# CARACTERIZACIÓN DE Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> Y SU POSIBLE UTILIZACIÓN EN UNIONES TERMOELÉCTRICAS

por

## VÍCTOR CCENTE OLARTE

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de

## MAESTRÍA EN CIENCIAS

en

# FÍSICA

## UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ

### Mayo - 2013

Aprobado por:

Dr. Dorial Castellanos Rodríguez Presidente, Comité Graduado

Dr. Héctor Méndez Mella Miembro, Comité Graduado

Dr. Yong-Jihn Kim Miembro, Comité Graduado

Dr. Dorial Castellanos Rodríguez Director de Departamento

Dr. Luis R. Cáceres Representante de Estudios Graduados Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

#### ABSTRACT

 $Cs_2CoBr_4$  crystals were grown by the method of fast evaporation. The capacitance of crystals were determined using the LCZ method in the temperature range of 273 K to 310 K and frequency range of 10 KHz to 1 MHz. Graphs of capacitance versus frequency at constant temperature and capacitance versus temperature at constant frequency were constructed. It was found that the crystals undergo a series of phase transitions occurring at a critical temperature of 282 K and 287 K. These transitions correspond to an incommesurate phase transition associated to the Jahn-Teller effect. Strong oscillations observed were due to an induced dipole moment in the crystals which oscillates with the applied external electric field and due to the movement of the ion at position B in the unit cell of the  $A_2BX_4$  structure.

We also measured the thermoelectric properties of Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> crystals above room temperature using in addition constantan and flux soul wires KH513 from Lincoln Electric. Its average Seebeck coefficient was measured to be  $\alpha \approx 1417.47 \ \mu\text{V/K}$ , resistivity was moderate at around  $\rho \approx 6818.82 \times 10^{-2} \ \Omega$ cm, thermal conductivity  $k \approx 7.72 \times 10^{-7} \ \text{W/mK}$ , yield  $\eta \approx 0.29182$  and figure of merit  $Z \approx 3.83 \times 10^{-3} \ \text{K}^{-1}$  for a temperature difference of  $\Delta T \approx 430 \ \text{K}$ , where the high temperature was  $T_h \approx 743 \ \text{K}$  and the cold temperature  $T_c \approx 313 \ \text{K}$ . According to the spectroscopic X-ray analysis, the material is made up of Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>, Cs<sub>3</sub>CoBr<sub>5</sub>, Co<sub>6</sub>C(CO)<sub>12</sub>S<sub>2</sub>, Fe<sub>1.874</sub>Sn<sub>0.096</sub>O<sub>3</sub> and Ba<sub>4</sub>In<sub>6</sub>O<sub>13</sub> whose respective crystalline structures were: orthorhombic, tetragonal, monoclinic, hexagonal, and orthorhombic.

#### RESUMEN

Se crecieron cristales de  $Cs_2CoBr_4$  por el método de evaporación rápida y se determinó la capacitancia utilizando el método LCZ. La capacitancia para esta muestra fue estudiada en un rango de temperatura de 273 K a 310 K y frecuencias en el intervalo de 10 KHz a 1 MHz. Se construyeron gráficas de capacitancia versus frecuencia a una temperatura constante y de capacitancia versus temperatura a una frecuencia constante en las cuales se observó que estos cristales pasan por una serie de transiciones de fase. Éstas ocurren a una temperatura crítica de 282 K y 287 K. Corresponden a una transición de tipo inconmensurable y están asociadas al efecto Jahn-Teller. Las oscilaciones fuertes observadas se deben a un momento dipolar inducido en los cristales que oscila con el campo eléctrico externo aplicado y al movimiento del ion que ocupa la posición B en la celda unidad de la estructura  $A_2BX_4$ .

Además, se midieron las propiedades termoeléctricas de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> sobre la temperatura ambiente utilizando en adición alambres de constantán y KH513 de la fábrica Lincoln Electric. Se ha medido su coeficiente de Seebeck promedio  $\overline{\alpha} \approx 1417.47 \ \mu\text{V/K}$ , resistividad  $\rho \approx 6818.82 \times 10^{-2} \ \Omega\text{cm}$ , conductividad térmica  $\kappa \approx 8.99 \times 10^{-7} \ \text{W/mK}$ , rendimiento  $\eta \approx 0.29182 \ \text{y}$ Figura de mérito  $Z \approx 3.83 \times 10^{-3} \ \text{K}^{-1}$  a una diferencia de temperatura  $\Delta T \approx 430 \ \text{K}$ . La medida de temperatura en la parte caliente fue  $T_h \approx 743 \ \text{K}$  y en la parte fría es de  $T_c \approx 313 \ \text{K}$ . Según el análisis espectroscópico de rayos X, el material se compone de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>, Cs<sub>3</sub>CoBr<sub>5</sub>, Co<sub>6</sub>C(CO)<sub>12</sub>S<sub>2</sub>, Ba<sub>4</sub>In<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, Fe<sub>1.874</sub>Sn<sub>0.096</sub>O<sub>3</sub>, cuyas respectivas estructuras cristalinas fueron: ortorrómbica, tetragonal, hexagonal, monoclínica y ortorrómbica.

# **DECLARACIÓN DE DERECHOS DE AUTOR**

Reservados todos los derechos del autor. Esta tesis no puede ser reproducida parcial ni totalmente en ninguna forma o mediante sistema alguno, sin permiso escrito del autor.

#### DEDICATORIA

A Dios por estar conmigo infundirme mi camino, por darme valor y dotarme de sabiduría para realizar este proyecto.

A mis hijos: Víctor Leonardo, Vicmarie Michelle, Zenmarie Nicolle y Denielys Marie, quienes me llenan de felicidad, son mi razón de vivir y me acompañan en todos mis estados de ánimo...

A mis padres, Zenobia Olarte Barrientos y Antonio Ccente Taype; a ellos les debo una gratitud infinita por sus largas noches en vela, enormes esfuerzos y sacrificios para hacer de mí una persona de bien.

A mis hermanos: Julia, Florentino, Fidel, Concepción, Fortunata, Nieves y José A. por sus constantes estímulos para lograr mi superación; a los que ya están en el cielo; Ceferino, Mauro, Edilberto, Teodoro, mi querido tío Teodosio y mi primo Juan por las huellas que dejaron en mí y por los momentos y las ideas que compartimos.

A mis sobrinos de Perú y a los de Puerto Rico por inspirarme a mirar un horizonte más prometedor, y para que en los espejos de la vida proyecten su imagen tan alta como quieran.

A Denisse por ser mi amiga, mi novia, mi esposa y madre de mis hijos, por apoyarme en las dificultades para lograr el éxito.

A mis suegros y mis cuñadas por sus valiosas colaboraciones, y sobre todo, por manifestarme su apoyo justo cuando más lo necesitaba, y de cierta manera, llenar un poco ese vacío de una familia lejana. Los mismos créditos a Miguel Cruz y a su esposa Mirella De los Ríos por mostrarse solidarios en los momentos más difíciles de mi vida.

A todos ellos, sin lugar a dudas, lo mejor de mí en su momento.

v

#### AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a Dios, todo lo que puso a mi alcance para realizar esta investigación, en especial, al Dr. Dorial Castellanos por brindarme la oportunidad de trabajar en su laboratorio, por confiar en mí y por dirigirme durante las etapas de la investigación. Su estímulo constante, su sabiduría y su paciencia permitieron culminar este proyecto. Agradezco también la valiosa colaboración del Dr. Héctor Méndez por contribuir a que se hiciera posible este logro, al Dr. Yong-Jihn por aceptar ser miembro del Comité de Tesis y a la Dra. María Huertas por sus horas dedicadas a la lectura y a la corrección de los manuscritos.

De igual manera ofrezco mi gratitud a los Profesores del Departamento de Física de la Universidad de Puerto Rico, Recinto Universitario de Mayagüez (UPRM), en especial, a aquéllos que impartieron los cursos en los que estuve matriculado y ampliaron mis conocimientos, y a los demás miembros del Comité graduado por sus oportunas sugerencias y correcciones. A la Universidad de Puerto Rico, Recinto Universitario de Mayagüez por los fondos utilizados en el desarrollo de este experimento.

Extiendo mi gratitud hacia mis compañeros de estudio quienes me hicieron fácil el estar lejos de casa y me brindaron su apoyo incondicional, moral y espiritual y, a la vida misma por enseñarme que en ella hay muchos caminos, pero si alguno resulta fácil, de seguro no será el que me lleve al éxito.

### **LISTA DE CONTENIDO**

DECLARACIÓN DE DERECHOS DE AUTOR	iv
AGRADECIMIENTOS	vi
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II TRABAJOS PREVIOS	5
CAPÍTULO III OBJETIVOS	
CAPÍTULO IV MARCO TEÓRICO	
4.1 Definición de Cristal	
4.2 Concepto de capacitancia	
4.3 Capacitor de placas paralelas	
4.4 Capacitores con dieléctricos	
4.5 Dipolo eléctrico en un campo eléctrico externo	
4.6 Medida de la constante dieléctrica	
4.7 Resonancia de un circuito LCZ en serie	
4.8 Capacitores dependientes de la frecuencia	
4.9 Difracción de rayos X	
4.10 El efecto Jahn-Teller	
4.11 Inconmensurabilidad	
4.11.1 Introducción	
4.11.2 Inspección de materiales inconmensurables	
4.12 TERMOELECTRICIDAD	
4.12. 1 Definición	
4.13 Efectos termoeléctricos	
4. 14 Funcionamiento y diseño de elementos termoeléctricos	

4.15 Descripción de la generación termoeléctrica	
4.16 Elementos de nuestro par termoeléctrico	
4.16.1 Elemento negativo n	35
4.16.2 Elemento positivo p	
CAPÍTULO V PROCEDIMIENTO	
5.1 Preparación y crecimiento de tetrabromocobalto de cesio, Cs2CoBr4	
5.2 Preparación de la pastilla de $Cs_2CoBr_4$	39
5.3 Caracterización de los cristales mediante la difracción de rayos X	40
5.4 Construcción del capacitor a partir de $Cs_2CoBr_4$ y la medida de la capacitancia	
5.5 Recolección de datos	
5.6 Elaboración de materiales termoeléctricos	
5.7 Medición de voltaje, corriente y resistencia	47
5.7.1 Medición de voltaje	47
5.7.2 Medición de la corriente	
5.7.3 Medición de la resistencia	49
5.8 Medida del rendimiento	49
CAPÍTULO VI RESULTADOS	51
6.1 Crecimiento de Cristales Cs <sub>2</sub> CoBr <sub>4</sub>	51
6.2 Cristales de Cs <sub>2</sub> CoBr <sub>4</sub>	51
6.3 Medición del voltaje sin carga	61
6.4 Medida de voltaje y corriente	64
6.5 Medida de Resistencia	66
CAPÍTULO VII ANÁLISIS	68
7.1 Preparación de cristales	68
7.2 Medición de la capacitancia y constante dieléctrica	69

7.3 Cristales de Cs <sub>2</sub> CoBr <sub>4</sub>	69
7.4 El campo eléctrico, momento dipolar, energía y constante dieléctrica para	Cs <sub>2</sub> CoBr <sub>4</sub> 75
7.5 Análisis de voltaje	77
7.6 Análisis de voltaje y corriente	
7.7 Análisis de resistencia	
7.8 Rendimiento de generación termoeléctrica	
7.9 Componentes del termopar	
7.10 Análisis de errores	86
CAPÍTULO VIII CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
BIBLIOGRAFÍA	

### **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1.1 La celda unidad para un cristal del tipo ABX <sub>3</sub>	4
Figura 1.2 La estructura correspondiente a un octavo de celda de la celda unidad para un cris del tipo A <sub>2</sub> BX <sub>4</sub>	stal 4
Figura 4.1 La estructura cristalina se genera al asociar un grupo base a cada punto de la red <sup>[19]</sup>	<sup>]</sup> 12
Figura 4.2 Condensador de placas paralelas	. 13
Figura 4.4 Efecto del campo eléctrico sobre el dipolo	. 19
Figura 4.6 Diagrama que muestra la deducción de la Ley de Bragg	. 23
Figura 4.7 Estados de baja energía en el efecto Jahn-Teller	. 25
Figura 4.8 Posición de los átomos antes y después de una transición de fase	. 26
Figura 4.9 Efecto Seebeck	. 30
Figura 4.10 Efecto Peltier	. 31
Figura 4.11 Mecanismo termoeléctrico	. 33
Figura 4.12 Circuito termopar básico	. 33
Figura 5.1 a) Crecimiento de cristales de Cs <sub>2</sub> CoBr <sub>4</sub> por evaporación rápida. b) resultado final la evaporación	de . 39
Figura 5.2 Material cristalino Cs <sub>2</sub> CoBr <sub>4</sub> .	. 40
Figura 5.3 Capacitor de Cs <sub>2</sub> CoBr <sub>4</sub>	. 40
Figura 5.4 Equipo D-500 Siemens y trayectoria de rayos en el difractómetro	. 41
Figura 5.5 Montaje para la medida de la constante dieléctrica	. 42
Figura 5.6 Circuito RLC correspondiente al montaje de la Figura 5.5	. 42
Figura 5.7 Controlador de temperatura y la fuente de poder	. 43
Figura 5.8 Capacitor dentro del controlador de temperatura	. 43
Figura 5.9 Señal registrada en el osciloscopio para un rango de temperatura	. 44
Figura 5.10 Arreglo para medir voltaje del termopar en corto circuito	. 47

Figura 5.11 Circuito de medida de corriente y voltaje con una carga de 100 $\Omega$	48
Figura 5.12 Montaje para medir la resistencia del termopar	49
Figura 6.1 Espectro de difracción para Cs2CoBr4 en un barrido angular de 10° a 90°	52
Figura 6.2 Capacitancia versus Frecuencia	53
Figura 6.3 Capacitancia versus Temperatura	53
Figura 6.4 Capacitancia versus Frecuencia a 281.05 K	54
Figura 6.5 Capacitancia versus Frecuencia a 286.25 K	55
Figura 6.6 Capacitancia versus Frecuencia a 295.31 K	55
Figura 6.7 Capacitancia versus Temperatura a 133.2 KHz	56
Figura 6.8 Capacitancia versus Temperatura a 133.6 KHz	56
Figura 6.9 Capacitancia versus Temperatura 133.2 KHz y 133.6 KHz	57
Figura 5.10 Capacitancia versus Frecuencia	57
Figura 6.11 Capacitancia versus Temperatura	58
Figura 6.12 Capacitancia versus Frecuencia a 274.5 K	59
Figura 6.13 Capacitancia versus Frecuencia a 279.5 K	59
Figura 6.14 Capacitancia versus Frecuencia a 284.9 K	59
Figura 6.15 Capacitancia versus Temperatura a 280 KHz	60
Figura 6.16 Capacitancia versus Temperatura a 356 KHz	60
Figura 6.17 Capacitancia versus Temperatura a 403 KHz	61
Figura 6.18 Capacitancia versus Temperatura a 280 KHz y 356 KHz	61
Figura 6.19 Voltaje vs. Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con fundente-Cs2CoBr4.	alma 62
Figura 6.20 Voltaje vs. Tiempo del termopar de constantán-alambre con alma funde	ente-
Cs2CoBr4.	63
Figura 6.21 Coeficiente de Seebeck vs. Diferencia de Temperatura del termopar de constan	ntán-
alambre con alma fundente-Cs2CoBr4	64

Figura 6.22 Corriente vs. Diferencia de Temperatura del termopar de constantán alambre con
alma fundente-Cs2CoBr4. Carga 100 Ω
Figura 6.23 Corriente vs. Tiempo del termopar de constantán-alambre con alma fundente-
Cs2CoBr4 y una carga de 100 $\Omega$
Figura 6.24 Voltaje en función de la Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-
alambre con alma fundente-Cs2CoBr4. Carga 100 $\Omega$
Figura 6.25 Resistencia contra Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre
con alma fundente-Cs2CoBr4
Figura 6.26 Resistividad versus la Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-
alambre con alma fundente-Cs2CoBr4
Figura 7.1 Un octavo de celda de la celda unidad cristalina del tipo A <sub>2</sub> BX <sub>4</sub>
Figura 7.2 Reconstrucción del espectro mediante la base de datos del equipo de rayos X 85

### LISTA DE TABLAS

Tabla 6.1 Comportamiento de las temperaturas constantes en el capacitor al va	riar la frecuencia
en la región uno	54
Tabla 6.2 Comportamiento de las temperaturas constantes en el capacitor al va	riar la frecuencia
en la región dos	
Tabla 7.1 Características de Cs <sub>2</sub> CoBr <sub>4</sub>	77
Tabla 7.2 Valores de la constante dieléctrica	

# **CAPÍTULO I**

### **INTRODUCCIÓN**

Actualmente, la comunidad científica en el campo de la física está buscando materiales con propiedades múltiples, en especial, materiales superconductores. Uno de sus objetivos principales es hallar materiales que exhiban el fenómeno de superconductividad a temperaturas cercanas a la del ambiente. La mayoría de los superconductores de alta temperatura son miembros anormales de la familia de las perovskitas del tipo ABX<sub>3</sub> (Figura 1.1) en su forma ideal con estructura cubica, donde los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa). Asociado a este grupo de materiales tenemos a las sales del tipo A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> (Figura 1.2), que son estructuras asociadas de las perovskitas. Éstos, dependiendo del tipo de compuesto, presentan la propiedad de inconmensurabilidad (sufren transiciones de desplazamiento en la red)<sup>[11]</sup>. Ello ha despertado gran interés en investigar este tipo de compuestos. Además, los mismos tienen importantes aplicaciones en el campo científico y tecnológico.

Con estas estructuras se han realizado diversos estudios utilizando diferentes técnicas. Entre ellas cabe destacar: caracterización mediante difracción de rayos X<sup>[7, 15,17]</sup>, constante dieléctrica <sup>[7, 17,20]</sup> y resonancia magnética <sup>[6,7]</sup>. Para las mismas se han estudiado transiciones de fase a temperaturas críticas <sup>[17, 19,28]</sup> y ciertos fenómenos de gran importancia como "la formación de Pares de Cooper", "la inconmensurabilidad <sup>[28]</sup>" y "el efecto Jahn-Teller" <sup>[28]</sup>. Dichos fenómenos han despertado un gran interés ya que son característicos de materiales superconductores. De acuerdo con estudios realizados en la mayoría de estas estructuras, se ha notado la presencia del efecto Jahn-Teller a temperaturas cercanas a la del ambiente. Sorprende que podamos estar próximos a un gran descubrimiento muy anhelado por muchos científicos (superconductividad a temperaturas cercanas a la del ambiente) por su gama de aplicaciones y bajos costos <sup>[7,15, 18]</sup>.

Es nuestro interés continuar la investigación sobre esta rama ya que muestra ser bastante prometedora. Por ello, estos cristales del tipo  $A_2BX_4$  son de gran importancia debido a su propiedad de cambiar de una estructura a otra y exhibir diversas características eléctricas y magnéticas que los hacen muy útiles en áreas diversas tales como la física, la ingeniería, la medicina y la tecnología. Por las razones antes expuestas, nuestro propósito en esta tesis consiste en caracterizar y medir la constante dieléctrica para cristales de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> preparados por el método de evaporación rápida para su posible utilización en uniones termoeléctricas, teniendo en cuenta sus cambios y transiciones de fase en función de la frecuencia y la temperatura <sup>[1,7]</sup>.

Para ello, sometimos los cristales de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> a difracción de rayos X para presentar los resultados de su caracterización. Además, mostramos resultados de temperaturas críticas en las cuales estos cristales pasan por su transición de fase. Utilizamos diferentes gráficas de data experimental recolectada por el método LCZ (circuito que consta de un inductor L, capacitor C e resistor R conectados en serie con una fuente de corriente alterna), con las cuales mostramos variaciones de frecuencia y temperatura tal como propusimos en el objetivo de esta investigación [17,25]

Para cumplir uno de los objetivos formulados, presentamos los resultados de la constante dieléctrica del cristal utilizado, tanto para la fase inconmensurable como para la fase normal. También analizamos el efecto Jahn-Teller, el cual ha estado presente en otros cristales estudiados anteriormente y que pertenecen al grupo  $A_2BX_4$ , con el fin de determinar si dicho

comportamiento es propio de la mayoría de estos cristales y, por ende, puede extenderse a toda la estructura en general.

Por otro lado, la preocupación actual de la comunidad científica debido al aumento acelerado en costos y al impacto negativo sobre el medio ambiente de los combustibles fósiles, es la utilización de fuentes de energía alterna. Una de esas fuentes es la producción de energía utilizando el fenómeno de termoelectricidad. Se sabe desde el siglo XIX, tras los trabajos de Seebeck y Peltier <sup>[1,14,18]</sup>, que la conexión de dos materiales diferentes puede generar una corriente eléctrica. Dicha fuente alterna no ha sido explotada aún suficientemente debido, fundamentalmente, a la pobre eficiencia de los materiales cristalinos utilizados para fabricar las uniones termoeléctricas. Éstos aún reflejan un bajo rendimiento <sup>[1, 18]</sup>.

Por las razones antes expuestas pretendemos continuar con la búsqueda de nuevos métodos de fabricación de materiales para efectuar nuevas combinaciones. Nuestro propósito es mejorar la eficiencia de los generadores termoeléctricos actuales y abaratar los costos de producción de modo que sea una alternativa real frente a las necesidades de demanda energética existente. Con ese fin, elaboramos este trabajo a base de materiales metálicos como los alambres de constantán y alma fundente con # KH513 de fácil adquisición en el mercado, además, del compuesto cristalino Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>, elaborado mediante el método de evaporación rápida <sup>[17]</sup>. Para alcanzar otro de los objetivos construimos un termopar como modelo de prueba con el cual realizamos una serie de medidas, tales como el rendimiento, la Figura de mérito, la resistividad y la conductividad térmica, entre otras, dando resultados satisfactorios para el material que proponemos en esta investigación.

Las estructuras relacionadas a este trabajo constan de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes A, B y X. El catión A que es el de mayor radio atómico se

encuentra en el centro del cubo; el catión B ocupa los ocho vértices y en el centro de las aristas de la celda cúbica se encuentran centrados los aniones X, como se muestran a continuación.



Figura 1.1 La celda unidad para un cristal del tipo ABX<sub>3</sub>



**Figura 1.2** La estructura correspondiente a un octavo de celda de la celda unidad para un cristal del tipo  $A_2BX_4$ .

En las conclusiones, sometemos algunas sugerencias y recomendaciones sobre los estudios que se podrían realizar bajo la misma línea de investigación.

# **CAPÍTULO II**

### **TRABAJOS PREVIOS**

A continuación describimos los trabajos de investigación que a nuestro juicio son los más relevantes referentes a la familia de los cristales del tipo A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub>.

María E. Patiño <sup>[20]</sup>, estudió las transiciones de fase y temperaturas críticas de cristales del tipo A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub>, como son: {N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>. Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> y Cs<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub>, crecidos por el método de evaporación lenta determinando la constante dieléctrica, utilizando la técnica LCZ, estudiadas en un rango de temperatura de 260 K a 350 K y con frecuencias entre 1 KHz y 1 MHz. Al graficar la capacitancia versus la temperatura observó que a las frecuencias dadas hay una serie de transiciones de fase a unas temperaturas criticas de 293 K y 310.7 K para {N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>; de 297.9 K y 288.5 K para Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> y de 306 K, 312 K, 281.3 K, 327.4 K para Cs<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub> y 293 K, 310.7 K.

José E. Nocua<sup>[17]</sup>, estudió la constante dieléctrica de algunos compuestos del tipo A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub>, tales como Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub>, {N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> y Rb<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> entre otros. Dichos cristales fueron elaborados por el método de evaporación rápida. Con ellos se elaboraron pastillas, las cuales fueron sometidas a diferentes presiones para analizar el comportamiento de sus características dieléctricas.

Suárez B. Yefer <sup>[25]</sup>, estudió las transiciones de fase y temperaturas críticas de los cristales de  $Rb_2CoBr_4$  y  $Rb_2ZnCl_4$  por el método de Bridgman modificado, mediante el método LCZ. Las capacitancias de ambas muestras fueron estudiadas en un rango de 260 K a 360 K y las

frecuencias desde 10 Hz hasta 2 MHz. Graficó la capacitancia versus frecuencia a una temperatura constante y de capacitancia versus temperatura a una frecuencia constante. De los resultados encontró que estos cristales pasan por una serie de transiciones de fase. Para Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, la primera transición ocurre a 355 K y la segunda, a 295 K y para Rb<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> ocurre a 355 y 330 K. La primera de éstas, está asociada al efecto de Jahn-Teller y la segunda es una transición de fase estructural de tipo inconmensurable.

Magda Cruz <sup>[3]</sup> y Mauricio Suárez <sup>[28]</sup>, estudiaron transiciones de fase de los cristales Rb2CoBr4, Rb2ZnCl4, Cs2ZnI4 y Rb2CoCl4 respectivamente por el método de Bridgman modificado. Encontraron que las temperaturas de transición ocurren a 335 K y 330 K para el Rb2CoBr4, 355 K y 295 K para el Rb2ZnCl4; 120, 180, 225 y 320 K para el Rb2CoCl4. También determinaron la constante dieléctrica para cada uno de los cristales mencionados utilizando el método LCR para medir la capacitancia.

Chong Xiao, et al, <sup>[2]</sup> presentaron por primera vez, la transición fase de un semiconductorsuperiónico como un nuevo y eficiente conductor para optimizar selectivamente el factor de potencia termoeléctrica basada en la modulación de la propiedad de transporte eléctrico a través de la transición de fase. El valor más bajo de la conductividad térmica se mantuvo sobre un rango de temperatura investigado a través de la reducción de tamaño del grano. Como resultado de ello, obtuvieron nanocristales de Ag<sub>2</sub>Se monodispersos, por ejemplo, el valor maximizado de la Figura de mérito ZT se puede lograr alrededor de la temperatura de transición de fase. Además, junto con la dispersión eficaz de longitud de onda corta de fonones por defectos atómicos creados mediante aleaciones ternarias de plata, compuestos calcogenuro de nanocristales Ag<sub>4</sub>SeS monodispersas, muestran un mejor valor ZT alrededor de la temperatura de transición de fase que es distribuida cooperativamente por transición de fase superiónica y aleación en nanoescala.

Shikano Masahiro y Funahashi Ryoji <sup>[24]</sup> crecieron cristales de  $(Ca_2CoO_3)_{0.7}CoO_2$  usando la técnica modificada de cloruro de estroncio y determinaron sus propiedades eléctricas y termales. Las condiciones de crecimiento fueron establecidas por platos de un solo cristal de las dimensiones de 5x10x0.05 mm<sup>3</sup>. A 973 K la potencia termoeléctrica y la resistividad fueron de 240  $\mu$ VK<sup>-1</sup> y 2.3x10<sup>-5</sup> Ωm respectivamente. La conductividad termal, determinada por extrapolación matemática, fue cerca de 3 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>; este valor, relativamente bajo, es probablemente el resultado de una estructura que encaja entre la capa de CoO<sub>2</sub> y la porción de Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>. La Figura de mérito fue de ZT = 0.87 K a 973 K.

Carlos E. Cuéllar <sup>[1]</sup>, encontró un nuevo material termoeléctrico para la generación de electricidad a temperaturas sobre la del ambiente. Construyó a partir de alambres con alma fundente, material cristalino tal como Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> y constantán. Midió su coeficiente de Seebeck promedio  $\alpha \sim 830 \mu$ V/K, resistividad  $\rho \sim 3x10^{-2} \Omega$ cm, conductividad térmica  $\kappa \sim 1.03x10^{-2}$  W/mK, rendimiento  $\eta \sim 0.2255$  y Figura de mérito Z  $\sim 5.16x10^{-3}$  K<sup>-1</sup> a una diferencia de temperatura  $\Delta$ T  $\sim 422$  K. La temperatura de la parte caliente fue T<sub>h</sub>  $\sim 736$  K y en la parte fría T<sub>c</sub>  $\sim 314$  K. Esos resultados fueron comparados con los que se obtienen de materiales comerciales preparados para estos mismos fines. Según el análisis espectroscópico de rayos X, el material se compone de Cs<sub>3</sub>CoCl<sub>5</sub>, Co<sub>6</sub>C (CO)<sub>12S2</sub>, Ba<sub>4</sub>In<sub>6</sub>O<sub>13</sub> y Fe1<sub>.874</sub>Sn<sub>0.096</sub>O<sub>3</sub> cuyas respectivas estructuras cristalinas fueron tetragonal, monoclínica, ortorrómbica y hexagonal.

Natalia L. Gallo <sup>[16]</sup>, utilizando el método de reacción sólida, preparó muestras policristalinas de  $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_{9+\delta}(CaSrCoO)$  ( $0 \le x \le 0.15$ ), de las cuales presentó una

estructura cristalina de carácter ortorrómbico cuyos parámetros de la red aumentaron a medida que se incrementó el contenido de estroncio. Estudió sus propiedades de transporte en el rango de temperatura entre 100 K y 290 K a partir de mediciones de coeficiente Seebeck S(T) y resistividad eléctrica  $\rho(T)$  en función de la temperatura y el contenido de Sr. Calculó el factor de potencia termoeléctrica PF la cual alcanzó valores máximos cercanos a 45  $\mu$ W/K<sup>2</sup>cm en el rango de temperatura entre 130 K y 200 K para la muestra con una sustitución de estroncio igual a 0.05. Estos valores permiten considerar este tipo de cerámicas como materiales útiles para el desarrollo de dispositivos termoeléctricos.

Lili Zhang, et al, <sup>[12]</sup> prepararon nuevos materiales termoeléctricos eficientes de  $(GeTe)x(Mn_{0.6}Sn_{0.4}Te)_{1-x}$  (0,8  $\leq x \leq 1,0$ ) por prensado en caliente e investigaron sus propiedades mecánicas de GeTe y luego observaron el efecto de MnTe y SnTe con contenido termoeléctrico. La máxima dimensión de la Figura de mérito ZT fue de 1.57 en el rango de temperatura de 720 K a 770 K para x = 0.15. El niobio se añadió al material básico quasiternario GeTe para suprimir la fluencia sin la degradación de las propiedades termoeléctricas. La distorsión del material agregado con Nb fue menos de 0.4% en condiciones experimentales de 100 N de carga a 873 K durante 100 horas. Las propiedades termoeléctricas de estos materiales favorables están acompañadas por su estabilidad en el uso a largo plazo y la posibilidad de ampliar el rango de temperatura de fase.

Shikano Masahiro y Funahashi Ryoji<sup>[26]</sup> crecieron óxidos delgados de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (BC-222) con buenas propiedades termoeléctricas para la generación de potencia a altas temperaturas en aire. El coeficiente de Seebeck (S) alcanzó casi 300  $\mu$ VK<sup>-1</sup> a 930 K. La conductividad termal

9

( $\kappa$ ) disminuyó cerca de 2.0 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Este resultado se consideró no sólo a la interacción fonónfonón, sino también a otros procesos de dispersión. El resultado adimensional de la Figura de mérito ZT fue mayor que 1.1 que corresponde a una conversión cerca al 10% a 973 K en aire.

Jing Zhang, et al, <sup>[9]</sup> alearon las propiedades termoeléctricas de AlInN, crecido por vapor de fase epitaxi metalorgánico con contenido de In(x) desde 11 hasta 21.34%. Luego caracterizaron y analizaron a temperatura ambiente. El valor de la Figura de mérito termoeléctrica de las aleaciones de n-Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N obtuvo un valor alto desde 0.391 hasta 0,532 en T = 300 K. El alto uso en contenido (x = 21.34%) de AlInN en aleaciones conduce a la reducción de la conductividad térmica (k = 1,62 W/mK) debido al aumento de la dispersión de aleación, sin embargo, el material termoeléctrico optimizado se obtuvo para la aleación de AlInN con contenido In de 17%, atribuido a su factor de potencia grande.

# **CAPÍTULO III**

### **OBJETIVOS**

Crecer cristales de  $Cs_2CoBr_4$  por el método de evaporación rápida. El procedimiento es una innovación hecha por el grupo dirigido por el Dr. Dorial Castellanos.

Obtener la constante dieléctrica en estos cristales y sus cambios en función de la temperatura y la frecuencia para identificar las diferentes transiciones. El análisis de estos cristales nos conducirán a conclusiones sobre transiciones de fase con el propósito de generalizar las conclusiones previamente obtenidas a los cristales del tipo  $A_2BX_4$  que comparten una fase inconmensurable y exhiben el efecto Jahn-Teller.

Construir un termopar como modelo de prueba a base de alambres de constantán y alma fundente (# KH513 de la Compañía Lincoln Electric) y los cristales  $Cs_2CoBr_4$ , para ver si los materiales propuestos sirven para la generación eléctrica. Así mismo, realizar una serie de medidas tales como el rendimiento, la figura de mérito, la resistividad, la conductividad térmica entre otras, para ver si los resultados son satisfactorios para el material propuesto en este trabajo.

### **CAPÍTULO IV**

### MARCO TEÓRICO

En este capítulo presentamos los conceptos más relevantes para el desarrollo e interpretación de la presente investigación.

#### 4.1 Definición de Cristal

Un cristal es la porción homogénea de materia con una estructura atómica ordenada, definida y con forma externa limitada por superficies planas uniformes simétricamente dispuestas.

Los cristales contienen una unidad estructural denominada base (o motivo estructural), que se repite a lo largo de las tres dimensiones para generar la estructura del cristal. El contorno que rodea a cada unidad repetitiva es el mismo en todo el cristal. La base puede ser un solo átomo o molécula, o bien, un grupo reducido de átomos, moléculas o iones. Cada grupo básico que se repite tiene la misma estructura y orientación espacial que todos los demás del cristal.<sup>[11]</sup>

Si colocamos un punto único en una misma posición de cada grupo básico repetido, el conjunto de puntos obtenidos forma la red (espacial) del cristal. Cada punto de la red espacial tiene el mismo entorno a su alrededor. La red espacial es una abstracción geométrica. En la siguiente Figura se muestra una red bidimensional y una estructura cristalina hipotética en dos dimensiones, formada al asociar a cada punto de la red una base constituida por un átomo M y un átomo W<sup>[11, 19]</sup>.



Figura 4.1 La estructura cristalina se genera al asociar un grupo base a cada punto de la red<sup>[19]</sup>

### 4.2 Concepto de capacitancia

Consideremos dos conductores que tienen una diferencia de potencial V entre ellos, y supongamos que los dos conductores tienen cargas iguales y de signo opuesto. Esto se puede lograr conectando los dos conductores centrales a las terminales de una batería. A una combinación de este tipo se denomina como un capacitor. En este dispositivo la diferencia de potencial V es proporcional a la magnitud de la carga Q en el capacitor.

La capacitancia C de un condensador se define como la razón entre la magnitud de la carga en cualquiera de los dos conductores y la magnitud de la diferencia de potencial entre ellos, es decir:

$$C = \frac{Q}{V} \tag{4.1}$$

Por definición, la capacitancia es siempre una cantidad positiva. Además, como la diferencia de potencial aumenta al aumentar la carga almacenada en el condensador, la razón Q/V es una constante para un condensador dado. Por lo tanto, la capacitancia de un dispositivo es la medida de la capacidad de almacenar carga y energía potencial eléctrica. En consecuencia, la capacitancia depende del arreglo *geométrico* de los conductores. La unidad de la capacitancia en el Sistema Internacional es el Faradio (F).

#### 4.3 Capacitor de placas paralelas

Dos placas paralelas de igual área **A** están separadas por una distancia **d** tal como se muestra en la Figura 4.2. Una placa tiene carga + Q, y la otra - Q. La *densidad de carga superficial* por unidad de área sobre cualquier placa es  $\sigma = Q/A$ . Si las placas están muy cercanas una de la otra (en comparación con su longitud y ancho), podemos ignorar los efectos de los extremos y suponer que el campo eléctrico es uniforme entre las placas y cero en cualquier otro lugar<sup>[4, 22,27]</sup>.



Figura 4.2 Condensador de placas paralelas

El campo eléctrico entre las placas es  $E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} = \frac{Q}{\varepsilon_0 A}$ , donde  $\varepsilon_0$  es la *permitividad del espacio* 

*libre* y es una constante con valor  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m. El trabajo requerido para llevar una carga de prueba Q<sub>0</sub> de una placa a la otra puede calcularse de.

$$\Delta V = -\int \vec{E}.d\vec{l}$$

De donde por integración tenemos que

La diferencia de potencial entre las placas es igual al trabajo por unidad de carga. La integral puede tomarse siguiendo cualquier trayectoria que comience en una placa y termine en la otra porque cada placa es un cuerpo equipotencial y el trabajo es independiente de la trayectoria.

Por la *Ley de Gauss* el flujo eléctrico neto a través de cualquier superficie cerrada es igual a la carga neta dentro de la superficie dividida  $\varepsilon_0$ .

$$\varepsilon_o \oint \vec{E} \cdot d\vec{A} = Q_o$$
$$\varepsilon_o EA = Q_o$$

Sustituyendo este resultado dentro de la ecuación (4.1), encontramos que la capacitancia está dada por:

$$C_{o} = \frac{Q_{o}}{\Delta V} = \frac{\varepsilon_{0} E A}{E d} = \frac{\varepsilon_{0} A}{d}$$

$$C_{0} = \frac{\varepsilon_{0} A}{d}$$
(4.3)

Esto significa que la capacitancia de un condensador de placas paralelas es proporcional al área de sus placas e inversamente proporcional a la separación entre ellas.

### 4.4 Capacitores con dieléctricos

Un *dieléctrico* es un material no conductor, como el *caucho, vidrio o el papel encerado*. Cuando un material dieléctrico se introduce entre las placas de un capacitor de caras paralelas aumenta la capacitancia. Si el dieléctrico llena por completo el espacio entre las placas, la *capacitancia aumenta en un factor adimensional* **k**, llamado *constante dieléctrica*. La constante dieléctrica es una propiedad del material y varía de un material a otro.

Si tenemos un capacitor de placas paralelas de carga  $Q_0$  y capacitancia  $C_0$  en ausencia del dieléctrico la diferencia de potencial es:

$$V_0 = \frac{Q_0}{C_0}$$
(4.4)

Por lo tanto, no hay trayectoria por la cual pueda fluir la carga y alterar la del capacitor. Pero si se introduce un dieléctrico entre las placas de un capacitor, su diferencia de potencial disminuye un factor **k**, hasta un valor V, esto es <sup>[4, 7, 22,25]</sup>

$$V = \frac{V_0}{k} \tag{4.5}$$

Puesto que V < V<sub>o</sub> (el voltaje en un capacitor con dieléctrico es menor comparado con otro capacitor idéntico y a condiciones similares pero al vacío), vemos que k > 1.

En vista de que la  $Q_o$  en el capacitor no cambia concluimos que la capacitancia debe cambiar hacia el valor:

$$C = \frac{Q_0}{V} = \frac{Q_0}{V_0 / k} = k \frac{Q_0}{V_0}$$

$$C = kC_0$$
(4.6)

Donde  $C_0$  es la capacitancia en ausencia de dieléctrico. Por lo tanto, se puede expresar la capacitancia que depende de consideraciones geométricas (de su forma) (Figura 4.2) con el material dieléctrico lleno entre las placas como:

$$C = k \frac{\varepsilon_0 A}{d} \tag{4.7}$$

Como la diferencia de potencial entre las placas del capacitor es también igual al producto del campo eléctrico por la distancia de separación **d**, el campo eléctrico también se reduce por un factor **k**. Entonces, si  $E_0$  es el campo eléctrico sin dieléctrico, el campo en presencia del material dieléctrico insertado es:

$$E = \frac{E_0}{k} \tag{4.8}$$

Como resultado de la aplicación del campo eléctrico externo  $E_0$ , el dieléctrico se polariza creando dipolos que se orientan en la dirección de éste; el grado de orientación depende de la temperatura y de la magnitud del campo aplicado, en general, el grado de orientación aumenta con la disminución de la temperatura y el aumento de la intensidad del campo.

El efecto de la orientación dipolar en el dieléctrico es la creación de un campo eléctrico interno  $\mathbf{E}_{i}$  el cual se opone al externo; ello causa una reducción en el campo eléctrico total (Figura 4.3) esto es <sup>[7, 17, 19]</sup>:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_i \tag{4.9}$$

Cuando al capacitor se coloca un dieléctrico entre las placas. Se supone que la carga q en las placas es la misma. Cuando se introduce el dieléctrico aparece una carga inducida q', sobre su superficie, que es diferente de la carga libre q. En ambos casos se aplica la Ley de Gauss.

$$q - q' = \varepsilon_o \oint \vec{E} \cdot d\vec{A} = \varepsilon_o EA \tag{4.10}$$
$$q - q' = \varepsilon_o EA$$

En el capacitor de placas paralelas mostrado en la Figura 4.3d, el campo externo  $E_o$  se relaciona con la densidad de carga libre  $\sigma$  sobre las placas por medio de la relación  $E_o = \sigma/\varepsilon_o$ . El



**Figura 4.3** Orientación de los dipolos a) Moléculas con momento dipolar permanente están orientadas en forma aleatoria en ausencia del campo eléctrico externo. b) Cuando un campo eléctrico externo  $E_o$  es aplicado, los dipolos se alinean parcialmente con el campo. c) Cuando se orientan los dipolos se neutralizan las cargas internas quedando el dieléctrico con un lado cargado positivamente y el otro lado cargado negativamente. d) Se observa que dentro del dieléctrico se induce un campo eléctrico E que se opone al campo eléctrico inicial dentro de las placas del capacitor. El efecto neto del campo eléctrico  $E_R$  dentro del capacitor se muestra con una flecha pequeña entre las placas y el material dieléctrico.

Sustituyendo en la ec. 4.9, lo vemos en la siguiente expresión:

$$\frac{q}{k\varepsilon_o A} = \frac{q}{\varepsilon_0 A} - \frac{q'}{\varepsilon_0 A}$$

$$q - q' = \frac{q}{k}$$
(4.11)

Reemplazando la ecuación (4.10) en (4.11) se obtiene:

$$\varepsilon_o \oint \vec{E}.d\vec{A} = \frac{q}{k} \tag{4.12}$$

Que es la forma de la Ley de gauss cuando hay dieléctrico.

de la ecuación 4.9 tenemos que:

$$\sigma_i = \left(\frac{k-1}{k}\right)\sigma\tag{4.13}$$

En el caso de que el *material dieléctrico* sea reemplazado por un conductor eléctrico, el campo eléctrico resultante será igual a cero (E = 0), esto quiere decir que  $E_0 = E_i$ . Por lo tanto, la ecuación 4.9 se transforma en:

$$\sigma_i = \sigma \tag{4.14}$$

De lo anterior podemos concluir (ec. 4.10) que la densidad de carga inducida sobre el conductor es igual y opuesta a la de las placas de capacitor.

### 4.5 Dipolo eléctrico en un campo eléctrico externo

El dipolo eléctrico consta de dos cargas iguales y opuestas separadas a una distancia **d** = 2a como se muestra en la Figura 4.4a. Ahora definiremos el *momento dipolar eléctrico* de esta configuración como un vector **p** que está dirigido de – q a + q a lo largo de la línea que une las cargas, y cuya magnitud está dada:

$$\mathbf{p} = \mathrm{d}\mathbf{q} \tag{4.15}$$

En el caso de las estructuras cristalinas del tipo  $A_2BX_4$  la carga **q** del dipolo es el *número atómico del ion* en la posición B por la carga elemental y **d** (2a) es el desplazamiento del *ion de su posición de equilibrio*<sup>[20,22]</sup>.

Supongamos ahora que se pone un dipolo eléctrico en un campo eléctrico externo **E** como en la Figura 4.4b, donde el momento dipolar hace un ángulo  $\theta$  con el campo externo.



**Figura 4.4** Efecto del campo eléctrico sobre el dipolo a). Dipolo en ausencia del campo eléctrico. b). Dipolo eléctrico en presencia de un campo eléctrico uniforme<sup>[20]</sup>

Las fuerzas sobre las cargas son iguales y opuestas como se muestran, cada una con una magnitud de  $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$ . Entonces, la fuerza neta sobre el dipolo es cero. Sin embargo, las dos fuerzas producen un *torque neto sobre el dipolo*, y el dipolo tiende a rotar de tal manera que su dirección se alinea con el campo. El momento de una fuerza debido a la fuerza sobre la carga positiva alrededor de un eje a través de 0 está dado por "Fasen $\theta$ ", donde "asen $\theta$ " es el brazo de palanca de  $\mathbf{F}$  sobre 0 (punto de referencia). Esta fuerza hace que tienda a rotar en la dirección de las manecillas del reloj. El momento de una fuerza sobre la carga negativa alrededor de 0 está también 'Fasen $\theta$ ', así que el momento de fuerza neta alrededor de 0 está dada por

$$\tau = 2Fasen\theta = pEsen\theta \qquad \text{o} \qquad \tau = \mathbf{p}\mathbf{x}\mathbf{E} \tag{4.16}$$

La *energía potencial de un dipolo* se puede determinar como una función de su orientación respecto al campo eléctrico externo aplicado así

$$\mathbf{U} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -\mathbf{p} \mathbf{E} \cos \theta \tag{4.17}$$

El *trabajo requerido para rotar un dipolo* desde un ángulo  $\theta = 0^0$  hasta  $\theta = 180^0$  está asociado al cambio en la energía potencial así:

$$\Delta \mathbf{U} = -\mathbf{p}\mathbf{E}\cos 180^{\circ} - (-\mathbf{p}\mathbf{E}\cos 0^{\circ})$$

$$\Delta \mathbf{U} = 2\mathbf{p}\mathbf{E}$$
(4.18)

#### 4.6 Medida de la constante dieléctrica

El método más utilizado para medir la constante dieléctrica consiste en comparar la capacitancia C de un capacitor lleno del material dieléctrico objeto de estudio y la capacitancia del mismo vacío C<sub>0</sub>, la cual está dada en un capacitor de caras paralelas como C<sub>0</sub> =  $\varepsilon_0$ A/d. De tal forma, que se determina la constante dieléctrica por medio de la relación:

$$k = \frac{C}{C_0} \tag{4.19}$$

Generalmente, para *obtener la capacitancia, se utiliza el método* LCZ que consiste de un circuito LCZ en serie con una fuente de potencia alterna, en él se efectúa un barrido de frecuencia a una temperatura fija<sup>[4, 5,22]</sup>.

### 4.7 Resonancia de un circuito LCZ en serie

Un circuito LCZ en serie está en resonancia cuando la *corriente tiene su valor máximo*. En general, la corriente 'rms' puede escribirse como:

$$I_{rms} = \frac{V_{rms}}{Z} \tag{4.20}$$

Donde Z, se le conoce como la *impedancia* y viene dada por:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}$$
(4.21)

Cuando el circuito está en resonancia, la reactancia inductiva es igual a la reactancia capacitiva  $X_L = X_C$ , de tal forma que Z = R. La frecuencia en la cual ocurre este efecto se conoce como *frecuencia de resonancia angular del circuito* (w<sub>o</sub>). En la frecuencia de resonancia, la potencia promedio es máxima. Por otro lado, para encontrar w<sub>o</sub> se usa la condición de resonancia: <sup>[4,7, 22,25]</sup>

$$X_{L} = X_{C} \tag{4.22}$$

$$w_0 L = \frac{1}{w_0 C}$$
(4.23)

$$C = \frac{1}{w_0^2 L} \qquad \text{pero como } w_0 = 2\pi f_0, \text{ entonces,}$$

$$C = \frac{1}{4\pi^2 L f_0^2} \tag{4.24}$$

### 4.8 Capacitores dependientes de la frecuencia

Si un capacitor es impulsado por el voltaje variable en un tiempo que cambia suficientemente rápido, entonces la polarización del dieléctrico no puede seguir la señal. Como los dipolos microscópicos internos que contribuyen a la constante dieléctrica no pueden moverse al instante, y como la frecuencia alterna aumenta, la tensión a la respuesta del dipolo es limitada y la constante dieléctrica disminuye. Una constante con la frecuencia dieléctrica que cambia se conoce como dispersión dieléctrica y se rige por procesos de relajación dieléctrica, tales como la relajación de Debye. Bajo condiciones transitorias, el campo del desplazamiento se expresar como:

$$D(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon_r (t - t') E(t') dt'$$
(4.25)

Esta ecuación describe el retraso en la respuesta de la dependencia del tiempo de  $\varepsilon_r$ . Fourier la transforma considerando el tiempo en:

$$D(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) E(\omega)$$

Dónde  $\varepsilon_r(\omega)$  es ahora una función compleja con una parte imaginaria relacionada a la absorción de la energía por medio del campo. La capacitancia, siendo proporcional a la constante dieléctrica, también exhibe este comportamiento con la frecuencia. La de Fourier transforma la Ley de Gauss bajo esta forma tomando en consideración el campo de desplazamiento<sup>[29]</sup>:

$$I(\omega) = j\omega G(\omega) = j\omega \oint_{\Sigma} D(\vec{r}, \omega) \cdot d\Sigma$$
$$= [G(\omega) + j\omega C(\omega)] V(\omega) = \frac{V(\omega)}{Z(\omega)}$$

Dónde j es la unidad imaginaria, V( $\omega$ ) es el componente de voltaje a frecuencia angular  $\omega$ , G( $\omega$ ) es la constancia en la parte real de la corriente y Z( $\omega$ ) es la impedancia compleja. Cuando un capacitor de placas paralelas se llena con dieléctrico, la medición de las propiedades dieléctricas del medio se basa en la relación:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - j\varepsilon_r''(\omega) = \frac{1}{j\omega Z(\omega)C_o} = \frac{C(\omega)}{C_o}$$
(4.26)

Dónde el primer término describe la parte real,  $C(\omega)$  es la capacitancia compleja con el dieléctrico presente, y  $C_0$  es la capacitancia sin el dieléctrico. La constante dieléctrica presenta

una resonancia a ciertas frecuencias correspondientes a respuestas de frecuencias características (energía de excitación) que contribuyen a la constante dieléctrica. Estas resonancias son la base para una serie de absorción como una función de la frecuencia<sup>[3,29]</sup>.

### 4.9 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es la técnica más adecuada para identificar la estructura de todo tipo de materiales, especialmente en los cristales. Su utilidad es múltiple, no solo permite conocer de forma directa la estructura de un sólido, sino además, permite conocer todas las propiedades de dicha estructura. De acuerdo con la Figura 4.5, la radiación de rayos X incidente golpea el plano atómico (hkl) a un ángulo  $\theta$ . El espaciamiento entre los planos es **d**. Considerando que los rayos X se reflejan exactamente de la misma forma en que la luz se refleja desde un espejo, podemos asumir que los haces reflejados dejan el plano a un ángulo  $\theta^{[8, 11, 15]}$ .



Figura 4.6 Diagrama que muestra la deducción de la Ley de Bragg<sup>[18]</sup>

En función de las distancias entre los planos de la superficie se crean interferencias constructivas para los distintos ángulos de incidencia del haz sobre la muestra. De esta manera, se obtienen diferentes patrones de difracción que son característicos de la estructura cristalina de cada elemento o compuesto químico. Además, la diferencia de trayectoria (de acuerdo con la trigonometría de la Figura 4.5) es 2dsen $\theta$ , con lo cual el resultado final es:
$$2dsen\theta = n\lambda \qquad \qquad donde \ \lambda \le 2d \qquad (4.27)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz emitido por la fuente de rayos X,  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y el plano de difracción, *d* es la distancia entre planos de la red cristalina y, **n** representa un índice entero, conocido como el orden de la reflexión. Esto se conoce como la "*Ley de Bragg*" y es de considerable importancia en la cristalografía de rayos X, ya que permite estudiar las características de las estructuras en las redes cristalinas.

La relación entre la distancia  $\mathbf{d}$  y los índices de Miller que denotan los planos en cuestión en los cuales ocurre la dispersión está dada por<sup>[6, 11]</sup>:

$$d = \frac{n\lambda}{\sqrt{(h/a)^{2} + (k/b)^{2} + (l/c)^{2}}}$$
(4.28)

donde *h*, *k* y *l* son enteros, conocidos como *índices de Miller* que caracterizan la red cristalina, y *a*, *b* y *c* son los *vectores base de la celda unitaria cristalina*.

## 4.10 El efecto Jahn-Teller

El efecto Jahn–Teller es una distorsión de la red estructural de ciertos cristales defectuosos y, en algunos casos, del cristal entero que reduce la *simetría* y remueve la degeneración electrónica. El fenómeno es comúnmente observado en los espectros ópticos y de microondas de los defectos de puntos y de los centros de impurezas localizadas en los sólidos. Tienen cierto punto de *simetría*, es decir, existe un *grupo de transformaciones de coordenadas que deja el centro y sus alrededores invariables*. Si esta simetría es suficientemente alta, algunos de los estados electrónicos del centro serán orbitales degenerados. El teorema de Jahn–Teller establece que cualquier sistema degenerado de esta clase es inestable a pequeñas distorsiones del marco de la red, *el cual remueve las degeneraciones*. En magneto-química, se da en sistemas en los que hay varios niveles de energía degenerados y no igualmente ocupados. En estos casos, el teorema de Jahn–Teller predice que el sistema experimentará una distorsión de forma que algunos de estos niveles se estabilizarán y otros se desestabilizarán. Al no estar todos los niveles igualmente ocupados, los desestabilizados serán los más vacíos, y el sistema tendrá una ganancia neta de energía. El teorema no predice cuán intenso será el efecto en cada caso particular<sup>[9, 29,34]</sup>.

La extensión del teorema de Jahn-Teller por una consideración explícita de acoplamiento vibracional en estados electrónicos degenerados por "Opic y Price" se ha convertido en una herramienta útil para relacionar interacciones vibracionales a la realidad física; aunque en el caso de un estado base no degenerado el sistema bajará su simetría y energía produciéndose un acoplamiento vibracional y electrónico por medio de ciertos modos normales (efecto pseudo Jahn-Teller). Además, se debe recalcar que esta baja de energía del estado básico se puede realizar aplicando un modo vibracional totalmente simétrico el cual no cambia con la simetría del sistema. Aunque las vibraciones simétricas totales no son modos activos de Jahn-Teller estrictamente, son muy importantes al explicar ciertos rasgos de ese sistema.



**Figura 4.7** Estados de baja energía en el efecto Jahn-Teller<sup>[17]</sup>

En particular, estos modos son extremadamente importantes si las de baja simetría están presentes ya que destruyen la simetría inicial de los posibles sistemas Jahn-Teller antes de que ocurra una interacción vibracional <sup>[7, 17, 19]</sup>. El acoplamiento vibracional de Jahn-Teller y también de pseudo Jahn-Teller son rasgos prominentes de la estereoquímica de compuestos de metales de transición. La mayoría de los cationes d<sup>n</sup> en campos de alta simetría poseen estados básicos de orbitales

degenerados, que de acuerdo al teorema de Jahn-Teller pasan por una separación debido a una reducción en simetría del ambiente, induciendo una baja en el estado de energía básico (Figura 4.6).

## 4.11 Inconmensurabilidad

# 4.11.1 Introducción

Para entender mejor este concepto, se puede pensar *en la superposición de dos o más periodicidades independientes*. En ella la razón en los periodos no es fija y depende en forma continua de la temperatura entre otras condiciones externas en particular. El valor de la razón puede ser un número irracional lo que explica el significado del término más que las características físicas del sistema, debido a que ningún experimento puede revelar la diferencia entre la razón de un valor racional e irracional <sup>[7,15]</sup>. Por ello, es fácil imaginar un sistema semejante, pero es seguro una labor algo difícil de entender.

Se dice que en un cristal ocurre una fase inconmensurable cuando alguna propiedad desarrolla una modulación periódica especial con una longitud **b** la cual es inconmensurable con el espaciamiento **a** de la red fundamental, por ejemplo, cuando la razón **b**/**a** es irracional y, por lo tanto, no puede ser expresada como la razón de dos enteros, (Figura 4.7).



Figura 4.8 Posición de los átomos antes y después de una transición de fase

De tal manera, que cualquier material puede ser considerado inconmensurable si dos o más elementos de simetría traslacional muestran ser mutuamente incompatibles.

Esta modulación es estudiada en lugares extras (satélites), en rayos X o en los patrones de difracción del electrón la cual son la prueba más segura de que existe una fase inconmensurable [5, 7,25]

Para cristales con una modulación de onda unidimensional, el conjunto completo de sitios o lugares de difracción requiere cuatro índices  $h_i$  y cuatro vectores bases  $b_i$  así que el vector de difracción de cada lugar puede ser expresado como:

$$h_1b_1 + h_2b_2 + h_3b_3 + h_4b_4$$
 (4.29)

Donde el principal lugar con  $\mathbf{h}_4 = 0$  define un promedio en la red no modulada, puesto que los cuatro vectores **b** ocurren en el espacio de las tres dimensiones;  $\mathbf{b}_4$  será:

$$\mathbf{b}_4 = \mathbf{k}_1 \mathbf{b}_1 + \mathbf{k}_2 \mathbf{b}_2 + \mathbf{k}_3 \mathbf{b}_3 \tag{4.30}$$

El carácter inconmensurable de la modulación es definido por la observación que una (o más) de las tres  $\mathbf{k}_i$  es irracional y varía continuamente con algunos parámetros físicos tales como la temperatura, la presión y la frecuencia.

# 4.11.2 Inspección de materiales inconmensurables

Existen diferentes categorías de inconmensurabilidad tales como orientación, desplazamiento, interfase, composición e intercrecimiento. En el desarrollo del presente trabajo se presenta la inconmensurabilidad por desplazamiento. Los materiales en esta categoría poseen

estructuras cristalinas periódicas perfectas (ideales) en sus prototipos de fase altamente simétricas.

La aparición de una fase inconmensurable cuando la temperatura o la presión varían está marcada por la aparición de un parámetro de orden  $\eta$  que representa un desplazamiento particular de átomos dentro de cada celda unitaria desde sus posiciones de equilibrio. El desplazamiento, representado como un campo desplazado  $\eta(\mathbf{r})$  en modelos continuos, varía periódicamente o cuasi periódicamente y puede ser caracterizado por uno, dos o tres vectores de onda no coloniales  $\mathbf{q}_i$  y sus armónicos, dependiendo de la dimensionalidad del parámetro de orden. Esta categoría incluye dos subcategorías principales:

1) Sistemas de carga-densidad de onda los cuales sufren desplazamientos de transiciones guiados por una inestabilidad de la superficie de Fermi de los electrones de conducción. El campo atómico desplazado resultante, especialmente modulado con un vector de onda  $\mathbf{q}_i = 2\mathbf{k}_i$  (donde  $\mathbf{k}_i$  es el vector de onda de Fermi) baja la energía electrónica del sistema lo suficiente para vencer la energía de distorsión de la red y estabilizar la fase inconmensurable.

2) En contraste a esto, los sistemas estructuralmente inconmensurables sufren transiciones de desplazamiento que no relaciona directamente con los electrones de conducción. Estas transiciones son, por lo tanto, de origen dinámico de la red. Son casos especiales de la familia más grande de desplazamiento estructural de dimensiones de fase en cristales y pueden describirse dentro del contexto de redes dinámicas, haciendo uso de conceptos tales como el modo suave. Esta conexión fue revelada en el trabajo de Lizumi, et al. <sup>[13]</sup>, quienes catalizaron muchas de las subsecuentes investigaciones en este campo. Se debe notar, sin embargo, que no todos los cristales que sufren transiciones de fase inconmensurables exhiben modos suaves. En

muchos casos es primeramente de carácter orden-desorden y no se observó ningún modo suave [9,27,25]

## 4.12 TERMOELECTRICIDAD

## 4.12. 1 Definición

La termoelectricidad es una rama de la física que estudia la transformación directa de energía térmica a eléctrica o lo recíproco, de eléctrica a calor. En otras palabras, la termoelectricidad es la rama de la termodinámica superpuesta a la electricidad que estudia los fenómenos de conversión de la energía calorífica en energía eléctrica y viceversa. El fenómeno más conocido es el de electricidad generada por la aplicación de calor a la unión de dos materiales diferentes<sup>[18]</sup>.

El efecto termoeléctrico en un material relaciona el flujo de calor que lo recorre con la corriente eléctrica que lo atraviesa o, expresado de otra forma, es la diferencia de potencial que se crea entre dos puntos de dicho material cuando están a diferentes temperaturas<sup>[8,18]</sup>.

Si bien esta definición se limita a las consecuencias del efecto Seebeck, en el que están basados los efectos termoeléctricos **TE**. Existen tres efectos termoeléctricos principales. Estos son, junto al efecto Seebeck, el efecto Peltier y el efecto Thomson<sup>[10]</sup>.

## 4.13 Efectos termoeléctricos

## Efecto Seebeck

Consiste en conectar dos alambres conductores metálicos diferentes y manteniendo las uniones a temperaturas diferentes para que surja una corriente eléctrica. Para explicar este efecto se utilizó un circuito simple en la unión de dos conductores tal como se muestra en la Figura 4.8. En la generación de energía eléctrica, la unión B se mantiene una temperatura T<sub>h</sub> superior a la

30

temperatura  $T_c$  de la unión A. Con la diferencia de temperatura a la que se encuentran las uniones, aparece una diferencia de potencial entre los puntos  $T_1$  y  $T_2$  (salida del termopar).



Figura 4.9 Efecto Seebeck

Esta tensión Vo se conoce como fuerza electromotriz (fem) de Seebeck y se expresa como

$$V_o = \alpha_{XY} \left( T_h - T_c \right) \tag{4.31}$$

donde V<sub>o</sub> es el voltaje entre los dos extremos;  $\alpha_{XY}$  es el coeficiente diferencial de Seebeck entre los dos materiales X y Y, dado en unidades de V/K o V/°C <sup>[1, 18]</sup>.

## Efecto Peltier

Este efecto, básicamente es lo contrario del efecto Seebeck. Consiste en pasar una corriente eléctrica por un circuito compuesto de dos alambres metálicos diferentes, observándose así que una unión absorbe calor y la otra lo cede. Es decir, la corriente eléctrica que pasa por este circuito crea en la unión una diferencia en temperatura. De acuerdo con la Figura 4.9, si un voltaje V<sub>in</sub> es aplicado en los terminales T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub>, una corriente eléctrica fluye en el circuito. Como resultado del flujo de corriente, un ligero efecto de enfriamiento, Q<sub>c</sub>, ocurre en la unión A del termopar donde el calor se absorbe y un efecto de calentamiento, Q<sub>h</sub>, ocurre en la unión B donde el calor es expulsado. Estos efectos pueden ser invertidos cambiando la dirección del flujo

de corriente. Desde el punto de vista del movimiento de electrones es explicable porque éstos tienen menor energía en la unión fría y mayor en la caliente <sup>[1, 14]</sup>.



Figura 4.10 Efecto Peltier

El efecto del calor de Joule actúa en oposición del efecto Peltier causando una reducción en el enfriamiento neto<sup>[1,18]</sup>.

### Efecto Thomson

Consiste en el calentamiento o enfriamiento producido en un conductor homogéneo al paso de la corriente eléctrica en la dirección del gradiente de temperatura<sup>[1,18]</sup>.

Si el calor es absorbido o expulsado, depende de la dirección de la corriente y el gradiente de temperatura. Esto es, que aumenta o disminuye el efecto Joule contribuyendo también a la conducción termal. Se debe a que los electrones que proceden de una zona más caliente tienen más energía cinética que la que le correspondería en la zona fría, siendo absorbida por los iones de la malla cristalográfica *fija* que se encuentra en vibración. Sin embargo, tiene poca influencia en la operación de modelos TEs, por esta razón es ignorado<sup>[1,8]</sup>.

## 4. 14 Funcionamiento y diseño de elementos termoeléctricos

## Célula de efecto Seebeck

Un convertidor termoeléctrico **TE** se compone de dos pequeñas piezas semiconductoras, una del tipo **n** (*cargas libres*) y la otra del tipo **p** (*huecos libres*), unidas en uno de sus extremos mediante una unión metálica o soldadura. Si a esta soldadura se le aplica calor manteniéndose a una temperatura caliente, Th, mientras que el otro extremo se mantiene a una temperatura más fría, T<sub>c</sub>, se produce una fuerza electromotriz que genera una corriente eléctrica en el circuito<sup>[1,8]</sup>.

#### Célula de efecto Peltier

De forma parecida, debido al efecto Peltier, se hace pasar una corriente por el circuito de uniones semiconductoras **p-n** y **n-p**, unas se calientan y otras se enfrían produciéndose un gradiente de temperatura entre las placas. Desde el punto de vista térmico, los elementos TEs actúan como una pequeña bomba de calor en estado sólido <sup>[1,18]</sup>.

Como muestra la Figura 4.10 un elemento TE está compuesto por un conjunto de células TEs fijadas sobre un sistema de disipación (fuente caliente) compuesto por un disipador y un conjunto de ventiladores para evacuar por convección forzada la mayor cantidad de calor posible. Por la otra cara, actúa un sistema de conducción de calor desde la fuente fría, compuesto por un disipador y un conjunto de bloques transmisores de ajuste. Este último tiene la doble misión de fijar las células TEs y procurar una conducción de calor desde la fuente fría.

El rendimiento del equipo refrigerante **TE** está en función de varios factores: buen asentamiento de las células TEs por ambas caras para evitar pérdidas; los disipadores deben poseer un coeficiente de conductividad termal adecuado y una superficie grande procurando al disipador una convección forzada suficiente facilitando la emisión de calor al exterior porque cuanto más baja se mantenga la temperatura del lado caliente, menores temperaturas se obtendrán del lado frío<sup>[18]</sup>.



Figura 4.11 Mecanismo termoeléctrico<sup>[18]</sup>

# 4.15 Descripción de la generación termoeléctrica

La generación termoeléctrica se produce porque los electrones del extremo caliente tienen mayor energía cinética que los del extremo frío, por lo que la difusión de los electrones en dirección del extremo frío se produce con mayor intensidad que en dirección opuesta.



Figura 4.12 Circuito termopar básico

Los electrones en exceso se acumulan en el extremo frío hasta que la repulsión de las fuerzas de Coulomb impiden que se sigan acumulando (Figura 4.11). Esta separación de cargas produce una diferencia de potencial entre los dos extremos de cada par del circuito. Si el circuito se cierra, los electrones se moverán en ambas direcciones, pero la diferencia de concentración de electrones entre los dos conductores produce una corriente en el circuito<sup>[1,18]</sup>.

#### El rendimiento máximo

Para determinar el rendimiento máximo del termogenerador se parte de la razón de la potencia, P<sub>i</sub>, que recibía el termopar y la potencia, P<sub>e</sub>, que generaba,

$$\eta_{\max} = \frac{P_e}{P_i} \tag{4.32}$$

Pi está determinada por la intensidad de calor generado por la fuente y el área del termopar expuesto a ese calor. La potencia generada está dada por

$$P_e = I^2 R_T \tag{4.33}$$

donde  $I^2$  es el cuadrado de la corriente que genera el termopar,  $R_T$  es la suma de las resistencias  $R_g$  del termopar,  $R_L$  de la carga y  $R_A$  del amperímetro.

El rendimiento máximo también está dado por

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + Z(T_h + T_c)/2} - 1}{\sqrt{1 + Z(T_h + T_c)/2} + T_c/T_h}$$
(4.34)

donde T<sub>h</sub> es la temperatura en la parte caliente, T<sub>c</sub> la temperatura en la parte fría y Z es la Figura de mérito.<sup>[9,10]</sup>

## La Figura de mérito

Un parámetro de medida del comportamiento de una célula o un material llamado Figura de mérito, dado en unidades de  $K^{-1}$ . Se puede expresar como:

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} \tag{4.35}$$

donde  $\alpha^2$  es el cuadrado del coeficiente de Seebeck,  $\rho$  es la resistividad eléctrica del termopar, dado en unidades de  $\Omega$ cm y  $\kappa$  es la conductividad térmica expresado en unidades de W/mK<sup>[1,8]</sup>.

## La fem

La fuerza electromotriz de Seebeck o voltaje de circuito abierto, V, de un termopar para valores de precisión es

$$V = \int_{T_c}^{T_h} \alpha_p dT - \int_{T_c}^{T_h} \alpha_n dT$$
(4.36)

Para simplificar se emplea la ecuación

$$V = \overline{\alpha} \left( T_h - T_c \right) \tag{4.37}$$

donde  $\overline{\alpha}$  es el coeficiente de Seebeck promedio <sup>[10]</sup>.

# 4.16 Elementos de nuestro par termoeléctrico

# 4.16.1 Elemento negativo n

El *alambre de constantán* es una aleación de cobre - níquel. El que empleamos en este estudio contenía aproximadamente 55% de cobre, 45 % de níquel y unas pequeñas cantidades, alrededor de 0.1%, de cobalto, hierro y manganeso.

Este material fue provisto por la compañía **Omega** y aparece en su catálogo como "Termocuples type **T**". Como el alambre de constantán es un elemento térmico negativo es identificado como **TN**.

# 4.16.2 Elemento positivo p

Se compone del resultado de la combustión de un alambre de *alma fundente*, con la Numeración de KH-513 de la serie NR-211-MP de la fábrica **Lincoln Electric** y junto con el compuesto cristalino Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>.

El resultado de esta combustión al aire libre, según la reconstrucción del espectro de rayos X, posee algunos compuestos cristalinos como  $Cs_3CoBr_5$  que tiene una estructura cristalina tetragonal; cerámicos, que se caracterizan por tener elementos metálicos y no metálicos, como  $Co_6C(CO)_{12}S_2$  con estructura monoclínica;  $Ba_4In_6O_{13}$  cuya estructura cristalina es ortorrómbica, y óxidos como  $Fe_{1.874}Sn_{0.096}O_3$  de estructura hexagonal. Esta diversidad de compuestos hace que este elemento termoeléctrico sea bastante complejo en cuanto a su funcionamiento se refiere.

# **CAPÍTULO V**

# PROCEDIMIENTO

El método que empleamos para la fabricación de cristales fue el de evaporación rápida, el cual es una innovación hecha por el grupo de investigación que dirige el Dr. Castellanos.

Los compuestos utilizados en la fabricación y preparación de los cristales fueron suministrados por las siguientes compañías:

CsBr: Jonson Matthey Company con un 99.9% de pureza

CoBr2: Aldrich Chemical Company con un 98% de pureza

# 5.1 Preparación y crecimiento de tetrabromocobalto de cesio, Cs2CoBr4

Como mencionamos anteriormente, el método empleado fue el de evaporación rápida. Las masas molares de estos átomos y compuestos son:

Cs: 132.9054 g.	Br: 79.904 g.
Co: 58.9332 g.	2CsBr: 425.6188 g.
CoBr2: 218.7412 g.	

La fórmula balanceada de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> es:

 $2CsBr + CoBr_2 \longrightarrow Cs_2CoBr_4$ (5.1)

Sustituyendo las masas molares respectivas en gramos en la ecuación 5.1 tenemos:

 $425.6188 g + 218.7412 g \longrightarrow 644.3600 g \tag{5.2}$ 

Como la totalidad de la masa era considerable, solo empleamos 1/50 ava parte para obtener la cantidad de masa deseada, así:

$$8.5124 \text{ g} + 4.3748 \text{ g} \longrightarrow 12.8872 \text{ g}$$
 (5.3)

Una vez determinadas las cantidades de masa necesarias de cada compuesto, procedimos a medir en una balanza electrónica XE-100. Por otro lado, todos los accesorios utilizados en la elaboración de los compuestos fueron previamente lavados con agua destilada y deionizada para evitar cualquier tipo de impureza en la mezcla. Luego depositamos los compuestos ya pesados en un vaso de precipitado completamente seco y se le agregó una cantidad adecuada de agua destilada para obtener una solución sobresaturada. Como se requería que los compuestos se disolvieran completamente en el agua de forma homogénea, se colocó el recipiente sobre una hornilla (designada como Magnetic 6 x 6 Modelo 4812), provista de un agitador magnético cuya velocidad puede ser controlada. En adición, este dispositivo dispone de un controlador de temperatura, hecho que permitió exponer la muestra a una temperatura entre 50 a 70 °C, y se dejó expuesta hasta que se evaporara por completo. Este procedimiento duró aproximadamente tres horas y media. Después que transcurrió el tiempo de evaporación, observamos al fondo del recipiente los respectivos cristales. Como no actúa el campo externo si no el gravitacional, el precipitado suele distribuirse uniformemente sobre el fondo del recipiente. Sin embargo, para el Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> se formaron unos grumos.

Las características sobresalientes que observamos en dicho proceso de evaporación fueron que al momento de mezclar los componentes con agua destilada, se percibió un olor desagradable y fuerte en su cocción, el aspecto físico final fue arenoso (o granulado) como se muestra en la Figura 5.1. Presentó demasiado material adherido a las paredes del recipiente, la sustancia con agua destilada tomó un color vino tinto. Finalmente, el compuesto cristalino del agua destilada tomó finalmente un color azul claro.



**Figura 5.1** a) Crecimiento de cristales de  $Cs_2CoBr_4$  por evaporación rápida. b) resultado final de la evaporación

# 5.2 Preparación de la pastilla de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>

Se optó por fabricar la pastilla, tomando en cuenta que las características y propiedades del compuesto se conservan tanto en su estado cristalino natural, como en la forma de pastilla. Esto fue comprobado en trabajos previos realizados con diversos cristales de la estructura  $A_2BX_4$ .

Para elaborar la pastilla, se trituró esta muestra arenosa un poco más del residuo final del compuesto después de la evaporación, dejándolo completamente pulverizado. Dicho polvo lo depositamos en un cilindro hueco (previamente lavado y esterilizado), el cual posee otro cilindro macizo en su interior con el cual presionamos la muestra para obtener la pastilla. Posteriormente, se llevó este sistema a una prensa y se le aplicaron 5 toneladas métricas de presión (P = F/A) durante 5 minutos hasta dejarla bien compacta.

La pastilla que obtuvimos después de este proceso era de color azul oscuro, de forma cilíndrica, con un diámetro de  $16.28 \times 10^{-3}$  m y un espesor de  $7.26 \times 10^{-3}$  m.



**Figura 5.2** Material cristalino  $Cs_2CoBr_4$ . a) Triturado completamente en polvo, b) la pastilla fabricada en una prensa a presión de 5 toneladas

Una vez formada la pastilla del cristal  $Cs_2CoBr_4$ , cubrimos el contorno cilíndrico con una cinta adhesiva engomada para evitar que ésta adquiera humedad de la atmósfera. Posteriormente, cubrimos los lados opuestos manualmente con tinta de plata (material conductor). A los terminales les amarramos un hilo de cobre, que cubrimos de plata y se adhieren a la pastilla para formar así el capacitor, como muestra la Figura 5.3.



Figura 5.3 Capacitor de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>

# 5.3 Caracterización de los cristales mediante la difracción de rayos X

Para caracterizar los cristales mediante difracción de rayos X, tomamos pequeños cristales del compuesto y los trituramos completamente hasta pulverizarlos. Luego, los sometimos a difracción de rayos X para así caracterizar el material obtenido. El equipo que utilizamos para este proceso es un modelo D-500 de Siemens que se encuentra en el

Departamento de Geología de la UPR, Recinto Universitario de Mayagüez tal como se ve en la Figura 5.4.



Figura 5.4 Equipo D-500 Siemens y trayectoria de rayos en el difractómetro

# 5.4 Construcción del capacitor a partir de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> y la medida de la capacitancia

Una vez obtenido el capacitor del compuesto  $Cs_2CoBr_4$ , construimos con él un circuito RLC donde el capacitor estaba en una cámara a la cual se le podía ajustar la temperatura, como se muestra en la Figura 5.5. Para medir la capacitancia C, la frecuencia de la señal se ajustó entre 10 KHz a 1 MHz. La temperatura se varió en el intervalo de 273 K a 310 K aproximadamente.

Luego procedimos a efectuar el proceso de medida de capacitancia con un circuito RLC, el cual estuvo formado por un inductor L de 10.5 mH, un resistor R de 3.75 K $\Omega$  y nuestro capacitor (Figura 5.5). Utilizamos como fuente un generador de funciones BK-Precisión Modelo 3010 y como detector un osciloscopio BK- precisión Modelo 1522.



Figura 5.5 Montaje para la medida de la constante dieléctrica

Los pasos a seguir para la medida de la capacitancia usando el circuito RLC son:

 Se monta un circuito donde los elementos se conectan en serie como se muestra en la Figura 5.6.



Figura 5.6 Circuito RLC correspondiente al montaje de la Figura 5.5

2. Se ha introducido el capacitor en un controlador de temperatura. (Figura 5.7 y 5.8). Este controlador fue alimentado con una fuente GW Modelo GPS-1850.



Figura 5.7 Controlador de temperatura y la fuente de poder



Figura 5.8 Capacitor dentro del controlador de temperatura

- 3. En el controlador se fijó una temperatura determinada a través de una corriente generada por una fuente de potencia Modelo GPS-1850 y con un generador de ondas que previamente se ha calibrado, se hizo el barrido de frecuencia entre 10 KHz y 1 MHz. La medida de temperatura en el controlador se efectuó por un sensor de temperatura Modelo: CP-065 de Omega.
- 4. A medida que se hizo el barrido de frecuencia, en el osciloscopio BK-Precisión Modelo 1522, se determinó el voltaje de la misma, tomando el número de divisiones verticales que tiene la señal observada y multiplicando la misma por la escala de la perilla VOLT/DIV con la que se estuvo trabajando (Figura 5.9). Con los respectivos valores de voltaje se realizaron

gráficas de voltaje versus frecuencia en las que se determinó la frecuencia de resonancia  $f_0$ . Esta frecuencia  $f_0$  nos sirvió para calcular el valor de la capacitancia.

5. Se varió la temperatura y para cada una de ellas se hizo el barrido de frecuencias y se tomó el conjunto de datos correspondientes.



Figura 5.9 Señal registrada en el osciloscopio para un rango de temperatura

- 6. Para temperaturas bajas, el controlador de temperatura se usó la misma fuente del punto 3.
- 7. Con los datos obtenidos, calculamos el valor de la capacitancia para cada temperatura y cada barrido de frecuencia. Tomamos en consideración que cuando el circuito está en resonancia, la reactancia inductiva es igual a la reactancia capacitiva, es decir, wL = 1/wC. Como w =  $2\pi f_0$  (donde  $f_0$  es la frecuencia de resonancia en la que el voltaje es mayor), entonces obtenemos la ecuación C =  $1/4\pi^2 L f_0^2$  que nos permite calcular dicho valor.

El método para obtener el valor de la constante dieléctrica consiste en comparar la capacitancia C del capacitor lleno con el compuesto de interés y la capacitancia del mismo vacío  $C_0$  en donde la relación C/C<sub>0</sub> da el valor de la *constante dieléctrica* **k**.

## 5.5 Recolección de datos

El procedimiento para la recolección de los datos consistió básicamente en variar la temperatura del capacitor objeto de estudio en un rango desde 273 K hasta 310 K con incrementos sucesivos de 0.5 K.

Con cada valor de temperatura hicimos un barrido de frecuencia desde 10 KHz hasta

1 MHz y encontramos las diferentes frecuencias en las que el circuito se encontraba en resonancia (frecuencia en las cuales el voltaje en el capacitor es máximo), con el fin de variar la capacitancia obtenida mediante la ecuación 4.24. Con las medidas de capacitancia, frecuencia y temperatura realizamos gráficas de capacitancia versus frecuencia para cada valor fijo de temperatura, abarcando todo el rango estipulado. De dichas gráficas obtuvimos unas frecuencias características en las cuales el sistema presentó ciertas anomalías, como también unas temperaturas críticas.

Posteriormente, se conocieron las frecuencias especificas en las cuales el sistema era más susceptible a vibraciones, dejamos fija la misma y variamos el rango de temperatura desde 273 hasta 310 K con incrementos de 0.5 K cada vez, para analizar el comportamiento de la capacitancia al variar la temperatura. Con las gráficas de capacitancia versus temperatura pudimos conocer las temperaturas críticas en las cuales hubo cambios y transiciones de fase, además de obtener el valor de la capacitancia del compuesto en cada una de sus fases.

## 5.6 Elaboración de materiales termoeléctricos

Los termopares consistieron básicamente de tres materiales: dos alambres de constantán y alma fundente y los cristales de  $Cs_2CoBr_4$ . Los alambres tenían una longitud de 10 cm y diámetros de 0.4 mm para el constantán y 0.9 mm para el alambre con alma fundente.

La construcción es muy simple, consiste en entrelazar los alambres en un extremo con cuatro a cinco giros que no queden apretados, prácticamente se puede hacer a presión con los dedos o utilizando una pinza pequeña. Previo al encendido, se cubrió la unión con 0.07 gr de polvo de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>, luego se cubre con otra hornilla del mismo tipo para concentrar más calor cuando se encienda. Teniendo así el termopar, se colocó sobre una hornilla de laboratorio aún no encendida de 330 W y 120 V cuya plataforma es metálica dejando la parte entrelazada en la zona donde la plataforma produce más calor.

Para observar el efecto de la mezcla a altas temperaturas sobre los alambres, se conectó un voltímetro en los extremos del termopar. Durante el proceso de aumento de calor, observamos que, luego de ir aumentando paulatinamente el voltaje del termopar, (inicia desde un valor crítico alrededor de los 2.8 mV) aumentó su diferencia de potencial rápidamente. Llego a valores superiores de lo que alcanza con las hornillas al rojo vivo.

En varias ocasiones, la cantidad de Cs2CoBr4 no alcanzó a alterar al termopar para que genere un mayor aumento en la diferencia de potencial, de ahí surge la importancia de monitorear el voltaje. Fue necesario entonces, dejar que la temperatura disminuya y colocar nuevamente la cantidad del compuesto químico y realizar el mismo procedimiento de calentamiento.

Lo que resalta a primera vista es que la mezcla de Cs2CoBr4 se *carboniza* y genera un tipo de óxido que queda impregnado en la unión de los metales.

En algunas ocasiones, el brazo de alambre alma fundente se rompía quedando solamente la parte entrelazada con el otro metal (constantán) y el Cs2CoBr4 quemado entre ellos. Se reemplazó envolviendo un nuevo alambre de alma fundente en la misma parte y el termopar sigue funcionando sin necesidad de agregar el compuesto químico.

# 5.7 Medición de voltaje, corriente y resistencia

## 5.7.1 Medición de voltaje

Para medir el voltaje del termopar de esta investigación colocamos el voltímetro a los extremos de éste. Empleamos un voltímetro digital, BK-TOOL KIT Modelo 2706. La unión del termopar se colocó en el borde de las hornillas donde recibe temperaturas del orden de los 360 °C a 570 °C. La temperatura del extremo frío alcanza valores de entre 42 °C a 54 °C; esta parte va refrigerada por disipación con aire del medio ambiente y es aquí donde se ha conectado el voltímetro. Las temperaturas fueron medidas mediante un sensor de temperatura OMEGA, Modelo 410A1A-OT-C, tipo K que son aleaciones de níquel-cromo y níquel-aluminio. Se ha notado que a pequeños cambios de temperatura, variaba a veces, bruscamente el voltaje.



Figura 5.10 Arreglo para medir voltaje del termopar en corto circuito

Los datos anotados de voltaje contra la diferencia de temperatura los graficamos. Obtuvimos así el comportamiento del coeficiente de Seebeck del termopar. Estos resultados de voltaje se registraron en corto circuito. También se graficó el voltaje en términos del tiempo observándose el comportamiento de éste a lo largo de un tiempo dado. La siguiente Figura 5.10 ilustra la medición del voltaje.

## 5.7.2 Medición de la corriente

Para medir la corriente colocamos una resistencia de 100 Ω entre los terminales del termopar. También colocamos dos multímetros para medir la diferencia de potencial que se generaba y la corriente eléctrica. Aquí las temperaturas en la parte caliente fueron de 354 °C a 539 °C. Se lograron valores de corriente de 0.3 mA a 1.92 mA y voltajes de 2.8 mV a 150 mV. La parte baja tuvo temperaturas de 34 °C a 53 °C. La corriente también sufría cambios bruscos a causa de pequeños cambios de temperatura.

Con los resultados de corriente y la diferencia de temperatura, elaboramos una gráfica. En ella se ilustra el comportamiento del flujo de corriente en las variaciones de temperatura. Esta corriente se graficó en función del tiempo. También graficamos el voltaje contra la diferencia de temperatura. La Figura 5.11 ilustra la medida de corriente y voltaje.



**Figura 5.11** Circuito de medida de corriente y voltaje con una carga de 100  $\Omega$ 

## 5.7.3 Medición de la resistencia

Para medir la resistencia del termopar, colocamos una fuente de voltaje constante que generaba corriente. Ésta pasaba por el termopar que hacía las veces de resistor y un multímetro digital para medir la corriente. La corriente se midió a razón de un minuto a medida que aumentaba la temperatura en la unión del termopar.



Figura 5.12 Montaje para medir la resistencia del termopar

Tomando la razón entre voltaje y corriente (R = V/I) obtuvimos el valor de la resistencia en Ohmios ( $\Omega$ ). Los valores obtenidos de resistencia contra diferencia de temperatura los graficamos observándose un comportamiento decreciente en forma aproximadamente exponencial a partir de 24.3 °C de diferencia en la temperatura. La Figura 5.12 ilustra la forma como se obtuvo la resistencia.

# 5.8 Medida del rendimiento

Para esta medida, se tuvo en cuenta la potencia generada por las hornillas de 330 W cada una. El radio de cada hornilla era de 5.2 cm. A partir de estos parámetros, se obtuvo una intensidad de 38847 W/m<sup>2</sup> aproximadamente; las hornillas se colocaron una sobre otra para concentrar el calor. El termopar alambre de constantán, alambre de alma fundente (# KH513) y el compuesto Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>, tenía la forma aproximadamente cilíndrica, se colocó a un centímetro del borde de las hornillas. El área que cubría el termopar dentro de las hornillas fue de unos  $1.134 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ . Se verificó que la máxima potencia que generaban las hornillas se daba en un radio de un centímetro y considerándose la disminución de la potencia en función del inverso del radio al cuadrado, se determinó la potencia aproximada que recibía el termopar.

La potencia generada por el termopar fue considerada en términos de la corriente y la resistencia. Esta resistencia se conformaba por la resistencia del termopar a una diferencia de temperatura de 423.93 °C que fue de 100  $\Omega$ . La resistencia de carga, de 100  $\Omega$ , y la resistencia del amperímetro BK-TOOL KIT Modelo 2706 en la escala de 2 mA que era de 100  $\Omega$ . Este resultado de potencia comparado con el anterior, permitió determinar el rendimiento del termopar en las condiciones de diferencia de temperatura dada.

# **CAPÍTULO VI**

# **RESULTADOS**

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos. Describiremos lo que observamos en el experimento durante el periodo de crecimiento del cristal Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> por el método de evaporación rápida, y la preparación de la pastilla utilizada en el mismo. Nos limitaremos a describir, según la técnica utilizada lo que observamos durante cada experiencia.

## 6.1 Crecimiento de Cristales Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>

Se crecieron cristales de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> que pertenecen a la familia de A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> por el método de evaporación rápida. Nuestro interés era observar lo que sucedía con el valor de la capacitancia al variar la frecuencia y la temperatura para estos cristales, lo cual permite estudiar las transiciones de fase y determinar el valor de la constante dieléctrica. A continuación, presentamos las observaciones que a nuestro juicio son las más relevantes.

## 6.2 Cristales de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>

Para obtener el espectro de difracción de rayos X de este material, utilizamos un difractómetro Modelo Siemens que emite longitudes de onda  $\lambda = 1.5406$  Å. Al realizar un barrido angular de 10° a 90° a temperatura ambiente (25 °C), se obtuvo el espectro que se muestra en la Figura 6.1.

De acuerdo con el espectro obtenido, las distancias entre los planos cristalinos se discutirá en el capítulo VII para corroborar la esencia del compuesto Cs2CoBr4, puesto que los picos presentados en el espectro son característicos de dicho material según la base de datos registrados en el equipo. Este hecho permitió además, identificar los parámetros de la red cristalina a = 10.1810 Å, b = 7.7230 Å y c = 13.4920 Å, representando una estructura ortorrómbica del tipo  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que pertenece al grupo espacial "Pnam".



Figura 6.1 Espectro de difracción para Cs2CoBr4 en un barrido angular de 10° a 90°

En la Figura 6.2 se presenta una gráfica de capacitancia (pF) versus frecuencia (KHz). En ésta se observan tres picos bien definidos a: 133.2 KHz, 133.6 KHz y 135.1 KHz. La capacitancia decrece de forma suave con el aumento de la frecuencia.



Figura 6.2 Capacitancia versus Frecuencia

La Figura 6.3 muestra una gráfica de capacitancia (pF) versus la temperatura (K). En la misma se observan tres picos suaves bien definidos en 281.05 K, 286.25 K hacia arriba y en 295.31 K hacia abajo. La capacitancia decrece con el aumento de la temperatura.



Figura 6.3 Capacitancia versus Temperatura

Temperatura	Frecuencias
constante	(KHz)
281.05 K	94.6
	102.3
	111.5
281.05 K	95.5
	103.2
	111.7
286.25 K	89.5
	96.9
	110.7

**Tabla 6.1** Comportamiento de las temperaturas constantes en el capacitor al variar la frecuencia en la región uno

En las Figuras 6.4, 6.5 y 6.6 se observan unas gráficas de capacitancia (pF) versus frecuencias (KHz) a unas temperaturas constantes. En ella se notan unos picos con direcciones hacia arriba y hacia abajo. Se observa una curva suave excepto por los picos, sin mucha perturbación. La capacitancia decrece en forma suave con el aumento de la frecuencia.



Figura 6.4 Capacitancia versus Frecuencia a 281.05 K



Figura 6.5 Capacitancia versus Frecuencia a 286.25 K



Figura 6.6 Capacitancia versus Frecuencia a 295.31 K

Las Figuras 6.7 y 6.8 muestran unas gráficas de capacitancia (pF) versus temperatura (K) a una frecuencia constante de 133.2 KHz y 133.6 KHz. En la misma se ven unos picos muy pronunciados, la temperatura empezó desde 273 K hasta 306 K. Creemos que están asociados a transiciones de fase. Estos resultados son confirmados en las Figuras 6.7 y 6.8 los cuales se efectuaron para frecuencias de 133.2 KHz y 133.6 KHz. En el siguiente capítulo analizaremos a qué se debe cada pico.



Figura 6.7 Capacitancia versus Temperatura a 133.2 KHz



Figura 6.8 Capacitancia versus Temperatura a 133.6 KHz

En la Figura 6.9 presentamos una comparación de lo expuesto anteriormente para las Figuras 6.7 y 6.8 para las frecuencias de 133.2 KHz y 133.6 KHz respectivamente.



Figura 6.9 Capacitancia versus Temperatura 133.2 KHz y 133.6 KHz

La Figura 6.10 presenta una gráfica de capacitancia (pF) versus frecuencia (KHz). En ésta se observan tres picos sobresalientes en 280 KHz, 356 KHz y 403 KHz. La capacitancia decrece, excepto los picos en forma suave al aumentar la frecuencia.



Figura 5.10 Capacitancia versus Frecuencia

En la Figura 6.11 se muestra una gráfica de capacitancia (pF) versus la temperatura (K). Representa tres perturbaciones definidas en 274.5 K con dirección hacia abajo, 279.5 K y 284.9 K hacia arriba. La capacitancia disminuye en forma suave al aumentar la temperatura.



Figura 6.11 Capacitancia versus Temperatura

Temperatura	Frecuencias
constante	KHz
274.5 K	278.3
	323.7
	424
279.5 K	287.9
	321.9
	400
284.9 K	272.7
	321.8
	470

**Tabla 6.2** Comportamiento de las temperaturas constantes en el capacitor al variar la frecuencia en la región dos

En las Figuras 6.12, 6.13 y 6.14 se observan unas gráficas de capacitancia (pF) versus frecuencia (KHz) a unas temperaturas constantes. Se observan unos picos suaves con direcciones hacia arriba y hacia abajo. Decrece la capacitancia en forma suave excepto los picos al aumentar la frecuencia.



Figura 6.12 Capacitancia versus Frecuencia a 274.5 K



Figura 6.13 Capacitancia versus Frecuencia a 279.5 K



Figura 6.14 Capacitancia versus Frecuencia a 284.9 K
En las Figuras 6.15, 6 16 y 6.17 se presentan las gráficas de capacitancia (pF) versus temperatura (K) a unas frecuencias constantes de 280, 356 y 403 KHz. Se observan unos picos muy pronunciados, cuya temperatura empezó desde 273 K y ha variado hasta 308 K. Creemos que estos picos están asociados al efecto JahnTeller. Estos resultados son confirmados en las Figuras 6.15 y 6.16 los cuales se efectuaron para frecuencias constantes. En el siguiente capítulo analizaremos a qué se debe cada pico. La capacitancia se mantuvo casi en el mismo rango cuando aumenta la temperatura.



Figura 6.15 Capacitancia versus Temperatura a 280 KHz



Figura 6.16 Capacitancia versus Temperatura a 356 KHz



Figura 6.17 Capacitancia versus Temperatura a 403 KHz

En la Figura 6.18 presentamos una comparación de lo expuesto anteriormente para las Figuras 6.16 y 6.17 para las frecuencias constantes de 280 KHz y 356 KHz respectivamente.



Figura 6.18 Capacitancia versus Temperatura a 280 KHz y 356 KHz

## 6.3 Medición del voltaje sin carga

Seguidamente, presentamos los resultados del voltaje medido con un instrumento digital conectado directamente al termopar.



**Figura 6.19** Voltaje vs. Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente-Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>.

En la Figura 6.19 se presenta la gráfica de la diferencia de potencial con respecto a la diferencia de temperatura del termopar alambres de constantán y alma fundente (# KH513) y los cristales de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>. La diferencia de potencial empezó desde 2.8 mV en los voltímetros digitales a temperatura ambiente de 24.8 <sup>o</sup>C. Al variar la temperatura aumentó hasta 502 <sup>o</sup>C en la parte caliente, el voltaje ascendió alcanzando un valor máximo de 879 mV. La diferencia de temperatura fue de 477.2 <sup>o</sup>C.

Para la fuerza electromotriz de Seebeck en corto circuito, el potencial generado sin carga alcanzó un valor máximo de 902 mV con una temperatura en la parte caliente de 521 °C y 47 °C en la parte baja. La diferencia de temperatura fue de 474 °C. Este resultado no se encuentra graficado en la Figura 6.19 puesto que se dio en una zona donde la temperatura ha oscilado mucho.



**Figura 6.20** Voltaje vs. Tiempo del termopar de constantán-alambre con alma fundente-Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>.

Por ello, se nos hizo difícil graficar ese voltaje en función de la diferencia de temperatura; por lo tanto, para facilitar la comprensión de este comportamiento graficamos los voltajes en función del tiempo, como mostramos en las Figuras 6.20. El tiempo que duró la prueba fue de 92 minutos aproximadamente.

En la Figura 6.21 presentamos la gráfica del Coeficiente de Seebeck en función de la diferencia de temperatura. En esta gráfica, los valores tomados empezaron desde 112.90  $\mu$ V/°C hasta 1819.13  $\mu$ V/°C con diferencias de temperatura desde 24.8 °C hasta 521 °C. Se ha considerado este valor inicial de diferencia de temperatura de -24.8 °C- porque desde este valor, el voltaje comenzó a ascender, como se registró en la Figura 6.19.



**Figura 6.21** Coeficiente de Seebeck vs. Diferencia de Temperatura del termopar de constantánalambre con alma fundente-Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>.

### 6.4 Medida de voltaje y corriente

Para estas medidas, se empleó una resistencia de 100  $\Omega$ . Se tomó esta resistencia para hacer aproximaciones más fáciles; el voltaje fue cien veces mayor que la corriente.

La Figura 6.22 presenta la gráfica de la generación de corriente en función de la diferencia de temperatura del termopar alambre de constantán con alambre de alma fundente y los cristales Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>. De esta Figura se observó el intervalo de diferencia de temperatura entre 66.01 °C a 189.24 °C en las respectivas partes calientes y, los valores de corriente entre 0.09 mA a 0.6 mA respectivamente. La corriente ascendió vertiginosamente hasta alcanzar un valor máximo de 1.92 mA alrededor de los 398.05 °C de temperatura en la parte alta. La temperatura en su parte caliente alcanzo un valor de 584.02 °C.



**Figura 6.22** Corriente vs. Diferencia de Temperatura del termopar de constantán alambre con alma fundente-Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>. Carga 100  $\Omega$ .

La Figura 6.23 muestra una gráfica de la corriente en función del tiempo. Realizamos una observación más general del comportamiento de corriente en el termopar en cuestión, dadas las oscilaciones mencionadas de la temperatura.



**Figura 6.23** Corriente vs. Tiempo del termopar de constantán-alambre con alma fundente-Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> y una carga de 100  $\Omega$ 

Mediante esta Figura se puede apreciar que la corriente empezó desde 0.03 mA hasta un pico más alto en 1.92 mA de corriente y a una temperatura de 348.5  $^{0}$ C en la parte caliente y de 24.7  $^{0}$ C en la parte baja. El tiempo de medición fue de 46 minutos aproximadamente.

En la Figura 6.24 se observa que la curva dada por el voltaje en función de la diferencia de temperatura es parecida a la Figura 6.22. El voltaje aumentó vertiginosamente desde 3.5 mV y una temperatura 24.7 <sup>o</sup>C. Llegó hasta un valor superior de 150 mV y una temperatura de 363.61 <sup>o</sup>C. La diferencia en temperatura fue de 522.47 <sup>o</sup>C.



**Figura 6.24** Voltaje en función de la Diferencia de Temperatura del termopar de constantánalambre con alma fundente-Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>. Carga 100  $\Omega$ 

### 6.5 Medida de Resistencia

En la Figura 6.25 se observa la gráfica de la resistencia con respecto a la diferencia de temperatura del termopar alambre de constantán, alambre de alma fundente (# KH513) y los Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>. La diferencia de temperatura en la parte baja fue de 24.7 °C. La resistencia inicial alcanzó un valor superior de 832 K $\Omega$ , de aquí empezó a descender de forma aproximada como lo hace un termistor tipo NT. La resistencia llegó a 195 K $\Omega$  alrededor de los 679.2 °C de temperatura en la parte caliente aproximadamente. La diferencia de temperatura fue de 654.5 °C.



**Figura 6.25** Resistencia contra Diferencia de Temperatura del termopar de constantán-alambre con alma fundente-Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>

La Figura 6.26 presenta la gráfica de la resistividad con respecto a la diferencia de temperatura. El comportamiento es idéntico a la Figura 6.25. El valor de la resistividad inicial alcanzó un valor superior de 11,043.93  $\Omega$ cm, a una diferencia de temperatura baja de 24.7 °C. De aquí empezó a descender la resistividad hasta 2594.71  $\Omega$ cm cuando aumentó la diferencia de temperatura en la parta alta de 679.2 °C.



**Figura 6.26** Resistividad versus la Diferencia de Temperatura del termopar de constantánalambre con alma fundente-Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>

# **CAPÍTULO VII**

# ANÁLISIS

En este capítulo presentamos el análisis de los resultados descritos en el capítulo V. Es nuestro interés analizar los fenómenos que intervienen tanto en el crecimiento de los cristales como en las mediciones de capacitancia en función de la temperatura y frecuencia y, por ende, de la constante dieléctrica.

Por último presentamos los análisis de la toma de datos del termopar construido con alambre de constantán, alambre con alma fundente con numeración KH513 y el material de estudio Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>, según los resultados observados en las gráficas de voltaje, corriente, resistencia, la constante de Seebeck, la Figura de mérito y la resistividad que ofrecimos en el capítulo VI. Hay que considerar que la reserva de temperatura baja es la del ambiente y la reserva de temperatura alta es provista por las hornillas.

### 7.1 Preparación de cristales

El método de evaporación rápida ha mostrado ser una técnica confiable en la obtención de cristales. Ello se evidencia del análisis de las gráficas de rayos X realizadas a las muestras. En ambos casos, el sistema identificó los cristales como los de interés.

En la Figura 6.1 se presentan los espectros obtenidos por difracción de rayos X a temperatura ambiente para cristales de  $Cs_2CoBr_4$ . De acuerdo con los bancos de información del difractómetro, coinciden. Como pudimos observar claramente en el espectro, el material  $Cs_2CoBr_4$  presentó unos picos característicos en los ángulos de: 20: 19.556°, 22.934°, 26.436°, 28.033°, 29.806°, 33.054°, 35.334°, 39.453°, 55.121°. A base de estos ángulos, al aplicar la *Ley* 

*de Bragg* (ec. 3.27), se obtuvo el valor de la distancia **d** entre planos cristalinos, por ejemplo,  $2\theta = 22.934^{\circ}$ , en donde  $\theta = 11.467^{\circ}$  de tal forma que:

$$d = \frac{\lambda}{2sen(11.467)} \text{\AA} = 13.87475 \text{\AA}$$

Por lo tanto, la distancia entre los planos cristalinos para los ángulos anteriores son: d = 4.53563 Å, 3.87475 Å, 3.36882 Å, 3.18032 Å, 2.99511 Å, 2.70784 Å, 2.53819 Å, 2.28217 Å y 1.66485 Å.

Tanto el espectro obtenido en dicho análisis como los valores de distancias entre los planos cristalinos, los confrontamos con información previa en una base de datos del equipo utilizado, de tal forma, que se pudo comprobar que el compuesto analizado era realmente el de nuestro interés <sup>[7,21]</sup>. Los parámetros de la red cristalina son: a = 10.1810 Å, b = 7.7230 Å y c = 13.4920 Å.

### 7.2 Medición de la capacitancia y constante dieléctrica

En el desarrollo de esta investigación, efectuamos medidas de capacitancia en función de la frecuencia y temperatura lo que nos permitió conocer las diferentes transiciones de fase que sufre el material y ver cómo éstas se relacionaban con la constante dieléctrica. Para este fin, se estudiaron los picos presentados en las gráficas de capacitancia versus frecuencia las cuales permitieron obtener la información necesaria para elaborar gráficas de capacitancia versus temperatura a una frecuencia constante.

### 7.3 Cristales de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>

Como se observó, en la Figura 6.2 se mostraron unas anomalías en 133.2 KHz y 133.6 KHz. Éstas corresponden a las frecuencias donde los cristales son más susceptibles a

oscilaciones del campo eléctrico externo aplicado en dicha región a frecuencias bajas. Además, se pudo observar, que la capacitancia decrece en forma suave cuando aumenta la frecuencia. En las Figuras 6.4, 6.5 y 6.6, se pudo observar lo mismo que en el anterior, pero a ciertas temperaturas constantes establecidas (de 281.05 K, 286.25 K y 295.31 K). Las perturbaciones presentadas durante todo el rango de temperatura establecida, demuestran claramente que estas frecuencias son características del sistema (mayor susceptibilidad de la red) y se relacionan con posibles transiciones de fase del material. Cabe señalar que estas frecuencias específicas se asemejan a valores encontrados previamente por otros investigadores a través de otros métodos de crecimiento del cristal <sup>[6, 20,25]</sup>.

Este hecho le impartió mucha confiabilidad y efectividad al método utilizado. Los cambios en los sentidos de los picos que se observaron a unas frecuencias fueron en las Figura 6.4 (93.6 KHz, 101.25 KHz, 111.5 KHz); en la Figura 6.5 (95.5 KHz, 103.2 KHz, 111.7 KHz) y en la Figura 6.6 (89.5 KHz, 96.9 KHz, 110.7 KHz). Se deben a una oscilación del momento dipolar como consecuencia de la aplicación del campo eléctrico externo el cual oscilaba a una frecuencia determinada y el sistema no responde instantáneamente al cambio en la dirección del campo.

Para analizar con más detalle de lo que ocurría, realizamos gráficas de capacitancia en función de la temperatura a frecuencias constantes para todo el rango de frecuencias específicas en donde el sistema mostraba cierta anomalía. Se realizó con el fin de comprobar lo que se pensaba, fue así como obtuvimos los comportamientos que se muestran en las Figuras 6.7 y 6.8.

Por otro lado, observamos que a temperaturas críticas de 281.05, 286.25 y 295.31 K, se produjeron ciertas perturbaciones. Éstas fueron más marcadas que en los otros valores de

temperatura. Este comportamiento se atribuye a la existencia de ciertas temperaturas críticas en el material que se analizó y el comportamiento de la capacitancia con la variación de la temperatura. Se mantuvo constante la frecuencia en aquellos valores específicos que mostraron ser característicos del material.

En la Figura 6.7 se analizó el comportamiento de la capacitancia con la variación de la temperatura. Para una frecuencia específica de 133.2 KHz, se pudieron apreciar unos picos definidos con mucha perturbación, dando la impresión de presentar cambios significativos en la estructura de la red. Se pudo observar que estos picos comenzaron desde 274K hasta 303 K aproximadamente. Es evidente que el material es muy susceptible a cambios estructurales como ocurrió con los otros cristales estudiados anteriormente. Se alcanzó a notar una transición de fase de la etapa inconmensurable a la fase normal. La diferencia entre fase es bastante demarcada lo cual indica que el sistema es muy inestable.

En la Figura 6.8 se observó que para frecuencia constante de 133.6 KHz, el sistema se hizo muy susceptible (como era de esperarse más vibraciones), pero de cualquier manera, las curvas son muy pronunciados confirmando que en la estructura ocurren cambios drásticos al variar la temperatura. Se pueden confirmar los picos presentados en la frecuencia anterior alrededor de los mismos valores críticos de temperatura lo cual es consistente y da validez a los resultados. Además, se aprecian otras pequeñas perturbaciones que se atribuyen a la sensibilidad del sistema.

En la Figura 6.9 el cristal pasa por una transición de fase inconmensurable a la fase normal alrededor de los 282 K, caracterizada por un cambio en la curva y, además, un aumento en la capacitancia. La fase inconmensurable está enmarcada entre los picos de 282 hasta 305 K.

Dichos picos se atribuyen a que en dichas temperaturas, la red es susceptible a cierta susceptibilidad a las oscilaciones del campo eléctrico externo. Entre las temperaturas 284 K y 288 K hay una etapa intermedia a la transición y es una etapa muy inestable, que la hace muy susceptible a oscilaciones. Dicha inestabilidad se debe a la presencia de modos fónicos los cuales ocasionan un desplazamiento de los electrones y del ion de la posición B. Es una de las razones más fuertes para las oscilaciones del momento dipolar (como consecuencia de la aplicación del campo eléctrico externo), en las transiciones de fase de tipo inconmensurable. Desde 276 K hasta 304 K hay unos picos antes de la etapa intermedia y previa a la transición estructural. Estos picos a estas temperaturas están asociados a una transición de fase no estructural muy ligada al efecto Jahn-Teller. Este efecto se encontró también a valores más altos de temperatura en el compuesto de este grupo por otros investigadores <sup>[7, 17,25]</sup> y se ha caracterizado por aparecer previo a la transición de tipo estructural en la mayoría de compuestos de estos cristales. Ello es consistente con nuestros resultados. Esta anomalía se debe a que los estados electrónicos y vibracionales permanecen acoplados. De hecho, a esta temperatura la estructura cristalina posee una energía que se encuentra en el rango electrónico-vibracional.

La Figura 6.10 mostró unos picos a 280, 356 y 403 KHz que también corresponden a las frecuencias donde los cristales son más susceptibles a oscilaciones del campo eléctrico externo aplicado en dicha región a frecuencias altas. Además, se observó que la capacitancia decrece de forma suave cuando aumenta la frecuencia. Para las Figuras 6.12, 6.13 y 6.14 se observó lo mismo que el anterior, pero a ciertas temperaturas constantes específicas. Como en el caso anterior, se mostró claramente que estas frecuencias son características del sistema y se relacionan con posibles transiciones de fase.

La dirección de los picos que observamos a unas frecuencias en las Figura 6.12 (278.3 KHz, 323.7 KHz, 424 KHz), en la Figura 6.13 (287.9 KHz, 321.9 KHz, 400 KHz) y en la Figura 6.14 (272.7 KHz, 321.8 KHz, 470 KHz), se deben a una oscilación del momento dipolar como consecuencia de la aplicación del campo eléctrico externo. A estas frecuencias, el sistema no responde instantáneamente al cambio en la dirección del campo, o sea, ocurre un tiempo de rezago.

Para describir con más detalle lo que ocurría, realizamos unas gráficas de capacitancia versus temperatura a frecuencias constantes para todo el rango de frecuencias específicas en donde el sistema mostró anomalías. Con ello comprobamos lo que se pensaba del comportamiento como se muestra en las Figuras 6.15, 6.16 y 6.17.

Se encontró que para ciertas temperaturas de 274.5, 279.5 y 284.9 K, estas perturbaciones presentadas fueron más marcadas que en los otros valores de temperatura. Este comportamiento se atribuye a la existencia de temperaturas críticas en donde el compuesto se hace más susceptible a cambios.

En la Figura 6.15 se observó que para las temperaturas bajas, la curva es suave (tiende a ser constante) con la excepción de los picos muy pronunciados que se presentan en la gráfica. Dicha temperatura corresponde precisamente a un valor de aquellas temperaturas características en donde hubo cambio en la perturbación (Figura 6.11). Éstas nos permiten constatar que es una temperatura crítica y característica del sistema en la cual, el sistema se hizo más susceptible a oscilaciones de la red cristalina. Como se puede ver claramente en la Figura 6.15, en esta frecuencia constante (de 280 KHz), se hace notoria la aparición de una transición de fase inconmensurable a la fase normal. De la misma forma, se observó en la Figura 6.16 el

comportamiento de la capacitancia versus temperatura para la frecuencia constante de 356 KHz. En esta curva se reafirman los picos y anomalías presentados anteriormente para cada temperatura específica. Es una curva que se muestra más sensitiva a las vibraciones; de hecho, se detallan muy bien los diferentes picos.

Al observar las dos curvas juntas en la Figura 6.18 se puede observar que ambas presentan un comportamiento similar, lo cual reafirma nuestra conclusión acerca de los cambios y la transición de fase del material. La transición de fase inconmensurable a la fase normal en 287 K es consistente con estudios realizados previamente. La fase inconmensurable se caracteriza por una disminución en el valor de la capacitancia. La etapa intermedia a la transición comienza en 284 K y termina en 301 K, es una etapa bastante inestable. Se asocia a una transición de fase no estructural que está ligada al efecto Jahn-Teller como consecuencia del acoplamiento entre los estados electrónicos y vibracionales de la red.

Estas anomalías se explican porque la capacitancia de la muestra, se debe en gran parte al incremento de la energía vibracional de los átomos. Comparamos la contribución vibracional con la contribución electrónica porque la separación entre niveles electrónicos de interés compara con la separación entre niveles fonónicos. De tal manera, ocurre a veces que la diferencia en energía entre niveles electrónicos ( $\Delta E_{elec}$ ) resulta ser igual a la diferencia de energía de los modos vibracionales ( $\Delta E_{vib}$ ), es decir, a esta temperatura crítica la estructura cristalina posee una energía que se encuentra en el rango electrónico-vibracional. Bajo estas condiciones, los electrones en diferentes planos cristalinos (no necesariamente cercanos) pueden acoplarse por vibración en la red cristalina, generando así los llamados Pares de Cooper. Los Pares de Cooper son en gran parte los responsables de la supercorriente en los superconductores. En particular, el cristal Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> (Figura 7.1) posee una red tan inestable que la abundancia de modos fonónicos permite su formación.

Esto no implica que dicho material sea un superconductor, pues no exhibe el efecto Meissner, pero puede alegarse que llega a una etapa previa a dicho estado. Este aumento abrupto de la conductividad en este rango de temperatura se debe a la interacción fuerte del ion metálico  $Co^{2+}$  que domina la contribución vibracional en la red y genera un aumento en la conductividad. Puede ser comparado con valores correspondientes a materiales conductores.



**Figura 7.1** Un octavo de celda de la celda unidad cristalina del tipo  $A_2BX_4$ . Este método es el sugerido de cómo se mueven los átomos y el ion en la posición y que explica los diferentes tipos de interacción

# 7.4 El campo eléctrico, momento dipolar, energía y constante dieléctrica para Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>

Para concluir el comportamiento de estos materiales y confirmar nuestro análisis anterior, calculamos el campo eléctrico, el momento dipolar, la energía y la constante dieléctrica para la región normal como para la región inconmensurable. Para ello se tomó en cuenta que el área de

los cristales Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> fue de  $1.18 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>, y la distancia de separación entre la placa paralela es 7.26x10<sup>-3</sup> m. El voltaje usado fue el voltaje eficaz. Se leyó en el osciloscopio a 6.5 V respectivamente. Un ejemplo de los cálculos realizados de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> es:

**Campo eléctrico**.  $E = \frac{V}{d} \rightarrow E = \frac{6.5 V}{7.26 \times 10^{-3} m} = 895.32 V / m$ 

**Momento dipolar**.  $p = hf/E \rightarrow p = 8.83x10^{-29} J/895.32 V/m \rightarrow p = 8.87x10^{-31} Cm$ **Torque**.  $\tau = p.E = (9.86x10^{-31} Cm)(895.32 V/m) \rightarrow \tau = 8.83x10^{-29} J$ 

**Energía de un dipolo**.  $\Delta U = 2pE = 2(8.80x10^{-29} \text{ J}) \rightarrow \Delta U = 1.77x10^{-28} \text{ J}$ 

**Energía del fotón**.  $E = hf_o \rightarrow E = (6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})(133.2 \times 103 \text{ s}^{-1}) = 8.83 \times 10^{-29} \text{ J}$ 

**Capacitancias.**  $C_o = \frac{\varepsilon_0 A}{d}$  donde  $\varepsilon_o = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m} \rightarrow C_o = 0.414 \text{ pF}$ 

**Constante dieléctrica.**  $k = \frac{C}{C_0} = \frac{3.25 \times 10^{-12} \text{ F}}{0.414 \times 10^{-12} \text{ F}} \rightarrow k = 7.85$ 

En la Tabla 7.1 presentamos algunas características de los cristales estudiados, se calcularon una vez se identificó la temperatura a la cual se presenta la transición de fase (Figuras 6.3 y 6.11) y la frecuencia característica a la cual se observa dicha transición.

Compuesto	Frecuencia	Energía	Campo eléctrico	Momento dipolar
	(KHz)	(J)	(V/m)	(Cm)
Cs <sub>2</sub> CoBr <sub>4</sub>	133.2	8.83 x10 <sup>-29</sup>		8.86x10 <sup>-31</sup>
			007.00	31
	133.6	8.86 x10 <sup>-29</sup>	895.32	$9.25 \times 10^{-51}$
	• • • •	1.0.5.1.0-28		<b>2 - 1</b> 0 <b>-</b> <sup>31</sup>
	280	$1.86 \times 10^{20}$		3.78x10 <sup>31</sup>
	254	2.2.5.10-28		<b>7</b> 40 40- <sup>31</sup>
	356	$2.36 \times 10^{-20}$		$5.49 \times 10^{-51}$

Tabla 7.1 Características de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>

Los valores de la constante dieléctrica tanto en la región normal conmensurable como en la región inconmensurable para cristales de  $Cs_2CoBr_4$  (Tabla 7.2). Se observa, que el valor de la fase normal es mayor que la región inconmensurable, lo que es consistente con otros estudios de cristales de este mismo tipo. <sup>[7, 17,25]</sup>

	Frecuencia	Constante Dieléctrica		
Compuesto	(KHz)	( <b>k</b> )		
		Fase Normal Conmensurable	Fase Inconmensurable	
Cs <sub>2</sub> CoBr <sub>4</sub>	133.6 KHz	7.85	7.59	
	280 KHz	5.97	5.14	

Tabla 7.2 Valores de la constante dieléctrica

### 7.5 Análisis de voltaje

En la Figura 7.19 mostramos la gráfica de la diferencia de potencial en función de la diferencia de temperatura del termopar alambre de constantán, alambre de alma fundente (# KH513) y los cristales de Cs2CoBr4. La diferencia de potencial inició desde 2.8 mV en los

voltímetros digitales, a temperatura ambiente de 24.8  $^{0}$ C. Al variar la temperatura, aumentó hasta 502  $^{0}$ C. El voltaje aumentó hasta un valor más alto de 879 mV. La diferencia de temperatura fue de 496.2  $^{0}$ C.

Para la fuerza electromotriz de Seebeck en corto circuito, el potencial generado sin carga alcanzó un valor máximo de 902 mV a una temperatura en la parte caliente de 521 °C y 47 °C en la parte fría. En la Figura 6.20 se presentó la gráfica del voltaje con respecto al tiempo. Los datos se obtuvieron durante 92 minutos aproximadamente. En la gráfica se observa que a partir de los 31 a 89 minutos, el valor del voltaje oscilaba entre 319 mV y 902 mV con un valor promedio de 610.5 mV aproximadamente. Esto se debe a que el generador de calor tenía un termostato que regulaba la temperatura para que no excediera cierto límite aproximado de 550 °C. Encendidas una o ambas hornillas para que la temperatura no excediera los 750 °C, se pudo obtener un intervalo de temperatura en el cual el material se comportó adecuadamente. A partir de éste se determinaron los siguientes valores promedios para:

- El voltaje,  $V = (610.5 \pm 54.81) \text{ mV}.$
- La temperatura en la parte caliente,  $T_h = (474.3 \pm 35.2)$  °C.
- La temperatura en la parte fría,  $T_c = (44.12 \pm 2.6)$  °C.
- La diferencia de temperatura,  $\Delta T = (430.18 \pm 36.32)$  °C.

Reemplazando estos valores promedios de V, Th y Tc en la ecuación (4.31)

$$V = \overline{\alpha} (T_h - T_c)$$

Se determina el coeficiente de Seebeck promedio  $\overline{\alpha}$  o *potencia termoeléctrica promedio* para el intervalo en que el termopar funcionó adecuadamente, resultando

#### $\overline{\alpha} = (1419.17 \pm 242.34) \,\mu V/^{\circ}C$

Se presentó en la Figura 6.21 la gráfica del Coeficiente de Seebeck en función a la diferencia de temperatura. En el mismo, observamos el comportamiento de los valores dados que ha empezado desde 112.90  $\mu$ V/°C hasta 1672.74  $\mu$ V/°C con las diferencias de temperatura respectivas desde 24.8 °C a 521.3 °C. Se ha considerado este valor inicial de diferencia de temperatura de -24.8 °C- porque desde este valor, el voltaje comenzó a ascender, como se registró en la Figura 6.19.

La energía de los electrones, al pasar de la banda de valencia a la de conducción, fue de  $8.75 \times 10^{-2}$  eV que es la energía donde los electrones hacen que el material empiece a ser conductor. A partir de la temperatura promedio en la parte caliente, 474.3 °C, se determinó la energía con la cual se movían los electrones masivamente de la banda de valencia a la banda de conducción. Ésta fue de  $7.48 \times 10^{-2}$  eV, encontrándose en el campo de valores de energía electrónica exclusivamente ya que ésta está entre  $7.37 \times 10^{-4}$  eV y  $7.37 \times 10^{-3}$  eV.

Como se pudo observar, estas temperaturas están cerca a los valores donde el termopar funcionó más eficientemente tomando en cuenta que los compuestos CsBr y CoBr<sub>2</sub>, utilizados para formar el cristal Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>, tienen temperaturas de fundición entre 630 °C y 750 °C respectivamente. Ello permite suponer que el efecto antes anotado se caracterizó por estas temperaturas y por el efecto del oxígeno del aire con los elementos del compuesto, especialmente con el cobalto.

### 7.6 Análisis de voltaje y corriente

En la Figura 6.22 presentamos la gráfica de la generación de corriente en función de la diferencia de temperatura del termopar de dos alambres de constantán, alma fundente (KH 513)

y el material Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>. De esta gráfica se observó los intervalos de la diferencia de temperatura entre 66.01 °C hasta 189.24 °C en las partes calientes y con valores de corriente de 0.09 mA y 0.6 mA respectivamente. La corriente ascendió vertiginosamente hasta alcanzar un pico máximo de 1.92 mA alrededor de los 408.05 °C en la diferencia de temperatura. La temperatura de su parte más alta fue de 584.02 °C. Aquí ocurre una transición de una etapa inconmensurable a una etapa normal, sólo actúa la energía electrónica. El descenso a partir del pico más alto pudo ocurrir por la interacción más fuerte entre el oxígeno del aire y el material, es decir, el material se vuelve, a estas temperaturas, más susceptible de absorber oxígeno. También se observó el comportamiento el cual consideramos aproximadamente exponencial.

Para realizar una observación más general del comportamiento de la corriente en el termopar en estudio, debido a las oscilaciones mencionadas de la temperatura, se realizó una gráfica de la corriente en términos del tiempo como mostramos en la Figura 6.23. Mediante esta Figura se pudo encontrar un comportamiento promedio de la corriente dentro de un intervalo de diferencia de temperatura promedio. Estos valores promedio fueron para:

- La corriente,  $I = (1.5 \pm 0.09) \text{ mA}$
- La diferencia de temperatura,  $\Delta T = (531.92 \pm 47)$  °C.
- La temperatura en la parte caliente,  $T_h = (584.02 \pm 13.63)$  °C.
- La temperatura en la parte fría,  $T_c = (52.1 \pm 1.27)$  °C.

Este comportamiento y el de otras muestras con termopares del mismo material, no se han registrado en este informe por tomarse sólo un modelo; por ello se sugieren que las temperaturas óptimas de funcionamiento como generador de corriente están en el intervalo de 450 °C a 560 °C en la parte caliente con diferencias de temperatura entre los 343.6 °C y los 523 °C.

Como se observó en la Figura 6.24 la curva dada por el voltaje en función de la diferencia de temperatura se parece a la Figura 6.22. De acuerdo con la corriente promedio dada anteriormente, el voltaje promedio es (76.75  $\pm$  6.47) mV. Este comportamiento tiene las mismas razones dadas para la corriente.

Es importante señalar que el termopar alambre de constantán, alambre de alma fundente y los cristales Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> sufrió serios deterioros en su parte mecánica, volviéndose así frágil y se rompía fácilmente; disminuyó su efectividad en la generación de voltaje y corriente. Después de permanecer durante algún tiempo a temperaturas altas, alternando en otro tiempo a temperatura ambiente, las partes metálicas se hicieron más susceptibles a la oxidación y a la fatiga del material. Cuando funcionó a temperaturas altas durante períodos más largos, su comportamiento fue constante dentro de sus parámetros mecánicos y de generación de energía eléctrica.

### 7.7 Análisis de resistencia

En la Figura 6.25 se presentó la gráfica de la resistencia versus la diferencia de temperatura del termopar compuesto de dos alambres de constantán y alma fundente (KH513) y los cristales de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>. La diferencia de temperatura en la parte fría fue de 24.7 °C. La resistencia empezó alcanzando un valor de 832 K $\Omega$ . De ahí empezó a descender la resistencia de forma acelerada llegando a 195 K $\Omega$  cuando aumentaba la temperatura alrededor de los 673.4 °C en la parte caliente y la diferencia de temperatura fue de 648.7 °C.

El comportamiento de estas características pudo estar sujeto a cambios de fase de la estructura, pues de acuerdo al compuesto Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> éste presenta un cambio de fase cerca de los 0 °C y tiene una etapa intermedia hasta los 24.7 °C aproximadamente. <sup>[20]</sup> Es importante

considerar que el termopar tiene otros compuestos como el alambre de constantán, alambre de alma fundente además, del efecto de los gases del aire cuando se está calentando.

En la Figura 6.26 se graficó la resistividad en función de la diferencia de temperatura. Se tomó un fragmento del termopar alambres de constantán y alma fundente y el material Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> de radio de  $6.5 \times 10^{-2}$  cm y 1cm de longitud. El comportamiento es idéntico a la Figura 6.25. La temperatura en la parte fría fue de 24.5 °C y en esta parte la resistividad alcanzó un valor muy alto de 11,043.33 Ωcm. Cuando la temperatura iba aumentando hasta tomar un valor alto de 703.7 °C en la parte caliente, la resistividad disminuyó vertiginosamente llegando a tomar un valor de 2594.71 Ωcm. La diferencia de temperatura en este fue de 679.2 °C. El valor de la resistividad que alcanzó a temperaturas altas estuvo en el orden de (6,818.82×10<sup>2</sup> ± 968.51×10<sup>-3</sup>) Ωcm. En esta medida se tuvo en cuenta el termopar con todos sus componentes, pues fue difícil de promediar para cada uno de los termoelementos ya que tenían dimensiones geométricas muy disímiles.

### 7.8 Rendimiento de generación termoeléctrica

El área que cubría el termopar alambre de constantán, alambre de alma fundente (# KH513) y los cristales de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>, fue de  $1.134 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ , y la distancia desde el centro de las hornillas hasta el termopar, fue 4.2 cm. La potencia aproximada recibida por el termopar fue de  $(3.79 \times 10^{-3} \pm 2.54 \times 10^{-5})$  W.

La resistencia del circuito fue generada por el amperímetro en la escala de 2 mA del termopar a una diferencia de temperatura de 576.28 °C y de la carga, cada una de 100  $\Omega$ . Estos valores se utilizaron para obtener la potencia promedia generada por el termopar de  $(1.106 \times 10^{-3} \pm 9.7 \times 10^{-6})$  W. Es importante señalar que este resultado se dio en un valor pico donde la corriente

que generaba era de 1.92 mA, incluso, se dieron valores de corriente por encima de los 2 mA en éste y en otros modelos experimentales. Se mostró que se pueden lograr valores altos de corriente para un termopar. Con estos valores de potencia se ha encontrado un rendimiento de  $0.29182 \pm 7.3 \times 10^{-3}$ .

A partir de este rendimiento dado y mediante la ecuación (4.30), la Figura de mérito **Z** fue de  $3.83 \times 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>. Aplicado este resultado en la ecuación (4.31) se obtuvo la conductividad térmica **k** de  $7.72 \times 10^{-7}$  W/mK. Ello nos permitió observar que el compuesto que se formaba en el termopar era un material cerámico.

Con estos resultados de los rendimientos se observó que el termopar alambre de constantán, alambre de alma fundente y el material Cs2CoBr4 puede presentar mayor rendimiento y a la vez operarse a temperaturas más altas en comparación con los termopares existentes.

### 7.9 Componentes del termopar

El material termoeléctrico que se construyó en su fundamento con el compuesto Cs2CoBr4, alambres de alma fundente (# KH513) y el constantán funcionó como elemento térmico negativo.

El material fabricado en este trabajo fue estudiado mediante la difracción de rayos X. La longitud de onda del equipo Siemens utilizado fue de 1.5406 Å y se realizó un barrido angular desde 10° hasta 75°, así se obtuvo el espectro que se observa en la Figura 7.2. Como se pudo observar, presentó una estructura cristalina.

Como hubo muchas variables difíciles de controlar durante el proceso de elaboración del material termoeléctrico, se utilizó la base de datos de espectros ideales de los compuestos del

equipo de difracción para reconstruir el espectro que conformaba el material termoeléctrico. Este análisis se muestra en la Figura 7.2.

Según estos datos, el elemento termoeléctrico poseía Cs3CoBr5, Co6C(CO)12S2, Fe1.874Sn0.096O3, Ba4In6O13, con sus respectivas estructuras cristalinas fueron: tetragonal, monoclínica, hexagonal y ortorrómbica.

La distribución de líneas de los espectros de los diferentes compuestos sugiere una estructura de capas. El compuesto  $Cs_3CoBr_5$  pudo formarse a partir de una recombinación del mismo compuesto  $Cs_2CoBr_4$  mediante la ecuación (6.1). Por más que tratamos de prevenir en lo mínimo posible elementos del medio ambiente, siempre hubo estos elementos en el cristal al aire libre.

$$5Cs_2CoBr_4 + 2CsBr \longrightarrow 4Cs_3CoBr_5 + Co + Br_2$$
(7.1)

donde Co iría a Co<sub>6</sub>C(CO)<sub>12</sub>S<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub> al aire.

El compuesto Co<sub>6</sub>C(CO)<sub>12</sub>S<sub>2</sub> pudo formarse también por partes de la recombinación anterior, compuestos del material metálico con alma fundente y el oxígeno del medio ambiente. De este mismo material metálico con alma fundente, junto con el oxígeno del aire, pudieron proceder los compuestos Fe<sub>1.874</sub>Sn<sub>0.096</sub>O<sub>3</sub> y Ba<sub>4</sub>In<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, además, de contaminantes originados por las hornillas debido al contacto directo de la mezcla con las plataformas cuando se ponían al rojo vivo.



**Figura 7.2** Reconstrucción del espectro mediante la base de datos del equipo de rayos X. Los picos, en orden de mayor a menor altura, son de  $Fe_{1.874}Sn_{0.096}O_3$  (círculo),  $Cs_3CoBr_5$  (rombo),  $Ba_4In_6O_{13}$  (cuadrado) y  $Co_6C$  (CO)<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (triángulo)

### 7.10 Análisis de errores

Los posibles errores de tipo sistemático y aleatorio en el desarrollo de este trabajo fueron: el error de calibración, incertidumbre en la forma de medidas, fluctuaciones impredecibles en la temperatura, variaciones en el voltaje y frecuencia de la fuente.

En lo que representa a la calibración del equipo hay errores debido a medidas con el osciloscopio. A pesar de hacer la correspondiente calibración, durante la toma de medidas nos percatamos de pequeñas variaciones en la lectura de la frecuencia señalada por la perilla con relación al valor calculado al leer directamente la señal en la pantalla del osciloscopio. Para minimizar este error se optó por hacer las lecturas directamente en la pantalla del osciloscopio (más confiable).

Por otro lado, como en toda toma de datos, no se puede descartar una incertidumbre en medidas. En nuestro caso, las cantidades físicas con posibilidad de incertidumbre son la temperatura y la frecuencia, con ellas se siguió un procedimiento riguroso para reducir a un mínimo los errores en la determinación de las mismas. De acuerdo con la descripción del equipo utilizado, para el caso de la temperatura, la incertidumbre en una medida realizada con el aparato no sobrepasa los 0.2 K. Es bastante insignificante como fuente de error si se tiene en cuenta que el rango de temperatura elegido fue de 273 K hasta 310 K.

De la misma forma, para la frecuencia, las medidas realizadas tienen una incertidumbre que no supera a 1 Hz. Comparada con los valores de frecuencias característicos e importantes en el análisis (del orden de los KHz) es insignificante. De hecho, un porcentaje de error relativo para una frecuencia es del orden de las milésimas.

Otro aspecto que pudo incidir en error es el hecho de que el capacitor (con dieléctrico) no hubiera estado en un ambiente completamente seco dentro de la caja controladora de temperatura. Pues no se descarta la posibilidad de presencia de residuos de vapor de agua (humedad) que hayan alterado un poco la temperatura local del material o sus características. De haber afectado las medidas fue algo mínimo, pues por un lado la superficie interna de la caja de temperatura estuvo sellada con cinta adhesiva y por ende, se mantuvo seca hasta en la más baja temperatura. Por otro lado, los cristales al ser rígidos y compactos no permiten la libre absorción de humedad. Otro hecho que permite la protección del material de cualquier humedad está en la capa de tinta de plata colocada en sus caras de mayor área.

En general, esta causa de error no afectó considerablemente los resultados, pues éstos concuerdan en su mayoría con trabajos previos sobre los cristales utilizados en pruebas preliminares.

No se puede descartar la presencia de errores aleatorios y más aún, si el método experimental utilizado se compone de circuito y equipo electrónico en donde el azar está implícitamente involucrado. Cualquier error de este tipo se pudo minimizar al tomar las diferentes medidas varias veces y construir gráficas con las cuales se corroboraban los comportamientos y daban validez y confiabilidad a los resultados.

Para el caso del termopar, uno de los factores que más generó incertidumbre en la toma de datos para realizar las medidas de voltaje, corriente, resistencia y temperatura, fue la dificultad de controlar la temperatura de la fuente de calor, que en este caso fue un par de hornillas de 330 W cada una.

Para minimizar esta causa de error aleatorio, se tomaron muchas medidas de temperatura durante un tiempo significativamente largo para garantizar que la temperatura de la muestra y de la fuente fuera igual. Esto es, que la muestra alcanzara equilibrio con su medio ambiente. Para el caso de la toma de valores para la Figura 6.19 se tomaron datos en un rango de tiempo de alrededor de 92 minutos, como se muestra en la Figura 6.20. El tiempo fue suficiente para observar el comportamiento aleatorio de la fuente de calor.

En la Figura 6.20 se tomaron a intervalos de tiempo de 58 minutos tras los cuales se determinaron los valores promedios de voltaje V, temperatura alta T<sub>h</sub>, temperatura baja T<sub>c</sub> y diferencia de temperatura  $\Delta$ T. Su dispersión mostró una desviación media del valor al promedio de 8.8%, 7.4%, 6%, 8.4% respectivamente. Los datos recogidos fueron adecuados para determinar el comportamiento del termopar.

Con los resultados anteriores, se determinó el coeficiente de Seebeck  $\overline{\alpha}$  donde su dispersión de la desviación media mostró un 17.1% con relación a su valor promedio. La causa fundamental de mostrar esta dispersión de la desviación media se debió al error que presentaban los valores de los cuales depende.

En la medida de corriente también se tomaron valores promedio para corriente I, diferencia de temperatura  $\Delta T$ , temperatura alta T<sub>h</sub> y temperatura baja T<sub>c</sub>. Estos resultados los mostramos en el capítulo V. La dispersión de la desviación media aproximada fue de 6%, 8.8%, 2.3%, y 2.4% respectivamente. Estos resultados mostraron ser un tanto menores que el anterior puesto que el comportamiento del termopar con carga se estabiliza mejor en cuanto a su generación de corriente a pesar de la variación de la temperatura. Hay que considerar también que pudo haberse registrado estos datos en un intervalo de tiempo más corto. Para los datos de la Figura 6.23 fue de 45 minutos.

En el mismo intervalo de tiempo se determinó el promedio del voltaje V que presentó una dispersión de la desviación media de 8.4% aproximadamente. Este comportamiento se debe a la variación de la temperatura en las hornillas.

Para medir el valor de la resistencia en función de la diferencia de temperatura se construyó el circuito de la Figura 6.11. La fuente de voltaje fue constante con un valor de  $(5 \pm 0.5)$  V. La lectura de la corriente se ha leído directamente del amperímetro en la escala de 2 mA que se puede leer con una precisión hasta un milésimo de miliamperio. A partir de la lectura de 1851.85  $\Omega$ , la escala de lectura fue de 20 mA cuya sensibilidad es de un centésimo de miliamperio. Desde los 2.46  $\Omega$  la lectura se realizó en la escala de 10 A, cuya sensibilidad era de un centésimo de amperio.

La dispersión de la desviación media de la resistividad  $\rho$  fue aproximadamente de 14%, valor que está ajustado al margen de error aceptable en este trabajo.

El vernier con el que se han tomado las medidas de longitud mide con una precisión de 0.02 mm.

El valor del rendimiento presentó una dispersión en la desviación media del 2.5% precisando que en un termopar con estas características es factible alcanzar buenos resultados en la generación de corriente eléctrica.

# **CAPÍTULO VIII**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

La preparación y crecimiento de cristales del tipo  $A_2BX_4$  por el método de evaporación rápida resultó ser un método confiable de acuerdo con la comparación de los resultados obtenidos con otros métodos de preparación.

Según los resultados obtenidos para el compuesto analizado, se pudo apreciar claramente que la red cristalina sufre una distorsión en su estructura para ciertas frecuencias específicas. Esto se debe al efecto producido por el ion que ocupa la posición B en la celda unitaria. El ion experimenta un desplazamiento desde su posición de equilibrio haciendo que los demás átomos también se desplacen y originen tal distorsión. Este efecto induce un momento dipolar eléctrico que oscila fuertemente con el campo eléctrico externo aplicado. Como consecuencia, estos cristales presentan una etapa de transición de fase inconmensurable a la fase normal a medida que se aumenta la temperatura partiendo desde los 282 K hasta los 287 K aproximadamente. Es de resaltar que en el compuesto se pudo observar una disminución de la capacitancia en la fase inconmensurable.

En el cristal  $Cs_2CoBr_4$  se observó una transición de fase no estructural asociada al efecto Jahn-Teller. En todo el cristal se observó la transición de fase tipo inconmensurable a 282 K y 287 K, bastante consistente con trabajos previos. Se observó en todo el cristal una disminución de capacitancia en la región donde sucede la transición inconmensurable. El método de LCZ para estudiar transiciones de fase de los cristales condujo a buenos resultados, ya que muchos de ellos son consistentes con otros estudios realizados para otros cristales con la misma estructura y además, obtuvimos nuevos resultados. Por otra parte, es evidente que la combinación de algunos materiales metálicos con algunos compuestos semiconductores dan la posibilidad de obtener materiales que permiten la generación de energía eléctrica de manera más eficiente, barata y limpia, superando el empleo preferencial de semiconductores como generadores de electricidad. Los elementos básicos utilizados en esta investigación tales como los alambres de constantán y alma fundente con numeración KH513 son materiales de fácil adquisición en el mercado. La elaboración del compuesto Cs2CoBr4 es relativamente económica por emplearse el método de evaporación rápida, así como el bajo costo de los compuestos requeridos para elaborarlos.

El método empleado para la elaboración del modelo de prueba de este trabajo se fundamentó en una fuente de calor que permite alcanzar temperaturas superiores a los 850 °C; temperatura suficiente para que los materiales denominados básicos forjaran el elemento termoeléctrico deseado. Este método fue bastante sencillo como describimos en el capítulo VI. También resultó económico.

El termoelemento aquí desarrollado permite el aprovechamiento de fuentes de calor denominadas temperaturas altas. Su funcionamiento como generador eléctrico inició a partir de aproximadamente una diferencia de temperatura de 24.8 °C. Alcanzó un buen desarrollo cerca de la diferencia de temperatura de 558 °C generando un voltaje pico de alrededor de los 902 mV por termopar. El valor promedio en voltaje fue alrededor de los 610.5 mV con una diferencia de temperatura media de aproximadamente 430.18 °C. El Coeficiente de Seebeck alcanzado por la diferencia de temperatura anotada fue de 1417.47  $\mu$ V/°C.

El material elaborado con alambre de alma fundente (# KH513) y los cristales de Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> se comportó como un material tipo **p**, en tanto que el alambre de constantán se comportó como un material tipo **n**.

Para la generación de corriente el resultado que mostró en el termopar experimental alcanzó un promedio de corriente 1.5 mA con una carga de 100  $\Omega$ , produciendo los mejores resultados para diferencias de temperaturas entre 404.6 °C y 523 °C.

En algunas pruebas, el termopar de este trabajo alcanzó picos de más de dos miliamperios con la misma resistencia de 100  $\Omega$ , lo cual muestra que es factible generar buenos valores de corriente por termopar.

El termopar de esta experiencia presentó un deterioro mecánico y de las propiedades termoeléctricas a temperaturas mucho más altas del orden de 997 °C. Se observó también que al volver a calentar este material varias veces, el mismo se vuelve más quebradizo debido a la oxidación.

El comportamiento de la resistencia **R** en el termopar de los alambres de constantán y alma fundente junto con el cristal Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> fue decreciente con el aumento de la temperatura. La resistencia inicial, comenzó de 832 KΩ, a partir de éste la resistencia descendió hasta alcanzar un valor de 195 KΩ. La diferencia de temperatura inicial fue de 24.3 °C y la temperatura en la parte alta alcanzo 673 °C. La diferencia de temperatura en esta región fue aproximadamente de 648.7 °C. El valor de su resistividad **ρ** fue de 11,043.33 Ωcm en esta diferencia de temperatura.

Del comportamiento de la resistencia del termopar de este trabajo observamos que cuando la temperatura baja es 43 °C, se comporta como un material dieléctrico. A partir de este valor, su comportamiento es como el de un semiconductor hasta donde se pudo medir la temperatura por encima de los 650 °C. Esto sugiere que la resistencia podía seguir bajando, si lo sometemos a mayores rangos de temperatura.

El termopar que se construyó puede alcanzar un rendimiento de 29.18%. La Figura de mérito Z del termopar alambre de constantán, alambre de alma fundente y el compuesto

Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> fue de  $3.83 \times 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>. De aquí se obtuvo la conductividad térmica k de  $7.72 \times 10^{-7}$  W/mK.

El termoelemento positivo de este trabajo, según la base de datos del espectrómetro de difracción de rayos X, se componía de Cs3CoBr5, Co6C(CO)12S2, Fe1.874Sn0.096O3, Ba4In6O13, como se observó en la Figura 7.2.

Nuestra recomendación es realizar estudios de aplicación para estos compuestos, considerando que el Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub> presenta una alta respuesta ante efectos térmicos. Es ideal para estudios termoeléctricos y su posible utilización en la fabricación de baterías y dispositivos electrónicos que posean estas características como son los capacitores y baterías térmicas, entre otros.

Para evitar la ruptura del termopar al volverse quebradizo se precisa de un material que lo cubra permitiendo el paso de calor y que no interfiera con sus propiedades eléctricas.

Es importante mantener la parte caliente del termopar de manera uniforme para lo cual se requiere de una fuente de calor que pueda ser controlada y lograr así valores de temperatura constantes.

# **BIBLIOGRAFÍA**

- Carlos E. Cuellar. 2004. Generación y aprovechamiento de energía termoeléctrica. Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R. http://grad.uprm.edu/oeg/TesisDisertacionesDigitales/Fisica/
- Chong Xiao et al. 2012. Superionic Phase Transition in Silver Chalcogenide Nanocrystals Realizing Optimized Thermoelectric Performance. Journal American Chemical Society. Vol. 134, pp. 4287 - 4293.
- Magda Cruz. 1999. Measurements of the dielectric constant for A2BX4 type of Crystal. Tesis M.S. Departamento de Física, Mayagüez, P.R. http://grad.uprm.edu/oeg/TesisDisertacionesDigitales/Fisica/
- 4. Douglas Giancoly. 2004. Physics, Principles with Applications, Sixth Edition. Prentice Hall.
- Funahashi Ryoji & Ikuta Hiroshi. 2000. *Thermoelectric Properties of Co-based Oxide Single Crystals with Layered Structure*. Proc. Of The 17<sup>th</sup> International Korea-Japan Seminar on Ceramics: pp. 61 65.
- 6. Funahashi Ryoji & Shikano Mashiro. 2002. *Bi*<sub>2</sub>*Sr*<sub>2</sub>*Co*<sub>2</sub>*O*<sub>y</sub> *Whiskers with High Thermoelectic Figure of Merit*. Applied Physics Letters. Vol. 81, No. 8, pp. 1459 1461.
- Wellinton Farfán. 2003. Crecimiento y medida de la constante dieléctrica en cristales dieléctrica en cristales de Rb2RnBr4, Rb2CoBr4 y Cs2RnCl4. Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R. http://grad.uprm.edu/oeg/TesisDisertacionesDigitales/Fisica/
- 8. Heikes Robert & Ure Roland. 1961. *Thermoelectricity Science and Engineering*. Interscience Publishers, New York, pp. 576.
- 9. Jing Zhang, et al., 2011. Characterizations of Seebeck Coefficients and Thermoelectric Figures of Merit for AlInN Alloys with Various In-Contents. Journal of Applied Physics. Vol. 109, No. 5, pp. 3706.
- 10. Kaye Joseph & Welsh John. 1960. *Direct convertion of heat to electricity*, Vol. 14, No. 1, pp. 22-13. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- 11. Kittel Charles. 1976. Introduction to Solid State Physics, pp. 37 39. Fifth Edition. John Wiley & Sons, New York.

- 12. Lili Zhang, et al. 2011. *Thermoelectric Performance and High-Temperature Creep Behavior* of GeTe-Based Thermoelectric. Materials. Journal of Electronic Materials, Vol. 40, No. 5.
- 13. Lizumi M., Axe J., Shirane G. & Shmaoka K. 1977. *Structural Phase Trnasformation in K*<sub>2</sub>*SO*<sub>4</sub>. Physical Review. B15, pp. 4392.
- 14. Lorrio J. 2010. Modelización, validación y aplicación de un sistema de auto-refrigeración termoeléctrica. Proyecto de investigación. Universidad Pública de Navarra. Área de Ingeniería térmica y de fluidos. España. http://grad.uprm.edu/oeg/TesisDisertacionesDigitales/Fisica/
- Olga L. Medina. 2005. Estudio de las propiedades térmicas de algunos vidrios y policristales de la forma A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub>. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez. P. R. http://grad.uprm.edu/oeg/TesisDisertacionesDigitales/Fisica/
- 16. Natalia, Gallo. 2011. *Propiedades Termoeléctricas de compuestos CaSrCoO*. Tesis de M.S. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
- 17. José Nocua. 2002. *Medida de la constante dieléctrica de compuestos del tipo A2BX4 preparados por el método de evaporación rápida*. Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez P.R. http://grad.uprm.edu/oeg/TesisDisertacionesDigitales/Fisica/
- 18. German Noriega. 2002. *Termoelectricidad "El arte de Refrigerar" Introducción a la Termoelectricidad*. <u>http://www.upc.es/AIT/german/libro/</u>
- Gina L. Ortiz. 2005. Crecimiento y medida de las propiedades térmicas en cristales de Cs<sub>2</sub>ZnI<sub>4</sub>, {N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> y Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>. Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R. http://grad.uprm.edu/oeg/TesisDisertacionesDigitales/Fisica/
- 20. María E. Patiño. 2002. Crecimiento y medida de la constante dieléctrica en cristales de {N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> y Cs<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>. Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R. http://grad.uprm.edu/oeg/TesisDisertacionesDigitales/Fisica/
- Alfredo Pasaje & Ramos. G. 2002. Transiciones de fase inconmensurable conmensurable en el Cristal de Rb<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> utilizando la técnica de calorimetría Diferencial (DSC). Revista Colombiana de física, Vol. 34, No. 2, pp. 460 – 463.
- 22. Serway Raymond. 1992. Física. Cuarta edición, tomo II. pp. 1264 1314. MC. Graw-Hill. México.
- Serrano, I. 2010. Estudio de nuevos materiales termoeléctricos basados en óxidos de hierro. PFC Universidad de Zaragoza, Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza, España.
- 24. Shikano M. and Funahashi R. 2003. *Electrical and Thermal Properties of Single-cristalline* (*Ca2CoO3*)0.7CoO2 with a Ca3Co4O9 Structure. Applied Physics Letters. Vol. 82, No. 12, pp. 1851 1853.
- 25. Yefer M. Suárez. 2000. Crecimiento y medida de la constante dieléctrica en cristales de *Rb2CoBr4 y Rb2ZnCl4*. Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R. http://grad.uprm.edu/oeg/TesisDisertacionesDigitales/Fisica/
- 26. Shikano Mashiro y Funahashi. 2002. Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>y</sub> Whiskers with High Thermoelectric Figure of Merit. Applied Physics Letters Vol. 81, No. 8, pp. 1459 1461.
- 27. Zemansky S. & Dittman R. 1981. *Calor y Termodinámica*. Sexta edición. McGraw-Hill de México, S.A., de C.V.
- 28. José M. Cervantes. 1995. Estudio de Transiciones de fase e inconmensurabilidad por medio de E. S. R. Tesis M.S. Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R. http://grad.uprm.edu/oeg/TesisDisertacionesDigitales/Fisica/
- 29. http://en.wikipedia.org/wiki/Capacitance#Frequency\_dependent\_capacitors