

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN PARCIAL DE MANGANESO POR ALUMINIO EN LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LA PEROVSKITA $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq X \leq 0,2$) PARA FUTURAS APLICACIONES DEL SECTOR AUTOMOTRIZ DESTINADAS A LA RECUPERACIÓN DE ENERGÍA TÉRMICA RESIDUAL

DIEGO ANTONIO MUÑOZ SANCHEZ



INSTITUCIÓN UNIVERSITARIA PASCUAL BRAVO

FACULTAD DE INGENIERÍA

MAESTRÍA EN ENERGÍA

MEDELLÍN

2023

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN PARCIAL DE MANGANESO POR ALUMINIO EN LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LA PEROVSKITA $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq X \leq 0,2$) PARA FUTURAS APLICACIONES DEL SECTOR AUTOMOTRIZ DESTINADAS A LA RECUPERACIÓN DE ENERGÍA TÉRMICA RESIDUAL

DIEGO ANTONIO MUÑOZ SANCHEZ

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de Magister en Energía

Asesor:

Jorge Luis Izquierdo Núñez
PhD, Física

Coasesora:

Viancy Catherine Isaza Zapata
MSc. Gestión Energética Industrial

INSTITUCIÓN UNIVERSITARIA PASCUAL BRAVO

FACULTAD DE INGENIERÍA

MAESTRÍA EN ENERGÍA

MEDELLÍN

2023

Dedicatoria y agradecimientos

Primero quiero agradecerle a Dios por mostrarme el camino y renovar mis fuerzas durante estos años de estudio donde el dinero y la dedicación eran limitantes para su elaboración. Luego quiero agradecerles a mis padres y a mi familia los cuales siempre me impulsaron a seguir adelante y dar este otro paso en mi vida sabiendo que se privarían de mi presencia en diferentes ocasiones.

Agradezco a mis asesores Jorge Luis Izquierdo Núñez y Viancy Catherine Isaza Zapata por su apoyo y dedicación durante la realización del proyecto de maestría, los cuales contribuyeron enormemente a superar los diferentes obstáculos encontrados durante su realización.

Por último y no menos importante a mi compañero de estudio Diego Mejía y personas como Ricardo Pineda del departamento de física de la Universidad del Quindío por facilitarme la infraestructura tecnológica para desarrollar esta investigación.

Resumen

A nivel global se ejecutan una gran variedad de proyectos en diferentes líneas de investigación con el propósito de satisfacer la creciente demanda de energía a nivel mundial, algunos de estos proyectos están enfocados a la búsqueda de nuevas fuentes de energía y otros al aprovechamiento y uso eficiente de los recursos energéticos disponibles en el planeta bajo los criterios de desarrollo sostenible actuales [1]. Una de estas líneas de investigación esta direccionada a la creación de nuevos materiales con propiedades termoeléctricas que faciliten la conversión o el aprovechamiento de la energía térmica residual de procesos industriales o de máquinas de combustión para su conversión en energía eléctrica o viceversa.

En la actualidad existe una familia de materiales que llama la atención de los investigadores, estos son los óxidos cerámicos como posibles materiales termoeléctricos, debido a las variaciones catiónicas o flexibilidad que presenta su estructura llamada perovskita (ABO_3) en honor del mineralogista Lew A. Perowski quien la descubrió. Esta flexibilidad en su estructura le otorga la posibilidad de obtener variaciones en sus propiedades eléctricas, morfológicas, coeficiente Seebeck y térmicas en función de la temperatura, proceso de síntesis y de los elementos utilizados en los sitios de (A) y (B) [2].

En esta investigación se planteó la fabricación de un nuevo material tipo perovskita, específicamente la Manganita de Estroncio, tanto pura ($SrMnO_3$) como con la sustitución parcial mediante la incorporación de iones de Aluminio ($SrMn_{1-x}Al_xO_3$), esto en búsqueda de las propiedades termoeléctricas; las cuales son distintivas de ciertos materiales semiconductores, lo cual los convierte en una tecnología tentadoramente prometedora para la producción de energía eléctrica a partir del calor residual de procesos, disminuyendo el impacto ambiental generado y otorgándole la posibilidad de ser utilizada en otras aplicaciones [2]. El dopaje con el elemento aluminio en el sistema $SrMn_{1-x}Al_xO_3$ tiene como efectos la modificación de las propiedades eléctricas, donde es posible encontrar un aumento o disminución de la conductividad eléctrica en función de la cantidad de aluminio.

Como una posible aplicación de este sistema podría ser el aprovechamiento de la energía térmica residual liberada por los motores de combustión interna en los gases de escape de los vehículos automotores, la cual puede ser aprovechada para su conversión en energía eléctrica, reduciendo así la necesidad de alternadores.

La premisa básica de materiales termoeléctricos es que una corriente eléctrica se genera como resultado de una diferencia de temperatura. En este sentido, el objetivo principal es fabricar el sistema $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ en diferentes porcentajes entre $0 \leq x \leq 0,2$ de aluminio (Al) en reemplazo parcial de cationes de manganeso (Mn) en la matriz del óxido cerámico SrMnO_3 . Para dicho propósito se requiere determinar las condiciones óptimas de síntesis para obtener la fase pura del sistema y a su vez, aumentar la respuesta termoeléctrica a temperatura ambiente.

Las muestras obtenidas del compuesto se desarrollaron por el método de reacción en estado sólido. La caracterización estructural se realizó mediante la técnica de difracción de Rayos X (DRX), obteniendo una estructura 4H (Hexagonal) con grupo espacial $P6_3/mmc$. Para el análisis morfológico se realizaron las medidas de Microscopia Electrónica de Barrido por sus siglas en inglés (SEM) determinando un tamaño aproximado de grano de $0,7 - 1,50 \mu\text{m}$, respectivamente.

Las medidas de coeficiente Seebeck $S(T)$ fueron realizadas en un horno de cuatro zonas con configuración independiente para cada resistencia eléctrica, lo que permite generar un gradiente de temperatura en toda la extensión de la muestra; y a su vez, medir S en función de T en el rango de 298 a 453 K. Las propiedades eléctricas fueron analizadas a partir de los resultados de mediciones de resistividad eléctrica en función de la temperatura en un rango de 300 a 440 K. Las muestras analizadas presentaron un comportamiento semiconductor ($x=0,0$ y $0,10$), y conductor ($x=0,2$) en el rango de medición.

Palabras claves: Perovskita, Manganita, Termoeléctrico, Figura de mérito, Efecto Seebeck.

Abstract

At a global level, a wide variety of projects are carried out in different lines of research with the purpose of satisfying the growing demand for energy worldwide, some of these projects are focused on the search for new sources of energy and others on the efficient use and exploitation of the energy resources available on the planet under the current sustainable development criteria [1]. One of these lines of research is aimed at creating new materials with thermoelectric properties that facilitate the conversion or use of residual thermal energy from industrial processes or combustion machines for its conversion into electrical energy or vice versa.

Currently, there is a family of materials that attracts the attention of researchers (ceramic oxides) as a possible thermoelectric material, due to the cationic variations or flexibility that its structure presents, called perovskite (ABO_3) in honor of the mineralogist Lew A. Perowski, who discovered. This flexibility in its structure gives it the possibility of obtaining variations in its electrical, morphological, Seebeck coefficient and thermal properties depending on the temperature, synthesis process and the elements used in the sites of (A) and (B) [2].

In this investigation, the manufacture of a new material was proposed, such as Strontium Manganite ($SrMn_{1-x}Al_xO_3$) with thermoelectric properties, which are distinctive of certain semiconductor materials, which makes them a temptingly promising technology to produce electrical energy from the residual heat of processes, reducing the environmental impact generated and giving it the possibility of being used in other applications [2]. Doping with the aluminum element in the $SrMn_{1-x}Al_xO_3$ system has the effect of modifying electrical properties, where it is possible to find an increase or decrease in electrical conductivity depending on the amount of aluminum.

As one possible application of this system could be the use of waste thermal energy released by internal combustion engines in the exhaust gases of motor vehicles, which can be used for conversion into electrical energy, thus reducing the need for alternators.

The basic premise of thermoelectric materials is that an electric current is generated because of a temperature difference. In this sense, the main objective is to produce the $SrMn_{1-x}Al_xO_3$ system in different percentages between $0 \leq x \leq 0,2$ of aluminum (Al) in partial replacement

of manganese (Mn) cations in the matrix of the ceramic oxide SrMnO₃. For this purpose, it is necessary to determine the optimal synthesis conditions to obtain the pure phase of the system and, in turn, increase the thermoelectric response at room temperature.

The samples obtained from the compound were developed by the solid-state reaction method. The structural characterization was carried out using the X-ray diffraction (XRD) technique, obtaining the 4H-hexagonal structure with P6₃/mmc space group. For the morphological analysis, the Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements were performed, determining an approximate grain size of 0,7 – 1,50 μm, respectively.

Seebeck coefficient measurements were carried out in a four-zone furnace with independent configuration for each electrical resistance, which allows a temperature gradient to be generated throughout the sample; and in turn, measure S as a function of T in the range of 298 to 453 K. Electrical properties were analyzed from the results of measurements of electrical resistivity as a function of temperature in a range of 300 to 440 K. The analyzed samples presented a semiconductor behaviour (x=0.0 and 0.10), and conductor (x=0.2) in the measuring range.

Keywords: Perovskite, Manganite, Thermoelectric, Figure of merit, Seebeck effect.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo general	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	16
3.1 Propiedades físicas, mecánicas y químicas de los materiales	16
3.2 Materiales termoeléctricos	16
3.3 Fenómenos termoeléctricos.....	17
3.3.1 Efecto Seebeck.	17
3.3.2 Efecto Peltier.	18
3.3.3. Efecto Thomson.....	19
3.4 Ecuación de transporte de Boltzmann.....	21
3.4.1 Evolución inducida por difusión de fkr	23
3.4.2 Evolución inducida por campo externo de fkr	23
3.4.3 Evolución inducida por dispersión de fkr	24
3.5 Ecuaciones de transporte eléctrico	28
3.5.1 Ecuación de Arrhenius.....	28
3.5.2 Modelo de pequeños polarones.	29
3.5.3 Modelo de salto de rango variable tipo Mott.....	29
3.7 Estructura y aplicaciones de la <i>perovskita</i> tipo ABO_3	29
3. Estructura cristalina de $SrMnO_3$	34
4. METODOLOGÍA.....	35
5. ANÁLISIS Y RESULTADOS	41
6. CONCLUSIONES	59
7. RECOMENDACIONES.....	60
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema del efecto Seebeck en materiales semiconductores [14].....	17
Figura 2. Representación del efecto Seebeck. (a). Circuito cerrado. (b). Circuito abierto. (fuente propia).....	18
Figura 3. Esquema del efecto Peltier en materiales semiconductores [14].....	19
Figura 4. Estructura perovskita cubica ideal [28]	30
Figura 5. Etapas del proceso de reacción en estado sólido [32].	32
Figura 6. Estructuras cristalinas para SrMnO ₃ (a) C-SrMnO ₃ , (b) 6H-SrMnO ₃ y (c) 4H-SrMnO ₃ [9].	34
Figura 7. Patrones DRX (CuK α a temperatura ambiente) de (a) C-SrMnO ₃ , (b) 4H-SrMnO ₃ , (c) 6H- SrMnO ₃ y (d) H-SrMnO ₃ . Reflexiones de Bragg están indicadas en la parte inferior del espectro [9, 44].....	35
Figura 8. Horno tubular para tratamientos térmicos marca Nabertherm.(fuente propia)	36
Figura 9. XRD marca BRUKER D8 Advance Eco. [45].....	37
Figura 10. microscopio Raman marca Thermoscientific DXR2 (fuente propia).....	38
Figura 11. Microscopía Electrónica de Barrido. [46]	39
Figura 12. Prueba de Van Der Pauw [47].	39
Figura 13. Hornillo utilizado para la caracterización termoeléctrica (fuente propia).....	40
Figura 14. Diagrama esquemático del hornillo [48].	40
Figura 15. Diagrama esquemático de resistencias del hornillo [48].	40
Figura 16. Difractograma obtenido y refinado mediante método Rietveld para la muestra en pastilla de SrMnO ₃	43
Figura 17. Difractograma obtenido y refinado mediante método Rietveld para la muestra sólida en bulk de SrMn _{0.9} Al _{0.1} O ₃	44
Figura 18. Difractograma obtenido y refinado mediante método Rietveld para la muestra en bulk de SrMn _{0.8} Al _{0.2} O ₃	45
Figura 19. Difractogramas obtenidos y superpuestos del sistema SrMn _{1-x} Al _x O ₃ (0 \leq x \leq 0.2). ..	46
Figura 20. Espectroscopia Raman de la Muestra en polvo de SrMnO ₃ pura.....	48
Figura 21. Simetría del cristal reducida por desplazamientos atómicos para modos fonón activos Raman in 4H-SrMnO ₃ hexagonal. Los átomos de Sr son indicados por círculos grandes y los átomos de Mn por círculos pequeños [49].....	48
Figura 22. Espectroscopia Raman de la Muestra en polvo de SrMn _{0.9} Al _{0.1} O ₃ dopada al 10%.	49

Figura 23. Espectroscopia Raman de la Muestra en polvo de $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$	50
Figura 24. Espectroscopia Raman de las muestras policristalinas de SrMnO_3 , $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$. La asignación de la simetría del modo de fonón es de la referencia [50] ...	50
Figura 25. (a) Micrografía SEM de muestra la policristalina SrMnO_3 , (b) Espectro composicional de la superficie de la muestra.	51
Figura 26. (a) Micrografía SEM de muestra la policristalina $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$, (b) Espectro composicional de la superficie de la muestra, (c-f) mapa elemental de EDXS de Sr, Mn, Al, y O; respectivamente.....	52
Figura 27. (a) Micrografía SEM de muestra la policristalina $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$, (b) Espectro composicional de la superficie de la muestra, (c-f) mapa elemental de EDXS de Sr, Mn, Al, y O; respectivamente.....	53
Figura 28 .Dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura para una muestra policristalina en forma de pastilla de SrMnO_3	54
Figura 29. Dependencia de la resistencia eléctrica de una pastilla de SrMnO_3 en función del recíproco de la temperatura.....	55
Figura 31. Resistencia versus temperatura (a) $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y (b) $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$	56
Figura 32. Interdependencia y variación del coeficiente Seebeck (α), el factor de potencia ($\alpha^2\sigma$) y la conductividad eléctrica (σ), en función del logaritmo de la densidad de portadores de carga de conducción (n) [51].....	57
Figura 33. Seebeck vs Temperatura muestra a) SrMnO_3 , b) $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y (c) $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$	58

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Síntesis del compuesto $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$).....	41
Tabla 2. Parámetros de red de la muestra SrMnO_3	43
Tabla 3. Parámetros de red de la muestra $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$	44
Tabla 4. Parámetros de red de la muestra $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$	45
Tabla 5. Parámetros de red y ángulos del sistema.	46
Tabla 6. Modos presentados en la Espectroscopia Raman del compuesto SrMnO_3	47

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen dos líneas de investigación promisorias: Una está destinada a la búsqueda de nuevas fuentes de energía y a la implementación o transferencia tecnológica de energías alternativas como la solar y eólica. La otra línea de investigación está direccionada al mejoramiento de las propiedades físicas, mecánicas y químicas de los materiales existentes como a la creación de nuevos materiales con propiedades termoeléctricas, los cuales complementen las nuevas aplicaciones tecnológicas en cuanto aprovechamiento energético y eficiencia.

Pero existe una problemática cuando de energía alternativas se trata (solar y eólica) debido a que los materiales actuales no poseen las propiedades ideales para la optimización de su desempeño. Por ejemplo, las celdas solares fotovoltaicas son fabricadas con materiales de baja eficiencia y alto costo, lo que hace muchas veces inviable económicamente la conversión de la energía térmica radiada por el sol en energía eléctrica [3].

Simultáneamente la energía eólica, utiliza materiales que no son los adecuados para la construcción de los alabes de las turbinas debido a su alta densidad y baja resistencia, lo que limita su eficiencia a la hora de convertir la energía cinética entregada por el viento en energía eléctrica [4]. Esto lleva a pensar que, aunque se encuentren nuevas fuentes energéticas o se creen nuevas tecnologías se necesita mejorar ciertas propiedades en los materiales utilizados como: la resistividad, conductividad eléctrica y térmica, entre otras; las cuales son fundamentales en los materiales termoelectricos para producir el efecto Seebeck, Peltier, Thomson y Joule [5].

Por tal motivo, los materiales con propiedades termoeléctricas toman relevancia, debido a su capacidad de transformar la energía térmica residual en eléctrica o viceversa, lo cual lleva a pensar en utilizarlos para el aprovechamiento de energía térmica residual de los procesos productivos, de máquinas de combustión y sistemas térmicos de generación de energía [2].

En la actualidad existe una familia de compuestos llamados óxidos cerámicos los cuales poseen una estructura tipo perovskita basado en la formula ABO_3 donde A y B pueden ser diversos cationes metálicos. Esto permite realizar 24 sustituciones catiónicas de diferentes compuestos de la tabla periódica en la posición del elemento A y 40 en la del elemento B,

permitiendo modificar sus propiedades termoeléctricas en función de la temperatura y del proceso de síntesis utilizado para su creación [6]. Es importante diferenciar entre una sustitución catiónica y un dopaje, la primera es una reacción en la que un elemento se sustituye por otro dentro un compuesto, mientras el dopaje se define como el proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas.

La estructura perovskita suele representarse como una red tridimensional de octaedros BO_6 conectados por las esquinas, y los cationes A^{n+} están coordinados a 12 iones O^{2-} , ocupando sitios llamados cuboctaédricos [2].

En particular, las estructuras tipo perovskita basadas en manganeso SrMnO_3 han merecido en los últimos años un interés especial en el estudio de los nuevos materiales, debido a su gran flexibilidad estructural, generando diferentes investigaciones donde se ha podido comprobar que si se realizan sustituciones catiónicas en el elemento A se modifican sus propiedades magnéticas y si se hace en el elemento B se modifican sus propiedades físicas [7, 8]. A su vez se han utilizado diferentes procesos de síntesis para el compuesto SrMnO_3 entre los cuales se destacan: estado sólido, hidrotermal y sol-gel ; con el propósito de optimizar parámetros como morfología y tamaño de grano los cuales están relacionados con sus propiedades eléctricas y magnéticas, permitiendo definir que existen tres estructuras: perovskita hexagonal 4H, hexagonal 6H, y cúbica, lo que lo convierte en un material promisorio para posibles aplicaciones tecnológicas con la ventaja de ser un compuesto libre de plomo que contribuye con el medio ambiente [9].

El método de reacción en estado sólido permite obtener perovskitas con un rendimiento considerable, debido a que los reactivos sólidos se mezclan y reaccionan directamente en las proporciones calculadas, lo que favorece la producción de materiales en una variedad de formas como polvos y películas delgadas, así mismo, es posible obtener muestras con mínima contaminación por impurezas. En términos de características estructurales, al ser un método que se lleva a cabo en altas temperaturas, suele generar en los compuestos cierta estabilidad térmica, que a su vez favorece la formación de estructuras cristalinas definidas.

Las aplicaciones más relevantes de SrMnO_3 son los generadores eléctricos en la industria automotriz [10], en procesos catalíticos de la industria del petróleo [11] y como material semiconductor en equipos electrónicos.

En esta investigación se propuso sintetizar muestras de perovskita $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) mediante el método estándar de reacción en estado sólido para determinar el efecto causado en las propiedades de transporte (termopotencia y conductividad eléctrica) las cuales están relacionadas con su morfología y estructura. Por tal motivo, estas pueden ser modificadas debido a la sustitución parcial de manganeso por aluminio, convirtiéndola en una tecnología tentadora y utilizable en aplicaciones electrónicas, de generación eléctrica y automotrices.

Una de sus aplicaciones podría estar en el aprovechamiento de la energía térmica contenida en los gases de escape generados por los motores de combustión interna de vehículos automotores reduciendo o eliminando el uso del alternador. La importancia básica de los materiales termoeléctricos es que permiten generar una corriente eléctrica como resultado de una diferencia de temperatura. En este sentido, el objetivo principal del proyecto es estudiar el efecto causado en la perovskita $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ con diferentes porcentajes de aluminio (Al) en reemplazo parcial de cationes de manganeso (Mn). Por tal motivo, se requiere determinar las condiciones óptimas de síntesis para obtener la fase estructural del sistema con alto grado de pureza y posteriormente, estudiar el efecto causado en las propiedades de transporte.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de la sustitución parcial de manganeso por aluminio en las propiedades de transporte de la perovskita $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

2.2 Objetivos específicos

- Desarrollar muestras de la perovskita $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ donde se reemplace el ion de Mn por aluminio en proporciones ($0 \leq x \leq 0,2$) mediante el método estándar de reacción en estado sólido.
- Determinar las características estructurales y morfológicas del sistema $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) mediante la técnica de difracción de Rayos X y SEM.
- Estimar las propiedades de transporte de la perovskita $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ a partir de mediciones de termopotencia y conductividad eléctrica en función de la temperatura.

3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

3.1 Propiedades físicas, mecánicas y químicas de los materiales

Los materiales según su estructura poseen propiedades fundamentales, entre estas tenemos: Físicas, mecánicas y químicas [12]. Las propiedades físicas establecen el color, la elasticidad, la conductividad eléctrica, térmica y el magnetismo, esta última se encuentra relacionada con el momento magnético de espín del electrón. Por otra parte, las propiedades mecánicas establecen su resistencia y deformación, las cuales dependen de las fuerzas aplicadas: Tensión, compresión, torsión, repetitivas y térmicas. Además, las propiedades mecánicas y físicas de los materiales vienen determinadas por su composición química y su estructura interna, como el tamaño del grano o la estructura cristalina [12]. El diagrama de fase del sistema permite establecer las condiciones determinadas [13].

3.2 Materiales termoeléctricos

Un material termoeléctrico posee la capacidad de convertir el calor en energía eléctrica de forma limpia sin necesidad de otros elementos móviles, esto lleva a pensar en ser utilizados para el aprovechamiento de energía térmica residual de procesos industriales y máquinas térmicas. Las principales ventajas de estos materiales son las siguientes: cero emisiones de gases de efecto invernadero, amplios intervalos de vida, bajo costo, tamaño reducido, así como fácil implementación [14]. Un problema a resolver en estos sistemas es su baja eficiencia termoeléctrica determinado por la figura de mérito (ZT); por tal motivo, se deben promover investigaciones destinadas a aumentar este valor para la fabricación de nuevos materiales con mejores propiedades termoeléctricas [14].

La aplicación principal de los materiales termoeléctricos es la generación de energía eléctrica a partir de energía térmica residual (efecto Seebeck). En la actualidad son utilizados en el aprovechamiento de energía térmica residual contenida en los gases de escape de motores de combustión, en chimeneas, intercambiadores de calor, calentadores, paneles solares y dispositivos de exploración espacial (sonda New Horizons y el robot Curiosity), entre otras [14].

En cuanto a los materiales termoeléctricos basados en óxidos se han reportado valores para

la figura de mérito cercanos a 0.3, a temperatura ambiente [15]. Compuestos tipo-n de Calcio (Ca) e iterbio (Yb) en el compuesto $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{MnO}_3$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MnO}_3$ reportan valores para la figura de mérito cercanos a 0.16 (980 K) y 0.2 (1273 K), respectivamente [16]. Adicionalmente, se han estudiado compuestos en donde se realizan sustituciones catiónicas dobles, utilizando Bismuto (Bi) y Vanadio (V) en los siguientes compuestos $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_3$ y $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_3$, alcanzando valores máximos para la figura de mérito de 0.21 a (1050 K) y 0.03 a (300 K), respectivamente [16, 17]. También, se realizó un estudio con el fin de comprobar el porcentaje de oxígeno estequiométrico en el compuesto SrMnO_3 utilizando técnicas de permanganometría para determinar la técnica de síntesis y la temperatura de calcinación que garanticen la obtención del SrMnO_3 o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [18].

3.3 Fenómenos termoelectricos

La termoelectricidad se define como el proceso de generación de energía eléctrica mediante un gradiente temperatura o viceversa para lo cual se deben utilizar dos o más materiales conectados entre sí [10]. Esta propiedad se fundamenta en tres efectos: Efecto Seebeck, Peltier y Thomson.

3.3.1 Efecto Seebeck. fue primero descubierto por el físico alemán Thomas Seebeck en el año 1821, el cual logró mediante experimentos producir un voltaje eléctrico mediante el calentamiento de las uniones entre diferentes conductores, ver Figura 1.

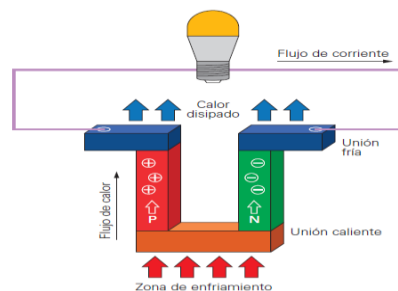


Figura 1. Esquema del efecto Seebeck en materiales semiconductores [14].

En la Figura 1, se puede visualizar el efecto Seebeck generado por dos materiales semiconductores diferentes los cuales están unidos a una zona fría (zona superior) y otra caliente (zona inferior), esto hace los electrones del material con mayor número de estos se exciten y empiecen a moverse hacia el otro con menor número de electrones o espacios creando una diferencia de potencia. La ecuación 1 define el coeficiente Seebeck de un termopar:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \text{Ec (1)}$$

Para el caso del circuito abierto de la Figura 2(b), es posible medir en los terminales a y b una diferencia de potencial termoeléctrica V proporcional a ΔT . La constante de proporcionalidad que relaciona el termo voltaje y la diferencia de temperatura es conocida como el coeficiente Seebeck relativo S_{AB} para los materiales A y B [19], la ecuación (1) define el coeficiente Seebeck del termopar.

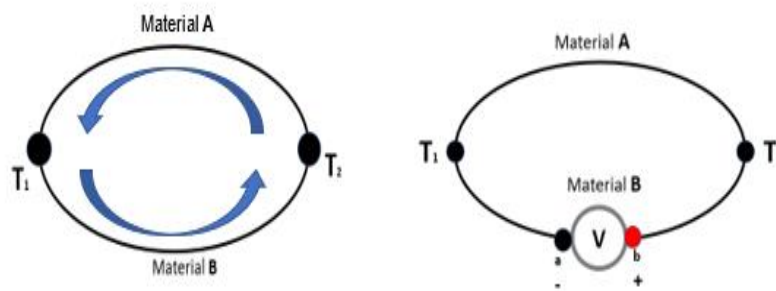


Figura 2. Representación del efecto Seebeck. (a). Circuito cerrado. (b). Circuito abierto. (fuente propia).

La diferencia de potencial medida en el circuito de la figura 2, se puede calcular a partir de la integral de camino [20].

$$V_{ab} = - \oint_a^b \vec{E} d\vec{r} = - \int S \frac{\partial T}{\partial r} dr = \int_{T_1}^{T_2} S_A dT + \int_{T_2}^{T_0} S_B dT + \int_{T_0}^{T_1} S_B dT = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT \quad \text{Ec (2)}$$

De esta forma, el termo-voltaje se mide en función de la diferencia de los coeficientes Seebeck absolutos de cada material.

3.3.2 Efecto Peltier. Fue descubierto treinta años después por el físico francés, Jean Charles Peltier encontró el efecto inverso al efecto Seebeck, en el cual se absorbe o libera calor a partir de la unión de dos materiales conductores diferentes debido al paso de una corriente eléctrica a través de ellos [5], ver Figura 3.

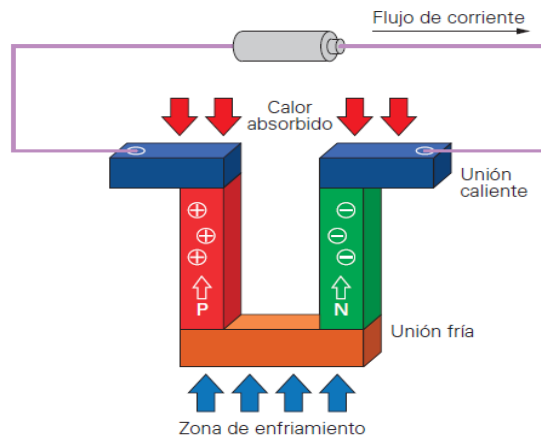


Figura 3. Esquema del efecto Peltier en materiales semiconductores [14].

La dirección de la transferencia de calor se puede controlar por la polaridad de la corriente. Al invertir la polaridad se produce un cambio en la dirección de la transferencia y, como consecuencia, la junta donde se desprendía calor lo absorberá y donde se absorbía lo desprenderá.

El flujo de calor en las juntas de dos materiales distintos A y B puede expresarse como:

$$\dot{Q} = \pi_{AB} \vec{J} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde π_{AB} se denomina el coeficiente Peltier dado por la relación $\pi_{AB} = \pi_A - \pi_B$; π_A y π_B son los coeficientes Peltier absolutos de los materiales A y B respectivamente. La figura 2 presenta un esquema del circuito eléctrico del efecto Peltier donde la corriente que fluye produce un flujo de calor $\pi_A \vec{J}$ para el material A y $\pi_B \vec{J}$ para el material B; y a su vez, en una junta se absorbe la cantidad de calor $\pi_B \vec{J}$, y en la otra junta se libera calor de la misma magnitud [21].

3.3.3. Efecto Thomson. Por último, se encuentra el efecto Thomson, fue descubierto en 1851, por el físico irlandés, William Thomson, quien lo predijo por primera vez, y luego Kelvin observó este efecto en el año 1854, el cual se define como la absorción o generación de calor en un material homogéneo sometido a una diferencia de temperatura entre sus extremos y a través del cual circular una corriente eléctrica [5].

De esta manera, el calor neto producido en el conductor por unidad de volumen por unidad de tiempo se puede calcular a partir de relación [19].

$$\dot{Q} = \frac{J^2}{\sigma} - \mu J \Delta T \quad \text{Ec. (4)}$$

El término $\frac{J^2}{\sigma}$ representa el calentamiento por efecto Joule, donde σ es la conductividad eléctrica del material y J la densidad de corriente. El término $\mu J \Delta T$ es el calor termoeléctrico, puede ser positivo si el calor es emitido o negativo si el calor es absorbido. El coeficiente μ es denominado el coeficiente Thomson propio de cada material, y representa el cambio reversible del contenido de calor dentro de un conductor por unidad de gradiente de temperatura por unidad de flujo de corriente. Thomson dedujo lo que se conoce como las relaciones de Kelvin [19].

$$\mu = T \frac{dS}{dT} \quad \text{Ec. (5)}$$

$$\pi = TS \quad \text{Ec. (6)}$$

Integrando la Ecuación 5, se puede determinar el coeficiente Seebeck de un conductor individual a partir de mediciones calorimétricas del calor Thomson, así el coeficiente Seebeck se puede escribir como:

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{\mu}{T} dT \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde $S(0)$ es la extrapolación del coeficiente Seebeck a temperaturas cercanas a cero kelvin. Aplicando la tercera ley de la termodinámica, la cual asegura que las propiedades termoeléctricas desaparecen cuando $T \rightarrow 0$, obtenemos [19]

$$S(T) = \int_0^T \frac{\mu}{T} dT \quad \text{Ec. (8)}$$

El efecto termoeléctrico presente en algunos sistemas y principalmente en los semiconductores está relacionado con las propiedades de transporte intrínsecas y extrínsecas en ellos [12]. Esto ha despertado interés en los investigadores debido a su capacidad de transformar la energía térmica residual transmitida por una fuente de calor en un voltaje

eléctrico. Por tal motivo, algunas de las investigaciones realizadas [22], se enfocaron en modificar propiedades como: la conductividad eléctrica y térmica, resistividad y efecto Seebeck en este tipo de materiales, las cuales, se ven representadas en un valor alto o bajo de la figura de mérito (ZT), definida en la ecuación 1, donde S , ρ , σ , K y T son: el coeficiente Seebeck, la resistividad eléctrica, conductividad eléctrica, conductividad térmica y la temperatura absoluta del sistema, respectivamente [5].

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K} = \frac{S^2 T}{\rho k} \quad \text{Ec. (9)}$$

Para lograr este propósito, se hace necesario incrementar los valores del coeficiente Seebeck, dado que es el ente facilitador en la conversión de energía térmica en eléctrica. Por otra parte, disminuir los valores de la conductividad térmica para retener calor en las juntas del dispositivo y disminuir los valores de la resistividad eléctrica a fin de minimizar el calentamiento por efecto Joule, permiten que este valor aumente [23].

Además, es conocido que las fronteras de grano y las impurezas en los materiales dificultan el paso de los fotones. Por tal motivo, si se desea mejorar el desempeño termoeléctrico de un material semiconductor se debe refinar el grano e insertar impurezas que no afecten la conductividad eléctrica [5].

Pero es de suma importancia destacar que no todo material semiconductor puede ser un material termoeléctrico debido a que este debe poseer las siguientes características: ser un buen conductor eléctrico, pero mal conductor térmico para que su figura de mérito sea alta [ZT].

3.4 Ecuación de transporte de Boltzmann

La teoría de transporte de Boltzmann permite desarrollar un modelo microscópico para cantidades macroscópicas tal como: movilidad, coeficiente de difusión y conductividad. Es una teoría útil para estudiar el transporte de electrones y huecos en materiales [24].

Teniendo en cuenta que la banda prohibida en un material semiconductor es la energía mínima necesaria para excitar el electrón de manera que pueda participar en la conducción. La excitación de un electrón a la banda de conducción deja un espacio vacío para un electrón

permitiendo que un electrón de un átomo vecino puede moverse en este espacio vacío. El movimiento continuo del espacio para un electrón es llamado "hueco" y se puede definir como el movimiento de una partícula cargada positivamente a través de la estructura cristalina. Para describir las propiedades de transporte de un gas de electrones, necesitamos conocer la función de distribución del gas de electrones. La distribución define cómo los electrones están distribuidos en el espacio de momentum o espacio k , y a partir de esta información todas las propiedades de transporte pueden ser evaluadas. Conocemos que en equilibrio la función de distribución es simplemente la función Fermi-Dirac [24].

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{K_B T}\right) + 1} \quad \text{Ec. (10)}$$

Esta función de distribución describe el gas de electrones en equilibrio y es independiente de cualquier colisión que pueda estar presente.

Para describir la función de distribución en la presencia de fuerzas externas, desarrollamos la ecuación de transporte de Boltzmann. Denotamos por $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ la concentración local de los electrones en el estado \mathbf{k} en la vecindad de \mathbf{r} . La aproximación de Boltzmann comienza con un intento para determinar cómo $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ cambia con el tiempo. Tres posibles razones para tener en cuenta en el cambio de la distribución del electrón en el espacio \mathbf{k} y espacio \mathbf{r} .

1. Debido al movimiento de los electrones (difusión), los portadores se moverán dentro y fuera de cualquier elemento de volumen alrededor de \mathbf{r} .
2. Debido a la influencia de fuerzas externas, el electrón cambiará su momentum (o valor \mathbf{k}) conforme a:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = F_{ext} \quad \text{Ec. (11)}$$

3. Debido a los procesos de dispersión, los electrones se moverán desde un estado \mathbf{k} a otro.

Ahora calcularemos estos tres cambios individuales, pero evaluando la derivada parcial con respecto al tiempo de la función $f_{\mathbf{k}}(r)$ debido a cada fuente.

3.4.1 Evolución inducida por difusión de $f_{\mathbf{k}}(r)$. Si $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ es la velocidad de un portador en el estado \mathbf{k} , en un intervalo de tiempo t , el electrón se mueve una distancia $t\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$. Así el número de electrones en la vecindad de \mathbf{r} en el tiempo δt es igual al número de portadores en la vecindad de $\mathbf{r} - \delta t\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ en el tiempo $t = 0$. Por lo tanto, podemos definir la siguiente igualdad debido a la difusión.

$$f_{\mathbf{k}}(r, \delta t) = f_{\mathbf{k}}(r - \delta t\mathbf{v}_{\mathbf{k}}, 0) \approx f_{\mathbf{k}}(r, 0) + \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \cdot \delta t = f_{\mathbf{k}}(r, 0) - \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial r} \cdot \delta t \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \quad \text{Ec. (12)}$$

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{dif} = -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial r} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \quad \text{Ec. (13)}$$

3.4.2 Evolución inducida por campo externo de $f_{\mathbf{k}}(r)$. El momento cristalino \mathbf{k} del electrón evoluciona bajo la acción de fuerzas externas conforme a la ecuación de movimiento de Newton. Para un campo eléctrico y magnético (\vec{E} y \vec{H}), la tasa de cambio de \mathbf{k} está dada por:

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}) \quad \text{Ec. (14)}$$

En analogía a los cambios inducidos por difusión, podemos discutir qué partículas en el tiempo $t = 0$ con momento $\mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}} \delta t$ tendrá momento \mathbf{k} en el tiempo δt .

$$f_{\mathbf{k}}(r, \delta t) = f_{\mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}} \delta t}(r, 0) \quad \text{Ec. (15)}$$

Lo cual conlleva a la ecuación:

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{cam} = -\dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar} \left[\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right] \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \quad \text{Ec. (16)}$$

3.4.3 Evolución inducida por dispersión de $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Otros mecanismos de interacción que perturban la función de distribución son los procesos de dispersión los cuales pueden ser producidos por impurezas químicas, dislocaciones o fronteras granulares, así como también por colisiones entre los portadores de carga y la red cristalina, si se considera que la tasa de cambio de la función de distribución depende de la probabilidad de $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, que es la probabilidad que un portador de carga se encuentre en el estado \mathbf{k} con posición \mathbf{r} y debido a una perturbación pase a otro estado \mathbf{k}' al estado \mathbf{k} y si asumimos que la coordenada espacial no sufre un cambio sustancial, se puede garantizar que la probabilidad dependerá solo de \mathbf{k} y que además $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$.

Si tenemos en cuenta todos los procesos dispersivos presentes, la tasa de cambio en la función de distribución debido a los procesos dispersivos, la podemos expresar así:

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{dis} = \int (f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}})w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}d\mathbf{k}' \quad \text{Ec. (17)}$$

Los mecanismos de perturbación que afectan un sistema se resumen en la ecuación de transporte de Boltzmann, la cual postula que en estado estacionario la tasa neta de cambio de la función de distribución debe ser nula, es decir:

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{dif} + \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{cam} + \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{dis} = 0 \quad \text{Ec. (18)}$$

Donde $f_{\mathbf{k}}$ es la función de distribución que describe el sistema perturbado, el primer término de la parte central hace referencia a los cambios en la función de distribución debidos a la difusión de portadores dada por los gradientes térmicos, en el segundo término a los cambios en $f_{\mathbf{k}}$ debidos a la aplicación de campos externos y el tercero a los cambios debidos a los procesos de dispersión del sistema.

Remplazando las ecuaciones (13), (17) y (18)

En la ecuación:

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{dif} + \left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{cam} + \left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{dis} = 0 \quad \text{Ec. (19)}$$

Se obtiene:

$$-\mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial r} - \frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{C} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right) \cdot \nabla_{k_f} + \int (f_{k'} - f_k) * W_{kk'} dk' = 0 \quad \text{Ec. (20)}$$

Aquí introducimos el concepto de tiempo de relajación (τ) el cual se define como el tiempo que tarda el sistema perturbado en retomar nuevamente al equilibrio, y está definido como:

$$\frac{f_k - f_0}{\tau} = \left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{dis} \quad \text{Ec. (21)}$$

Donde f_0 es la función de distribución que describe el estado de equilibrio y f_k es la función de distribución que describe el sistema perturbado, la ecuación anterior representa la velocidad con la cual la función de distribución fuerza del equilibrio se acerca a la condición de equilibrio después de haberse suspendido la fuerza perturbadora, siendo siempre promocional a la desviación respecto al estado de equilibrio.

Esta da lugar a que las colisiones compensan las perturbaciones externas y hacen que el sistema retorne el estado de equilibrio, puesto que dan lugar a una redistribución aleatoria de velocidades de los portadores de carga, por tanto, se tiene que:

$$-\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{dis} = -\mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial r} - \frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{C} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{k}} \quad \text{Ec. (22)}$$

Si los efectos que ocasionan los campos externos a la función de distribución del sistema sin perturbar no son considerables, con esto, podemos expresar la función de distribución del sistema perturbado como la suma de la función de distribución sin perturbar y una corrección debida a los campos:

$$f_k = g_k + f_k^0 \quad \text{Ec. (23)}$$

Donde g_k es la corrección a la función de distribución en equilibrio a causa de la acción exterior del sistema, quedando de la siguiente manera:

$$-\left(\frac{\partial(g_k + f_k^0)}{\partial t}\right)_{dis} = -\mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial(g_k + f_k^0)}{\partial r} - \frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}\right) \cdot \frac{\partial(g_k + f_k^0)}{\partial \mathbf{k}} \quad \text{Ec. (24)}$$

Si asumimos que la temperatura está bien definida en cada punto del espacio, $f_k^0 = f_k^0[T(r)]$, se obtiene:

$$-\left(\frac{\partial(g_k + f_k^0)}{\partial t}\right)_{dis} = -\mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - \frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}\right) \cdot \frac{\partial(f_k^0)}{\partial \mathbf{k}} - \mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial g_k}{\partial r} - \frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}\right) \cdot \frac{\partial g_k}{\partial \mathbf{k}} \quad \text{Ec. (25)}$$

Utilizando la definición dada para f_k^0 en la ecuación anteriormente expresada y el principio cinemático $\mathbf{v}_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial \mathbf{k}}$, e ignorando efectos de forma y tamaño, la ecuación de transporte de Boltzmann se describe de la siguiente manera:

$$-\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{dis} = -\left(\frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon}\right)_{dis} \mathbf{v}_k \cdot \left[\frac{\epsilon(k) - \epsilon}{T} \nabla T + e \left(\mathbf{E} - \frac{1}{e} \nabla \epsilon \right) \right] \quad \text{Ec. (26)}$$

Donde no se ha contemplado el termino $\left(\mathbf{E} \cdot \frac{\partial g_k}{\partial \mathbf{k}}\right)$ el cual es de segundo orden en la energía, además el termino $(\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k \times \mathbf{H})$ es idénticamente cero y se asume que sobre el sistema solo actúa el gradiente de temperatura y el campo eléctrico.

Remplazando la Ecuación (21) en la Ecuación (26) se obtiene:

$$f_k = f_k^0 - \left(\frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon}\right)_{dis} T V_k \cdot \left[\frac{\epsilon(k) - \epsilon}{T} \nabla T + e \left(\mathbf{E} - \frac{1}{e} \nabla \epsilon \right) \right] \quad \text{Ec. (27)}$$

Por otro lado, la densidad de corriente y la densidad de flujo térmico están dados en términos de la función de distribución f_k por:

$$\mathbf{J} = \int e \mathbf{v}_k f_k d\mathbf{k}, \quad \text{Ec. (28)}$$

$$\mathbf{J}_Q = \int f \{\epsilon_k - \epsilon\} \mathbf{v}_k d\mathbf{k} \quad \text{Ec. (29)}$$

Empleando las ecuaciones anteriores se pueden construir las relaciones lineales para las densidades de flujo de carga y de energía térmica, las cuales se consideran como las ecuaciones generales de transporte:

$$\mathbf{J} = c_{11}\mathbf{E} + c_{12}\nabla T \quad \text{Ec. (30)}$$

$$\mathbf{Q} = c_{21}\mathbf{E} + c_{22}\nabla T \quad \text{Ec. (31)}$$

Donde los coeficientes c_{ij} se conocen como coeficientes de transporte y representan constantes de proporcionalidad entre la densidad de corriente eléctrica, la densidad de flujo térmico, el campo eléctrico y el gradiente térmico.

Bajo determinadas condiciones de frontera es posible encontrar estos coeficientes si, por ejemplo, $\mathbf{E}(\text{Vector})=0$ en la ecuación $\mathbf{J} = c_{11}\mathbf{E} + c_{12}\nabla T$ se da:

$$\mathbf{J} = c_{12}\nabla T \quad \text{Ec. (32)}$$

Esto indica que, a pesar de la ausencia de campo eléctrico, aparece una corriente eléctrica proporcional al gradiente de temperatura, el coeficiente C_{12} se conoce con el nombre de coeficiente electrotérmico α y representa la densidad de corriente eléctrica generada por unidad de gradiente de temperatura.

Por otro lado, si $\nabla T = 0$ en la ecuación $\mathbf{J} = c_{11}\mathbf{E} + c_{12}\nabla T$ entonces:

$$\mathbf{J} = c_{11}\mathbf{E} \quad \text{Ec. (33)}$$

En este caso tendremos condiciones isotérmicas y el coeficiente C_{11} representa la conductividad eléctrica α

Ahora si $\mathbf{J} = 0$ condiciones de un circuito abierto en la ecuación

$$\mathbf{J} = c_{11}\mathbf{E} + c_{12}\nabla T \text{ se obtiene:}$$

$$\mathbf{E} + \frac{c_{12}}{C_{11}} \nabla T \quad \text{Ec. (34)}$$

Aquí el cociente $\frac{c_{12}}{C_{11}}$ se conoce como el coeficiente termoeléctrico o coeficiente seebeck $\left(\frac{a}{\sigma}\right)$ lo cual muestra la aparición de un campo eléctrico, como resultado de un gradiente de temperatura.

En casos en que se tenga $\nabla T \neq 0$ en la ecuación $\mathbf{Q} = c_{21}\mathbf{E} + c_{22}\nabla T$ y el valor de \vec{E} sea dado por la ecuación $\mathbf{E} + \frac{c_{12}}{C_{11}} \nabla T$. obtenemos:

$$\mathbf{Q} = \left(C_{22} \frac{c_{12}c_{21}}{C_{11}}\right) \nabla T \quad \text{Ec. (35)}$$

las ecuaciones para \mathbf{J} y \mathbf{Q} se pueden escribir de la siguiente forma:

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} + a\nabla T \quad \text{Ec. (36)}$$

$$\mathbf{Q} = \frac{j^2}{\sigma}\mathbf{U} - J\mu\nabla T \quad \text{Ec. (37)}$$

Donde σ , a y μ son la conductividad eléctrica, la conductividad electrotérmica y el coeficiente Thomson respectivamente, \mathbf{U} es un vector unitario en la dirección de liberación de calor por efecto joule, de manera que la suma vectorial de \mathbf{U} y ∇T define la dirección de absorción o liberación de calor.

3.5 Ecuaciones de transporte eléctrico

3.5.1 Ecuación de Arrhenius. Es una expresión matemática que se utiliza para comprobar la dependencia de la constante de velocidad (o cinética) de una reacción química con respecto a la temperatura a la que se lleva a cabo esta reacción.

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. (38)}$$

donde ρ_0 es una constante, E_A es la energía de activación y k_B es la constante de Boltzmann, se presenta la dependencia lineal entre la resistencia R (en la escala logarítmica) y el recíproco de la temperatura ($1/T$) siguiendo la ley de Arrhenius.

3.5.2 Modelo de pequeños polarones. El modelo de salto de pequeños polarones se ha utilizado durante seis décadas para racionalizar el transporte de carga electrónica en óxidos y están descrito por la función:

$$\frac{\rho}{T} = A \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Ec. (39)}$$

donde ρ es una constante, E_A es la energía de activación y k_B es la constante de Boltzmann y A es área transversal de la muestra.

3.5.3 Modelo de salto de rango variable tipo Mott. El modelo de salto de rango variable tipo Mott es un modelo empelado para describir el transporte de portadores en un semiconductor desordenado en un sólido amorfo saltando en un rango de temperatura extendido, dada por la relación [25]:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T^*}{T}\right)^{1/n} \quad \text{Ec. (40)}$$

Donde ρ_0 y T^* son constantes y $1/n$ puede tomar los valores de $1/2$, $1/3$ y $1/4$ dependiendo de la dimensionalidad del sistema y en algunos compuestos, el rango de temperatura. [26]

3.7 Estructura y aplicaciones de la perovskita tipo ABO_3

El sólido $SrMnO_3$ es uno de los materiales termoeléctricos más promisorios debido a su estructura perovskita [18], la cual posee una gran flexibilidad estructural permitiendo modificar sutilmente algunas de sus propiedades físicas, magnéticas o mecánicas según sus condiciones de síntesis, la ubicación de dichas sustituciones catiónicas y de los elementos utilizados para

estas, en A (del orden de 24 elementos) y en B (más de 40 elementos químicos) [7] [8]. De acuerdo con las condiciones de síntesis, se puede obtener alguna de las tres estructuras tipo perovskita: hexagonal 4H, hexagonal 6H, y cúbica [9]. En la Figura 4, se puede visualizar la estructura de la perovskita cúbica ideal, donde los átomos en A (sitio de ubicación del estroncio) se encuentran en el centro de la estructura, los cationes B (sitio de ubicación del Manganeso) se encuentran en las esquinas y rodeados por átomos de oxígeno (color rojo). El catión A, generalmente de mayor tamaño que el catión B y comparable al del anión, se rodea de 12 aniones en una coordinación cubo-octaédrica; el catión B se rodea de 6 aniones en una configuración octaédrica mientras el oxígeno es coordinado por 2 cationes B y 4 cationes A [27].

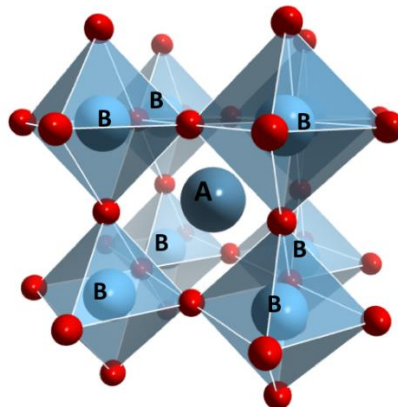


Figura 4. Estructura perovskita cúbica ideal [28]

La familia de compuestos tipo manganita SrMnO_3 , ha atraído la atención como un posible material termoeléctrico para aplicaciones de generación eléctrica, direccionando las investigaciones hacia el estudio de la dependencia de sus propiedades termoeléctricas como función de la temperatura y las sustituciones catiónicas en los sitios del estroncio y el manganeso. En la actualidad existen diferentes tipos de síntesis para la creación de estos compuestos, los cuales se pueden clasificar según el tipo de reactivos utilizados: orgánicos e inorgánicos. A continuación, se mencionan algunos de los métodos de síntesis más utilizados basados en metales de transición: Reacción en estado sólido, hidrotérmico, Sol-gel, relaciones de intercalación, electroquímico y flux [29].

El método de estado sólido es una técnica tradicional de preparación de compuestos que se encuentran en fase sólida y forma compuestos termodinámicamente estables. Sus reactivos también se encuentran en fase sólida y son mezclados en un mortero de ágata o molino de bolas los cuales posteriormente, son llevados a temperaturas superiores a los $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ para facilitar la difusión y las reacciones químicas entre ellos.

El método hidrotermal, es un método mayormente utilizado para preparar sólidos microporosos. Típicamente, se preparan bajo condiciones solvotérmicas (temperatura entre 80 y 200 °C, presión autógena entre 30 y 910 bar) en autoclaves de acero inoxidable recubiertas internamente con teflón y con un tiempo de calentamiento que va desde unas pocas horas a aproximadamente treinta días [29].

Otro de los métodos mencionados es Sol-gel, el cual se utiliza generalmente para la preparación de zeolitas. Las cuales se sintetizan por este método en soluciones acuosas, herméticamente aseguradas debido a la presión que genera la propia mezcla, acompañado de un tratamiento hidrotérmico con temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta 300 °C [27]. También se encuentra el método Flux muy utilizado en compuestos orgánicos cuyo objetivo es solubilizar los reactivos en una sal, mejorando la difusión y reduciendo la temperatura de reacción [29].

Por último, se encuentra el método electroquímico, este se puede dividir en dos grupos: reacciones directas e indirectas. En las reacciones directas, el intercambio electrónico se hace directamente en la interfase electrodo-disolución (sustancia electroactiva), y son reacciones heterogéneas. En las reacciones indirectas la transferencia se realiza entre el electrodo y el mediador que posteriormente reacciona químicamente en el seno de la disolución con el producto inicial para rendir el producto deseado, regenerándose el mediador en el electrodo. Estas reacciones se realizan tanto en el modo in-cell como en el ex-cell. En el modo in-cell, la reacción entre el sustrato y el mediador y la electrorregeneración se efectúan dentro del reactor electroquímico. En el caso del modo ex-cell, la reacción química entre sustrato y el mediador se lleva a cabo en un reactor químico convencional [30].

El método de síntesis a utilizar en este proyecto es el de reacción en estado sólido debido a su simplicidad y facilidad de ejecución. Este método implica mezclar los reactivos en forma de polvo de alta pureza, alto rendimiento, contaminación mínima y menor probabilidad de obtener fases secundarias y luego someterlos a altas temperaturas para que reaccionen entre sí. Al utilizar esta técnica, evitamos la necesidad de disolver los reactivos en un solvente líquido y simplificamos el proceso de síntesis. Por otra parte, cuando de materiales policristalinos se trata, este es un excelente método para aplicaciones energéticas y electrónicas. Además, es posible tener variedad en el tamaño de grano, lo cual puede propiciar a nivel electrónico la

transferencia de electrones aumentando la conductividad eléctrica y por ende la figura de Merito (ZT) propósito principal de este proyecto [31].

Básicamente este método consiste en mezclar precursores de alta pureza en estado sólido de acuerdo con las proporciones estequiométricas calculadas, para lo cual se utiliza un mortero de ágata donde son depositados y mezclados durante 45 minutos aproximadamente para eliminar grumos y entregar homogeneidad a la mezcla. Luego, este material es depositado en canoas de cerámica e introducido a un horno tubular a temperaturas mayores a los 1300 °C para este tipo de perovskita SrMnO₃, lo cual permite aumentar la velocidad de difusión y, por último, son tratados térmicamente durante un tiempo determinado con el propósito de encontrar la fase pura del compuesto [29], ver Figura 5.

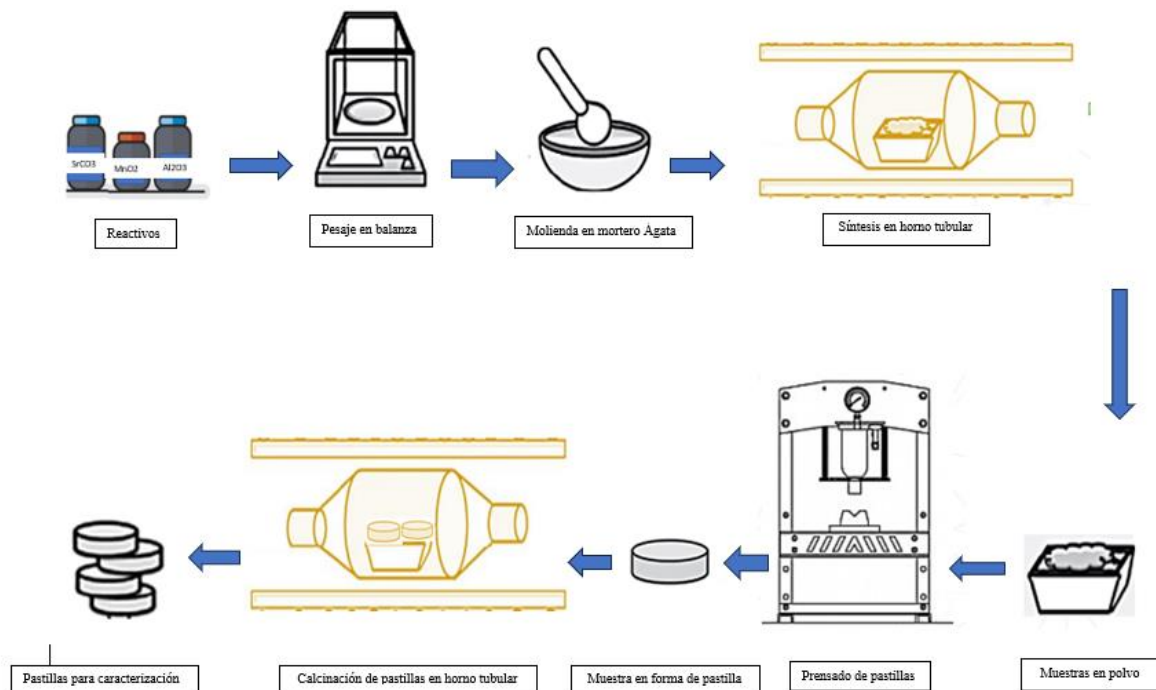


Figura 5. Etapas del proceso de reacción en estado sólido [32].

Luego de obtener la fase pura del compuesto se fabrican pastillas de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor, las cuales serán sometidas a las diferentes pruebas (DRX, SEM, RAMAN, voltaje y temperatura) para establecer las características físicas, mecánicas o químicas del compuesto creado.

Hasta ahora, diferentes investigadores han realizado estudios en cuanto al efecto del dopaje del ion de estroncio (Sr) sobre las propiedades estructurales y magnéticas del SrMnO₃ [33] y [22]. La sustitución en SrMnO₃ se puede dar en dos sitios, en Sr²⁺ y Mn⁴⁺ (Manganeso). En

muchos trabajos de investigación el dopaje se realizó al ion estroncio en SrMnO_3 , por Lantano (La^{3+}), Cerio (Ce^{3+}) y Praseodimio (Pr^{3+}) [34] y [35]. Hashimoto y Iwhara investigaron las propiedades estructurales y eléctricas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), donde se encontró que la sustitución parcial de Ce^{3+} por Sr^{2+} estabiliza la estructura tipo perovskita y conlleva a un corrimiento en la valencia del manganeso de +4 a +3, incrementando la concentración de portadores de carga y conductividad eléctrica de SrMnO_3 . Maignan [36], investigaron las transiciones estructurales y propiedades eléctricas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$), la sustitución de Sr^{2+} por Pr^{2+} en SrMnO_3 cambia la valencia del manganeso de +4 a +3, y aumenta la conductividad eléctrica; a su vez, el signo del coeficiente Seebeck fue cambiado de positivo a negativo indicando conducción tipo n [35], sintetizaron $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) por el método de reacción en estado sólido. La sustitución parcial del 20% de La^{3+} por Sr^{2+} en SrMnO_3 incrementó dos órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica [22]. Sin embargo, el valor absoluto del coeficiente Seebeck se vio disminuido ($100 \mu\text{V}/\text{K}$). El dopaje del ion metálico de tierra rara en SrMnO_3 previamente discutido es limitada debido a su alto costo de fabricación. Para reducir su costo de fabricación, es necesario reemplazar Sr^{2+} con otro ion metálico de precio más bajo. Adicionalmente al dopaje de Sr^{2+} por iones metálicos de tierra rara, la sustitución de iones pentavalente Molibdeno (Mo^{5+}) y Rutenio (Ru^{5+}), por M^{4+} en SrMnO_3 también fue estudiada encontrando como resultado una transición magnética [22, 36, 37].

Por otra parte, las muestras dopadas con Molibdeno (Mo), su conducción eléctrica (σ) cambia de tipo p a tipo n a medida que aumenta la temperatura hasta 350 K. Esta es una propiedad de los materiales semiconductores donde a cierta temperatura se comportan como un material conductor y a otra, como un material aislante debido a que posee más electrones que huecos o viceversa. La sustitución de Ru^{5+} por Mn^{4+} estabiliza la estructura perovskita cúbica, y para concentraciones de $\text{SrMn}_{0.1}\text{Ru}_{0.9}\text{O}_3$ el coeficiente Seebeck a temperatura ambiente tuvo un valor positivo de $34 \mu\text{V}/\text{K}$. En la actualidad, en lo que se ha consultado, existe poca información sobre la implementación o uso de materiales termoeléctricos en la industria automotriz, siendo más utilizados en la fabricación de generadores termoeléctricos (TEG) de baja eficiencia [10].

Además, Kelley y Sharma comprobaron que al realizar el dopaje en el elemento A de la perovskita (ABO_3), se modifican las propiedades magnéticas [38] y que al dopar en el elemento B, se varían las propiedades eléctricas [39] simultáneamente con el incremento de la temperatura.

3. Estructura cristalina de SrMnO₃

El sistema SrMnO₃, que tiene una relación estequiométrica adecuada, exhibe tres estructuras cristalinas distintas. Estas estructuras son la estructura cúbica C- SrMnO₃ con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$ y $a=3.804 (1) \text{ \AA}$. Además, se encuentran las estructuras 4H- SrMnO₃ con un grupo espacial $P6_3/mmc$, $Z = 4$, y parámetros de celda $a = 5.454 (2) \text{ \AA}$ y $c = 9.092 (1) \text{ \AA}$, y 6H- SrMnO₃ con un grupo espacial $P6_3/mmc$, $Z = 6$, y parámetros de celda $a = 5.428 (9) \text{ \AA}$ y $c = 13.402 (5) \text{ \AA}$ (Figura 6). Estas estructuras también presentan propiedades eléctricas y magnéticas diferentes según su ordenamiento estructural [9] [40] [41] [42] [43].

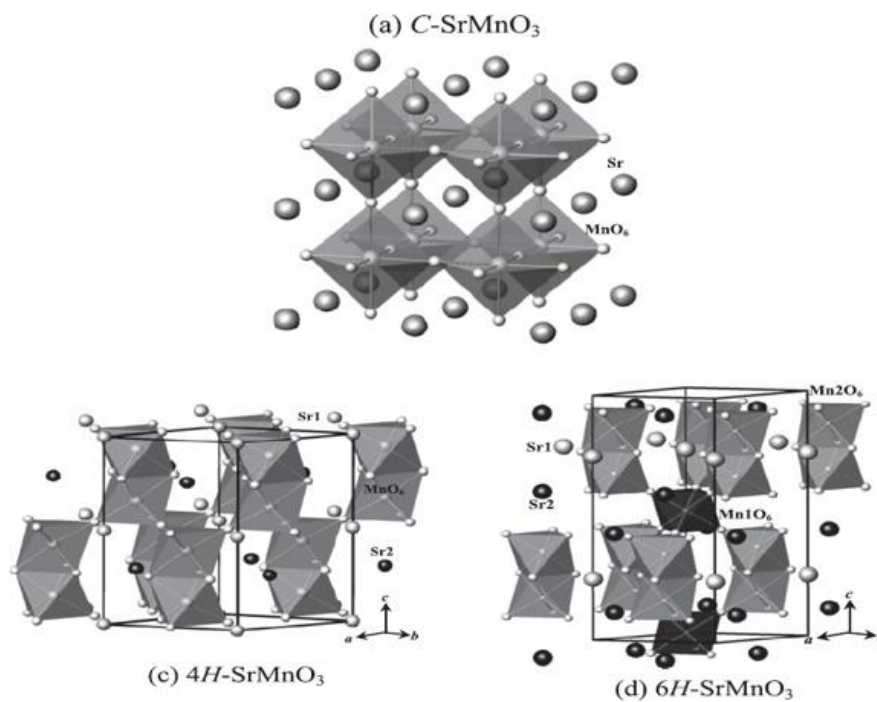


Figura 6. Estructuras cristalinas para SrMnO₃ (a) C-SrMnO₃, (b) 6H-SrMnO₃ y (c) 4H-SrMnO₃ [9].

Hasta ahora, son escasos los reportes de éxito en la obtención de una fase sin impurezas que puedan comprometer las propiedades deseadas en las investigaciones relacionadas con el sistema 4H-SrMnO₃.

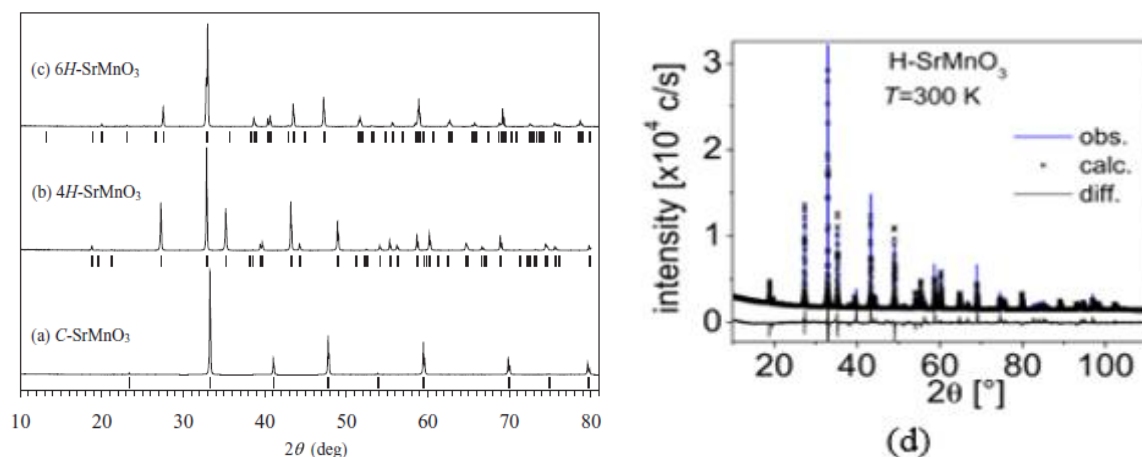


Figura 7. Patrones DRX (CuK α a temperatura ambiente) de (a) C-SrMnO₃, (b) 4H-SrMnO₃, (c) 6H-SrMnO₃ y (d) H-SrMnO₃. Reflexiones de Bragg están indicadas en la parte inferior del espectro [9, 44].

Sin embargo, de acuerdo con el análisis realizado por los autores A.A. Belik et al [9], se observó que la estructura estequiométrica C-SrMnO₃ no presenta fases secundarias, lo que indica que es un sistema monofásico. Por otro lado, en el caso de la estructura 4H-SrMnO₃, se encontró que no hay rastros de fases secundarias, lo cual contrasta con la estructura 6H-SrMnO₃, que mostró trazas de SrCO₃. Esta presencia de fase secundaria en el sistema se determinó como un 0.7 % en peso, según los factores de escala refinados mediante Rietveld, y se atribuye a la calcinación incompleta de uno de los reactivos, tal como mencionaron los autores [9].

Regularmente, se asocian las fases secundarias presentes en los difractogramas a la deficiencia de energía térmica durante el tratamiento térmico realizado o la poca solubilidad del elemento utilizado para el dopaje o sustitución.

Según V. Isaza Zapata et al [44] indican que los parámetros de red que fueron refinados se acercan a los valores encontrados en el archivo teórico. Además, el refinamiento de Rietveld mostró factores de ajuste favorables, lo que indica que se logró obtener una fase pura de 4H-SrMnO₃.

4. METODOLOGÍA

Las muestras en polvo fueron obtenidas mediante el método de reacción en estado sólido, el cual consiste en la mezcla directa de precursores de alta pureza en cantidades

estequiométricas definidas, las cuales fueron depositadas en un mortero de ágata para su mezcla y molienda de aproximadamente (45 minutos) con el fin de obtener 1 g de cada muestra.

Posteriormente, esta mezcla fue depositada en cápsulas de alúmina y circonio para ser sometidas a diferentes tratamientos de temperatura de calcinación con el propósito de obtener la fase pura deseada la cual se logra entre los 1280 °C y 1340 °C según lo encontrado en la literatura científica en un horno tubular programable con atmosfera de aire marca Nabertherm disponible en el Laboratorio de Síntesis y Preparación de la Institución Universitaria Pascual Bravo con el fin de obtener la fase pura, ver Figura 8.



Figura 8. Horno tubular para tratamientos térmicos marca Nabertherm (fuente propia).

Estas muestras en polvo fueron sinterizadas de manera controlada en el horno de la siguiente forma:

En el primer tratamiento realizado para el proceso de síntesis fue inducido durante 7 horas para lo cual el horno fue programado para aumentar 2.5 °C/min, hasta alcanzar una temperatura de 1050 °C. Posteriormente la muestra se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas. Una vez finalizado el proceso, esta se dejó enfriar dentro del horno aproximadamente durante 5 horas hasta temperatura ambiente 23 °C. Por último, las muestras en polvo con su primer tratamiento de calcinación fueron evaluadas estructuralmente mediante la técnica Difracción de Rayos X mediante un Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance ECO ubicado en el Laboratorio de Caracterización de Materiales perteneciente a la Institución Universitaria Pascual Bravo y su posterior análisis de fases llevando a cabo el Refinamiento Rietveld con el software MAUD, ver Figura 9.



Figura 9. XRD marca BRUKER D8 Advance Eco. [45]

El segundo proceso de sinterizado fue realizado en búsqueda de la fase de obtención del material para lo cual el horno fue programado para aumentar su temperatura en $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar una temperatura de 1250°C , lo cual tardo entre 6 y 7 horas. Una vez finalizado el proceso, las muestras se dejaron en el horno a esta temperatura durante 30 horas para posteriormente dejarlas enfriar dentro del horno durante 5 horas hasta temperatura ambiente 23°C . Luego se volvió a aplicar la Técnica difracción de rayos X mediante difractómetro de rayos X D8Advance Bruker y su posterior Refinamiento Rievelt mediante el software MAUD. Como resultado se pudo evidenciar la presencia de fases secundarias las cuales deben ser eliminadas; por tal motivo, se realizó un tercer tratamiento.

Para el tercer tratamiento las muestras se llevaron a una temperatura de 1310°C haciendo que la temperatura del horno aumentara 1.8°C por cada 1 minuto, hasta alcanzar esta temperatura lo cual dura 11.8 horas. Luego las muestras fueron dejadas dentro del horno a 1310°C durante 48 horas para luego dejarse enfriar durante 5 horas hasta la temperatura ambiente 23°C . Por último, se volvió a aplicar la Técnica difracción de rayos X mediante difractómetro de rayos X D8 Advance Bruker perteneciente a la Institución Universitaria Pascual Bravo y su posterior Refinamiento Rievelt mediante el software MAUD, lo cual permitió visualizar que las fases secundarias fueron eliminadas obteniéndose la fase deseada.

Luego, mediante la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se caracterizaron las muestras de la perovskita $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. Adicionalmente con el fin de complementar el estudio estructural, morfológico y composicional se realizaron mediciones mediante espectroscopia Raman, ver Figura 10.



Figura 10. microscopio Raman marca ThermoScientific DXR2 (fuente propia).

Este análisis permitió realizar un análisis de fase para garantizar el dopaje en el sitio interatómico asignado. El análisis mediante la espectroscopia Raman fue realizado con un láser de longitud de onda de 532 nm y una potencia de laser de 2 mW.

Los análisis XRD y SEM se realizaron a cada una de las muestras para las diferentes concentraciones de Al, variando su concentración en un rango de 0 a 20 %. Los análisis de XRD se llevaron a cabo en el equipo BRUKER D8 Advance Eco disponible en el Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Institución Universitaria Pascual Bravo. Los difractogramas obtenidos de estos análisis fueron sometidos a un análisis Rietveld para identificar las diferencias entre el patrón de difracción teórico y el experimental en el compuesto base. Posteriormente, se realizaron ensayos SEM en un Microscopio Electrónico de Barrido (Termoiónico) JEOL JSM-6490LV ubicado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de la universidad de Antioquia, ver Figura 11.

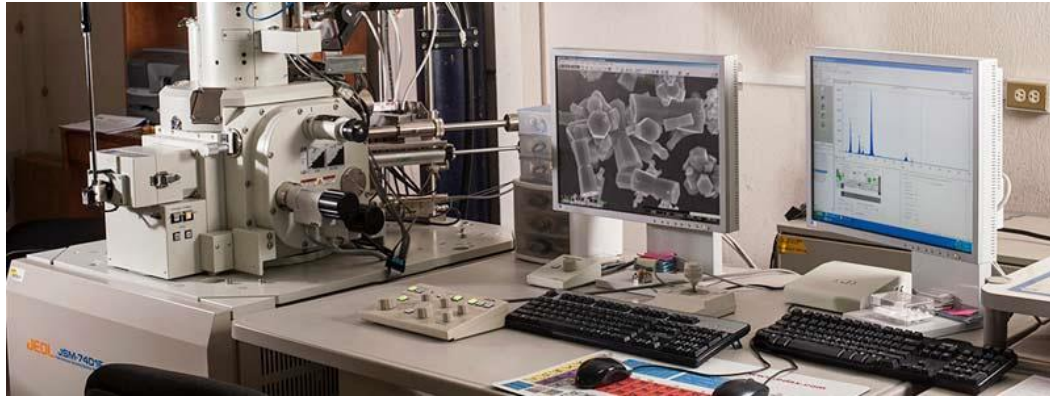


Figura 11. Microscopía Electrónica de Barrido. [46]

Las mediciones de las propiedades de transporte se realizaron mediante el método de las cuatro puntas de Van Der Pauw. Para lo cual se prepararon pastillas planas con las muestras sintetizadas en polvo con diámetro de 10 mm y 3 mm de espesor. El método Van Der Pauw consiste en ubicar 4 puntos extremos enumerados en sentido contrario a las manecillas del reloj a los cuales se les conecta cables conductores y pintura de plata. Por el punto 1, luego se aplica una corriente de 12 amperios y medida por el punto 2, se aplica 34 voltios por el punto 3 y finalmente se miden por el punto 4, ver Figura 12.

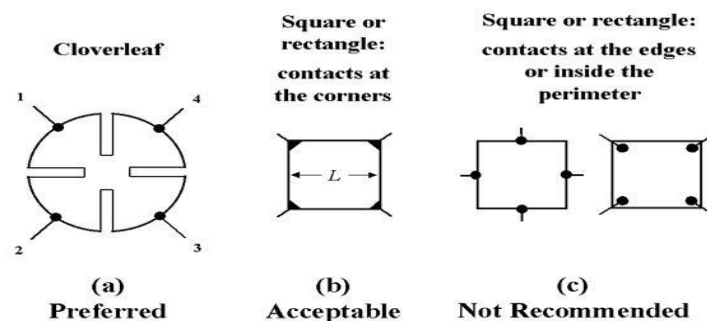


Figura 12. Prueba de Van Der Pauw [47].

Este procedimiento, permite conocer la resistividad eléctrica versus temperatura. Los equipos para la caracterización de transporte eléctrico estaban disponibles en el laboratorio de ciencia básicas de la universidad del Quindío, ver Figura 13.

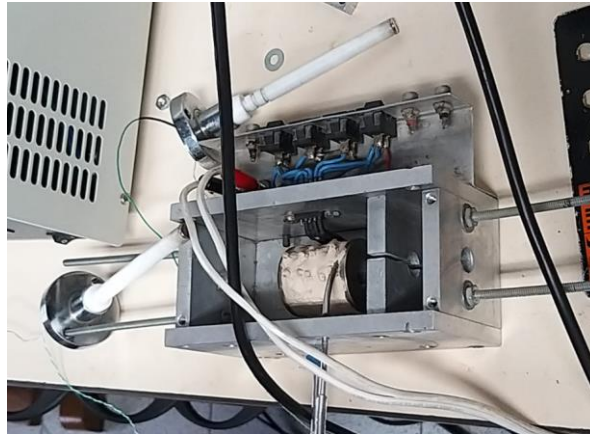


Figura 13. Hornillo utilizado para la caracterización termoeléctrica (fuente propia)

Las propiedades de termopotencia o efecto Seebeck se estudiaron mediante un hornillo de cuatro zonas controlables con medidores de microvoltaje (μV) logrando obtener como resultado la medida de la magnitud del Voltaje vs Temperatura, el dispositivo de medición se encuentra ubicado en la Universidad del Quindío en el departamento de física.

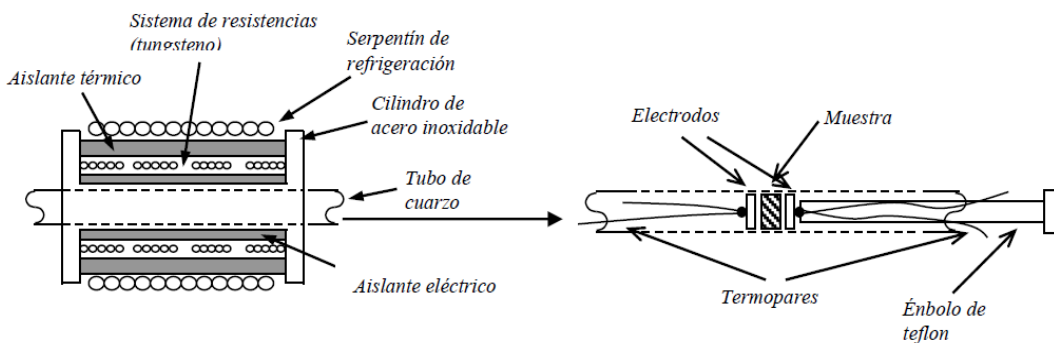


Figura 14. Diagrama esquemático del hornillo [48].

Para el desarrollo de las mediciones se procedió a encender solo las resistencias de la zona 1 (interna) costado izquierdo para generar la diferencia de temperatura en el análisis de la muestra.

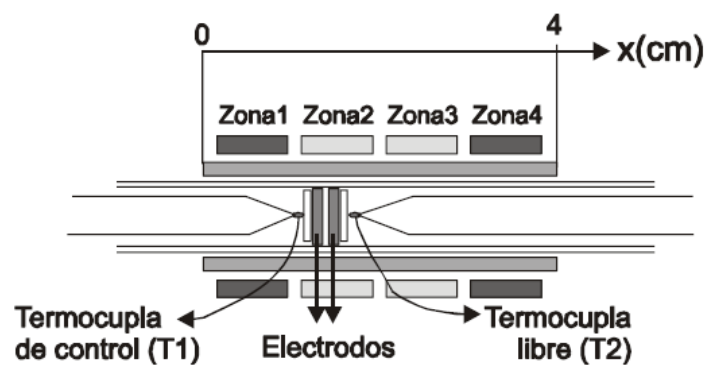


Figura 15. Diagrama esquemático de resistencias del hornillo [48].

Las mediciones se desarrollaron desde temperatura ambiente 25 °C hasta una temperatura máxima de 180°C. El equipo nos permitió conocer la temperatura y voltaje durante el desarrollo de cada prueba; una vez identificados los gradientes de temperatura, se realiza unas mediciones de microvoltaje conforme aumenta la temperatura para identificar el gradiente de voltaje y coeficiente Seebeck. Finalmente, los datos fueron procesados en el software Origin Pro con el fin de conocer el comportamiento del compuesto y asociar condiciones de termopotencia y/o efecto del Seebeck.

5. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del proceso de síntesis y de caracterización estructural, morfológica, propiedades eléctricas y termoeléctricas, para el estudio del sistema $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Síntesis del compuesto $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

El método de síntesis utilizado para la creación del compuesto fue el de reacción en estado sólido, las muestras fueron preparadas con concentraciones del dopante (Al) en porcentajes de 0 % hasta el 20 %. Para el desarrollo de las muestras se emplearon los siguientes instrumentos y equipos: Canoa de alúmina de alta densidad, Mortero de Ágata, Guantes de Látex y Paleta de acero inoxidable, Acetona pura, pinzas de acero inoxidable y Toallas de papel.

Para el desarrollo de esta investigación se desarrollaron tres (3) pastillas para cada composición como se puede observar en la siguiente tabla.

Tabla 1. Síntesis del compuesto $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Compuesto	Cantidad	Observación
SrMnO_3	3 pastillas	El interés de obtener la muestra pura SrMnO_3 y dopada $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ para $x = 0,1$ y $0,2$; se debe a que son pocos los resultados reportados en la literatura para la obtención del sistema mediante el método de síntesis de reacción en estado sólido.
$\text{SrMn}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$	3 pastillas	Lo cual, permitió identificar un aumento del coeficiente Seebeck para el porcentaje de dopaje de 10%; sin embargo, el efecto del ion metálico Al en la estructura cristalina juega un papel

$\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$	3 pastillas	importante en las propiedades eléctricas y termoelectricas en el sistema SrMnO_3 , lo que permitió en este trabajo realizar una comparación entre la muestra patrón y las dopadas con Al evaluar estas propiedades con la influencia del ion para comparar las propiedades obtenidas con las existentes en la muestra patrón.
--	-------------	--

Fuente: Elaboración propia.

Propiedades y Caracterización $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Las muestras de sistema $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$) obtenidas a partir del método de reacción en estado sólido, descrito en el capítulo 4, Metodología, fueron analizadas para obtener sus propiedades estructurales. A las composiciones obtenidas (SrMnO_3 , $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$) se les realizaron las siguientes pruebas: para las tres composiciones se realizaron difracción de rayos X (XRD), caracterización morfológica (SEM), espectroscopia Raman, mediciones de coeficiente Seebeck o también llamado termopotencia y caracterización eléctrica.

Caracterización estructural

Para la evaluación de la fase estructural mediante difracción de rayos X se desarrollaron varias mediciones sobre las muestras del sistema puro SrMnO_3 y las muestras con variación de Al en el sistema $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Las mediciones del sistema se desarrollaron en forma de pastilla o bulk. Los ensayos se realizaron con las configuraciones de longitud de onda de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.504 \text{ \AA}$ y se realizó un barrido para el ángulo 2θ (2 Theta) acoplado desde 15° hasta 80° con un paso variable desde $0.013^\circ/\text{paso}$ a $0.026^\circ/\text{paso}$. El equipo empleado para el desarrollo de las mediciones fue un difractómetro BRUKER D8 AVANCE ECO ubicado en la Institución Universitaria Pascual Bravo (Tabla 2).

Los difractogramas entregados fueron analizados por refinamiento Rietveld a través del software Maud para luego ser comparados con los patrones de difracción, para así validar una afinidad estructural con respecto a la indexación de los picos. Las actas cristalográficas fueron obtenidas de Crystallography Open Database (COD) [9, 42]. Posteriormente indexadas con los difractogramas utilizado el software libre MAUD, las variables de comparación fueron los parámetros de red, Rwp, grupo espacial, Chi^2 .

La caracterización estructural se desarrolló de forma detallada basada en los patrones de difracción con el fin de determinar las distorsiones de una estructura a otra. El acta cristalográfica usada para el refinamiento Rietveld fue la carta cristalográfica número ICSD 1527704 (este modelo describe la estructura de SrMnO₃) de la base de datos de cristalografía abierta (COD) [42].

Caracterización estructural del compuesto SrMnO₃

El patrón de difracción de la muestra pura SrMnO₃ fue refinado a través del método Rietveld mostrado en la Figura 16. La diferencia entre el patrón calculado y el experimental se encuentra en el fondo de la figura representado con una línea sólida.

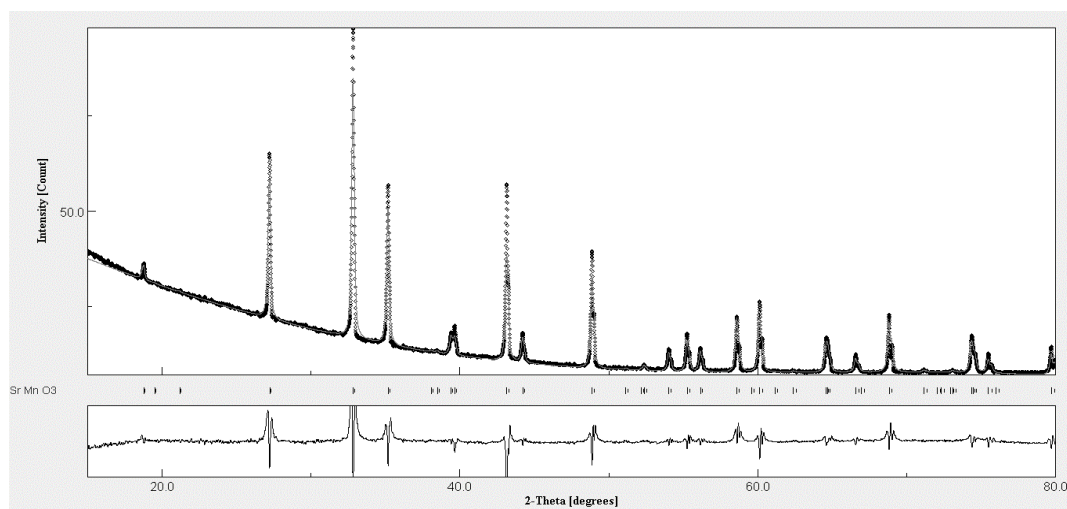


Figura 16. Difractograma obtenido y refinado mediante método Rietveld para la muestra en pastilla de SrMnO₃.

La serie de marcadores indica la posición de las reflexiones de Bragg permitidas para el grupo espacial *P6₃/mmc*; a su vez, se observan los picos característicos del sistema SrMnO₃ [42]. En la Tabla 2 se muestran los datos cristalográficos como lo son los parámetros de red y volumen de la celda obtenidos.

Tabla 2. Parámetros de red de la muestra SrMnO₃

Datos de Refinamiento.	Ángulos Refinamiento.	Volumen. Refinamiento.	Parámetros de red Teórico [42]	Ángulos [42]	Volumen [42]
a= 5.4514475 Å	$\alpha = 120^\circ$	269.9745 Å ³	a=5.4487 Å	$\alpha = 120$	269,543 Å ³
c= 9.08446 Å	$\gamma = 90^\circ$		c= 9,0791Å	$\gamma = 90^\circ$	

Fuente: Elaboración propia.

Al hacer el comparativo con los datos experimentales y el patrón de difracción correspondiente encontrado en la base de datos, se evidencia la fase obtenida 4H-hexagonal de grupo espacial *P6₃/mmc*.

Caracterización estructural del compuesto SrMn_{0.9}Al_{0.1}O₃

En la Figura 17 se puede observar el patrón de refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de SrMn_{0.9}Al_{0.1}O₃ donde su espectro experimental está denotado por puntos y el patrón teórico está indicado con la línea sólida.

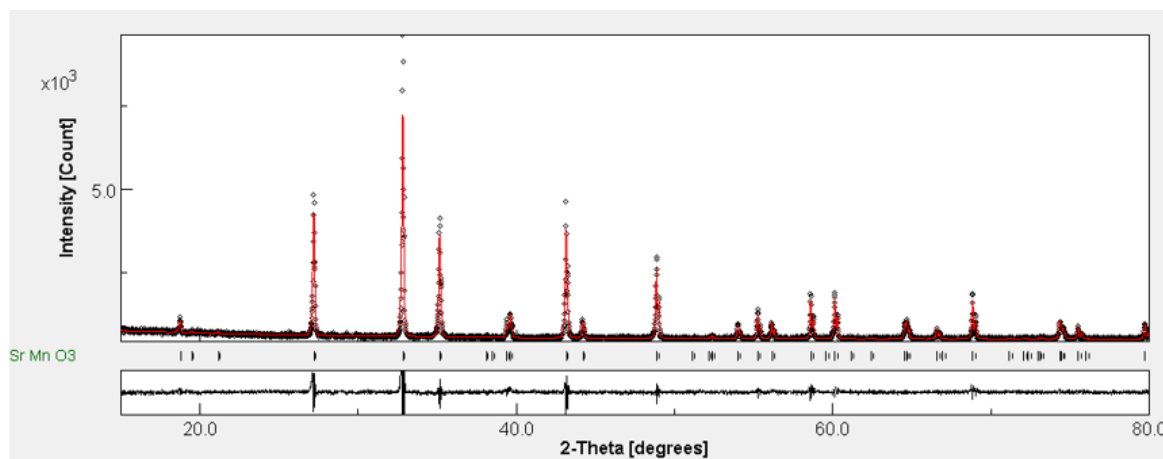


Figura 17. Difractograma obtenido y refinado mediante método Rietveld para la muestra sólida en bulk de SrMn_{0.9}Al_{0.1}O₃.

Para estudiar el efecto estructural del reemplazo parcial del ion Mn por el ion de Al, se utilizó el mismo proceso de preparación de la muestra SrMnO₃, el mismo proceso de refinamiento y la misma carta cristalográfica número ICSD 1527704 [42]. El difractograma obtenido presenta una fase similar al sistema puro SrMnO₃. La serie de marcadores indica la posición de las reflexiones de Bragg permitidas para el grupo espacial *P6₃/mmc*, en la Tabla 3 se presentan los resultados del refinamiento.

Tabla 3. Parámetros de red de la muestra SrMn_{0.9}Al_{0.1}O₃

Datos de Refinamiento.	Ángulos Refinamiento.	Volumen. Refinamiento.	Parámetros de red Teórico [42]	Ángulos [42]	Volumen [42]
a=5.4496813 Å	$\alpha = 120^\circ$	269,84942 (3) Å ³	a=5.4487 Å	$\alpha = 120^\circ$	269,543 Å ³
c=9.086137 Å	$\gamma = 90^\circ$		c= 9,0791Å	$\gamma = 90^\circ$	

Fuente: Elaboración propia.

Caracterización estructural del compuesto SrMn_{0.8}Al_{0.2}O₃

En la Figura 18 se puede observar el patrón de refinamiento Rietveld correspondiente a la muestra de SrMn_{0.8}Al_{0.2}O₃. Para estudiar el efecto estructural del reemplazo parcial del ion Mn por el ion de Al, se utilizó el mismo proceso de preparación de la muestra SrMnO₃, de igual

forma el mismo proceso de refinamiento y la misma carta cristalográfica número ICSD 1527704 [42].

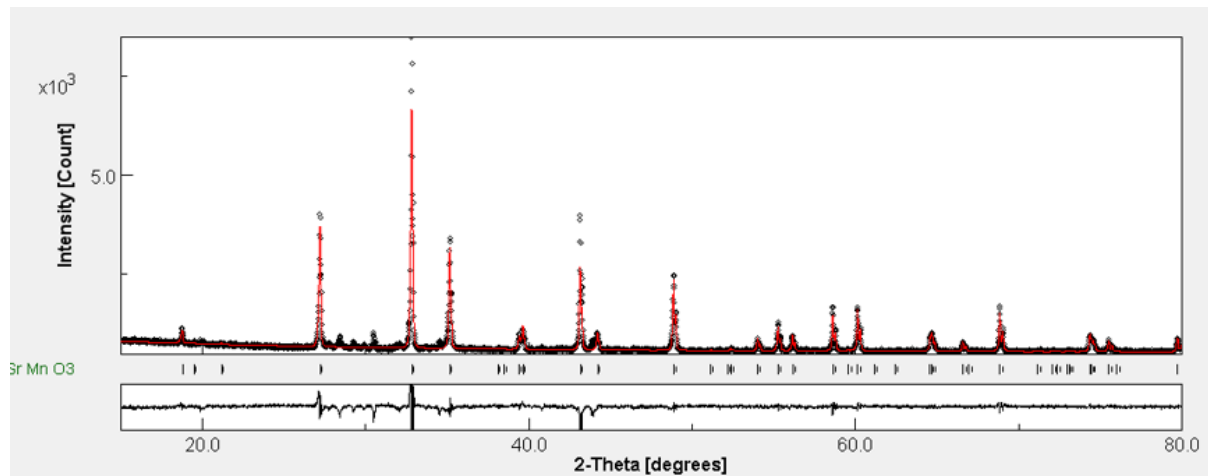


Figura 18. Difractograma obtenido y refinado mediante método Rietveld para la muestra en bulk de $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$

El difractograma obtenido conserva la misma fase del sistema puro SrMnO_3 . En el gráfico el patrón teórico está indicado con la línea sólida.

Tabla 4. Parámetros de red de la muestra $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$

Datos de Refinamiento.	Ángulos Refinamiento.	Volumen. Refinamiento.	Parámetros de red Teórico [42]	Ángulos [42]	Volumen [42]
$a=5.4499316 \text{ \AA}$	$\alpha = 120^\circ$	$269,864616 (2) \text{ \AA}^3$	$a=5.4487 \text{ \AA}$	$\alpha = 120^\circ$	$269,543 \text{ \AA}^3$
$c=9.085814 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$		$c= 9,0791 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 5, se presentan los resultados del refinamiento de la muestra $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$. Las reflexiones de Bragg se indican mediante marcas de verificación en cada una de las reflexiones correspondientes a la fase 4H- SrMnO_3 (Ver figura 18). Con la diferencia entre los perfiles medidos y calculados se puede identificar que la estructura para las tres muestras es 4H-hexagonal de grupo espacial $P6_3/mmc$, efectos mínimos observados en los difractogramas para las muestras dopadas fueron observados, conservando la presencia de la fase estructural para las muestras dopadas al 10% y 20%.

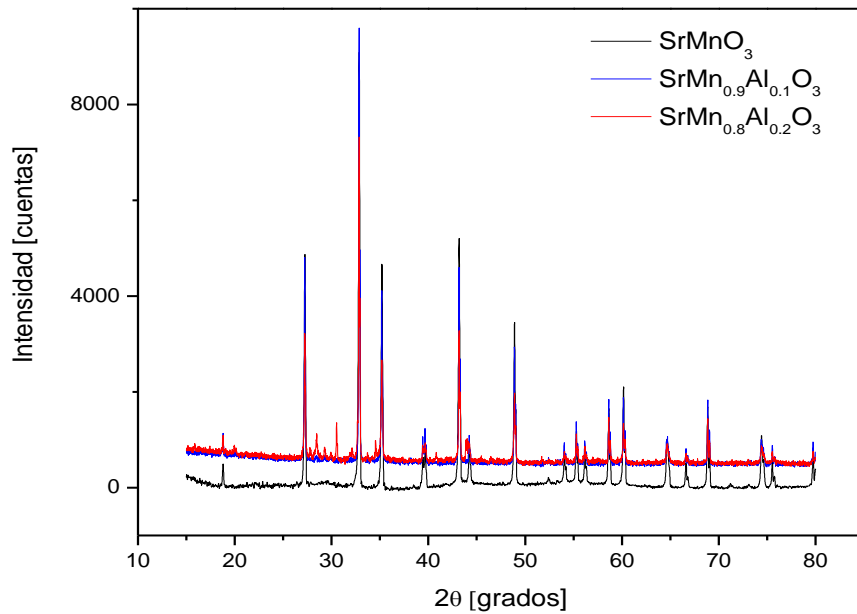


Figura 19. Difractogramas obtenidos y superpuestos del sistema $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Tabla 5. Parámetros de red y ángulos del sistema.

SrMnO_3		$\text{SrMn}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$		$\text{SrMn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$	
Datos de Refinamiento.	Ángulos Refinamiento.	Datos de Refinamiento.	Ángulos Refinamiento.	Datos de Refinamiento.	Ángulos Refinamiento.
$a=5.4487\text{Å}$	$\alpha = 120^\circ$	$a=5.4496813\text{Å}$	$\alpha = 120^\circ$	$a=5.4499316\text{Å}$	$\alpha = 120^\circ$
$c=9.0792\text{Å}$	$\gamma = 90^\circ$	$c=9.086137\text{Å}$	$\gamma = 90^\circ$	$c=9.085814\text{Å}$	$\gamma = 90^\circ$

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 5, se puede observar los parámetros de red y ángulos obtenidos para cada una de las muestras. En esta se puede observar una mínima variación en el parámetro c, debido a la incorporación del ion de Al^{3+} en reemplazo parcial del ion de Mn^{4+} .

Espectroscopía Raman

La fase estructural de la muestra patrón $4H\text{-SrMnO}_3$ (grupo espacial $P6_3/mmc$) también fue examinada mediante espectroscopía Raman, sus resultados se pueden visualizar en la Figura 20. En la cual, se puede identificar seis (6) modos de vibración activos para el compuesto a partir de los grupos puntuales de simetría [49].

En la Tabla 6 se identifican y clasifican los modos activos de vibración identificados en la estructura cristalina del compuesto 4H-SrMnO₃ según la espectroscopia Raman realizada.

Tabla 6. Modos presentados en la Espectroscopia Raman del compuesto SrMnO₃

Modo vibración	ν_i (cm⁻¹)	Asignación
P ₁	243	E _{2g} (2)
P ₂	344	E _{1g} (1)
P ₃	434	E _{1g} (2)
P ₄	441	E _{2g} (3)
P ₅	551	E _{2g} (4)
P ₆	644	A _{1g} (2)

Fuente: [50]

La Figura 20 se visualizan 6 modos de vibración definidos e identificados con diferente intensidad según el espectro. Estos están organizados en orden creciente con el aumento de la frecuencia; a su vez, se observan características (modos de vibración angostos) que permite asociar los seis modos observados en el espectro Raman de los ocho predichos a un proceso fonón, esta asignación fue confirmada en un trabajo previo realizado por Sacchetti *et al* [50]. A partir del cual, podemos asignar el modo P₄ a la simetría E_{2g}. El comportamiento de los modos P₁ y P₅ fue encontrado a ser análogo al del fonón P₄ y opuesto al modo P₆. Por lo tanto, los modos P₁ y P₅ son también atribuidos a la simetría E_{2g}.

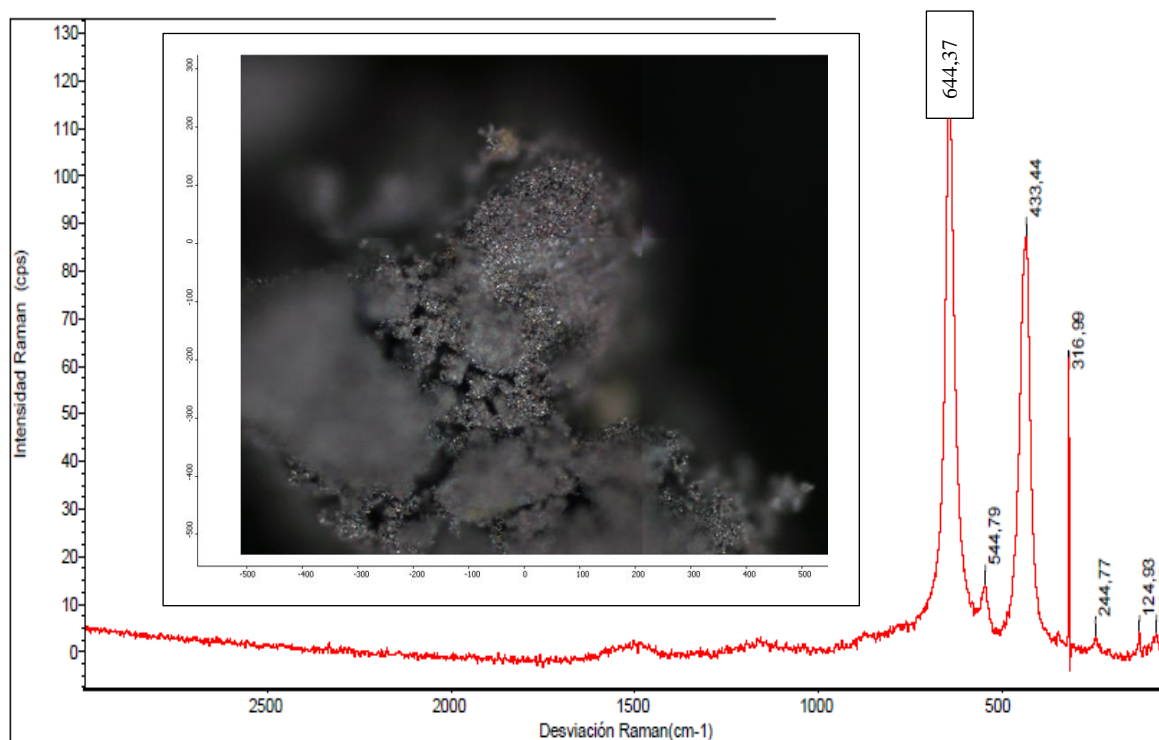


Figura 20. Espectroscopia Raman de la Muestra en polvo de SrMnO₃ pura.

A partir de los grupos puntuales de simetría del cristal, las coordenadas de simetría del cristal reducida para cada simetría de fonón se pueden determinar de la Figura 21 [49]. Debido a la diferencia bastante grande entre las masas atómicas de Sr, Mn, y O, es razonable asumir que los fonones son casi modos puros; es decir, que principalmente involucran desplazamientos de una sola especie atómica.

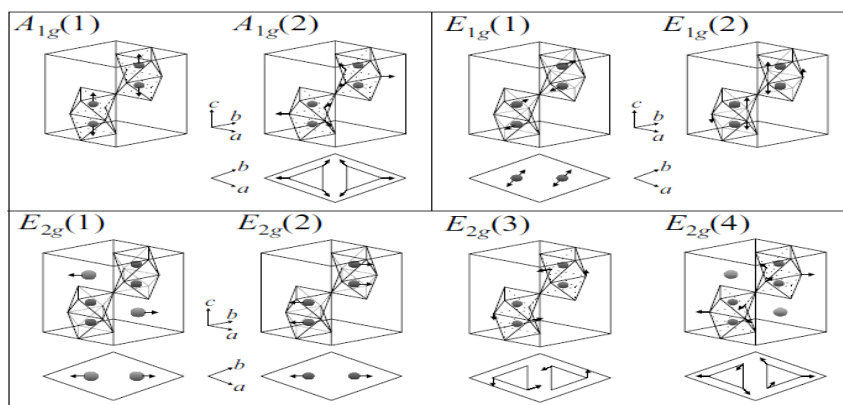


Figura 21. Simetría del cristal reducida por desplazamientos atómicos para modos fonón activos Raman in 4H-SrMnO₃ hexagonal. Los átomos de Sr son indicados por círculos grandes y los átomos de Mn por círculos pequeños [49].

Como una regla general podemos asumir que los fonones que implican los desplazamientos de los iones ligeros tienen frecuencia grande, y además es generalmente correcto asumir que los modos de estiramiento tienen frecuencias más altas que los modos de flexión. Partiendo de

estas hipótesis, atribuimos los modos de vibración P₂ y P₃ al modo E_{1g}(1) (desplazamiento del ion Mn) y E_{2g}(2) (desplazamiento del ion O), respectivamente conforme con lo observado en la Figura 22.

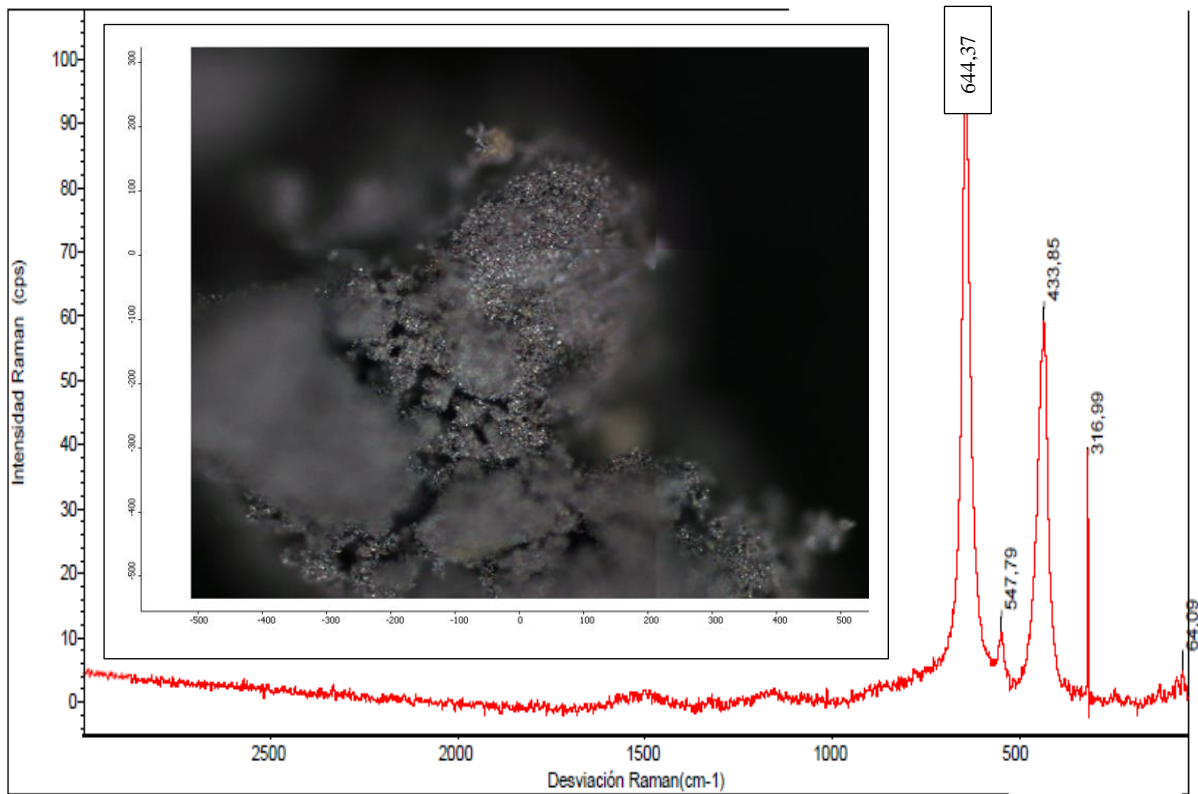


Figura 22. Espectroscopia Raman de la Muestra en polvo de SrMn_{0.9}Al_{0.1}O₃ dopada al 10%.

En cuanto al modo P₆ (simetría A_{1g}) su alta frecuencia vibracional sugiere la asignación de este fonón al modo A_{1g}(2) (desplazamiento del ion oxígeno) más bien que al modo A_{1g}(1) (desplazamiento del ion de Mn). Además, el modo P₄ es asignado al modo E_{2g}(3) (flexión del ion O), y el modo P₅ es atribuido al modo E_{2g}(4) (estiramiento del ion de O).

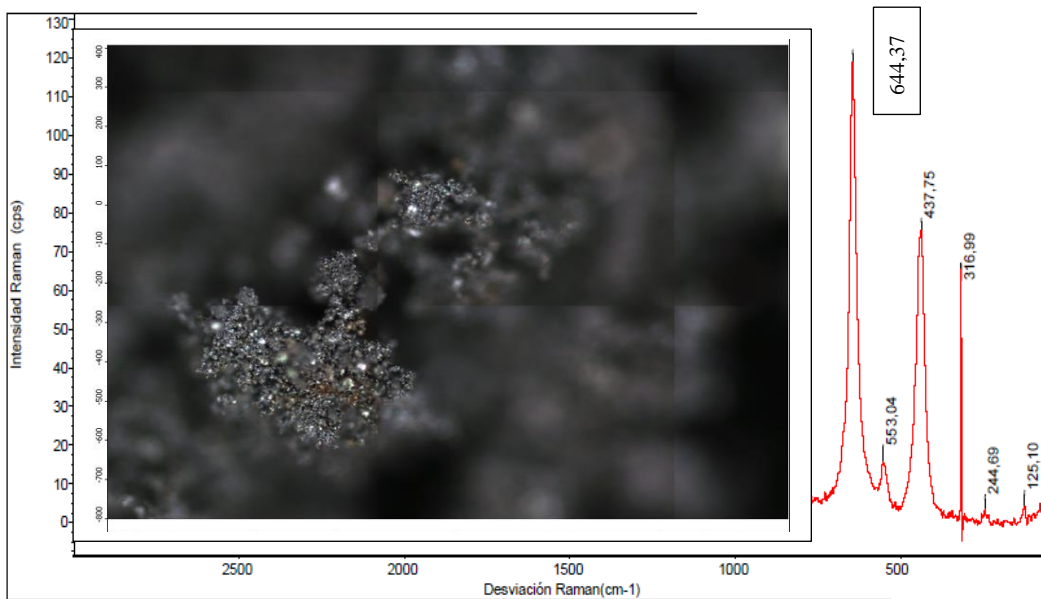


Figura 23. Espectroscopia Raman de la Muestra en polvo de $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ dopada al 20 %.

El efecto del dopaje con Al en reemplazo parcial del ion de Mn en la estructura de SrMnO_3 es claramente observado en los modos de vibración Raman. Es importante señalar que no aparecen modos de vibración adicionales, derivados de grupos funcionales adicionales en el espectro de SrMnO_3 tras el dopaje con Al. Esto sugiere una correcta dilución de los iones de Al en la estructura del compuesto patrón. La posición de los modos Raman de la muestra $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ permanecen en su posición con su ancho conservado, pero con una disminución en su intensidad; además, las posiciones de los modos Raman de la muestra $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ se corren hacia frecuencias altas. La diferencia notable es originada por el grado de diferencia de distorsión de la estructura SrMnO_3 generada por el dopaje con Al sobre un sitio de la red del compuesto, ver Figura 24.

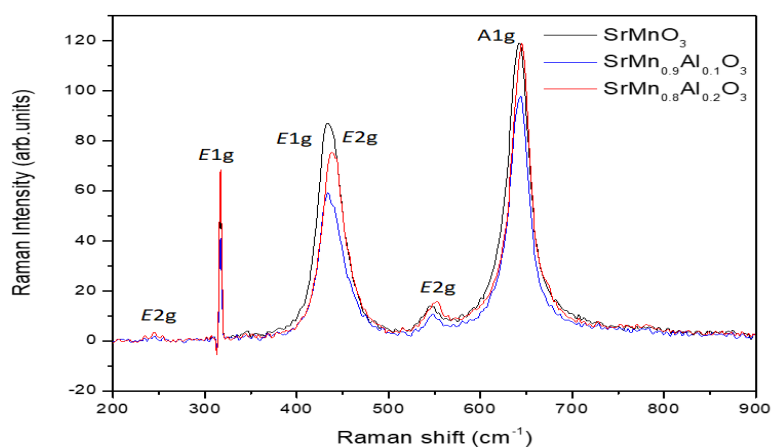


Figura 24. Espectroscopia Raman de las muestras policristalinas de SrMnO_3 , $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$. La asignación de la simetría del modo de fonón es de la referencia [50]

Caracterización Morfológica

La caracterización morfológica de los tres compuestos obtenidos, fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido SEM. De las muestras fueron obtenidas las micrografías para conocer el tamaño promedio de partícula y la composición química superficial. Caracterizar las muestras por medio de esta técnica es relevante dado que las propiedades termoeléctricas contienen variables independientes que pueden estar relacionadas con la morfología y el tamaño de granos.

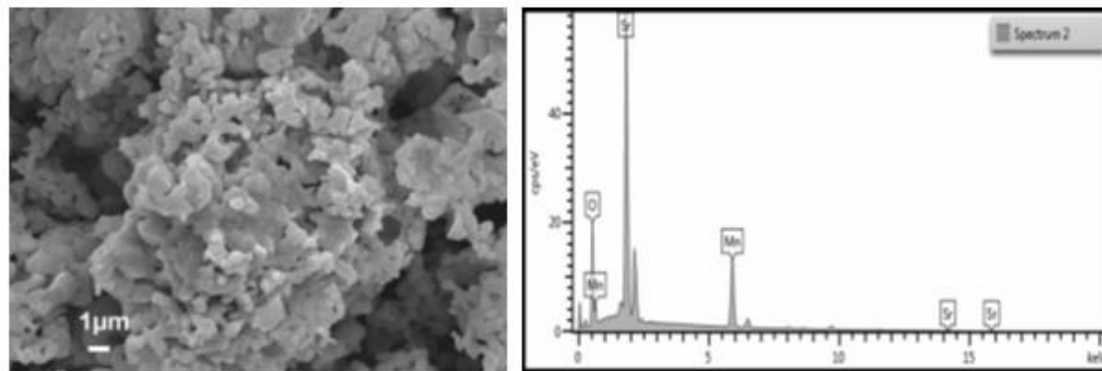


Figura 25. (a) Micrografía SEM de muestra la policristalina SrMnO_3 , (b) Espectro composicional de la superficie de la muestra.

En la micrografía se observó alta aglomeración en la parte central con morfología poco regular, lo cual se esperaba dado el método usado para la síntesis del material. Se observaron granos con diferentes geometrías y poca porosidad con una distribución de tamaño de grano aproximadamente de $1.0 \mu\text{m}$.

La Figura 25 (b) muestra el espectro de la composición química de la muestra de SrMnO_3 , donde están presente según la energía retro dispersada resultante, trazas de estroncio, manganeso y oxígeno, lo que conlleva a determinar que superficialmente se encuentran solo los elementos constituyentes de la muestra.

Imagen SEM de las muestras $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ son mostradas en la figura 26 y 27, respectivamente. Los resultados de la distribución de tamaño de grano fueron $\sim 1.5 \mu\text{m}$ ($\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$) y $\sim 2.0 \mu\text{m}$ ($\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$). Adicionalmente, análisis mediante EDXS fueron realizados y el correspondiente mapa elemental para cada uno de los elementos presentes en la región analizada son mostrados (figura 26 (c – f) y figura 27 (c – f)), confirmando la presencia de los elementos esperados en la composición de las muestras. Para el elemento particular Al, a pesar de la baja concentración para el dopaje (10% y 20%) se logra evidenciar la presencia de este elemento en la muestra patrón SrMnO_3 . Efectos de la presencia

del ion Al fueron observados en los análisis de difracción de rayos X, y en los resultados de mediciones eléctricas y termoeléctricas presentadas en los siguientes apartados.

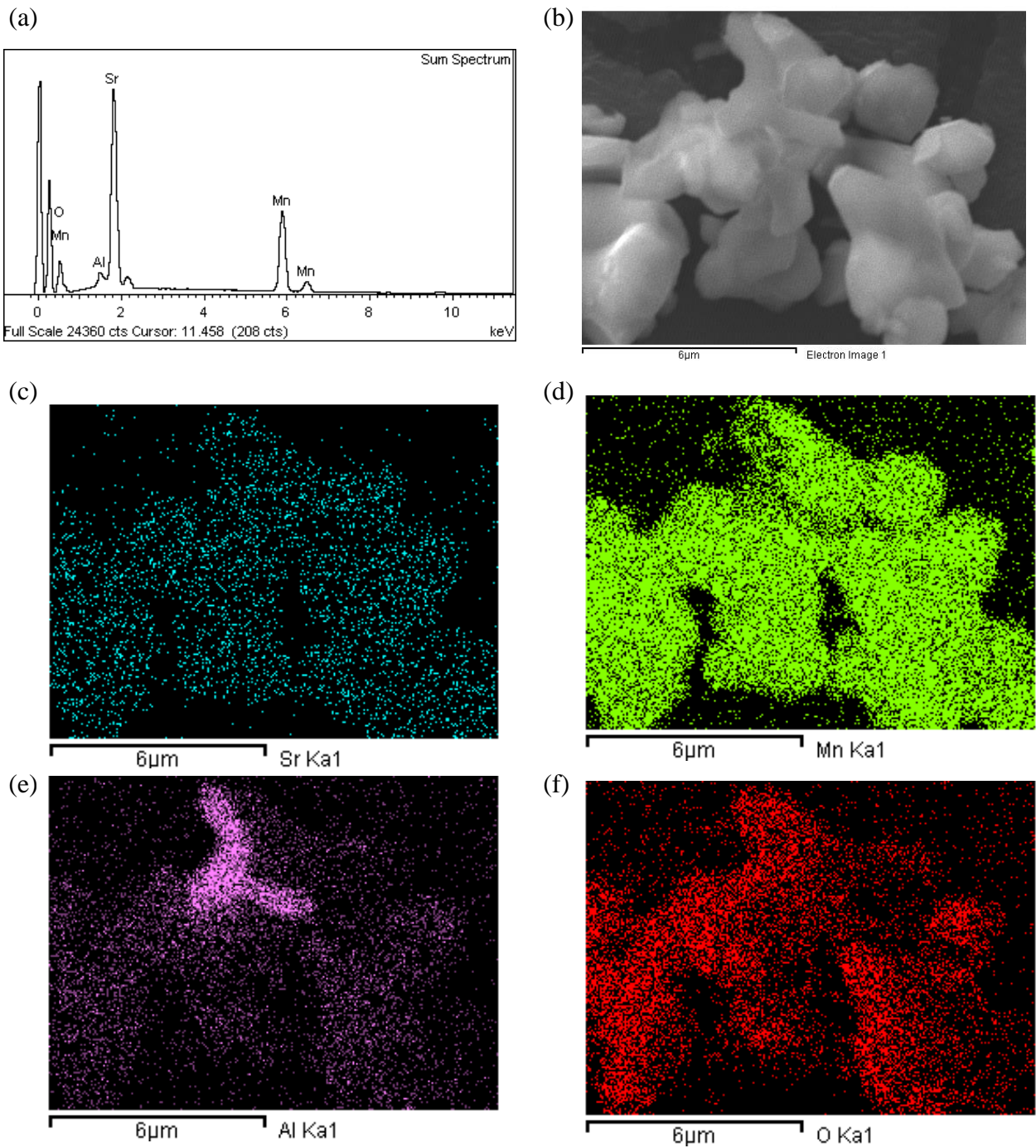


Figura 26. (a) Micrografía SEM de muestra la policristalina $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$, (b) Espectro composicional de la superficie de la muestra, (c-f) mapa elemental de EDXS de Sr, Mn, Al, y O; respectivamente.

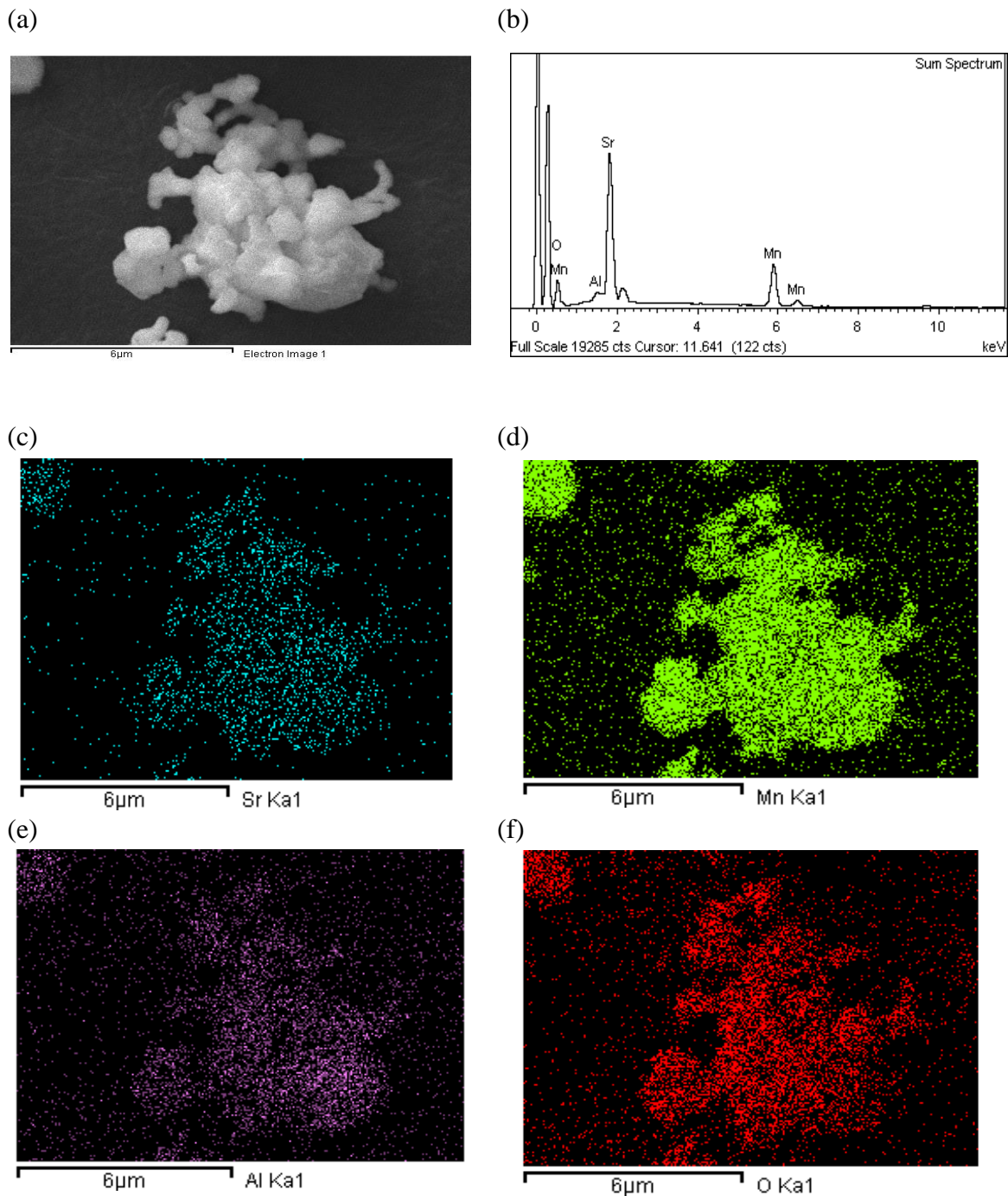


Figura 27. (a) Micrografía SEM de muestra la policristalina $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$, (b) Espectro composicional de la superficie de la muestra, (c-f) mapa elemental de EDXS de Sr, Mn, Al, y O; respectivamente.

Caracterización eléctrica del compuesto SrMnO_3

Las propiedades eléctricas de las muestras policristalinas de SrMnO_3 fueron analizadas a partir de la resistencia eléctrica en función de la temperatura $R(T)$. El proceso de medición se realizó usando el método de Van der Pauw previamente descrito. Para este proceso se utilizó un criostato de circuito cerrado de Helio que opera en los rangos de temperatura de 300 a 5 K.

La muestra analizada fue de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor, fue obtenida la curva de resistividad en función de la temperatura con la que se determinó el comportamiento eléctrico. Dicho comportamiento se analizó a partir del ajuste de los datos con tres modelos de transporte eléctrico: la función de Arrhenius, el modelo de pequeños polarones y el modelo de salto de rango variable tipo Mott.

La Figura 28, muestra los resultados de la medición de $R(T)$ realizada en los modos de enfriamiento y calentamiento, sin observar diferencia entre ambas curvas. En la figura se evidencia un comportamiento de material tipo semiconductor, dado que la resistencia disminuye con el aumento en la variable T .

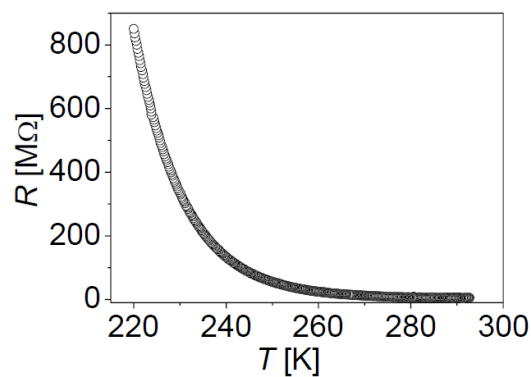


Figura 28 . Dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura para una muestra policristalina en forma de pastilla de SrMnO_3 .

Para el estudio del mecanismo de transporte eléctrico en el sistema SrMnO_3 , los datos de $R(T)$ fueron analizados usando los modelos de conducción por excitación térmica, pequeños polarones y salto de rango variable (VRH) tipo Mott. En principio, los datos obtenidos durante el ensayo fueron ajustados de acuerdo con la función de Arrhenius (para describir la conducción electrónica bajo el concepto de excitación térmica en los portadores de carga) dada por $R(T)=R_0 \exp(E_A/K_B T)$, donde R_0 es una constante, E_A la energía de activación y K_B es la constante de Boltzmann.

En la Figura 29 se presenta la dependencia lineal entre la resistencia R (en la escala logarítmica) y el recíproco de la temperatura ($1/T$) siguiendo la ley de Arrhenius; el comportamiento de dependencia lineal se presenta dado que el modelo propuesto se ajusta comúnmente para rangos de T cercana a la temperatura ambiente, donde la energía es suficiente para excitar los portadores a través del gap de energía. Por lo tanto, dado el comportamiento

lineal ante el ajuste del modelo de excitación térmica simple de los portadores, en el compuesto SrMnO_3 se sugiere la existencia de una banda prohibida de energía E_g .

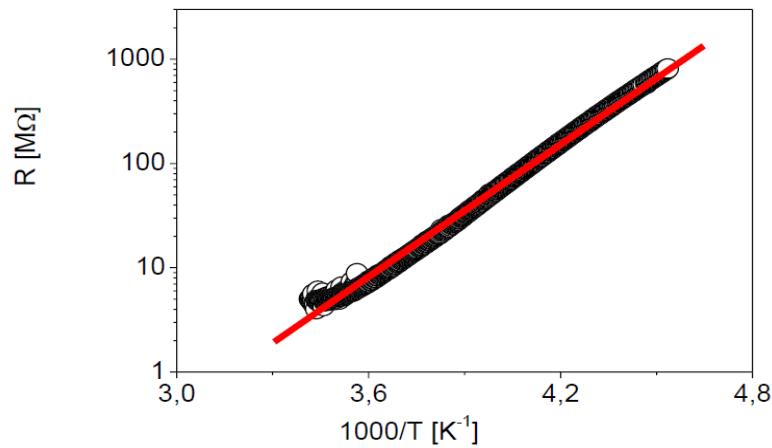


Figura 29. Dependencia de la resistencia eléctrica de una pastilla de SrMnO_3 en función del recíproco de la temperatura.

Los datos fueron también ajustados a los modelos de pequeños polarones y modelo de salto de rango variable tipo Mott. La Figura 30 (a) presenta los modelos de pequeños polarones descrito por la función $R/T = A \exp(E_A/K_B T)$ [26] y la figura (b) el modelo de salto de rango variable tipo Mott dada por la relación $R(T) = R_0 \exp(T^*/T)^{1/n}$ [26], para la relación tipo Mott R_0 y T^* son constantes y $1/n$ puede tomar los valores de $1/2, 1/3$ y $1/4$ dependiendo de la dimensionalidad del sistema y en algunos compuestos, el rango de temperatura.

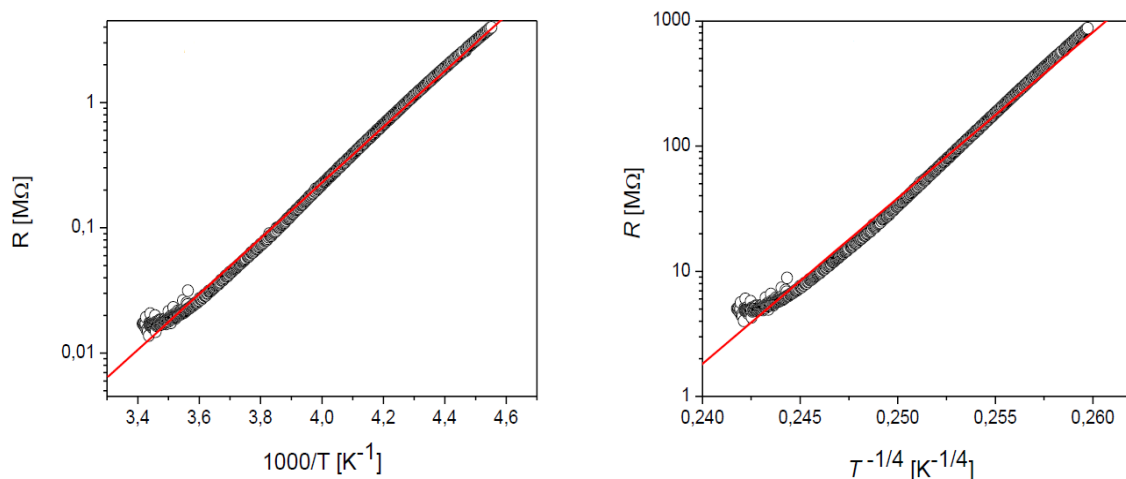


Figura 30. (a) Dependencia de la resistencia de una muestra de SrMnO_3 normalizada a la temperatura dentro del modelo de conducción por pequeños polarones. (b) Dependencia de la resistencia graficada con el modelo de conducción de Mott (VRH) a los datos experimentales de (T).

La evaluación del comportamiento eléctrico de la muestra con los dos modelos (pequeños polarones y Mott (VRH)), sugieren que estos no pueden ser ajustados debido a que los datos no siguen el comportamiento descrito con los modelos en todo el rango de temperatura medido, es decir, para el modelo de pequeños polarones el ajuste corresponde a rangos de temperatura de aproximadamente de 243 K a 253 K y 285 K a 289 K. Así mismo para el modelo de salto de rango variable tipo Mott el ajuste estuvo dado para rangos de temperatura entre 235 K a 247 K y 281 K a 285 K. Por lo cual se concluye que el comportamiento del compuesto SrMnO_3 se identifica con el modelo de la función de Arrhenius debido a la adaptación con todos los datos en el rango de temperatura medido.

La figura 31 muestra los resultados de R vs T para $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$, las mediciones fueron realizadas sobre pastillas compactas en el rango de temperatura 300 a 480 K. La sustitución parcial de Mn^{4+} en SrMnO_3 por Al^{3+} , produce la disminución de la resistencia eléctrica hasta tres (3) órdenes de magnitud menor en comparación con la muestra patrón (resistencia eléctrica de SrMnO_3 a 300 K). La disminución de la resistencia eléctrica con el dopaje de Al^{3+} se puede asociar al comportamiento metálico del ion dopante; esto es, mejoran las propiedades eléctricas del sistema SrMnO_3 de una forma significativa para aplicaciones termoeléctricas teniendo en cuenta que la figura de mérito es proporcional a la conductancia; sin embargo, parámetros como el coeficiente Seebeck y la conductividad térmica necesitan ser evaluados para considerar promisorio este material. La curva de R vs T observado en la Figura 31 (a) presenta un comportamiento semimetálico en el rango de temperatura medido, y para la muestra $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ (ver Figura 31 (b)) tiene un comportamiento conductor, este último resultado no es favorable para aplicaciones termoeléctricas por su alta conductividad térmica característico de los metales.

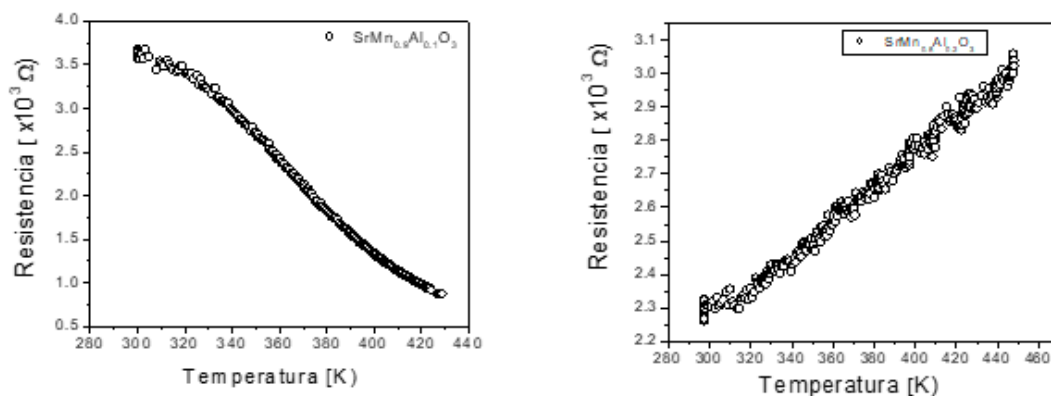


Figura 31. Resistencia versus temperatura (a) $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y (b) $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$.

Caracterización de coeficiente Seebeck o termopotencia.

La aplicación de los materiales termoeléctricos aumenta conforme aumenta la figura de mérito. El problema de obtener materiales termoeléctricos radica en que los parámetros involucrados son inter-independientes. Si el coeficiente de Seebeck aumenta también aumenta la resistividad y conforme la conductividad eléctrica aumenta la conductividad térmica también aumenta, ver Figura 32. La baja concentración de portadores de carga en aislantes y semiconductores induce un alto coeficiente de Seebeck; y a su vez, la baja concentración de portadores de carga también induce baja conductividad eléctrica. Los valores máximos de ZT ocurre con alta probabilidad en concentraciones de portadores de carga entre 10^{19} y 10^{21} portadores por cm^{-3} , estas concentraciones son encontradas en semiconductores dopados.

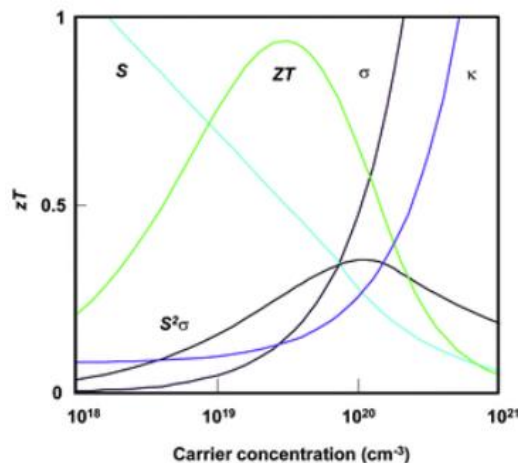


Figura 32. Interdependencia y variación del coeficiente Seebeck (α), el factor de potencia ($\alpha^2\sigma$) y la conductividad eléctrica (σ), en función del logaritmo de la densidad de portadores de carga de conducción (n) [51].

En la Figura 33 se visualiza el coeficiente Seebeck en función de la temperatura para los sistemas $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$). El sistema SrMnO_3 muestra un coeficiente Seebeck negativo a temperatura ambiente ($s \sim -400 \mu\text{V/K}$) similar al trabajo realizado por Kolesnik *et al* [22], posiblemente este comportamiento se debe a que en las manganitas la resistencia eléctrica a temperatura por encima de la temperatura ambiente es baja, este comportamiento tipo metálico es favorecido por el ángulo de Mn-O-Mn de 180° presente en manganitas. Por lo tanto, es notable que el valor absoluto del coeficiente Seebeck a 300 K es alto, alrededor de $S_{300\text{K}} = -400 \mu\text{V/K}$. El reemplazo parcial del ion de Mn por Al ($x=0.1$) produce un coeficiente Seebeck positivo ($|s| \sim 280 \mu\text{V/K}$) y disminuye hasta $|s| \sim 225 \mu\text{V/K}$ (400 K) conservando el signo del coeficiente. Mientras que para el sistema $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ el comportamiento del coeficiente Seebeck sigue siendo positivo en el rango de la temperatura investigada (300–400

K), con un comportamiento particular en un rango de temperatura cercano (320 – 350 K) logrando disminuir el valor el coeficiente Seebeck hasta ($|s| \sim 60 \mu\text{V/K}$), probablemente este comportamiento se puede asociar a un comportamiento conductor de la muestra debido al alto porcentaje de iones de aluminio, Al; teniendo en cuenta que uno de los inconvenientes en obtener mayor eficiencia termoeléctrica en materiales conductores es la alta conductividad térmica que no permite mantener un delta de temperatura por mayor tiempo; sin embargo, un estudio más profundo sobre la dispersión de fonones se requiere, para evaluar otros parámetros termoeléctricos como la conductividad térmica y poder evaluar la figura de mérito a diferentes temperaturas.

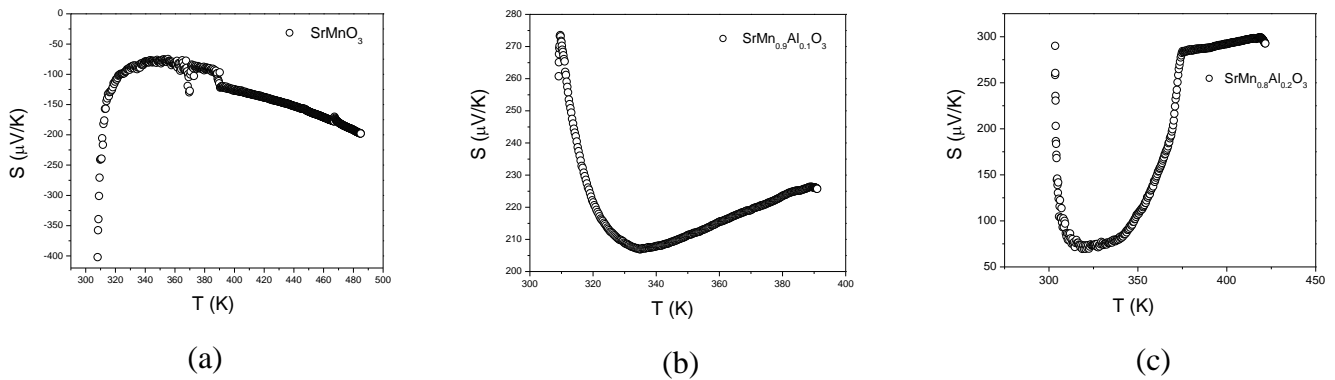


Figura 33. Seebeck vs Temperatura muestra a) SrMnO_3 , b) $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y (c) $\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$.

6. CONCLUSIONES

Fabricamos muestras policristalinas del sistema $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ por el método de reacción en estado sólido. La introducción del ion de Al en la red de SrMnO_3 en bulk modifica sus propiedades físicas.

Los difractogramas resultantes de la caracterización estructural mediante la difracción de Rayos X y refinados a través del método Rietveld mostraron que la estructura de estos sistemas es 4H-hexagonal de grupo espacial $P6_3/mmc$, donde no se observó la presencia de fases secundarias hasta porcentajes de dopaje del 10%.

El efecto de la sustitución parcial de Mn^{4+} con Al^{3+} sobre las propiedades eléctricas de SrMnO_3 fueron estudiada por medio del método de las cuatro puntas. Fue verificado que la incorporación del ion de Al en SrMnO_3 disminuye la resistencia eléctrica hasta tres órdenes de magnitud comparado con la muestra patrón.

Las propiedades de transporte indican que SrMnO_3 tiene un comportamiento semiconductor en el rango de temperatura 5 – 300 K con un coeficiente Seebeck negativo (300 – 480 K), mientras que para el sistema $\text{SrMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ un comportamiento semimetálico fue encontrado en el rango de temperaturas de 300 – 480 K y un coeficiente Seebeck positivo en todo este rango de temperatura; a su vez, la muestra dopada al 20% con Al^{3+} ($\text{SrMn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$) presentó un comportamiento metálico para temperaturas por encima de la temperatura ambiente con valores de coeficiente Seebeck poco variable con la temperatura producto del comportamiento metálico de la muestra.

En la actualidad vehículos generan una gran cantidad de calor en el escape debido a la combustión interna. Los materiales termoelectricos futuros, como el $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ en porcentajes óptimos de Al, pueden utilizarse para recuperar parte de este calor de escape y convertirlo en electricidad. Esto podría alimentar sistemas eléctricos del vehículo y mejorar la eficiencia general del motor, reduciendo así el consumo de combustible y las emisiones de carbono. Así mismo los sistemas eléctricos auxiliares en los automóviles, como sistemas de entretenimiento, iluminación, y sistemas de climatización, requieren energía eléctrica, de manera que ésta podría ser originada a partir del calor residual del motor, lo que reduciría la

carga sobre la batería principal del vehículo y, potencialmente, aumentaría la eficiencia energética.

Una de las futuras aplicaciones del compuesto $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ se basa en la medición de temperatura dentro de los vehículos. Los sensores termoelectricos pueden proporcionar mediciones precisas de la temperatura en diversas partes del vehículo, lo que es esencial para el monitoreo y el control de procesos críticos. Adicionalmente considerando el avance tecnológico, en vehículos eléctricos o híbridos, se podría utilizar el calor generado por el motor o la frenada regenerativa para recargar las baterías del vehículo mediante dispositivos termoelectricos, lo que podría aumentar la eficiencia energética y la autonomía.

Con los resultados obtenidos en este trabajo, hemos logrado realizar una caracterización parcial de las muestras $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$); sin embargo, un estudio más profundo sobre la dispersión de fonones se requiere, para evaluar otros parámetros termoelectricos como la conductividad térmica y poder calcular la figura de mérito ZT a diferentes temperaturas, y comparar los resultados con manganitas termoelectricas existentes en la literatura para su clasificación como termoelectrico promisorio de aplicaciones específicas.

7. FUTUROS TRABAJOS

Obtener el compuesto $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ por medio de otros métodos de síntesis (sol gel, Combustión, Hidrotermal) para evaluar y comparar el efecto del método de síntesis en sus propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y termoelectricas.

Medir la conductividad térmica para cada una de las muestras obtenidas en este trabajo y evaluar la figura de mérito para su clasificación y futuras aplicaciones.

Obtener películas delgadas de $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ y evaluar las propiedades termoelectricas para comparar con los resultados obtenidos en este trabajo.

APLICACIONES

Las compañías de automóviles alemanas Volkswagen y BMW han desarrollado generadores termoelectricos (GTE) que recuperan el gasto de calor de una máquina de combustión.

Según un informe de la Universidad de Wales en la Sociedad Termoeléctrica Internacional, Volkswagen afirma 600 W de salida del GTE en condición de conducción en autopista. La electricidad producida por el GTE es cerca del 30% de la electricidad requerido por el auto, obteniendo una carga mecánica reducida (alternador) y una reducción en el consumo de combustible de más del 5%.

BMW y DLR (Centro aeroespacial alemán) han desarrollado también un generador termoeléctrico impulsado por el tubo de escape que alcanza un máximo de 200 W y se ha usado exitosamente por más de uso 12000 km en carretera.

Sondas espaciales en el exterior del sistema solar hacen uso del efecto en generadores termoeléctricos radioisotópicos para generación de electricidad.

PARTICIPACIONES, PUBLICACIONES, BECA, PASANTÍA

Talento Pascualino mediante proyecto resolución 12 meses en el grupo GIEN con el proyecto titulado “Fabricación de un nuevo material termoeléctrico, $\text{SrMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, para aplicaciones en la mejora de la eficiencia en motores de combustión interna”, Contrato VAD 1024 de 2021.

Coautor de un artículo de investigación titulado “Effect of Ni-Doping on Seebeck Coefficient of LaCoO_3 System” aceptado para publicación en la revista internacional *Key Engineering Materials*.

Pasantía de investigación en el Instituto Interdisciplinario de las Ciencias de la Universidad del Quindío

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WordEnergyTrad, 2020. [En línea]. Available: <https://www.worldenergytrade.com/articulos-tecnicos/energias-alternativas-at/los-10-proyectos-de-energia-mas-influyentes-del-2020>. [Último acceso: 17 mayo 2023].
- [2] C. Blanco, V. Fuertes y R. Carbonio, «Hablemos de Perovskitas,» *Bitácora Digital*, vol. 2, n° 6, 2015.
- [3] M. Jofra, «Energías RenOVables,» 2007. [En línea]. Available: http://www.enginyeria-classea.cat/pdf-formativos/Cuaderno_FOTOVOLTAICA.pdf. [Último acceso: 23 Mayo 2023].
- [4] J. Moragues y A. Rapallini, «Instituto Argentino de la Energía "General Mosquini",» 2003. [En línea]. Available: https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/46992822/Energia_eolica-libre.pdf?1467615136=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DENERGIA_EOLICA.pdf&Expires=1685035225&Signature=bS~Fm7~wKKleXk7OttguzK1fHALUiZ31R~4kChkQHshEMATgl8xioZHD7dweaYLhbq988Uvc. [Último acceso: 22 Mayo 2023].
- [5] D. Uranga, «Materiales Termoelectricos Generando energia electrica a partir del calor,» *ResearchGate*, Diciembre 2014.
- [6] A. P. Pyatakov y A. K. Zvezdin, «Magnetoelectric and multiferroic media,» *Physics*, vol. 6, n° 55, p. 557 ± 581, 2012.
- [7] S. M. Perez, 2009. [En línea]. Available: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/3425/smp1de1.pdf;jsessionid=0466E8878C3498E27AB57C61482105E6?sequence=1>. [Último acceso: 12 noviembre 2022].
- [8] M. H. Quintero, «<https://www.tandar.cnea.gov.ar/>,» 2007. [En línea]. Available: <https://www.tandar.cnea.gov.ar/doctorado/Tesis/Quintero.pdf>. [Último acceso: 7 noviembre 2021].
- [9] A. A. Belik, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, T. Kolodiazhnyi y M. I. a. E. Takayama-Muromachi, «Crystal structure and magnetic properties of 6H-SrMnO₃,» *Physical Review B*, n° 84, 2011.
- [10] O. F. B. Sampedro, D. F. M. Pérez y E. F. V. Núñez, «Proyecto de transformación del calor residual de gases de combustión de un automóvil en energía eléctrica, como contribución al cuidado del medio ambiente,» *Ciencia Digital*, vol. 3, pp. 54-73, 2019.
- [11] J. D. O. Mesa, 2022. [En línea]. Available: https://bibliotecadigital.udea.edu.co/bitstream/10495/30319/1/OrtegaJuan_2022_SintesisCaracterizacionPerovskitas. [Último acceso: 12 Mayo 2023].
- [12] Askenland, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Mexico: CENGAGE Learning, 2012.
- [13] A. F. A. SANTAMARÍA y O. J. R. BAENA, «TERMODINÁMICA Y DIAGRAMAS DE FASE,» *Scielo*, vol. 72, n° 145, 2005.
- [14] D. T. Zamudio y J. S. Cruz, «Materiales termoeléctricos: Una clave para cogeneracion de energética,» *Ciencia*, vol. 72, n° 3, 21 abril 2021.
- [15] S. OHTA, H. OHTA y K. KOUMOTO, «Grain Size Dependence of Thermoelectric Performance of Nb-Doped SrTiO₃ Polycrystals,» *J-STAGE*, vol. 114, pp. 102-105, 2006.
- [16] P. X. THAO, T. TSUJI y M. HASHIDA, «High Temperature Thermoelectric Properties of Ca_{1-x}Dy_xMnO_{2.98} (0≤x≤0.2),» pp. 544-547, 2003.
- [17] T. Okuda y Y. Fujii, «Cosubstitution effect on the magnetic, transport, and thermoelectric properties of the electron-doped perovskite manganite CaMnO₃,» *RESEARCH*, 17 Noviembre 2010.
- [18] A. Zuzic y J. Macan, «Permanganometric determination of oxygen nonstoichiometry in manganites,» *ScienceDirect*, vol. 5, 2021.

- [19] D. K. C. MacDonald, *Thermoelectricity: An Introduction to the Principles* (Dover Books on Physics), New York : Dover Publications , 2006.
- [20] G. C. Jain y W. B. Berry, *Transport properties of solids and solid state energy conversion.*, McGraw-Hill, 1972.
- [21] . D. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, USA: Taylor & Francis eBooks, 1995.
- [22] S. Kolesnik, B. Dabrowski y O. Chmaissem, «Structural and physical properties of $\text{SrMn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ perovskites,» *Northern Illinois University*, 25 Noviembre 2008.
- [23] A. U. Almaraz, «Universidad de Barcelona,» 2014. [En línea]. Available: https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/56105/1/TFM_MERSE_AritzUndurruga.pdf. [Último acceso: 14 octubre 2022].
- [24] C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*, España: Reverte S.A, 2003.
- [25] A. Bhargava, R. Eppstein, J. Sun, M. A. Smeaton y H. Paik, «Breakdown of the Small-Polaron Hopping Model,» *Advanced Materials*, 2020.
- [26] . S. N. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, Londres: Clarendon Press, 1993.
- [27] I. N. G. Jiménez, 2016. [En línea]. Available: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/36904/1/T36991.pdf>. [Último acceso: 21 Mayo 2023].
- [28] C. S. Net, Artist, *General perovskite structure, with A & B as positively charged metals, and the red spheres representing oxygen atoms.* [Art]. Chemical Structure Net, 2020.
- [29] L. A. P. Santos, «Métodos de síntesis de nuevos materiales Basados en Metales de Transición,» *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, n° 32, pp. 51-61, 023.
- [30] L. Blandón, M. V. Vázquez, E. Boannini y B. Ballarin, 29 Abril 2014. [En línea]. Available: <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:H8qUSaLrmngJ:https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/download/291709/380209&cd=15&hl=es&ct=clnk&gl=co>. [Último acceso: 21 Mayo 2023].
- [31] J. Alarcón, 2020. [En línea]. Available: <https://www.uv.es/uimcv/Castellano/ModuloMatCericos/Unidad%202.pdf>. [Último acceso: 20 mayo 2023].
- [32] V. C. Isaza, «Repositorio ITM,» 2019. [En línea]. Available: <https://repositorio.itm.edu.co/?locale-attribute=en>. [Último acceso: 14 diciembre 2022].
- [33] S. OHTA, H. OHTA y K. KOUMOTO, «Grain Size Dependence of Thermoelectric Performance of Nb-Doped SrTiO_3 Polycrystals,» *J-STAGE*, vol. 114, pp. 102-105, 2006.
- [34] S. Hashimoto y H. Iwahara, «Structural, Thermal and Electrical Properties of Ce-Doped SrMnO_3 ,» *Springer Link*, vol. 4, pp. 225-231, 2000.
- [35] H. Kozuka, H. Yamada, T. Hishida y K. Ohbayashia, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013.
- [36] A. Maignan, L. P. Sylvie He ´bert, D. Pelloquin, C. Martin, C. Michel y Maryvonne Hervieu, «Perovskite manganites and layered cobaltites: potential materials for thermoelectric applications,» *Crystal Engineering*, n° 5, pp. 365-382, 2002.
- [37] T. SUZUKI, H. SAKAI, Y. TAGUCHI y Y. TOKURA, «Thermoelectric Properties of Electron-Doped SrMnO_3 Single Crystals with Perovskite Structure,» *ELECTRONIC MATERIALS*, vol. 41, 2011.
- [38] K. P. Kelley, 2021. [En línea]. Available: https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acsami.0c20166/suppl_file/am0c20166_si_001.pdf. [Último acceso: 9 octubre 2022].
- [39] E. I. Konstantinova, O. N. Leonidova, A. A. Markov y I. A. Leonidov, «Electrical transport properties of the six-layer hexagonal $\text{SrMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3-\delta$ ($x = 0.02$),» *ScienceDirect*, vol. 886, 2021.
- [40] B. Chamberland, A. Sleight y J. Weiher, «Preparation and characterization of BaMnO_3 and SrMnO_3 polytypes,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 1, n° 3-4, pp. 506-511, 1970.

- [41] H. Sakai, J. Fujioka, T. Fukuda, D. Okuyama, D. Hashizume, F. Kagawa, H. Nakao, Y. Murakami, T. Arima, A. Q. R. Baron, Y. Taguchi y Y. Tokura, «Displacement-Type Ferroelectricity with Off-Center Magnetic Ions in Perovskite Sr_{1-x}BaMnO₃,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 137601, 2011.
- [42] K. Kuroda, N. Ishizawa, N. Mizutani y M. Kato, «The crystal structure of α -SrMnO₃,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 38, n° 3, pp. 297-299, 1981.
- [43] P. Battle, . T. Gibb y C. Jones, «The structural and magnetic properties of SrMnO₃: A reinvestigation,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 74, n° 1, pp. 60-66, 1988.
- [44] V. Isaza-Zapata, C. Maya, . A. Gómez , V. Bezzon, . I. Supelano, I. Saavedra, C. Parra , . J. Astudillo, . G. Bolaños, S. Dionizio, J. Izquierdo y O. Morán, «Structural aspects and magnetoelectric behavior of hexagonal Sr_{1-x}BaxMnO₃ (x=0, 0.4) manganites: Effect of leakage currents,» *Physics Letters A*, vol. 433, p. 128019, 2022.
- [45] Bruker Corporation, «Bruker,» 2023. [En línea]. Available: Bruker.com.
- [46] A. L. Guerrero, «Tiene México el Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos,» *Agencia Informativa Conacyt*, pp. <http://www.cienciamx.com/index.php/tecnologia/materiales/2522-tiene-mexico-el-laboratorio-nacional-de-materiales-grafenicos>, 19 Agosto 2015.
- [47] P. D. L. Dávalos, «Pontificia Universidad Católica del Perú,» 2017. [En línea]. Available: https://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/bitstream/handle/20.500.12404/8685/LLONTOP_PAUL_RESISTIVIDAD_ELECTRICA.pdf?sequence=1. [Último acceso: 11 noviembre 2022].
- [48] H. Correa, L. Tobón, J. Castillo, H. Ariza y R. Vargas, «DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN HORNILLO DE CUATRO ZONAS Y SU UTILIZACIÓN PARA MEDICIONES DE IMPEDANCIA Y TERMOPOTENCIA ELÉCTRICA,» pp. 1-150, 2019.
- [49] F. R. Dollish, W. G. Fateley y N. T. McDevitt, *Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations : the correlation method*, New York: Wiley-Interscience, 1972.
- [50] A. Sacchetti, M. Baldini, P. Postorino, . C. Martin y . A. Maignan, «Raman spectroscopy on cubic and hexagonal SrMnO₃,» *Journal of Raman Spectroscopy* , vol. 37, n° 5, pp. 591-596, 2006.
- [51] G. J. Snyder y E. S. Toberer , «Complex thermoelectric materials,» *Nature Materials*, vol. 7, pp. 105-114, 2008.
- [52] S. R. Terrón, «Universidad de Sevilla,» 2018. [En línea]. Available: <https://www.upo.es/cms1/export/sites/upo/investiga/ccs/documentos/TFM-Susana-Ramos-Terron.pdf>. [Último acceso: 21 noviembre 2022].
- [53] I. E. Z. D. Santiago, «El Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica,» Noviembre 2016. [En línea]. Available: <https://inaoe.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1009/838/1/ZapataDIE.pdf>. [Último acceso: 12 noviembre 2022].
- [54] C. Guazzaroni, «Espacio de Cesar,» 2010. [En línea]. Available: <https://espaciodecesar.com/2016/09/14/como-generar-electricidad-con-calor-efecto-seebeck/>. [Último acceso: 21 abril 2023].
- [55] Carlossep-2000, 2018. [En línea]. Available: <https://steemit.com/stem-espanol/@carloserp-2000/estructura-cristalina-fisica-de-los-materiales>. [Último acceso: 19 mayo 2023].
- [56] Y. Matsushita, Y. Katsuya, T. Kolodiaznyi y E. Takayama-Muromachi, «Crystal structure and magnetic properties of 6H-SrMnO₃,» *Physical*, 2011.
- [57] C. R. Nave, 2010. [En línea]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/hyst.html>. [Último acceso: 18 marzo 2023].
- [58] J. L. I. Núñez, *Role of the Al-doping and epitaxial strain in the multiferroic*, Medellín: Universidad Nacional de Colombia, 2017.
- [59] j. I. Núñez, *Role of the Al-doping and epitaxial strain in the multiferroic*, Medellín: Universidad Nacional de Colombia, 2017.

- [60] E. j. O. Riaño, Análisis histórico de los modelos del ferromagnetismo en los siglos XIX y XX, Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [61] A. A. Belik, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, T. Kolodiazhnyi, M. Isobe y E. T. Muromachi, «Crystal structure and magnetic properties of 6H-SrMnO₃,» *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 094438, 2011.
- [62] R. P. Pueyo, «Fundamentos de Espectroscopia Raman».
- [63] I. N. G. Jiménez, «UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,» 2016. [En línea]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=129117>. [Último acceso: 8 julio 2023].