). Se consideró $K = 0.94$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

El valor de la anchura a media altura del pico de difracción asociado al plano (002) ($\Delta(2\theta)$), se determinó ajustando una curva gaussiana al pico de difracción y obteniendo los parámetros de ajuste, entre ellos el valor del ancho a media altura del pico. Los valores del tamaño de cristalito para los compuestos sintetizados se muestran en la tabla 3.3, y como puede verse, las variaciones en el tamaño conforme se sustituyen los elementos en el sistema son pequeñas.

Tabla 3.3: Tamaño de cristalito del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 .

Sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$		Sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$	
x	D_{002} [nm]	x	D_{002} [nm]
0.00	53.28 ± 2.13	0.00	53.28 ± 2.13
0.03	64.81 ± 2.59	0.05	66.97 ± 2.68
0.04	63.38 ± 2.53	0.10	59.68 ± 2.39
0.05	57.97 ± 2.32	0.20	57.50 ± 2.30

3.2. Caracterización de la morfología

Para la caracterización morfológica de los compuestos sintetizados, se obtuvieron imágenes de alta resolución mediante *SEM*, con el microscopio Jeol 7800 del Instituto de Física-UNAM.

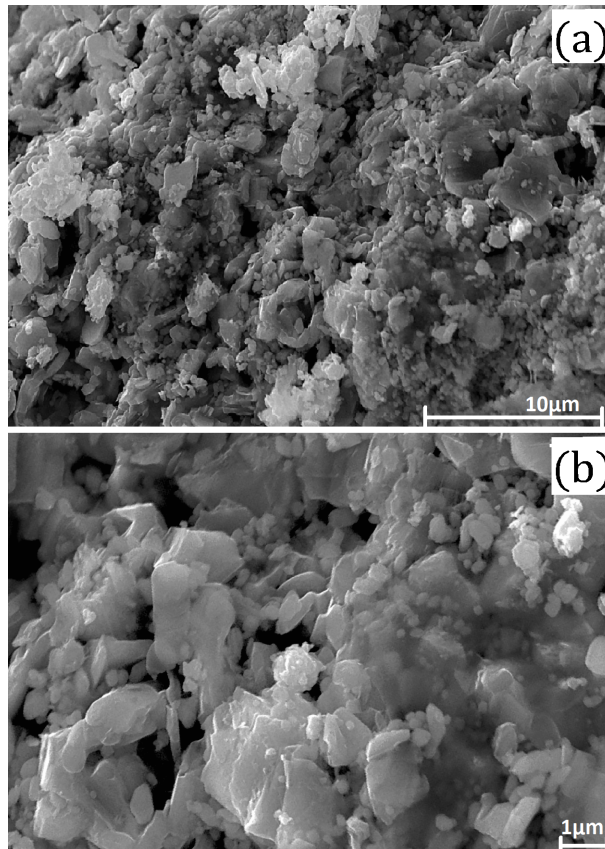


Figura 3.9: Micrografías del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Se muestra la morfología del compuesto en bulto escalado a (a) $10.0 \mu\text{m}$ y a (b) $1.0 \mu\text{m}$.

En la Figura 3.9 se incluyen dos imágenes que corresponden al compuesto sin impurezas. Se muestra al material en bulto observado en la misma región de estudio pero con diferente amplificación y escala. En (a) se observa la morfología del compuesto con 10.0 kx escalado a $10.0\ \mu\text{m}$ y en (b) con 25.0 kx escalado a $1.0\ \mu\text{m}$.

Las micrografías muestran que el $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ está compuesto por granos en forma de placas orientadas de forma aleatoria y con una distribución amplia de tamaño, que corresponde a una formación típica del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ cuando se sintetiza por el método en reacción en estado sólido [3, 10, 86, 87, 88, 89]. Cuando se emplean otros métodos de síntesis como el método de Sol-Gel o *Spark Plasma Sintering (SPS)* y sus variantes, los granos tienden a adquirir una forma más laminada y se orientan siguiendo una dirección particular (alineamiento uniforme de granos) incrementando el contacto entre estos [3, 86, 90]. En las micrografías puede apreciarse que la muestra presenta porosidad y rugosidad. No se observa texturización, lo cual podría afectar las propiedades de transporte. Se observa la formación de partículas de tamaño nanométrico ensambladas a partículas más grandes, generando aglomeraciones, lo que podría contrarrestar el efecto de la porosidad y mejorar la conectividad entre granos, considerando sus fronteras.

En la Figura 3.10 se incluyen las micrografías de los compuestos con sustituciones parciales del Ca por Yb y del Co por Fe. Estos compuestos se observaron en bulto. Las imágenes se obtuvieron con una amplificación de 10.0 kx escalado a $10.0\ \mu\text{m}$. El análisis de las imágenes es análogo al realizado en el caso del compuesto sin impurezas. La disposición de las partículas es muy similar, y además de apreciar granos en forma de placas orientadas aleatoriamente, se observa la formación de cúmulos de partículas sin forma específica que superan el tamaño promedio, así como nanopartículas aglomeradas, sobre todo en el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$.

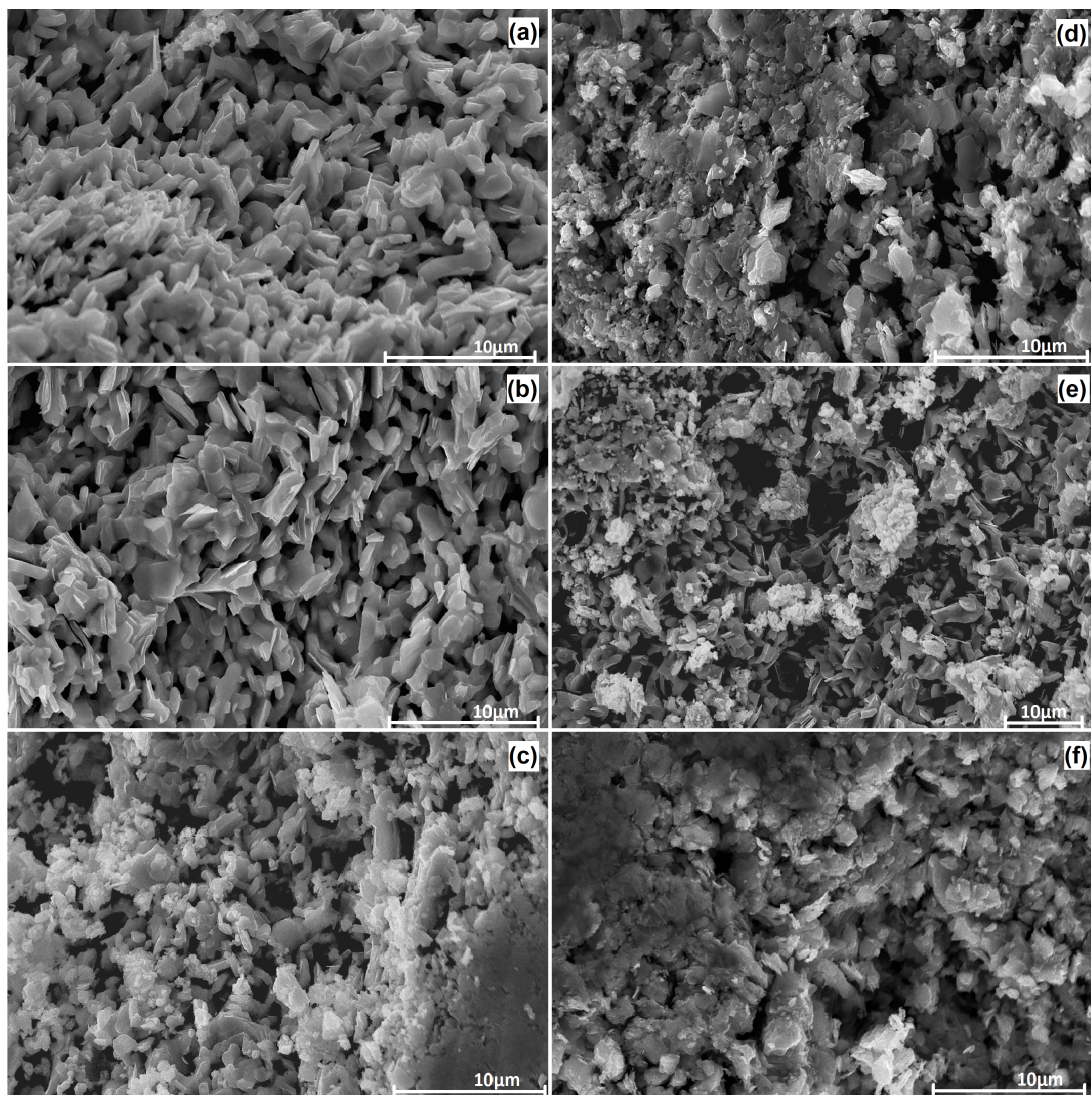


Figura 3.10: Micrografías del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con (a) $x=0.03$, (b) 0.04 y (c) 0.05 y del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con (d) $x=0.05$, (e) 0.10 y (f) 0.20. Se muestra la morfología de los compuestos en bulto.

Tabla 3.4: Tamaño promedio de partícula del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.03, 0.04 y 0.05 y del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.05, 0.10 y 0.20.

Sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$		Sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$	
x	Tamaño promedio de partícula [μm]	x	Tamaño promedio de partícula [μm]
0.00	1.41 ± 0.07	0.00	1.41 ± 0.07
0.03	1.10 ± 0.05	0.05	1.12 ± 0.06
0.04	1.43 ± 0.07	0.10	1.17 ± 0.06
0.05	1.06 ± 0.05	0.20	0.99 ± 0.05

Para todos los compuestos sintetizados, se determinó el tamaño promedio de partícula con base en el análisis estadístico descrito en la sección 2.3. Los resultados del muestreo se presentan gráficamente en las Figuras 3.11 y 3.12 para los sistemas con concentraciones de Yb y Fe, respectivamente, mientras que el tamaño promedio de partícula se muestra en la tabla 3.4 para cada concentración de impurezas.

En los compuestos estudiados el tamaño promedio de partícula es similar, independientemente de la concentración de Yb y Fe en el sistema, salvo en el caso del $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.04$ donde es mayor, aunque su valor es comparable con el tamaño promedio de partícula en el compuesto sin impureza, que es alrededor de $1.41 \mu\text{m}$. El hecho de que el tamaño promedio de partícula no haya cambiado apreciablemente, puede sugerir que los efectos producidos por el tamaño de las partículas en las propiedades de transporte serán los mismos.

Como puede verse en las Figuras 3.11 y 3.12, hay una tendencia a tener tamaños entre $0.3 \mu\text{m}$ y $5.0 \mu\text{m}$. Se aprecia gráficamente que la distribución de tamaño de partícula es amplia y que se extiende hacia tamaños grandes, aunque el número de partículas contadas para tamaños superiores a $4 \mu\text{m}$ es menor a 10, en cada caso.

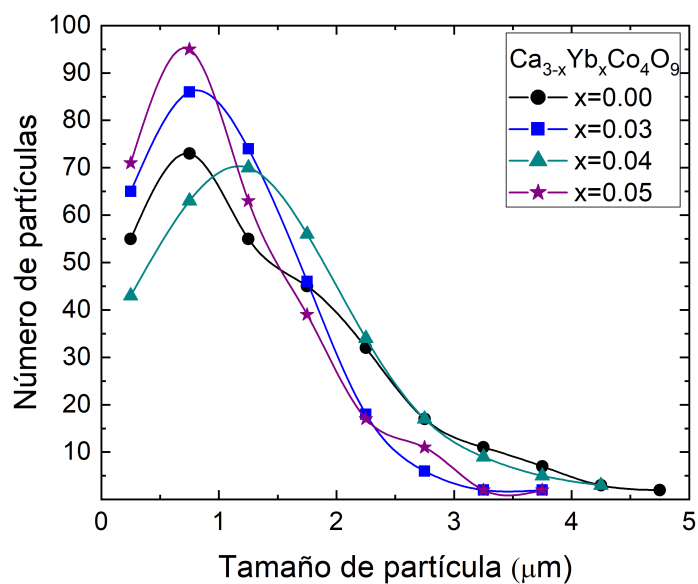


Figura 3.11: Número de Partículas *vs* Tamaño de partícula del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 . Las líneas son una guía para el ojo.

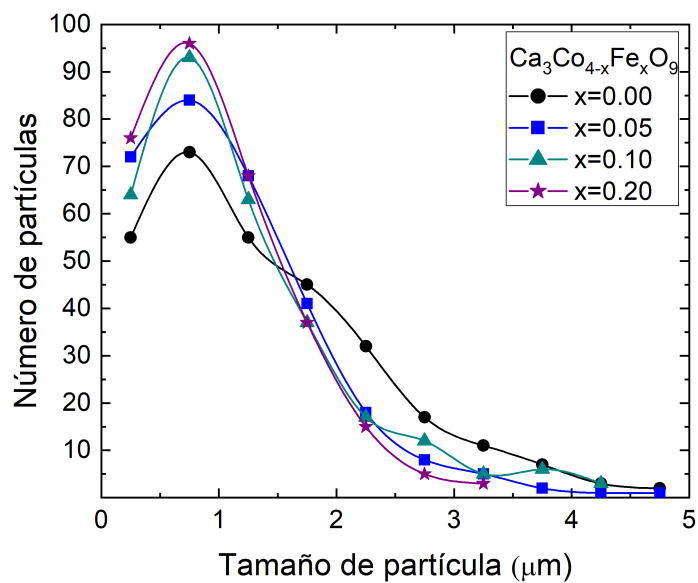


Figura 3.12: Número de Partículas *vs* Tamaño de partícula del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 . Las líneas son una guía para el ojo.

Con el microscopio Hitachi SU8230 del CFATA-UNAM de Juriquilla y el Leica Stereoscan 440 del Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, se construyeron los espectros *EDS* de los compuestos sintetizados. Se identificaron las energías asociadas a los elementos presentes en los compuestos y el número de cuentas correspondientes, y con base en esta información, se obtuvieron los porcentajes en peso de las concentraciones de dichos elementos. En las Figuras 3.13, 3.14 y 3.15 se muestran los espectros *EDS* empezando con el del compuesto sin impurezas, luego los espectros de los compuestos $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.03$, 0.04 y 0.05 y por último los espectros de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.05$, 0.10 y 0.20 . Los espectros *EDS* de los compuestos sintetizados en este trabajo son muy similares al espectro *EDS* reportado del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [91, 92, 93]. Para obtener estos espectros, se seleccionaron puntos específicos en la región observada de las muestras que presentaran variaciones en el brillo y en el nivel de gris, ya que esto es un indicativo de la presencia de distintos elementos, según lo que se observa en las imágenes obtenidas por *SEM*. En los espectros que se presentan en las figuras, se aprecia un pico con una energía de 1.5 keV que no se identifica con etiquetas. Este valor corresponde a la energía de la capa $k\alpha$ del aluminio [42], que es el material de la platina en donde se colocan las muestras, por lo que no se contabiliza al obtener los porcentajes en peso de los elementos presentes en los compuestos.

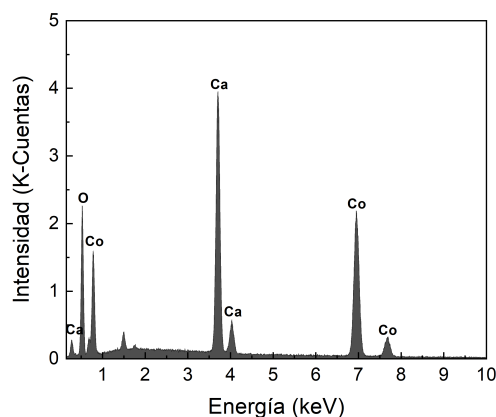


Figura 3.13: Espectro *EDS* del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Se identifican las energías asociadas a los elementos presentes en el compuesto.

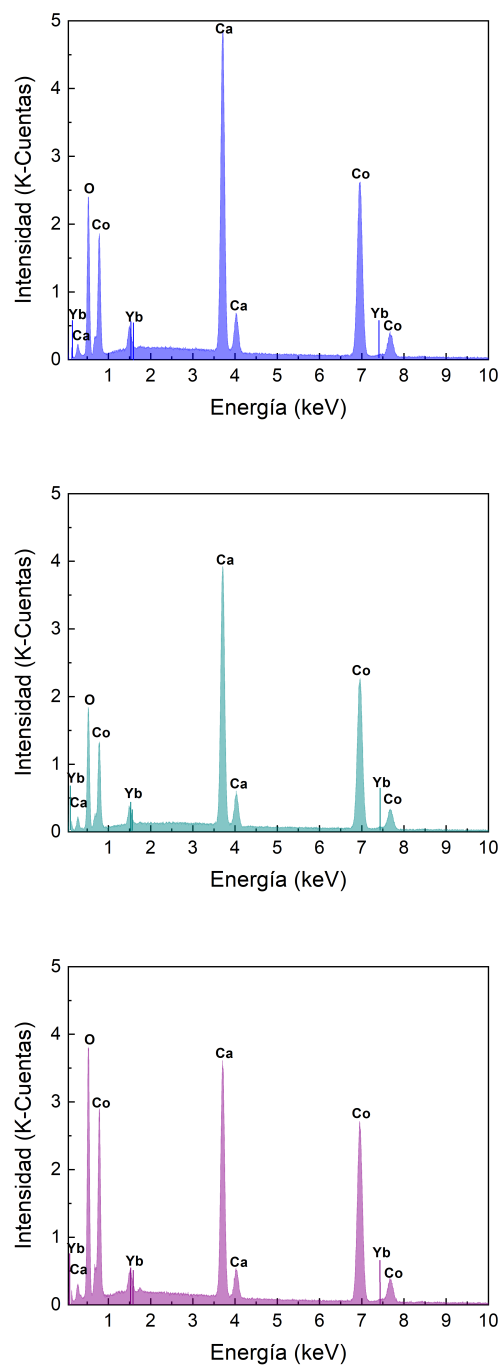


Figura 3.14: Espectros *EDS* del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.03$, 0.04 y 0.05 . Se muestran los espectros de la menor concentración a la mayor, de arriba hacia abajo.

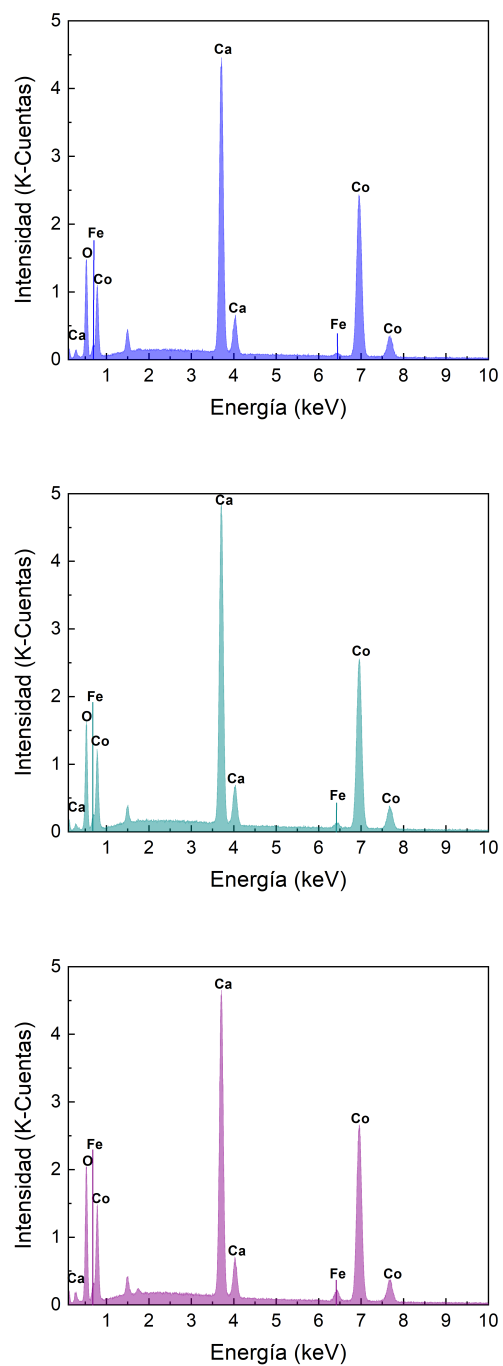


Figura 3.15: Espectros *EDS* del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.05$, 0.10 y 0.20 . Se muestran los espectros de la menor concentración a la mayor, de arriba hacia abajo.

Tabla 3.5: Concentración de elementos en el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.03 , 0.04 y 0.05 . Se incluye la concentración nominal en peso (primer dato por celda) y la concentración determinada por *EDS* (segundo dato por celda).

x	Calcio [% wt]	Iterbio [% wt]	Cobalto [% wt]	Oxígeno [% wt]
0.00	24.05		47.15	28.80
	24.74±2.25	-	42.23±3.47	40.79±15.30
0.03	23.62	1.03	46.77	28.57
	23.70±2.16	0.19±0.11	41.11±3.37	36.23±13.49
0.04	23.48	1.37	46.65	28.50
	22.95±2.10	0.38±0.14	41.30±3.39	32.75±12.52
0.05	23.34	1.71	46.53	28.42
	17.27±1.60	0.45±0.14	40.77±3.34	45.09±16.11

Tabla 3.6: Concentración de elementos en el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.05 , 0.10 y 0.20 . Se incluye la concentración nominal en peso (primer dato por celda) y la concentración determinada por *EDS* (segundo dato por celda).

x	Calcio [% wt]	Cobalto [% wt]	Hierro [% wt]	Oxígeno [% wt]
0.00	24.05	47.15		28.80
	24.74±2.25	42.23±3.47	-	40.79±15.30
0.05	24.06	46.57	0.56	28.81
	25.85±2.35	42.18±3.46	1.57±0.23	27.73±10.86
0.10	24.06	46.00	1.12	28.82
	25.46±2.31	45.74±3.74	2.10±0.27	29.29±11.37
0.20	24.08	44.85	2.24	28.84
	22.70±2.07	44.50±3.64	2.97±0.34	32.53±12.30

En las tablas 3.5 y 3.6 se presentan los porcentajes en peso de las concentraciones de los elementos presentes en los compuestos. Los datos se ordenan en términos de x y de los elementos presentes en los compuestos. Se incluye la concentración nominal en peso (primer dato por celda) y la concentración determinada por *EDS* (segundo dato por celda).

Para Yb y Fe, el límite de resolución de los instrumentos no permitió identificar de manera precisa su concentración en los compuestos. Por otro lado, considerando las incertidumbres, los porcentajes nominales en peso y la concentración determinada por *EDS* del Ca y Co en los compuestos son muy parecidos. En el caso del O, la incertidumbre es muy grande (alrededor del 15%), aunque esto es común de observar con esta técnica cuando se trata de compuestos con oxígeno.

3.3. Determinación de la brecha prohibida por espectroscopia de reflectancia difusa

Como se vio en el capítulo 1, la energía de la brecha prohibida, ya sea de naturaleza directa o indirecta, es una característica relevante para determinar algunas propiedades ópticas y electrónicas de materiales semiconductores.

Los espectros de reflectancia difusa del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 , se muestran en la Figura 3.16 y los del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 , se encuentran en la Figura 3.17.

Con base en los datos de reflectancia difusa, se calcularon los espectros de absorbancia de todos los compuestos considerando $\text{Absorbancia} = 100 - \text{Reflectancia}$, los cuales también se muestran en las Figuras 3.16 y 3.17, para las muestras con Yb y con Fe, respectivamente.

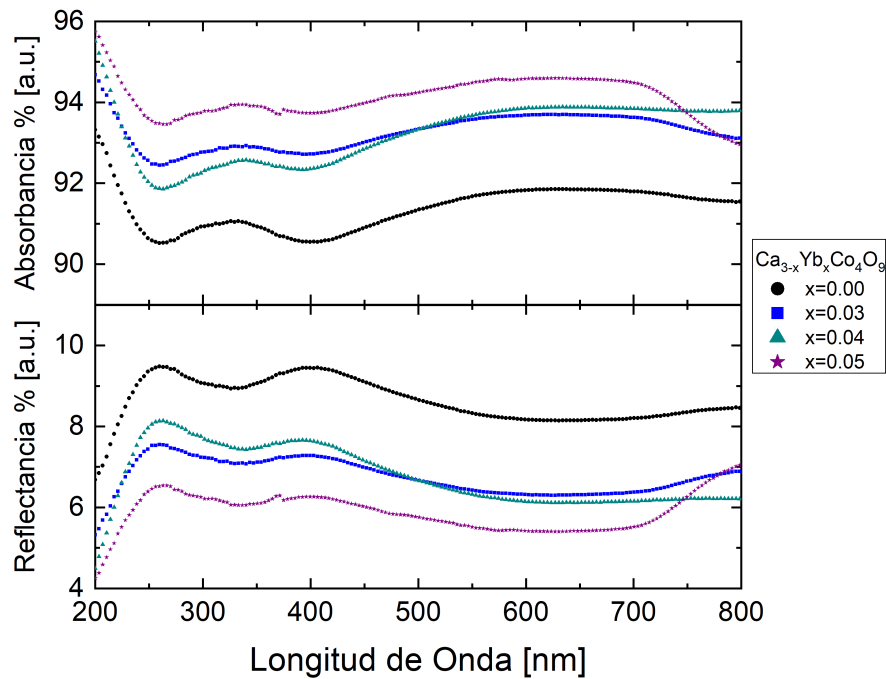


Figura 3.16: Espectros de reflectancia y absorbancia del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 .

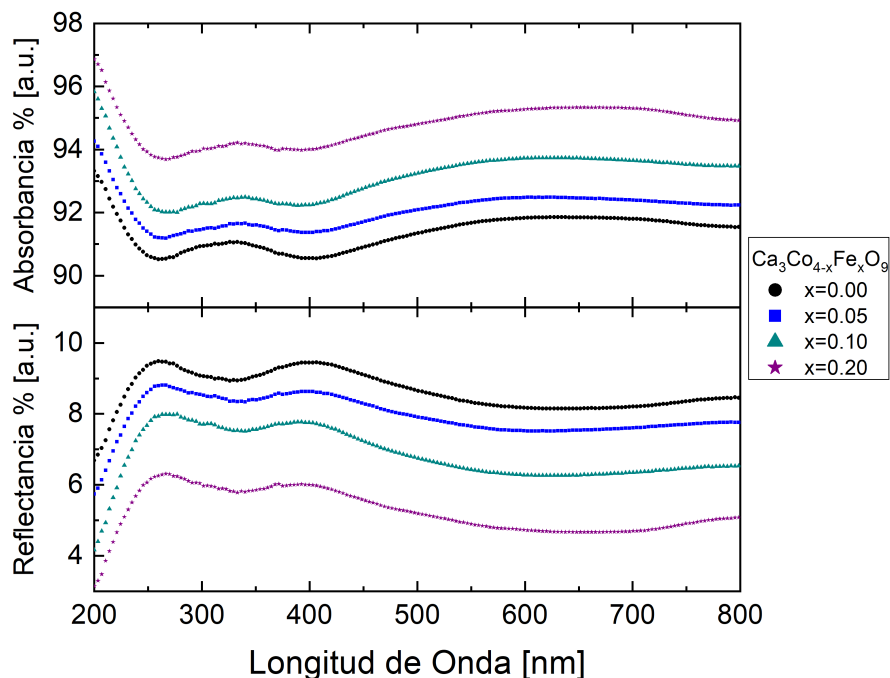


Figura 3.17: Espectros de reflectancia y absorbancia del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 .

De acuerdo con lo reportado, las transiciones electrónicas que ocurren en el $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ son directas permitidas, por lo que $1/\gamma = 2$ [92, 93, 94].

Para obtener la energía de la brecha de los compuestos en estudio, se calculó $F(R_\infty)$ a partir de los valores de reflectancia y se consideraron las ecuaciones (1.9) y (1.10). Se graficó $(F(R_\infty)h\nu)^{1/\gamma}$ vs $h\nu$, con $1/\gamma = 2$ y se extrapoló la región lineal hasta el cruce con el eje de las energías. Las gráficas de Tauc resultantes para los compuestos $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 , se muestran en la Figura 3.18 y los del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 , en la Figura 3.19.

Para la selección de la región lineal en la gráfica de Tauc del compuesto sin impurezas, se tomó como referencia el procedimiento descrito en otros trabajos [92, 94, 93, 95]. La energía de la brecha óptica del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en algunos reportes es de 2.1 eV [92], 2.3 eV [94], 3.33 eV [95] y 3.78 eV [93]. Como puede verse, los valores reportados son distintos, por lo que se podría pensar que la estimación de la energía de la brecha óptica depende de varios aspectos, entre ellos, de la región seleccionada por

el observador para hacer el ajuste lineal. En las gráficas de T_{auc} de los compuestos, no se identifica fácilmente la región lineal que lleva a obtener la energía de la brecha óptica, pues se observa que los puntos salen de esta tendencia, si se busca ajustar una recta en un intervalo de energía más amplio.

Se considera la región lineal que, extrapolada hasta el cruce con el eje de las energías, tiene un valor mayor de energía; esta se considera como el valor promedio de la energía de la brecha óptica, tomando en cuenta los bordes de la banda de valencia y la banda de conducción. Sin embargo, es posible observar otra región lineal que, si se extrapola de la misma manera, resulta con valores de energía menores al valor de la energía de la brecha, por lo que se puede pensar en la presencia de estados intermedios. Dicha región se observa en las Figuras 3.18 y 3.19; al disminuir el valor de la energía se tiene un cambio de concavidad en las gráficas de T_{auc} y luego se sigue una tendencia similar a la de la región extrapolada (rectas continuas).

Para el compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, se obtuvo que la energía de la brecha óptica es de 2.28 eV, cuyo valor se acerca a algunos valores reportados, los cuales se mencionaron anteriormente. Con base en esto, se consideró un procedimiento similar para encontrar la energía de la brecha de los compuestos con impurezas. Para realizar la extrapolación más adecuada, se realizaron ajustes lineales en la región seleccionada procurando obtener un valor del coeficiente de determinación R^2 cercano a 1.

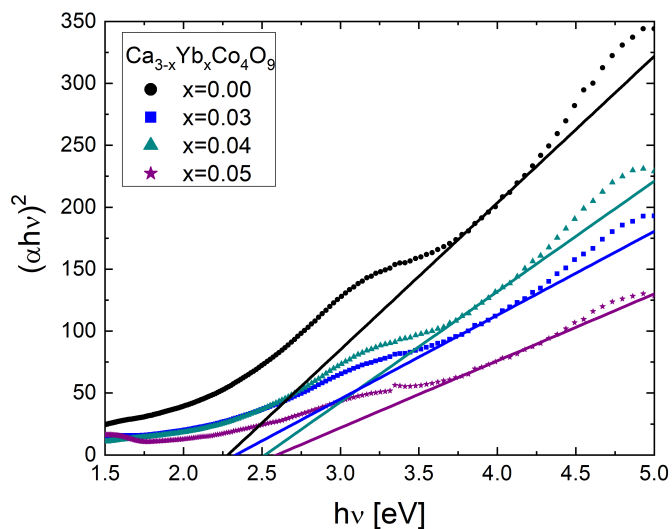


Figura 3.18: Gráficas de Tauc del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 . Se muestra la recta que extrapola la curva de cada compuesto hacia el eje de las energías, proporcionando el valor de la energía de la brecha óptica de cada compuesto.

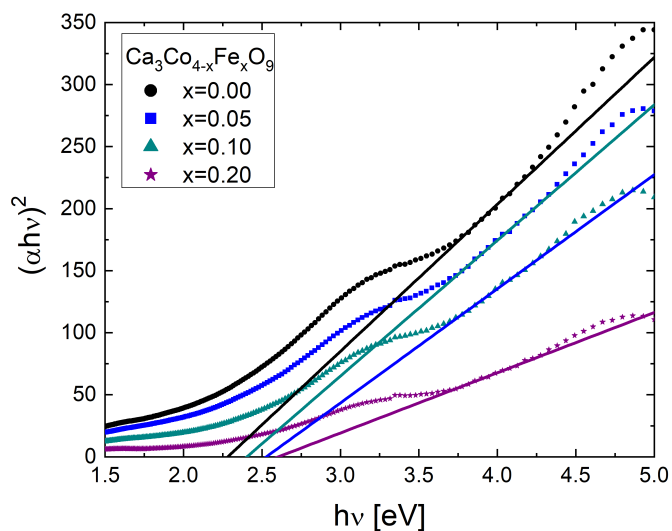


Figura 3.19: Gráficas de Tauc del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 . Se muestra la recta que extrapola la curva de cada compuesto hacia el eje de las energías, proporcionando el valor de la energía de la brecha óptica de cada compuesto.

Tabla 3.7: Energía de la brecha óptica (BPO) del $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ y del $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$.

Sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$			Sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$		
x	BPO [eV]	Coef.Det R^2	x	BPO [eV]	Coef.Det R^2
0.00	2.28 ± 0.12	0.9968	0.00	2.28 ± 0.12	0.9968
0.03	2.33 ± 0.12	0.9874	0.05	2.40 ± 0.12	0.9954
0.04	2.52 ± 0.13	0.9969	0.10	2.53 ± 0.13	0.9900
0.05	2.58 ± 0.13	0.9978	0.20	2.61 ± 0.13	0.9908

En las gráficas de Tauc de los compuestos en estudio, las curvas que corresponden a las muestras con sustituciones parciales con Yb y Fe se encuentran por debajo de la curva del compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. También se observa a primera vista que, de acuerdo con la extrapolación realizada, la energía de la brecha aumenta conforme lo hace la concentración de Yb y de Fe en el sistema. En general, la adición de impurezas en un material semiconductor tiende a reducir la energía de la brecha prohibida [96], y si se introducen en el material en porcentajes pequeños, la variación es muy poca. Sin embargo, en algunos casos es posible que aumente la energía de la brecha prohibida debido a la degeneración del semiconductor por un nivel alto de dopaje y por la modificación de defectos en el material [95].

En la tabla 3.7 se presentan los valores de la energía de la brecha óptica obtenidos con la extrapolación, así como el coeficiente de determinación R^2 , que indica la calidad del ajuste de las rectas en la región lineal seleccionada. En las Figuras 3.20 y 3.21 se muestra el incremento de la energía de la brecha prohibida conforme aumenta la concentración de Yb y Fe en los compuestos.

En los espectros de absorbancia presentados en las Figuras 3.16 y 3.17, se observa un máximo relativo alrededor de 325 nm que, si se relaciona esta longitud de onda con su energía por medio de $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239.8 [\text{eV} \cdot \text{nm}]}{\lambda [\text{nm}]}$, se tiene que para $\lambda = 325 \text{ nm}$ corresponde una energía de 3.81 eV. Este valor de energía se encuentra dentro de la región lineal extrapolada, muy cerca del centro de dicha región, así que tener en cuenta este detalle durante el análisis de las gráficas de Tauc, en estos sistemas en particular, podría ser de utilidad a la hora de determinar la región lineal que se extrapola.

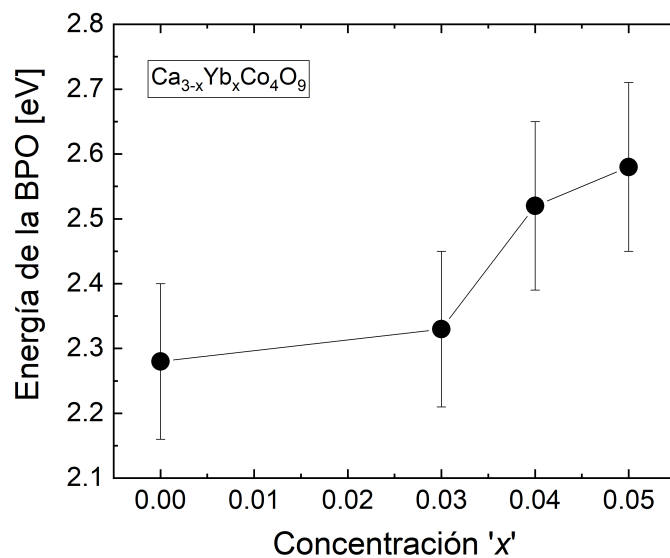


Figura 3.20: Energía de la brecha óptica del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.03 , 0.04 y 0.05 . Se muestra la relación de la energía de la brecha óptica (BPO) con la concentración de Yb en el sistema.

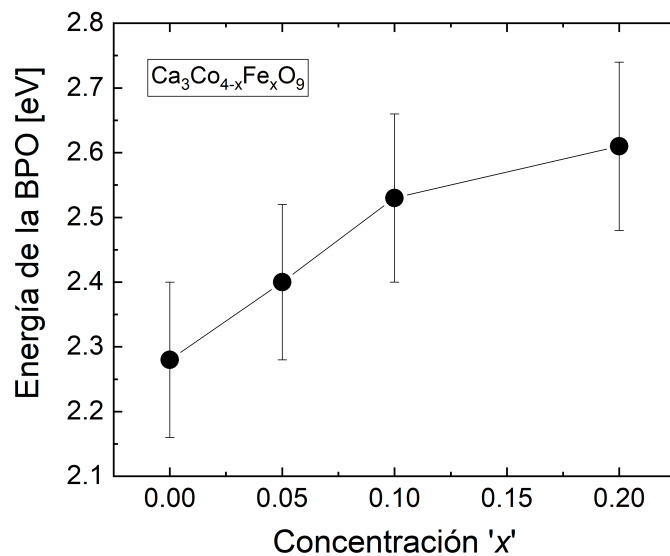


Figura 3.21: Energía de la brecha óptica del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.05 , 0.10 y 0.20 . Se muestra la relación de la energía de la brecha óptica (BPO) con la concentración de Fe en el sistema.

3.4. Resistividad eléctrica y su comportamiento con la temperatura

Los resultados obtenidos de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para los sistemas $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y los del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 , se presentan en esta sección.

En todos los casos, se observa cualitativamente una tendencia al comportamiento de tipo metálico en gran parte del intervalo de temperatura medido, ya que la resistividad de las muestras aumenta conforme la temperatura lo hace, $d\rho/dT$ es positiva y el comportamiento puede representarse por una recta dada por la ecuación (1.19), que corresponden a características típicas del comportamiento de este tipo. A bajas y a más altas temperaturas, la linealidad se va perdiendo, tomando una forma que puede asociarse a la aparición del comportamiento de tipo semiconductor [1, 3, 97, 85, 86], aunque es más clara la transición a este comportamiento a bajas temperaturas.

Para estudiar el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura, se pueden considerar varias cosas: de acuerdo con lo reportado [3, 10], es posible observar una transición del comportamiento semiconductor a uno de tipo metálico a bajas temperaturas, a una temperatura específica (T_{SM}). Se piensa que esta transición en el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ puede surgir de una onda de densidad de espín incommensurada ($IC\text{-}SDW$), aunque este estado se presenta regularmente a temperaturas mucho más bajas de las contempladas en este trabajo (≈ 63 K). En el intervalo donde se genera la $IC\text{-}SDW$, los portadores de carga están localizados en estados dentro de la brecha prohibida, lo que conduce al estado semiconductor que se observa generalmente por debajo de los ≈ 80 K que, en este caso, no logra apreciarse debido al intervalo de temperatura en el que se trabajó. Sin embargo, en el caso de los compuestos sintetizados, es posible observar el inicio de la transición entre el comportamiento de tipo semiconductor al de tipo metálico, y en algunos de los compuestos, se puede determinar la temperatura T_{SM} a la que esto ocurre.

En la literatura se menciona que a $T > T_{SM}$ el comportamiento electrónico es como el de un líquido de Fermi fuertemente correlacionado [5, 11, 10, 97, 98, 54],

representado con la ecuación (1.20), desde la temperatura de transición T_{SM} y hasta T^* , donde T^* es la temperatura a partir de la cual se considera solamente el comportamiento de tipo metálico en los compuestos en estudio. El comportamiento de tipo metálico se observa en semiconductores altamente dopados, en donde la concentración de portadores se incrementa por la presencia de defectos en el material [95, 96, 99].

En las Figuras 3.22 y 3.23 se presentan las gráficas de $\rho(T)$ de las muestras $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 , respectivamente. Se realizaron dos ajustes a cada curva, el primero desde T_{SM} hasta T^* tomando en cuenta que en ese intervalo los compuestos se comportan como un líquido de Fermi, y en el segundo se consideraron temperaturas $\geq T^*$ ajustando una recta que representa al comportamiento de tipo metálico.

Para confirmar el intervalo de temperatura en el que se presenta un comportamiento como líquido de Fermi, se graficó ρ vs T^2 y se ajustó por mínimos cuadrados una recta a la curva en la región lineal de cada compuesto, tal como se muestra en las Figuras 3.22(b) y 3.23(b). Con los datos obtenidos del ajuste, empleando la ecuación (1.20) se graficó la función en las figuras 3.22(a) y 3.23(a), con una línea continua (roja). En estas figuras también se muestran los ajustes lineales realizados en el intervalo de temperatura en donde los compuestos muestran un comportamiento de tipo metálico (recta anaranjada cortada). Dichos ajustes se realizaron considerando la ecuación (1.19), desde temperaturas en donde los compuestos dejan de comportarse como un líquido de Fermi y hasta temperaturas en donde se observa la pérdida gradual de la linealidad, aproximadamente a 230 K. Dado que T^* es una temperatura característica, se determinó como la temperatura en la intersección de ambos ajustes, tal como se ilustra en las Figuras 3.22(a) y 3.23(a).

En las tablas 3.8 y 3.9 se muestran los parámetros obtenidos a partir de los ajustes realizados para los compuestos en donde se sustituyó al Ca y al Co con Yb y Fe, respectivamente. Los datos se ordenaron por concentración de impureza. ρ_A y A son los coeficientes asociados al comportamiento de tipo líquido de Fermi y ρ_B y B al de tipo metálico, de acuerdo con las ecuaciones (1.20) y (1.19). Los parámetros ρ_A y ρ_B son valores numéricos con unidades de resistividad considerados solamente como parte

de los ajustes realizados. En las tablas también se incluye la temperatura a la que ocurre la transición entre el comportamiento de tipo semiconductor al de tipo líquido de Fermi (T_{SM}) y la temperatura T^* , para cada caso. Adicionalmente, se incluye el coeficiente de determinación R^2 de cada ajuste como un indicativo de la calidad de cada uno de ellos.

3.4.1. Resistividad eléctrica del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$.

Se comienza por analizar el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 . En la Figura 3.22, se observa en términos generales que la resistividad eléctrica aumenta conforme aumenta la concentración de Yb en el sistema. Este hecho se distingue sobre todo a temperaturas más bajas, ya que conforme disminuye la temperatura es más notoria la diferencia entre las curvas. El aumento de la resistividad como función del contenido de Yb, a una temperatura dada, se puede considerar como resultado del incremento de Yb y a la introducción de electrones al sistema debido a la diferencia de valencia entre Yb^{3+} y Ca^{2+} , lo que disminuye el número de huecos.

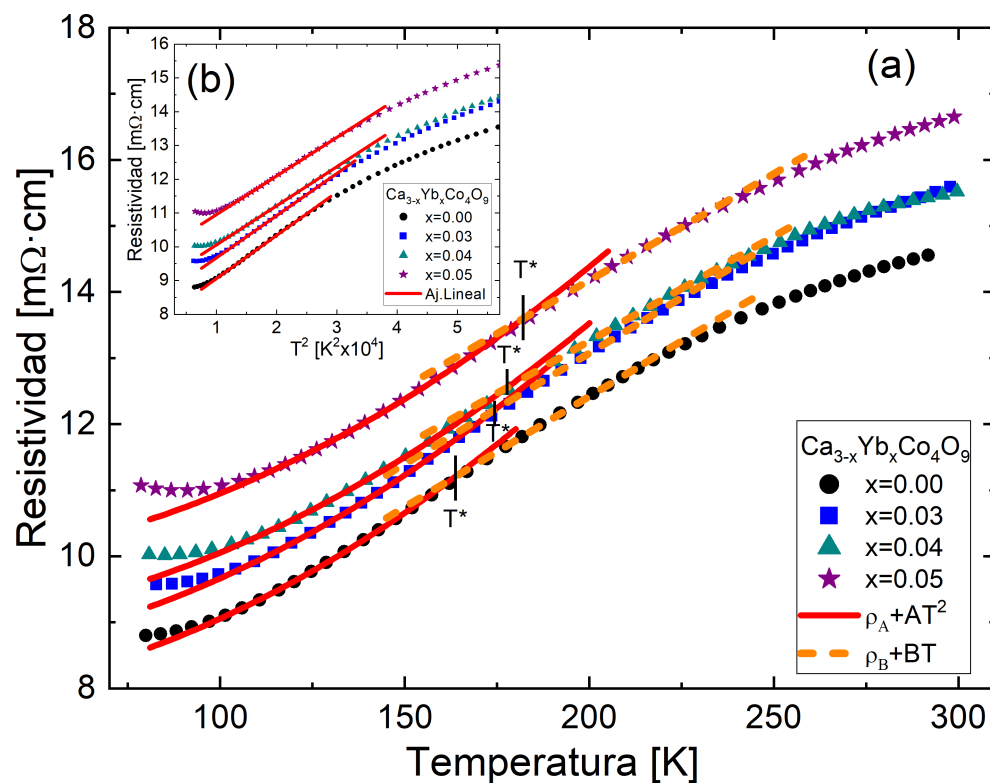


Figura 3.22: Resistividad eléctrica en función de la temperatura del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 . (a) Los datos experimentales se representan con símbolos y colores distintos, mientras que las curvas son los ajustes asociados a los comportamientos como líquido de Fermi (curva continua roja) y de tipo metálico (línea anaranjada cortada). Se señala la temperatura de transición entre ambos comportamientos (T^*) con una línea vertical. (b) Gráfica ρ vs T^2 en donde se muestran las curvas asociadas a los datos experimentales (con la misma simbología) y su respectivo ajuste lineal (línea roja), para determinar el intervalo de temperatura en donde los compuestos se comportan como un líquido de Fermi.

Tabla 3.8: Parámetros de ajuste de las curvas de resistividad en función de la temperatura del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 .

Parámetros de transporte	$x=0.00$	$x=0.03$	$x=0.04$	$x=0.05$
ρ_A [$\Omega - \text{cm}$]	0.0078	0.0084	0.0089	0.0098
A [$(\Omega - \text{cm})/\text{K}^2$]	$\pm 2.145 \times 10^{-6}$ 1.280×10^{-7} $\pm 1.184 \times 10^{-10}$	$\pm 1.317 \times 10^{-6}$ 1.250×10^{-7} $\pm 6.385 \times 10^{-11}$	$\pm 2.937 \times 10^{-6}$ 1.158×10^{-7} $\pm 1.354 \times 10^{-10}$	$\pm 3.344 \times 10^{-6}$ 1.144×10^{-7} $\pm 1.443 \times 10^{-10}$
R^2	0.9998	0.999994	0.99971	0.9996
ρ_B [$\Omega - \text{cm}$]	0.0057	0.0064	0.0069	0.0077
B [$(\Omega - \text{cm})/\text{K}$]	$\pm 1.166 \times 10^{-5}$ 3.349×10^{-5} $\pm 6.011 \times 10^{-8}$	$\pm 1.291 \times 10^{-5}$ 3.357×10^{-5} $\pm 6.302 \times 10^{-8}$	$\pm 1.091 \times 10^{-5}$ 3.169×10^{-5} $\pm 5.203 \times 10^{-8}$	$\pm 1.705 \times 10^{-5}$ 3.224×10^{-5} $\pm 8.074 \times 10^{-8}$
R^2	0.99937	0.99942	0.99951	0.99884
T_{SM} [K]	No se aprecia	82.01	84.97	89.80
T^* [K]	≈ 163.42	≈ 174.34	≈ 177.60	≈ 182.05

A partir de los datos mostrados en la tabla 3.8, se observa un aumento en los parámetros de ajuste ρ_A y ρ_B , mientras que los coeficientes A y B disminuyen. Los parámetros A y B son dependientes de los mecanismos de dispersión dominantes en el intervalo de temperatura correspondiente. El término AT^2 implica la consideración de que el mecanismo dominante en esa región son las dispersiones electrón-electrón. De acuerdo con la teoría dinámica del campo medio (*DMFT*) [11, 10, 98], en un líquido de Fermi T^* es proporcional a $1/m^*$ y A es proporcional a m^{*2} . m^* es la masa efectiva de los portadores de carga y T^* puede considerarse como el límite de temperatura hasta donde se considera el comportamiento de líquido de Fermi. Puede verse en la tabla 3.8 que su valor aumenta conforme lo hace la concentración de Yb, indicando que el intervalo de temperatura en donde dominan las dispersiones electrón-electrón se amplía. El incremento de T^* y la disminución del coeficiente A sugiere un decremento de la m^* , indicando una posible reducción de las correlaciones electrónicas [10].

Respecto a la temperatura de transición T_{SM} entre el comportamiento semiconductor y el de como líquido de Fermi, solamente en algunos casos pudo determinarse su valor, como puede verse en la tabla 3.8; en el caso del compuesto sin impurezas no se logró llegar a dicha temperatura, mientras que en los compuestos $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ se observó un aumento de T_{SM} conforme aumenta la concentración de Yb.

En términos generales, la resistividad eléctrica representa la oposición al flujo de una corriente electrónica y que dicha oposición se origina por la dispersión de los portadores de carga debida a la interacción entre ellos mismos, con las vibraciones de la red y con los defectos del material [22]. Dado que los defectos cristalinos en materiales que muestran un comportamiento de tipo metálico actúan como centros de dispersión de los portadores de carga, al aumentar el número de defectos también aumenta la resistividad, que es justamente lo que se observa en los compuestos con sustituciones parciales con Yb. Cuando se trata de un comportamiento de tipo metálico, aparecen mecanismos de dispersión que actúan independientemente unos de otros [29]. La dispersión de electrones por fonones justifica la mayor contribución en la resistividad eléctrica de metales a bajas temperaturas [22] (considerando $T \leq$ a temperatura ambiente), así que se puede recurrir a este argumento para decir que éste es el mecanismo dominante en el intervalo de temperatura en el que los compuestos en estudio se comportan como un metal, siendo los huecos los portadores mayoritarios en este caso.

3.4.2. Resistividad eléctrica del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$.

El análisis del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ es similar al realizado para el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$. En la Figura 3.23 se presentan las curvas de $\rho(T)$, se aprecia una disminución de la resistividad conforme aumenta la concentración de Fe en el sistema. Esto puede asociarse en primera instancia a la sustitución de $\text{Co}^{3+,4+}$ por $\text{Fe}^{2+,3+}$ [13, 17, 90, 100] considerando las valencias promedio, induciendo un aumento en la concentración de portadores mayoritarios, mejorando las propiedades de transporte electrónico. Por otro lado, dado que el Fe pudo ocupar sitios en cualquiera de las dos capas del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, se puede pensar que el Fe ocupó sitios en la red tal que se propiciaron distorsiones en ésta que mejoraron las correlaciones electrónicas, cuyo efecto se relaciona también con la disminución de la resistividad conforme aumenta la concentración de Fe.

En la tabla 3.9 se presentan los parámetros que resultaron de los ajustes realizados. Se observa una disminución en los parámetros ρ_A , ρ_B y de los coeficientes A y B ,

para $x=0.05$ y 0.10 , pero en la muestra con $x=0.20$ dichos parámetros aumentan. Esto se refleja en el aumento de la pendiente para $x=0.20$ que se observa en la gráfica ρ vs T , en la Figura 3.23. Como se mencionó en el caso del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, los mecanismos dominantes en este caso también son las dispersiones electrón-electrón para el comportamiento como un líquido de Fermi y, conforme aumenta la temperatura, domina más el mecanismo de dispersión electrón-fonón cuando los compuestos se comportan como un metal.

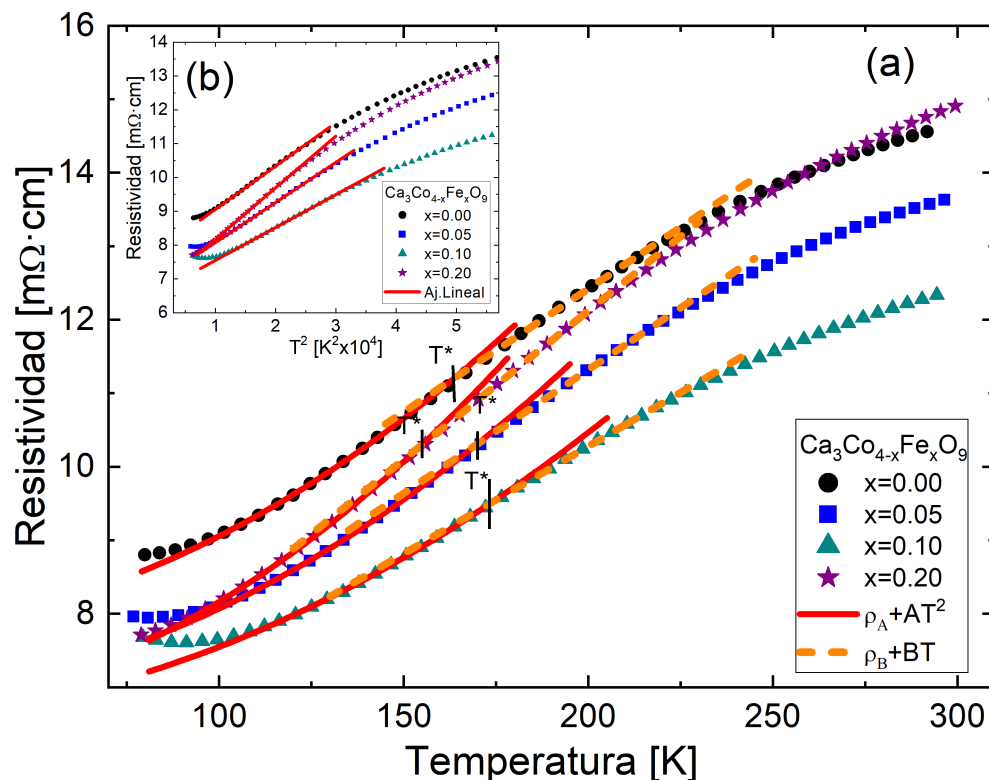


Figura 3.23: Resistividad eléctrica en función de la temperatura del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.05 , 0.10 y 0.20 . (a) Los datos experimentales se representan con símbolos y colores distintos, mientras que las curvas son los ajustes asociados a los comportamientos como líquido de Fermi (curva continua roja) y de tipo metálico (línea anaranjada cortada). Se señala la temperatura de transición entre ambos comportamientos (T^*) con una línea vertical. (b) Gráfica ρ vs T^2 en donde se muestran las curvas asociadas a los datos experimentales (con la misma simbología) y su respectivo ajuste lineal (línea roja), para determinar el intervalo de temperatura en donde los compuestos se comportan como un líquido de Fermi.

Tabla 3.9: Parámetros de ajuste de las curvas de resistividad en función de la temperatura del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 .

Parámetros de transporte	$x=0.00$	$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.20$
ρ_A [$\Omega - \text{cm}$]	0.0078	0.0069	0.0066	0.0066
A [$(\Omega - \text{cm})/\text{K}^2$]	$\pm 2.145 \times 10^{-6}$ 1.280×10^{-7} $\pm 1.184 \times 10^{-10}$	$\pm 1.765 \times 10^{-6}$ 1.186×10^{-7} $\pm 9.587 \times 10^{-11}$	$\pm 1.750 \times 10^{-6}$ 9.725×10^{-8} $\pm 8.101 \times 10^{-11}$	$\pm 2.710 \times 10^{-6}$ 1.526×10^{-7} $\pm 1.589 \times 10^{-10}$
R^2	0.9998	0.99984	0.99981	0.9998
ρ_B [$\Omega - \text{cm}$]	0.0057	0.0046	0.0044	0.0040
B [$(\Omega - \text{cm})/\text{K}$]	$\pm 1.166 \times 10^{-5}$ 3.349×10^{-5} $\pm 6.011 \times 10^{-8}$	$\pm 1.114 \times 10^{-5}$ 3.363×10^{-5} $\pm 5.558 \times 10^{-8}$	$\pm 7.893 \times 10^{-6}$ 2.922×10^{-5} $\pm 3.990 \times 10^{-8}$	$\pm 9.256 \times 10^{-6}$ 4.048×10^{-5} $\pm 5.107 \times 10^{-8}$
R^2	0.99937	0.9995	0.99961	0.99975
T_{SM} [K]	No se aprecia	81.26	90.23	No se aprecia
T^* [K]	≈ 163.42	≈ 169.68	≈ 173.91	≈ 154.53

Los datos de la tabla indican que T^* aumenta con la cantidad de Fe, excepto para $x=0.20$, que es el caso con la concentración más alta de Fe. De la misma forma que para el caso de las sustituciones parciales con Yb, podría considerarse la teoría dinámica del campo medio (*DMFT*) [100, 11] en la región en la que los compuestos se comportan como un líquido de Fermi; si T^* disminuye y A aumenta se puede suponer entonces un incremento de m^* , indicando un posible aumento de las correlaciones electrónicas. Esto sucede en el caso del compuesto con $x=0.20$, pero para los otros compuestos con impurezas T^* aumentó y A disminuyó, por lo que, basándose en el mismo argumento, no puede asegurarse que se haya mejorado el transporte electrónico en todos los compuestos con Fe debido al aumento de las correlaciones electrónicas, que a su vez se asocia a un aumento de la masa efectiva de los portadores de acuerdo con (*DMFT*). Con base en lo presentado en la tabla 3.9, en los compuestos $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.05$ y $x=0.10$ se observó un incremento de T_{SM} , pero en el caso de $x=0.20$ no se aprecia el inicio de la transición del comportamiento semiconductor al de líquido de Fermi, por lo que no se determinó el valor de T_{SM} .

Los efectos mencionados en esta sección son esenciales para estudiar la variación en las propiedades termoeléctricas. A continuación se presentan los resultados de la medición del coeficiente Seebeck de todos los compuestos en estudio.

3.5. Coeficiente Seebeck

Los resultados de las mediciones del coeficiente Seebeck en función de la temperatura para el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 , se presentan a continuación.

De la misma forma que en resistividad eléctrica, para todos los compuestos sintetizados se aprecia cualitativamente un comportamiento lineal característico de un metal, a temperaturas bajas, aunque en este caso dicho comportamiento se observa desde los 80 K y hasta aproximadamente 140 K en los compuestos con sustituciones parciales con Yb y hasta 160 K en los compuestos con Fe. Después de estas temperaturas las curvas comienzan a aplanarse como si $S(T)$ tendiera a saturar.

Los valores medidos de $S(T)$ son positivos en todo el intervalo de temperaturas en que se midió y para todas las concentraciones de impureza contempladas en este estudio. Por lo anterior, se verifica que en los compuestos sintetizados los portadores de carga mayoritarios son huecos [10, 16, 97], lo cual es consistente con resultados reportados de mediciones de efecto Hall [11, 95]. A partir de las mediciones relacionadas con el efecto Hall, es posible conocer la concentración de portadores en el sistema. En el caso del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{Co}_9$, se tiene que la concentración de portadores es del orden de 10^{20} cm^{-3} [95], lo cual indica que el sistema es altamente dopado.

Para analizar el comportamiento del coeficiente Seebeck en función de la temperatura, se toman en cuenta las consideraciones hechas en el caso de la resistividad eléctrica, asumiendo que los compuestos sintetizados se comportan como un líquido de Fermi a bajas temperaturas y que se presenta una transición al comportamiento de tipo metálico en T^* . Dado que en los compuestos en estudio se aprecia una región lineal en el intervalo de temperaturas en donde se comportan como un líquido de Fermi, solo es posible hacer un ajuste lineal en dicho intervalo. La tendencia a la saturación de las curvas, que se observa a más altas temperaturas, no permite determinar claramente otra región lineal de $S(T)$ en los compuestos.

El coeficiente Seebeck en función de la temperatura de un líquido de Fermi y de un metal muestran que $S \propto T$, así que es posible representarlos por una relación como

la de la ecuación (1.35), tomando en este caso [10, 101]:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e E_{Fp}} T = c_{\text{pend}} T$$

siendo c_{pend} la constante de proporcionalidad que engloba a los términos constantes dentro de la expresión y E_{Fp} es la energía de los portadores en el nivel de Fermi. En el caso del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, al tratarse de un sistema altamente dopado y que los portadores de carga mayoritarios son huecos, el nivel de Fermi se encuentra por debajo del borde superior de la banda de valencia. En casos como estos, en los que se tiene un semiconductor tipo p altamente dopado, se genera una banda continua de niveles aceptores que se traslapa con la banda de valencia y que se encuentra a disposición de los portadores de carga. En consecuencia, el semiconductor se comporta como si fuera un metal [99].

Si se considera el modelo para metales para representar el comportamiento observado en los compuestos sintetizados, es posible obtener el valor de la energía de Fermi de los portadores mediante

$$E_{Fp} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e c_{\text{pend}}}$$

La posición relativa del nivel de la energía de Fermi depende de la variación de la concentración de portadores por impurezas y, en este caso, se mide respecto al borde superior de la banda de valencia.

En las Figuras 3.24 y 3.25 se presentan las gráficas de $S(T)$ de las muestras de $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, respectivamente. Se realizó un ajuste lineal a cada curva obtenida (curva roja), yendo desde ≈ 80 K y hasta ≈ 120 K, cubriendo el intervalo de temperatura en el que el coeficiente Seebeck muestra la tendencia $S \propto T$. Se obtuvo el valor de la pendiente de cada recta ajustada y se asoció a c_{pend} , de modo que, a partir de su valor, se calculó la energía de Fermi para cada compuesto sintetizado.

En las tablas 3.10 y 3.11 se muestran los parámetros obtenidos a partir de los ajustes realizados para los compuestos con sustituciones parciales del Ca y del Co

con Yb y Fe, respectivamente, ordenando los datos por concentración del elemento que está sustituyendo al original. Se incluye el coeficiente de determinación R^2 de cada ajuste para indicar la calidad de cada uno de ellos. El parámetro c_1 es un valor numérico con unidades de termopotencia que se considera solamente como parte del ajuste, se encuentra el valor de c_{pend} , que es la constante de proporcionalidad entre S y T , y se muestra el valor calculado de E_{Fp} . En todos los casos, E_{Fp} es del mismo orden que el valor reportado para el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, encontrándose en décimas de meV [102]. El coeficiente Seebeck medido en el caso del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ es alrededor de $110 \mu\text{V}/\text{K}$ a temperatura ambiente, mientras que los valores reportados están entre $115 \mu\text{V}/\text{K}$ y $125 \mu\text{V}/\text{K}$ [11, 97, 100, 90, 103].

3.5.1. Coeficiente Seebeck en $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$.

Primero se analiza el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 . En la Figura 3.24 se observa que la termopotencia del compuesto con $x=0.03$ tiene un valor muy cercano al del compuesto sin impurezas a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, mientras que, conforme disminuye la temperatura y al llegar a la región de comportamiento lineal, las curvas se separan adquiriendo pendientes distintas y el valor de la termopotencia del compuesto con $x=0.03$ se vuelve menor. El compuesto con $x=0.05$ muestra un valor de la termopotencia a temperatura ambiente menor al del compuesto con $x=0.00$, siendo $\approx 103 \mu\text{V}/\text{K}$. A temperaturas más bajas, la curva de la termopotencia de este compuesto se mantiene por debajo de la del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ y en la región en donde aparece el comportamiento lineal se une a la del compuesto con $x=0.03$, tomando valores muy similares.

En términos generales, los valores del coeficiente Seebeck de los compuestos con sustituciones parciales con Yb, para $x=0.03$ y $x=0.05$ se mantienen por debajo de la curva que describe la termopotencia del compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, por lo que se infiere que la sustitución realizada en estos casos no es óptima para mejorar el valor del coeficiente Seebeck. Esto puede deberse a que el deterioro de las correlaciones electrónicas juega un papel más importante en el comportamiento de la termopotencia que la disminución de la concentración de portadores mayoritarios en las muestras [10].

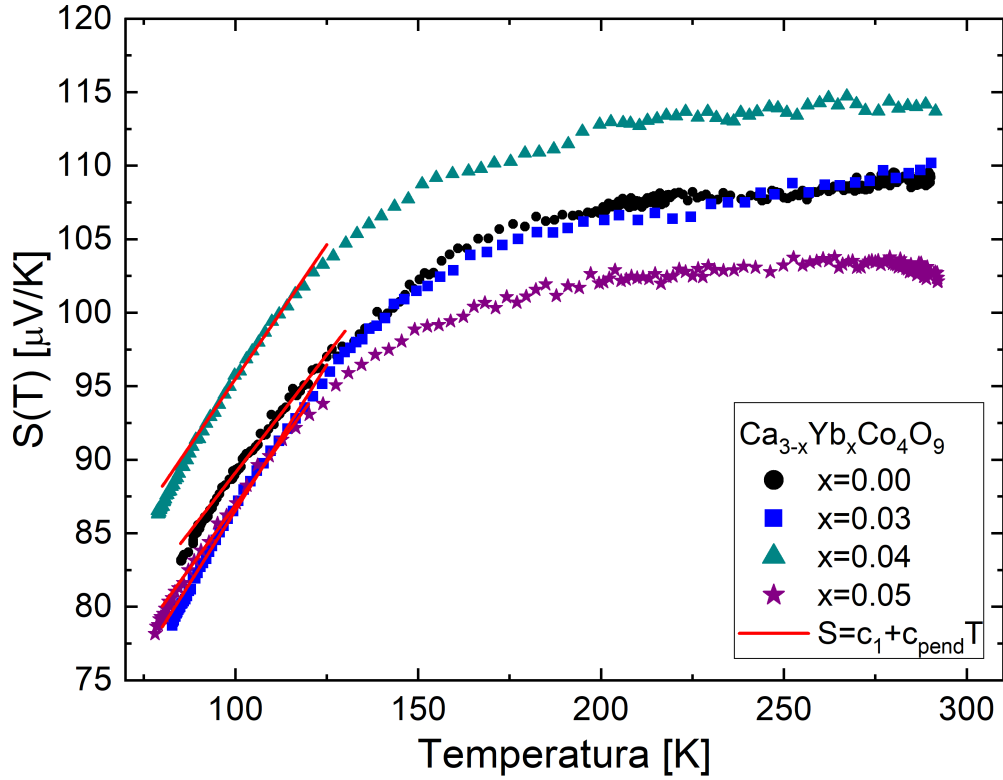


Figura 3.24: Coeficiente Seebeck en función de la temperatura del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.03 , 0.04 y 0.05 . Se muestran las curvas obtenidas para cada compuesto y sus ajustes correspondientes; los datos experimentales se presentan con símbolos y colores distintos, mientras que las curvas rojas representan la relación lineal entre S y T en el intervalo de temperatura correspondiente.

Por otra parte, la muestra con $x=0.04$ presenta un comportamiento del coeficiente Seebeck que parece contradecir el argumento anterior, ya que los valores de la termpotencia obtenidos son mayores que los del compuesto sin impurezas en todo el intervalo de temperatura medido. A temperatura ambiente, el compuesto con $x=0.04$ tiene un valor del coeficiente Seebeck de $\approx 115 \mu\text{V}/\text{K}$, que de hecho es más cercano al valor que se reporta para el compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

En la tabla 3.10 puede verse que c_{pend} tiene valores muy cercanos para las distintas concentraciones de Yb, con valores mayores para $x=0.03$, 0.04 y 0.05 . En el caso del compuesto con $x=0.03$, el valor de la pendiente es más grande, y como consecuencia se obtuvo una energía de Fermi más baja para esta concentración de Yb en el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$.

Tabla 3.10: Parámetros de ajuste de las curvas de coeficiente Seebeck en función de la temperatura del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 .

Parámetros de transporte	$x=0.00$	$x=0.03$	$x=0.04$	$x=0.05$
c_1 [$\mu\text{V}/\text{K}$]	57.011 ± 0.124	46.907 ± 0.181	58.969 ± 0.231	52.544 ± 0.146
c_{pend} [$\mu\text{V}/\text{K}^2$]	0.3212 ± 0.0012	0.3965 ± 0.0018	0.3654 ± 0.0023	0.3438 ± 0.0015
R^2	0.99057	0.99509	0.99465	0.99316
E_{Fp} [eV]	0.0761 ± 0.0021	0.0616 ± 0.0014	0.0669 ± 0.0011	0.0711 ± 0.0016

3.5.2. Coeficiente Seebeck en $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$.

Para el caso del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 , se observa en la Figura 3.25 que el coeficiente Seebeck de los compuestos aumenta conforme incrementa la concentración de Fe en el sistema, teniendo valores a temperatura ambiente de $\approx 114 \mu\text{V}/\text{K}$, $\approx 115 \mu\text{V}/\text{K}$ y $\approx 116 \mu\text{V}/\text{K}$ para $X=0.05, 0.10$ y 0.20 , respectivamente, que son mayores al valor del coeficiente Seebeck del compuesto sin impurezas. Las curvas que corresponden a los compuestos con Fe se mantienen por encima de la del compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ en todo el intervalo de temperatura medido. Dado esto, se infiere que la sustitución parcial del Co por Fe logra mejorar los valores de la termopotencia. Esto puede relacionarse con el hecho de que se introdujeron más portadores mayoritarios al sistema con esta sustitución parcial y que las correlaciones electrónicas mejoraron [17, 100].

En la tabla 3.11 puede verse que c_{pend} aumenta conforme la concentración de Fe lo hace y que por tanto, la energía de Fermi disminuye al aumentar el valor de x en el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$.

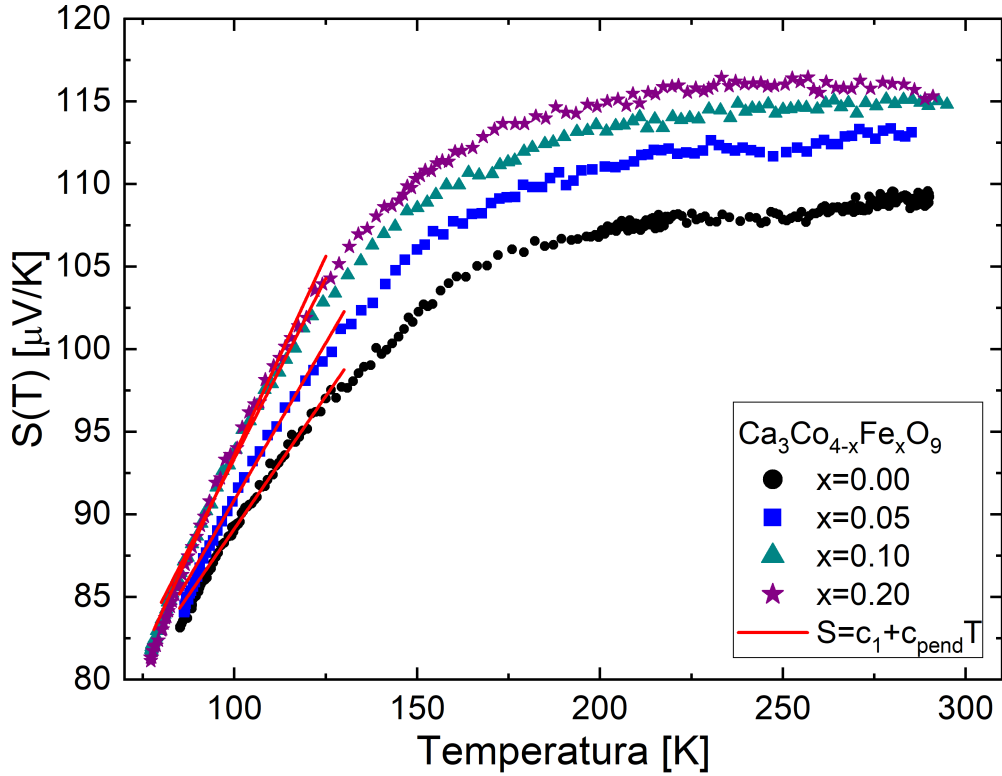


Figura 3.25: Coeficiente Seebeck en función de la temperatura del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.05 , 0.10 y 0.20 . Se muestran las curvas obtenidas para cada compuesto y sus ajustes correspondientes; los datos experimentales se presentan con símbolos y colores distintos, mientras que las curvas rojas representan la relación lineal entre S y T en el intervalo de temperatura correspondiente.

Tabla 3.11: Parámetros de ajuste de las curvas de coeficiente Seebeck en función de la temperatura del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.05 , 0.10 y 0.20 .

Parámetros de transporte	$x=0.00$	$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.20$
c_1 [$\mu\text{V}/\text{K}$]	57.011 ± 0.124	52.867 ± 0.232	49.778 ± 0.344	45.518 ± 0.342
c_{pend} [$\mu\text{V}/\text{K}^2$]	0.3212 ± 0.0012	0.3801 ± 0.0022	0.4360 ± 0.0034	0.4809 ± 0.0034
R^2	0.99057	0.9942	0.99098	0.99139
E_{Fp} [eV]	0.0761 ± 0.0021	0.0643 ± 0.0011	0.0560 ± 0.0007	0.0508 ± 0.0007

3.6. Determinación del factor de potencia

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del factor de potencia en función de la temperatura para los sistemas $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 .

Se calculó el factor de potencia haciendo el cociente $FP = \frac{S^2}{\rho}$ con los datos de resistividad eléctrica y del coeficiente Seebeck medidos en función de la temperatura.

Como la información de estas propiedades se recopiló por separado, fue necesario tomar los datos con las mismas temperaturas y así poder realizar la operación. En las Figuras 3.26 y 3.27 se muestran las gráficas obtenidas del factor de potencia *vs* temperatura de los compuestos con sustituciones parciales del Ca y Co por Yb y Fe, respectivamente. En las gráficas se aprecia que el factor de potencia aumenta con la temperatura desde bajas temperaturas y hasta llegar a un máximo, luego disminuye lentamente hasta llegar a temperatura ambiente.

El factor de potencia del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ resultó ser del mismo orden de magnitud que el reportado en la literatura (alrededor de $115.00 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ a 125 K en el máximo) [13], aunque su valor es ligeramente más bajo, siendo éste $99.00 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ a 151.32 K.

En la Figura 3.26 se muestran las curvas de los compuestos $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 ; puede verse que para $x=0.04$ resultó un factor de potencia mayor en todo el intervalo de temperaturas medido, comparado con el de los demás compuestos con diferentes concentraciones de Yb, incluyendo el sistema original (con $x=0.00$). Los valores obtenidos en los máximos correspondientes son $92.23 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ a 155.60 K, $102.54 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ a 153.80 K y $79.31 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ a 151.35 K, para $x=0.03, 0.04$ y 0.05 , respectivamente. Era de esperarse que el factor de potencia disminuyera conforme aumenta la concentración de Yb en el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, pensando en que la resistividad eléctrica aumentó y que el coeficiente Seebeck disminuyó conforme la concentración de Yb aumenta, que es lo que precisamente sucede en los compuestos con $x=0.03$ y 0.05 .

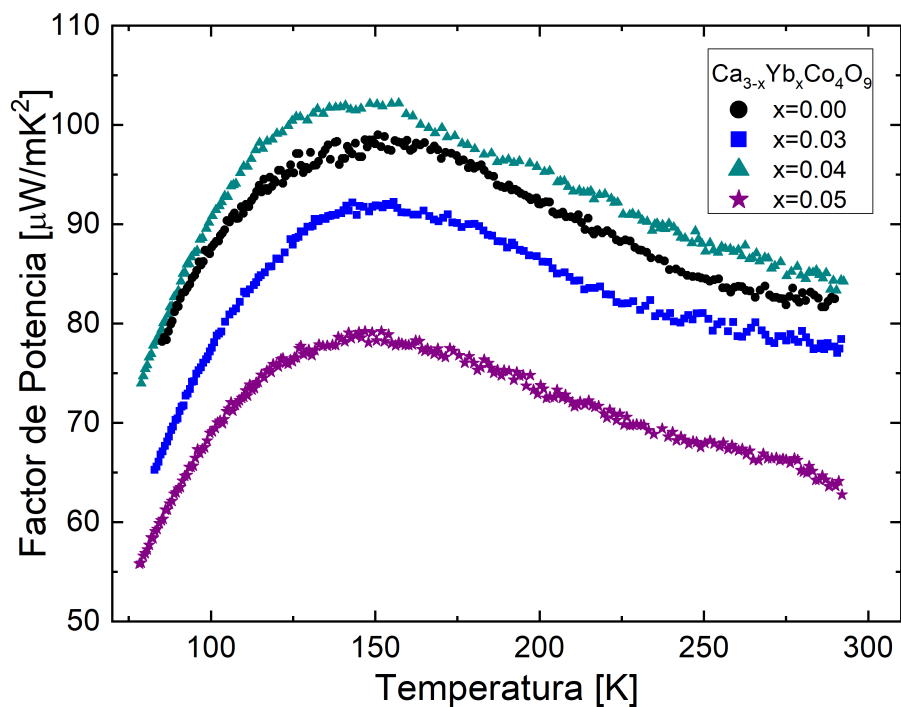


Figura 3.26: Factor de potencia en función de la temperatura del sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.03 , 0.04 y 0.05 . Se muestran las curvas obtenidas para cada compuesto; los datos calculados se presentan con símbolos y colores distintos.

Sin embargo, se observa que esto no ocurre en el sistema con $x=0.04$ ya que, si bien la resistividad aumentó, el coeficiente Seebeck también lo hizo. Esto indica que este compuesto presentó mejoras en las propiedades termoeléctricas respecto a los demás. Algo que quizá es importante mencionar es que, a pesar de haber observado una estructura cristalina y una morfología muy similares, resalta el hecho de que se observó que el compuesto con $x=0.04$ muestra una mayor disminución en los parámetros de celda y que tiene un tamaño promedio de partícula mayor al de los demás compuestos, así que probablemente estas características hayan propiciado que esta muestra tenga un factor de potencia mayor.

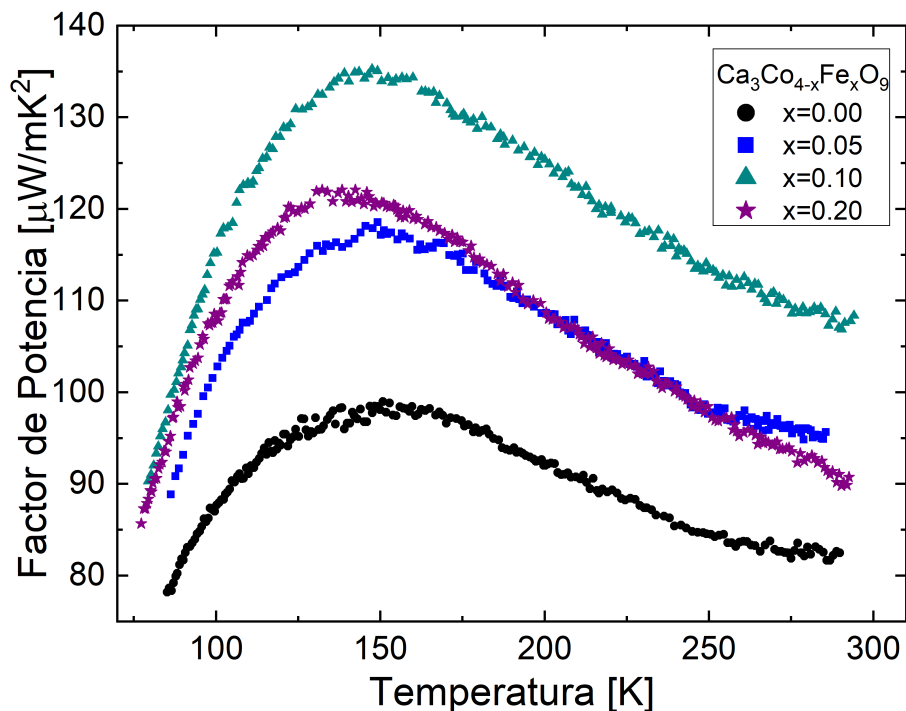


Figura 3.27: Factor de potencia en función de la temperatura del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.05 , 0.10 y 0.20 . Se muestran las curvas obtenidas para cada compuesto; los datos calculados se presentan con símbolos y colores distintos.

En la Figura 3.27 se muestran las curvas de los compuestos $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, con $x=0.00$, 0.05 , 0.10 y 0.20 . En términos generales, se observa un aumento de los valores del factor de potencia al aumentar la concentración de Fe en el sistema, aunque el compuesto con $x=0.10$ sobresale por tener un factor de potencia mayor en todo el intervalo de temperatura. Los valores del factor de potencia máximos obtenidos son $118.54 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ a 149.24 K , $135.24 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ a 147.49 K y $122.28 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ a 143.94 K , para $x=0.05$, 0.10 y 0.20 , respectivamente.

Como el compuesto con $x=0.10$ es el que presenta un mayor valor del factor de potencia en todo el intervalo de temperaturas medido, resulta ser el óptimo respecto a las propiedades termoeléctricas estudiadas, no sólo de los compuestos con sustituciones parciales con Fe, sino de todos los compuestos sintetizados en este trabajo.

Se esperaba observar un aumento en el factor de potencia conforme aumenta la concentración de Fe en el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$, considerando que la resistividad eléctrica disminuyó y que el coeficiente Seebeck aumentó al incrementar la concen-

tración de Fe, que justamente es lo que se tiene en los compuestos con $x=0.05$ y 0.10 . En el compuesto $x=0.20$ también se observó una disminución de la resistividad eléctrica pero con una tendencia diferente a la de los demás compuestos, considerando su comportamiento en función de la temperatura; inicialmente la resistividad eléctrica del compuesto con $x=0.20$ es superior a la de todos los compuestos $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ a temperatura ambiente y, conforme disminuye la temperatura, la curva adquiere una pendiente más grande que la de las demás curvas, teniendo a ≈ 80 K una resistividad menor que los compuestos con $x=0.00$ y 0.05 e igual al compuesto con $x=0.10$. Esto sin duda afecta la forma y los valores del factor de potencia obtenidos a pesar de tener valores superiores del coeficiente Seebeck en gran parte del intervalo de temperaturas medido, y de hecho puede verse algo de este impacto en el cruce de las curvas correspondientes a los compuestos $x=0.05$ y 0.20 .

Los resultados muestran que las sustituciones parciales de Co por Fe realizadas resultaron ser las mejores para optimizar las propiedades termoeléctricas de los compuestos, tomando como base al $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. En el caso de las sustituciones del Ca por Yb lo que hace que se tengan valores más bajos del factor de potencia es el efecto en conjunto de la alta resistividad eléctrica con la disminución del coeficiente Seebeck, sobre todo en el caso con la mayor concentración de Yb, por lo que estas sustituciones son menos adecuadas que las del Co por Fe.

Capítulo 4

Conclusiones

Se sintetizaron las muestras de $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.03, 0.04$ y 0.05 y de $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.00, 0.05, 0.10$ y 0.20 por el método de reacción en estado sólido. El análisis estructural realizado con el método de Rietveld permitió determinar los parámetros de la celda unidad de cada subsistema. Se confirmó que la estructura es monoclinica y se obtuvieron los parámetros b_1 y b_2 que determinan el desacople entre las subredes. Los parámetros de red a , b , y c disminuyen conforme aumenta la concentración de Yb en el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, mientras que dichos parámetros no siguen una tendencia clara en el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ conforme aumenta la concentración de Fe. Respecto al volumen de la celda de cada subsistema, presenta una tendencia a disminuir. De los patrones de difracción se determinó que el tamaño promedio de cristalito es de alrededor de 60 nm. En el compuesto $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ con $x=0.03$ se observó la presencia de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ como fase secundaria, con un porcentaje de 9.1 %. La presencia de esta fase en el sistema no impactó significativamente en las propiedades estudiadas.

De la caracterización morfológica se obtuvo que la distribución del tamaño de partícula es amplia en todos los casos y que el tamaño promedio de las partículas es similar independientemente de la concentración de Yb y de Fe en el sistema, con un valor alrededor de $1\ \mu\text{m}$. La mayoría de los granos tienen forma de placas orientadas aleatoriamente y los compuestos sintetizados presentan un grado de porosidad y rugosidad. Se comparó la concentración nominal en peso y la concentración deter-

minada por *EDS* de los elementos presentes en los compuestos, encontrando buena concordancia para el Ca, Co y O, pero el límite de resolución de los instrumentos no permitió identificar de manera precisa la concentración del Yb y Fe.

Se determinó la energía de la brecha de las muestras en estudio mediante espectroscopia de reflectancia difusa. Se encontró que su valor aumenta conforme la concentración de impurezas en los sistemas $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ lo hace. Es importante resaltar que la región lineal del espectro para hacer la extrapolación al eje de las energías debe seleccionarse con cuidado para evitar una sobre estimación.

La resistividad eléctrica en función de la temperatura de todos los compuestos incrementa con la temperatura, mostrando una tendencia al comportamiento de tipo metálico. Se encontró que todos los compuestos se comportan como un líquido de Fermi a temperaturas $T > T_{SM}$ y hasta T^* , mientras que a temperaturas mayores su comportamiento es de tipo metálico hasta $\approx 240K$, que es en donde la linealidad comienza a perderse. En términos generales, se obtuvo que la resistividad eléctrica a temperatura constante, aumenta conforme aumenta la concentración de Yb en el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$. Esto resulta del efecto de dopado producido por la diferencia de valencia entre el Ca y el Yb, decrementando el número de huecos. En el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ la resistividad eléctrica disminuye conforme aumenta la concentración de Fe. La disminución en ρ puede deberse a un incremento de huecos en el sistema, producidos por la diferencia entre la valencia promedio del Co y el Fe.

El coeficiente Seebeck en función de la temperatura de los compuestos estudiados es positivo, confirmando que los portadores de carga mayoritarios son huecos. Se encontró que $S(T)$ tiene una región lineal, similar a lo observado en $\rho(T)$. $S(T)$ se separa del comportamiento lineal y tiende a saturar a temperaturas cercanas a la ambiente. Este comportamiento no está explicado hasta el momento, por lo que es necesario investigar más a fondo los fenómenos involucrados. Sin embargo, $S(T)$ de los compuestos en estudio muestra la tendencia esperada. En el sistema $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ los valores de termopotencia disminuyen para $x=0.03$ y 0.05 , respecto a la muestra con $x=0.00$, pero para $x=0.04$ aumenta, por lo que se concluye que esta muestra presenta un coeficiente Seebeck óptimo. El coeficiente Seebeck del sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$

aumentó conforme aumenta la concentración de Fe. Lo anterior permite concluir que la sustitución parcial de Co por Fe es adecuada para incrementar el valor del coeficiente Seebeck.

Por último, el factor de potencia de las muestras estudiadas fue máximo en el sistema $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ con $x=0.10$, con un valor de $135.24 \mu\text{W}/\text{mK}^2$. Por lo tanto, este compuesto es óptimo en términos del factor de potencia.

Como un comentario final, dados los resultados aquí reportados, se necesita de la medición de la conductividad térmica con el fin de poder evaluar la figura de merito. Otro aspecto de importancia es estudiar estos sistemas a temperaturas mayores a las estudiadas en este trabajo, con la finalidad de conocer si a temperaturas mayores del ambiente sus características termoeléctricas mejoran.

Bibliografía

- [1] T. Wu, T. A. Tyson, H. Chen, J. Bai, H. Wang, and C. Jaye, “A structural change in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ associated with enhanced thermoelectric properties,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, p. 455602, oct 2012.
- [2] D. Beretta, N. Neophytou, J. M. Hodges, M. G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Martin-Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. Müller, B. Dörling, M. Campoy-Quiles, and M. Caironi, “Thermoelectrics: From history, a window to the future,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 138, pp. 210–225, 2019.
- [3] Y. Yin, B. Tudu, and A. Tiwari, “Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules,” *Vacuum*, vol. 146, pp. 356–374, 2017.
- [4] T. M. Tritt, “Thermoelectric phenomena, materials, and applications,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, no. 1, pp. 433–448, 2011.
- [5] T. A. Tyson, Z. Chen, Q. Jie, Q. Li, and J. J. Tu, “Local structure of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 024109, 2009.
- [6] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, “Metal-insulator transitions,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 70, pp. 1039–1263, Oct 1998.
- [7] Y.-H. Lin, C.-W. Nan, Y. Liu, J. Li, T. Mizokawa, and Z. Shen, “High-temperature electrical transport and thermoelectric power of partially substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 1, pp. 132–136, 2007.

- [8] Y. Miyazaki, M. Onoda, T. Oku, M. Kikuchi, Y. Ishii, Y. Ono, Y. Morii, and T. Kajitani, “Modulated structure of the thermoelectric compound $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 71, no. 2, pp. 491–497, 2002.
- [9] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, and J. Hejtmanek, “Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 166–175, Jul 2000.
- [10] G. Klirat, M. Aksan, S. Rasekh, M. Madre, J. Diez, and A. Sotelo, “Decrease of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ thermal conductivity by yb-doping,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 10, Part A, pp. 12529–12534, 2015.
- [11] P. Limelette, V. Hardy, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, D. Flahaut, S. Hébert, R. Frésard, C. Simon, J. Noudem, and A. Maignan, “Strongly correlated properties of the thermoelectric cobalt oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 233108, Jun 2005.
- [12] W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, “Thermopower in cobalt oxides,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 6869–6872, Sep 2000.
- [13] T. Wu, T. A. Tyson, J. Bai, K. Pandya, C. Jaye, and D. Fischer, “On the origin of enhanced thermoelectricity in fe doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 4114–4121, 2013.
- [14] F. Delorme, C. F. Martin, P. Marudhachalam, D. Ovono Ovono, and G. Guzman, “Effect of ca substitution by sr on the thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 5, pp. 2311–2315, 2011.
- [15] Y. Wang, L. Xu, Y. Sui, X. Wang, J. Cheng, and W. Su, “Enhanced electron correlation in rare-earth doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 6, p. 062114, 2010.

- [16] G. Constantinescu, S. Rasekh, M. A. Torres, M. A. Madre, A. Sotelo, and J. C. Diez, “Improvement of thermoelectric properties in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by Ba doping,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 6, pp. 3466–3473, 2015.
- [17] Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, W. Su, and X. Liu, “Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ by cold high-pressure fabrication,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 3, p. 033708, 2010.
- [18] G. D. Tang, Z. H. Wang, X. N. Xu, L. Qiu, and Y. W. Du, “Evidence of spin-density-wave transition and enhanced thermoelectric properties in $\text{Ca}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 5, p. 053715, 2010.
- [19] J. Nan, J. Wu, Y. Deng, and C.-W. Nan, “Thermoelectric properties of La -doped $\text{Ca} - \text{Co} - \text{O}$ misfit cobaltites,” *Solid State Communications*, vol. 124, no. 7, pp. 243–246, 2002.
- [20] W. Viñas and H. Mancini, *Ciencia de los materiales*. Ariel Ciencias, H.L. Mancini, 2003.
- [21] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, and M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*. UK: Oxford University Press, 2000.
- [22] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. USA: John Wiley and Sons, Inc., 8 ed., 2005.
- [23] W. Zachariasen, *Theory of X-Ray diffraction in Crystals*. USA: Dover Publications Inc., 1967.
- [24] C. Brown and L. Villaseca, *Física de los sólidos*. Reverte, 2020.
- [25] D. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. International Thomson Editores, 3 ed., 1998.

- [26] H. Cortés, P. Martínez, and H. Valencia, *Fundamentos de Cristalografía*. Elizcom S.a.s, 2006.
- [27] C. Klein and C. Hurlbut, *Manual mineralogía. I*. No. v. 1 in Manual de Mineralogía: basado en la obra de J. D. Dana, Editorial Reverte, 1996.
- [28] T. Hahn and International Union of Crystallography, *International tables for crystallography*, vol. A, Space-group symmetry. D. Reidel, 1983.
- [29] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials Science and Engineering, an introduction*. John Wiley and Sons, Inc., 8 ed., 2010.
- [30] P. Y. Z. Vitalij K. Pecharsky, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer New York, NY, 8 ed., 2009.
- [31] M. Álvarez Láinez, H. Martínez-Tejada, and F. Isaza, *Nanotecnología: Fundamentos y aplicaciones*. Universidad de Antioquia, 2020.
- [32] Y. Yildiz and A. Manzak, *Cobalt Compounds and Applications*. IntechOpen, 2019.
- [33] M. L. Ramón G., *Introducción al método de Rietveld*. Centro de Investigación en Energía, UNAM, 2007.
- [34] R. Young, *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993.
- [35] M. G. González and M. N. A., *Principios de Microscopía Electrónica de barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*. Facultad de Química, UNAM: Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, 2006.
- [36] J. Renau-Piqueras and M. Faura, “Principios básicos del microscopio electrónico de barrido,” 1994.
- [37] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer New York, NY, 4 ed., 2018.

- [38] J. I. C. Penagos, “Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM),” *Elementos*, vol. 3, no. 3, pp. 133–146, 2013.
- [39] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, “Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM),” in *Scanning microscopy for nanotechnology*, pp. 1–40, Springer, 2006.
- [40] A. Mohammed and A. Abdullah, “Scanning electron microscopy (SEM): A review,” in *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, pp. 7–9, 2018.
- [41] V.-D. Hodoroaba, “Energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS),” in *Characterization of Nanoparticles*, pp. 397–417, Elsevier, 2020.
- [42] D. Shindo and T. Oikawa, “Energy dispersive x-ray spectroscopy,” in *Analytical electron microscopy for materials science*, pp. 81–102, Springer, 2002.
- [43] M. Ashby, H. Shercliff, and D. Cebon, *Materials Engineering, Science, Processing and Design*. Butterworth-Heinemann, 1 ed., 2007.
- [44] M. Rudan, *Physics of Semiconductor Devices*. USA: Springer, 2015.
- [45] M. Grundmann, *The physics of semiconductors: An I*. UK: Wiley and Sons, Inc., 2 ed., 2014.
- [46] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*. USA: Holt-Saunders, 1976.
- [47] P. Makula, M. Pacia, and W. Macyk, “How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv–vis spectra,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, 2018.
- [48] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 15, p. 627–637, 1966.
- [49] N. Mott and E. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. OUP Oxford, 2012.

- [50] J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Dover books explaining science and mathematics, Dover, 1975.
- [51] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si," *Materials Research Bulletin*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968.
- [52] P. Kubelka and F. Munk, "Ein beitrage zur optik der farbanstriche," *Zeitschrift für Technische Physik*, vol. 12, pp. 593–601, 1931.
- [53] V. Daven, *Introduction to Applied Solid State Physics*. Springer, 1980.
- [54] K. Kadowaki and S. Woods, "Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-fermion compounds," *Solid State Communications*, vol. 58, no. 8, pp. 507–509, 1986.
- [55] J. McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*. Limusa, 1996.
- [56] M. Nunez, *Física/Physics*. Editorial Limusa S.A. De C.V., 2002.
- [57] H. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*. Springer, 2010.
- [58] V. A. Perez, *Estudio del poder termoeléctrico en el sistema cerámico $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* . PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, 1997.
- [59] A. Ioffe, *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*. Infosearch Limited London, 1956.
- [60] D. MacDonald, *Thermoelectricity an introduction to the principles*. John Wiley and Sons Inc., 1962.
- [61] G. Nolas, J. Sharp, and H. Goldsmid, *Thermoelectrics, Basic Principles and New Materials Developments*. Springer, 1962.
- [62] D. D. Pollock, *Physical Properties of Materials for Engineers, Vol. II*. CRC Press, 2018.

- [63] M. Ohtaki, "Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 119, no. 1395, pp. 770–775, 2011.
- [64] J. J. Urban, A. K. Menon, Z. Tian, A. Jain, and K. Hippalgaonkar, "New horizons in thermoelectric materials: Correlated electrons, organic transport, machine learning, and more," *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 18, p. 180902, 2019.
- [65] M. Ballesteros, *Tecnología de proceso y transformación de materiales*. Aula politécnica, Universitat Politècnica de Catalunya. Iniciativa Digital Politecnica, 2005.
- [66] M. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*. Butterworth-Heinemann, 2 ed., 1999.
- [67] M. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*. USA: Marcel Dekker, Inc., 2 ed.
- [68] C. Carter and M. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*. Springer, 2007.
- [69] R. Rice, *Ceramic Fabrication Technology*. USA: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [70] *Manual de Difractómetro de rayos X Siemens D5000 (Orden No. C79000-G3476-C137-11)*.
- [71] J. Moreno Orea, *Determinación de la energía de brecha prohibida de compuestos presentes en mezclas de polvos: sistemas bifásicos*. PhD thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, 2018.
- [72] D. Harris and V. Navarro, *Análisis químico cuantitativo*. Reverté, 2007.
- [73] *Manual de Espectrofotómetro Shimadzu UV-Visible (UV-2600/2700)*.
- [74] *Manual de Esfera Integradora de Espectrofotómetro Shimadzu UV-Visible (UV-2600/2700)*.

- [75] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley and Sons Inc., 3 ed., 2006.
- [76] Q. Fu, Y. Xiong, W. Zhang, and D. Xu, “A setup for measuring the seebeck coefficient and the electrical resistivity of bulk thermoelectric materials,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 88, no. 9, p. 0951111, 2017.
- [77] P. M. Chaikin and J. F. Kwak, “Apparatus for thermopower measurements on organic conductors,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 46, no. 2, pp. 218–220, 1975.
- [78] S. Yoon, M.-J. Kwon, O.-J. and Jung, J. Yoo, and C. Park, “Synthesized from a stoichiometric mixture of Co_3O_4 and CaCO_3 by solid-state reaction method,” *Dept. of Materials Science and Engineering, Seoul National Univ.*, 2011.
- [79] H. Fjellvåg, E. Gulbrandsen, S. Aasland, A. Olsen, and B. C. Hauback, “Crystal structure and possible charge ordering in one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 124, no. 1, pp. 190–194, 1996.
- [80] E. Woermann and A. Muan, “Phase equilibria in the system CaO –cobalt oxide in air,” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 32, no. 5, pp. 1455–1459, 1970.
- [81] D. Sedmidubský, V. Jakeš, O. Jankovský, J. Leitner, Z. Sofer, and J. Hejtmánek, “Phase equilibria in $\text{Ca} - \text{Co} - \text{O}$ system,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 194, pp. 199–205, 2012.
- [82] G. Goupil, T. Delahaye, B. Sala, F. L. Joud, and G. Gauthier, “Selection and study of basic layered cobaltites as mixed ionic–electronic conductors for proton conducting fuel cells,” *Solid State Ionics*, vol. 263, pp. 15–22, 2014.
- [83] Y. Miyazaki, Y. Suzuki, M. Onoda, Y. Ishii, Y. Morii, and T. Kajitani, “Modulated structure of misfit layered cobalt oxide $[(\text{Ca}_{0.90}\text{Bi}_{0.10})_2(\text{Co}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{O}_3]_p\text{CoO}_2$,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, pp. 6252–6258, 09 2004.

- [84] Q. Li, “On the thermoelectric properties of layered cobaltates,” *MRS Online Proceedings Library*, vol. 886, 2006.
- [85] X. Song, Y. Chen, S. Chen, E. Barbero, E. L. Thomas, and P. Barnes, “Significant enhancement of electrical transport properties of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \delta$ through Yb doping,” *Solid State Communications*, vol. 152, no. 16, pp. 1509–1512, 2012.
- [86] G. Constantinescu, S. M. Mikhalev, A. D. Lisenkov, D. V. Lopes, A. R. Sarabando, M. C. Ferro, T. F. de Silva, S. A. Sergiienko, and A. V. Kovalevsky, “Prospects for electrical performance tuning in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ materials by metallic Fe and Ni particles additions,” *Materials*, vol. 14, no. 4, 2021.
- [87] A. Fedotov, A. Fedotov, A. Mazanik, I. Svito, A. Saad, I. Troyanchuk, M. Bushinski, V. Fedotova, P. Zukowski, and T. Koltunowicz, “Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based ceramics doped with Fe and/or Y,” *ACTA PHYSICA POLONICA A*, vol. 125, pp. 1344–1347, 2014.
- [88] Y.-C. Liou, W. Tsai, W. Lin, and U. Lee, “Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and CuAlO_2 ceramics of the thermoelectric application using a reaction-sintering process,” *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 44, pp. 17–22, 2008.
- [89] A. M. dos Santos, D. Thomazini, and M. V. Gelfuso, “Cold sintering and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 9, pp. 14064–14070, 2020.
- [90] S. Pinitsoontorn, N. Lerssongkram, N. Keawprak, and V. Amornkitbamrung, “Thermoelectric properties of transition metals-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_9 + \delta$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ and Zn),” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 23, pp. 1050–1056, 2011.
- [91] Lusiana, “Pembuatan material termolektrik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dengan metoda padatan,” *Jurnal Teknik Mesin Cakram*, vol. 4, no. 1, pp. 20–25, 2021.

- [92] K. Agilandeswari and R. K. A., “Synthesis, characterization, temperature dependent electrical and magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by a starch assisted sol-gel combustion method,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 364, pp. 117–124, 2014.
- [93] Z. Shi, F. Gao, J. Zhu, J. Xu, Y. Zhang, T. Gao, and M. Qin, “Influence of liquid-phase sintering on microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based ceramics with Bi_2O_3 additive,” *Journal of Materiomics*, vol. 5, no. 4, pp. 711–720, 2019.
- [94] A. Mishra, S. Mahana, D. Topwal, U. Manju, and S. Bhattacharjee, “Optical and low temperature magnetic properties study on sol-gel derived misfit calcium cobaltite,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1832, no. 1, p. 030019, 2017.
- [95] Z. Shi, Y. Zhang, R. Zhang, Z. Lou, M. Qin, P. Zhang, J. Xu, F. Gao, and H. Yan, “Microstructure and thermoelectric performance of La-doped $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ag}_{0.1})_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /nano-sized Ag composite ceramics,” *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, vol. 2, no. 1, pp. 7–16, 2020.
- [96] S. S. Li, *Semiconductor Physical Electronics*. Springer, 2006.
- [97] Y. Huang, B. Zhao, J. Fang, R. Ang, and Y. Sun, “Tunning of microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by high-magnetic-field sintering,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 12, p. 123713, 2011.
- [98] Y. Ikeda, K. Saito, and R. Okazaki, “Thermoelectric transport in the layered $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Rh}_x\text{O}_9$ single crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 119, p. 225105, June 2016.
- [99] J. Velasco, *Fotoelectroquímica de semiconductores: Su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar*. Reverte, 2012.
- [100] Y. Wang, Y. Sui, P. Ren, L. Wang, X. Wang, W. Su, and H. Fan, “Strongly correlated properties and enhanced thermoelectric response in $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$

- (M = Fe, Mn and Cu),” *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, p. 1155–1163, 2010.
- [101] F. R. Pratama, R. Saito, and N. T. Hung, “Magneto-seebeck coefficient of the fermi liquid in three-dimensional dirac and weyl semimetals,” *Physical Review B*, vol. 106, Aug 2022.
- [102] T. Takeuchi, T. Kondo, T. Kitao, K. Soda, M. Shikano, R. Funahashi, M. Mikami, and U. Mizutani, “Electronic structure near the fermi level in the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ layered cobalt oxide,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 144-147, pp. 849–852, 2005. Proceeding of the Fourteenth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics.
- [103] A. Abdul, K. Gautam, S. Majid, S. Francoual, F. Rahman, F. M. D. Groot, and D. Shukla, “Origin of the high seebeck coefficient of the misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ cobaltate from site-specific valency and spin-state determinations,” *Physical Review B*, vol. 101, no. 22, 2020.

Apéndice A

I. Difractogramas

En este apéndice se incluyen los difractogramas de los compuestos $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ por separado.

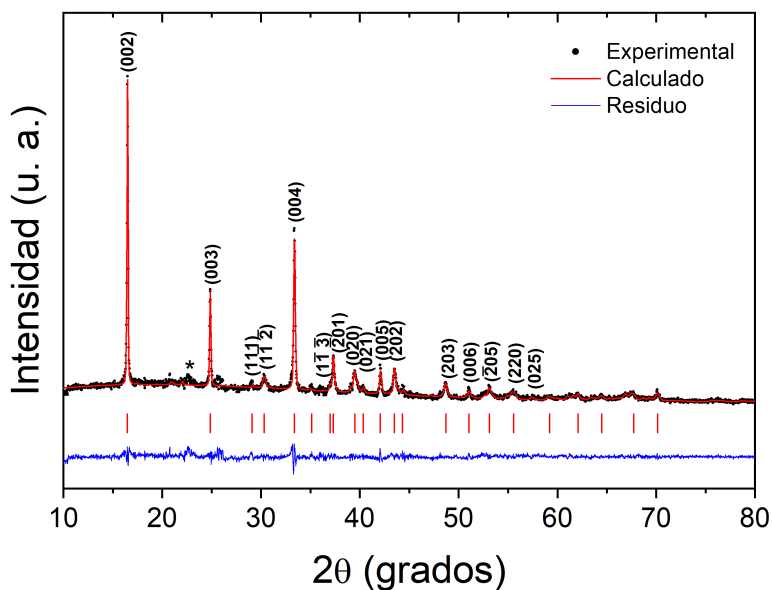


Figura A.1: Difractograma de RX del compuesto $\text{Ca}_{2.97}\text{Yb}_{0.03}\text{Co}_4\text{O}_9$. Se incluye el patrón experimental (puntos) y el calculado (línea roja), así como su diferencia (residuo, línea azul). Se indica la posición de los máximos de intensidad con barras verticales ubicadas entre el patrón de difracción y el residuo, también se indican los planos cristalográficos asociados a dichos máximos.

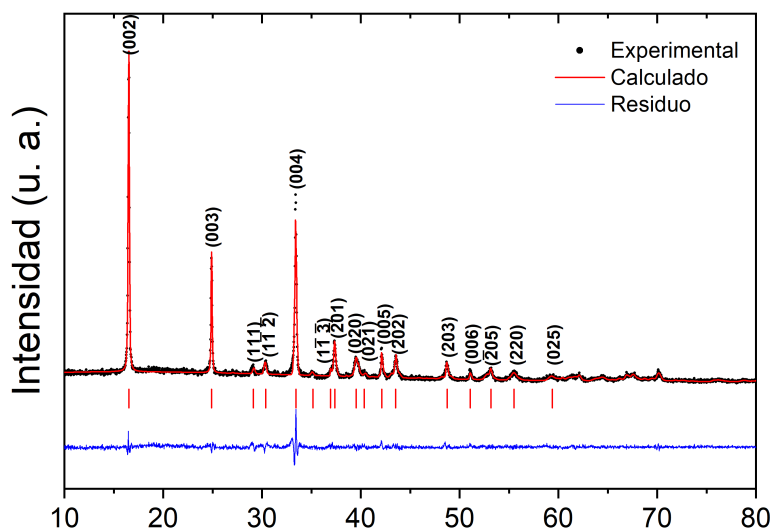


Figura A.2: Difractograma de RX del compuesto $\text{Ca}_{2.96}\text{Yb}_{0.04}\text{Co}_4\text{O}_9$. Se incluye el patrón experimental (puntos) y el calculado (línea roja), así como su diferencia (residuo, línea azul). Se indica la posición de los máximos de intensidad con barras verticales ubicadas entre el patrón de difracción y el residuo, también se indican los planos cristalográficos asociados a dichos máximos.

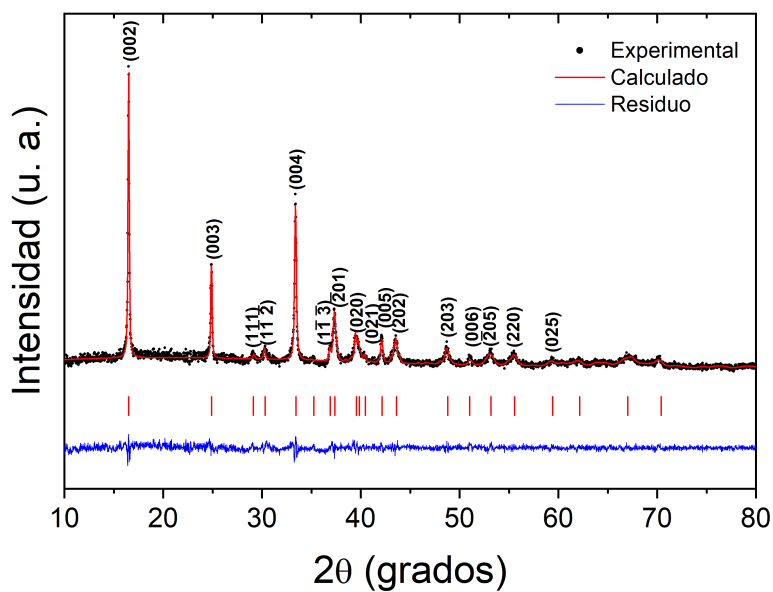


Figura A.3: Difractograma de RX del compuesto $\text{Ca}_{2.95}\text{Yb}_{0.05}\text{Co}_4\text{O}_9$. Se incluye el patrón experimental (puntos) y el calculado (línea roja), así como su diferencia (residuo, línea azul). Se indica la posición de los máximos de intensidad con barras verticales ubicadas entre el patrón de difracción y el residuo, también se indican los planos cristalográficos asociados a dichos máximos.

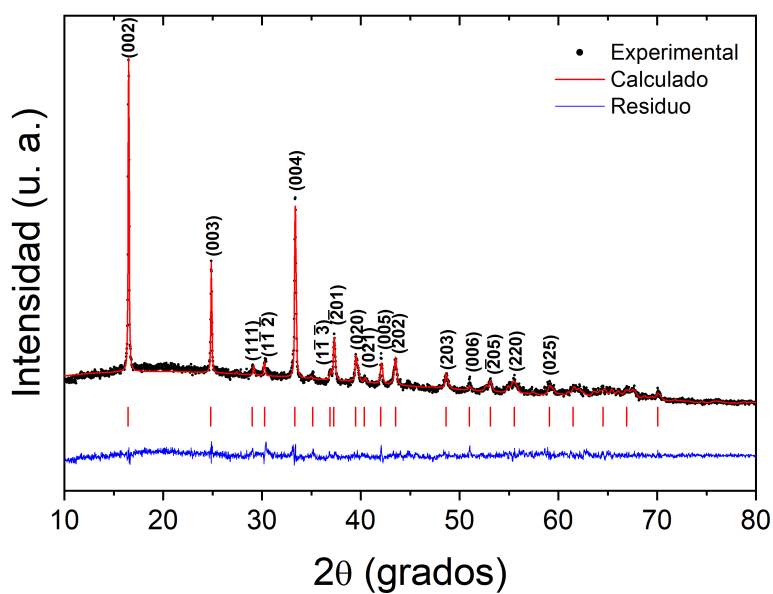


Figura A.4: Difractograma de RX del compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_9$. Se incluye el patrón experimental (puntos) y el calculado (línea roja), así como su diferencia (residuo, línea azul). Se indica la posición de los máximos de intensidad con barras verticales ubicadas entre el patrón de difracción y el residuo, también se indican los planos cristalográficos asociados a dichos máximos.

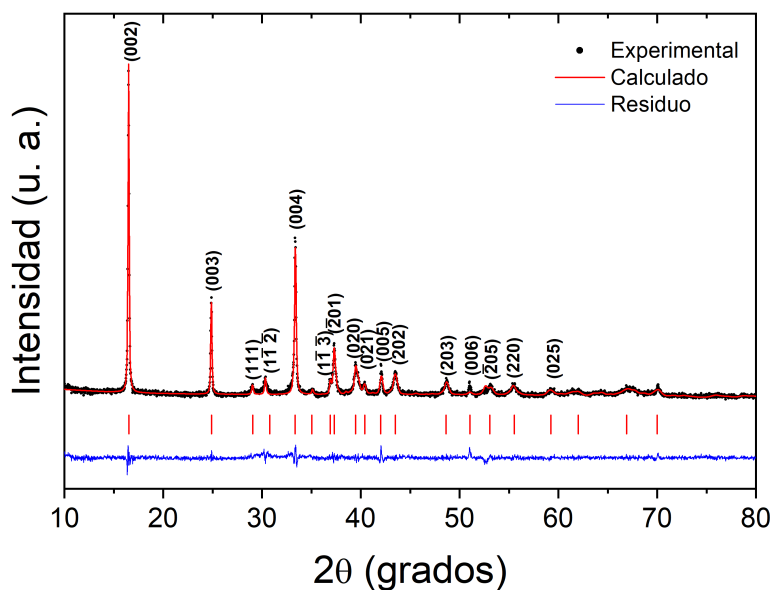


Figura A.5: Difractograma de RX del compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_9$. Se incluye el patrón experimental (puntos) y el calculado (línea roja), así como su diferencia (residuo, línea azul). Se indica la posición de los máximos de intensidad con barras verticales ubicadas entre el patrón de difracción y el residuo, también se indican los planos cristalográficos asociados a dichos máximos.

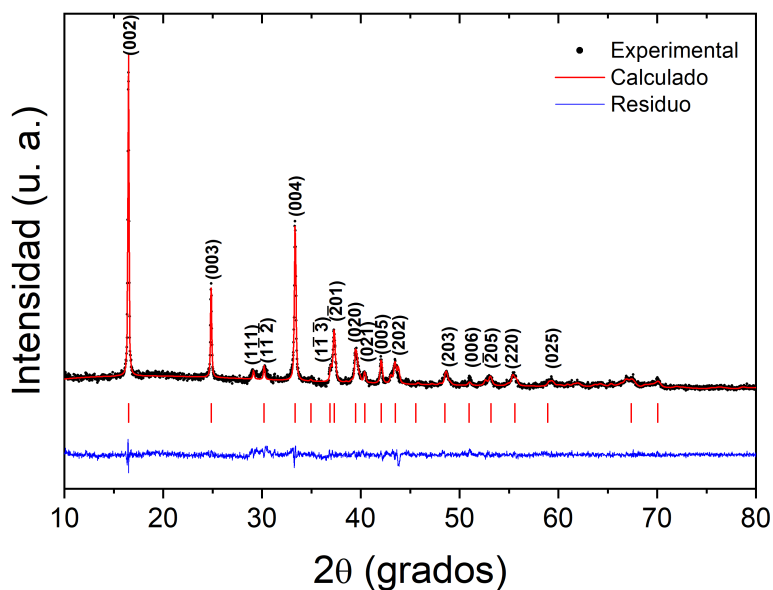


Figura A.6: Difractograma de RX del compuesto $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_9$. Se incluye el patrón experimental (puntos) y el calculado (línea roja), así como su diferencia (residuo, línea azul). Se indica la posición de los máximos de intensidad con barras verticales ubicadas entre el patrón de difracción y el residuo, también se indican los planos cristalográficos asociados a dichos máximos.