

UNIVERSITAT DE VALENCIA  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA  
DIFUSIVIDAD TERMICA POR EL METODO DE  
ÅNGSTRÖM.  
EXTENSION DE DICHO METODO A MUESTRAS DE  
LONGITUD FINITA MEDIANTE UN MODELO DE  
SIMULACION ANALOGICA Y DIGITAL.

TESIS DOCTORAL  
ERNESTO LOPEZ BAEZA

1986

b26880973  
i19186022

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA BIBLIOTECA CIÈNCIES
Nº Registre ..... 17810.....
DATA ..... 25-XI-05.....
SIGNATURA Física T.D - 116
Nº LIBIS:

29 *cu*

UMI Number: U603079

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603079

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.  
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against  
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



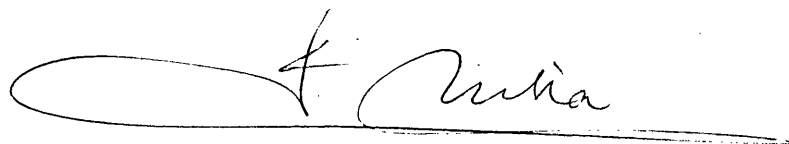
ProQuest LLC  
789 East Eisenhower Parkway  
P.O. Box 1346  
Ann Arbor, MI 48106-1346



D. JUAN DE LA RUBIA PACHECO, Catedrático de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universitat de Valencia,

CERTIFICA: Que la presente memoria, "Determinación experimental de la difusividad térmica por el método de Ångström. Extensión de dicho método a muestras de longitud finita mediante un modelo de simulación analógica y digital" ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Termología de esta Facultad por D. Ernesto López Baeza, habiéndose desarrollado la parte experimental en el Department of Applied Physics de la University of New South Wales (Sydney) bajo la dirección del Prof. Dr. H. J. Goldsmid y constituye su Tesis Doctoral para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Y, para que conste, en cumplimiento de la legislación vigente, firmo el presente certificado en Valencia, a dieciseis de julio de mil novecientos ochenta y seis.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "J. Rubia", is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive, with a large loop at the beginning.





A MIS PADRES

A MERCHE



## AGRADECIMIENTOS

La iniciación en el tema del trabajo y la realización de la parte experimental se han llevado a cabo en el Department of Applied Physics (University of New South Wales) bajo la dirección de su Director el Prof. Dr. H.J. Goldsmid.

La elaboración del modelo de simulación analógica y digital y la interpretación de los resultados, así como la estructura final del trabajo en forma de Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Termología (Universitat de Valencia) bajo la dirección del Prof. Dr. D. Juan de la Rubia Pacheco.

Desde mi incorporación al Departamento de Termología hace cuatro años he recibido siempre por parte de su Director, el Prof. Dr. D. Vicente Gandía Gomar, toda clase de facilidades para aumentar mi formación universitaria, científica y humana. Este es un buen momento para agradecerse. Sus consejos, además, han tenido un valor inapreciable para mí.

Igualmente de un modo muy especial quiero agradecer al Prof. de la Rubia la ilusión y dedicación a este trabajo, su labor de dirección y las múltiples enseñanzas recibidas durante el desarrollo del mismo. Su constante ayuda y las enseñanzas humanas de él recibidas han servido para superar los obstáculos que aparecen en toda labor de investigación. Quisiera destacar aquí su interés que ha sido decisivo para que esta Tesis saliera adelante. Los avances en su desarrollo han sido posibles gracias a su constante atención.

Quiero agradecer muy especialmente al Prof. Goldsmid su amable acogida en su equipo de investigación, su labor de dirección y su confianza en que el trabajo saldría adelante. Su interés, disponibilidad y dedicación profesional se han mantenido incluso a 20.000 km de distancia y me sirven de pauta para mi labor futura.

Al Prof. Dr. D. Joaquin Meliá Miralles del Departamento de Termología le agradezco su interés, su ayuda y sus consejos a lo largo del desarrollo del trabajo. Su sentido científico tiene un soporte valioso que es su sentido común.

Doy las gracias a todos los miembros de los Departamentos de Applied Physics (U.N.S.W.) y Termología (Universitat de Valencia) por sus respectivas acogidas y por el apoyo prestado en todo momento. En particular quisiera agradecer la ayuda prestada por el Dr. N. Savvides y Mr. W. Murray (Dpt. of Applied Physics) y los Dres.F. Sanz, D. Segarra y A. Casanovas (Dpt. Termología) y J. Navarro (Dpt. Física Teórica).

Asimismo agradezco al Centro de Cálculo de la Universidad Politécnica de Valencia las facilidades recibidas, y particularmente al Prof. D. J. J. Serrano la ayuda prestada para familiarizarme con el Sistema Operativo del Ordenador.

De un modo muy especial quiero finalmente agradecer su constante colaboración a la Prof. Dra. Dña. S. Gandía y en particular la cuidada edición y procesado del manuscrito.

Valencia, 1986

## INDICE



## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

- 1.1. INTERES DEL TEMA Y DE LOS MATERIALES EMPLEADOS..... 19
- 1.2. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LOS MATERIALES..... 22

## CAPITULO 2

### MEDIDA DE LA DIFUSIVIDAD TERMICA.

- 2.1. INTRODUCCION. VENTAJAS DE LOS METODOS DINAMICOS..... 33
- 2.2. CLASIFICACION DE LOS METODOS DINAMICOS..... 36
- 2.3. METODO DE ÅNGSTRÖM. PRINCIPIOS BASICOS. .... 37
- 2.4. ECUACION GENERAL DE LA CONDUCCION DEL CALOR. .... 40
  - 2.4.1. Pérdidas de calor a través de la superficie
- 2.5. SOLUCION DE LA ECUACION DEL CALOR POR EL METODO DE ÅNGSTRÖM..... 47
- 2.6. REVISION SUCINTA DE LOS AUTORES FUNDAMENTALES QUE APLICARON EL METODO DE ÅNGSTRÖM DE FORMA ORIGINAL A LA SOLUCION DE LA ECUACION DE CONDUCCION DEL CALOR..... 50
  - 2.6.1. Método de medida a partir de la velocidad de propagación.
  - 2.6.2. Método de medida a partir del decremento de la amplitud.
  - 2.6.3. Modificación de Sidles y Danielson.
  - 2.6.4. Modificación de Abeles et al.
  - 2.6.5. Tratamiento propuesto por Lamvik.
    - 2.6.5.1. Criterios para el uso del desfase de la onda de temperatura.



2.6.5.2. Criterios para el uso del decremento de la amplitud de la onda.

2.6.5.3. Criterio general de Lamvik.

## **CAPITULO 3**

### **DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL Y DETALLES EXPERIMENTALES.**

<b>3.1. INTRODUCCION.....</b>	<b>65</b>
<b>3.2. EQUIPO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA DIFUSIVIDAD TERMICA.....</b>	<b>67</b>
<b>3.2.1. Generador de onda sinusoidal de baja frecuencia y fuente de potencia sinusoidal.</b>	
<b>3.2.2. Medidor digital de fase.</b>	
<b>3.2.3. Amplificadores de la señal de los termopares.</b>	
<b>3.2.4. Calentador de la muestra.</b>	
<b>3.2.5. Termopares para la medida de la temperatura.</b>	
<b>3.2.6. Cámara de vacío y portamuestras.</b>	
<b>3.3. DETALLES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>83</b>

## **CAPITULO 4**

### **SIMULACION ANALOGICA Y DIGITAL DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR POR CONDUCCION. METODO DE LIEBMANN.**

<b>4.1. INTRODUCCION.....</b>	<b>93</b>
<b>4.2. EL TRATAMIENTO ANALOGICO.....</b>	<b>94</b>
<b>4.3. VENTAJAS DE LOS MODELOS ANALOGICOS ELECTRICOS. ....</b>	<b>96</b>

<b>4.4. METODO DE LIEBMANN.....</b>	<b>98</b>
4.4.1. Introducción.	
4.4.2. Principio del método analógico de Liebmann.	
4.4.3. Realización práctica del circuito eléctrico de simulación y de las fuentes estabilizadas de tensión.	

## **CAPITULO 5**

### **DIFUSIVIDAD TERMICA EN MATERIALES CUYAS MUESTRAS SE ADAPTAN A LA CONFIGURACION IDEAL DEL METODO DE ÅNGSTRÖM (ESPECIMEN DE LONGITUD SEMI - INFINITA)**

<b>5.1. DIFUSIVIDAD TERMICA DEL GERMANIO.....</b>	<b>111</b>
5.1.1. Comprobación del equipo experimental.	
5.1.2. Detalles de la experiencia.	
5.1.3. Resultados.	
5.1.4. Comparación con la bibliografía.	
5.1.4.1. Comparación con otras medidas obtenidas directamente.	
5.1.4.2. Comparación con otros resultados obtenidos a partir de la medida de la conductividad térmica.	
5.1.4.2.1. Determinación del calor específico.	
<b>5.2. PUESTA A PUNTO DEL METODO DE SIMULACION ANALOGICA Y DIGITAL.....</b>	<b>127</b>
<b>5.3. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION <math>\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}</math>.....</b>	<b>133</b>
5.3.1. Las aleaciones de Si - Ge. Campos de utilización.	
5.3.2. Detalles de la experiencia.	
5.3.3. Corrección de la longitud de la muestra por estar embutida en el sumidero térmico. Simulación analógica mediante papel conductor Teledeltos.	
5.3.4. Resultados.	
5.3.5. Comparación con la bibliografía.	

<b>5.4. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION <math>\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3</math>.....</b>	<b>148</b>
<b>5.4.1. Las aleaciones del sistema <math>(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3</math>. Campos de aplicación.</b>	
5.4.1.1. Introducción. Trabajos previos sobre la aleación $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .	
<b>5.4.2. Detalles de la experiencia.</b>	
<b>5.4.3. Resultados.</b>	
<b>5.4.4. Simulación analógica y digital.</b>	

## CAPITULO 6

### EXTENSION DEL METODO DE ÅNGSTRÖM A MUESTRAS DE LONGITUD FINITA

<b>6.1. TEORIA .....</b>	<b>159</b>
<b>6.1.1. Condición (HS): Extremo conectado a un sumidero térmico.</b>	
6.1.1.1. Pérdidas de calor por radiación despreciables.	
6.1.1.2. Consideración de las pérdidas por radiación.	
<b>6.1.2. Condición (IE): Extremo aislado.</b>	
6.1.2.1. Pérdidas de calor por radiación despreciables.	
6.1.2.2. Consideración de las pérdidas por radiación.	
<b>6.2. APLICACION DEL MODELO DE SIMULACION ANALOGICA Y DIGITAL .....</b>	<b>172</b>
<b>6.2.1. Introducción.</b>	
<b>6.2.2. Extensión del método de Ångström a muestras de longitud finita mediante un modelo de simulación analógica y digital.</b>	

## CAPITULO 7

### APLICACION DEL MODELO DE SIMULACION A LA DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA DIFUSIVIDAD EN MATERIALES CUYAS MUESTRAS SON DE LONGITUD FINITA

7.1. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .....	181
7.1.1. Detalles de la experiencia.	
7.1.2. Resultados para la condición (HS).	
7.1.2.1. Muestra de longitud $l = 0.758$ cm.	
7.1.2.2. Muestra de longitud $l = 0.355$ cm.	
7.1.3. Resultados para la condición (IE).	
7.1.3.1. Muestra de longitud $l = 0.758$ cm.	
7.1.3.2. Muestra de longitud $l = 0.355$ cm.	
7.1.4. Recapitulación.	
7.2. DIFUSIVIDAD TERMICA DEL Ge.....	201
7.2.1. Resultados para la condición (HS).	
7.2.2. Resultados para la condición (IE).	
7.3. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION $\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Te}$ .....	209
7.3.1. Utilización de las aleaciones SnPbTe.	
7.3.2. Detalles de la experiencia.	
7.3.3. Resultados para la condición (HS).	
7.3.4. Resultados para la condición (IE).	
CONCLUSIONES.....	221
REFERENCIAS .....	231



**DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA  
DIFUSIVIDAD TERMICA POR EL METODO  
DE ÅNGSTRÖM.**

**EXTENSION DE DICHO METODO A  
MUESTRAS DE LONGITUD FINITA  
MEDIANTE UN MODELO DE SIMULACION  
ANALOGICA Y DIGITAL.**



Uno de los objetivos de esta Memoria es presentar una técnica general de tratamiento de los datos experimentales cuando se utiliza por necesidad, bajo unas condiciones poco favorables a su configuración ideal, un método directo de medida de la difusividad térmica, asequible, rápido y de bastante precisión, como es el método de Ångström. La técnica empleada se basa en la simulación analógica y digital del método experimental y los resultados son satisfactorios teniendo en cuenta las condiciones límites o de contorno en que se han tomado las medidas experimentales.

La falta de una descripción detallada del procedimiento empleado en otros trabajos previos de la bibliografía en lo que se refiere a los detalles experimentales a tener en cuenta en la aplicación del método de Ångström, nos ha causado y puede seguir causando ciertas dificultades serias. Consecuentemente, un propósito adicional de este trabajo es poder dar a los usuarios de esta potente técnica una descripción del procedimiento que debe seguirse, así como de las dificultades que deben superarse.

El modelo de simulación empleado tiene la ventaja, por ser numérico, de gozar de la precisión de los ordenadores digitales, ya que el método de Liebmann en que se basa la técnica de simulación es siempre estable. Junto a esto y por ser analógica, la simulación mantiene el esquema físico tratando de reproducir la propia realidad del problema, en este caso la conducción del calor, sin que haya lugar a planteamientos pura y exclusivamente matemáticos que pueden encubrir la fenomenología del problema físico.



Finalmente, cabe destacar la novedad de los resultados ofrecidos respecto a la medida directa de la difusividad térmica de las aleaciones  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  y  $\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Te}$ , cuya utilidad se menciona en el texto, a temperaturas del orden de la temperatura ambiente o ligeramente superiores ya que no se ha encontrado ninguna referencia después de búsquedas actualizadas en bases de datos.

## **CAPITULO 1**

### **INTRODUCCION**



## **CAPTULO 1**

### **INTRODUCCION**

- 1.1. INTERES DEL TEMA Y DE LOS MATERIALES EMPLEADOS.**
- 1.2. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LOS MATERIALES.**



El presente trabajo sobre la medida de la difusividad térmica según el método de Ångström debe encuadrarse en un contexto más amplio referido al estudio de las propiedades electrónicas de materiales termoeléctricos que se lleva a cabo en el Department of Applied Physics de la University of New South Wales. La medida de aquella propiedad en muestras que no correspondían a la configuración original del método de Ångström llevó a la necesidad de buscar una forma de extender dicho método para poder aplicarlo en las condiciones requeridas.

### **1.1. INTERES DEL TEMA Y DE LOS MATERIALES EMPLEADOS.**

En los últimos años se han desarrollado muchas ramas nuevas de la tecnología junto con la fabricación y utilización de nuevos materiales. En cualquier proceso en que exista una transferencia de calor, es de importancia fundamental un conocimiento de las conductividades térmicas de los componentes. Más aún, el margen de temperaturas que ahora se considera de interés práctico en muchas de las nuevas tecnologías tales como la energía atómica, navegación espacial, vuelos supersónicos, energía solar, etc., se ha ampliado por ambos extremos la escala. Junto a esto, el conocimiento de esta propiedad física, particularmente en metales y semiconductores es un factor valioso que puede contribuir a poner de manifiesto la conformidad o adecuación entre la teoría de los sólidos y los materiales reales.

A veces se necesitan materiales de baja conductividad térmica para restringir el flujo térmico, pero en otras situaciones se requiere una transferencia de calor a un ritmo más elevado, con una mínima diferencia de temperatura.

Frecuentemente, estas necesidades van asociadas con otras exigencias tales como una buena resistencia mecánica o una conductividad eléctrica alta, y así sucesivamente. Esto revela que el estudio de la conductividad térmica no es sólo termodinámico, sino que debe realizarse dentro de un contexto más amplio de la ciencia de los materiales.

Los semiconductores, semimetales y compuestos conductores de la electricidad son materiales modernos que tienen un uso práctico y sus aplicaciones requieren a menudo que se tengan en cuenta sus propiedades ligadas con la conducción del calor. Dispositivos tales como transistores de potencia, células solares bajo luz solar concentrada, etc, tienen que sufrir disipaciones de energía interna muy grandes, por lo que valores altos de la conductividad térmica facilitan la transferencia de esta energía a un sumidero térmico. En el caso de los semiconductores que se utilizan en los equipos o dispositivos termoeléctricos, el factor que mejor caracteriza su función es el factor de mérito,  $Z = \alpha^2 \sigma / K$  (donde  $\alpha$  es el coeficiente de Seebeck,  $\sigma$  la conductividad eléctrica y  $K$  la conductividad térmica) (Goldsmid, 1960). El factor de mérito depende por tanto de varias propiedades combinadas de los materiales que se van a utilizar a la par. Se requiere entonces una potencia termoeléctrica alta, una conductividad eléctrica elevada y una conductividad térmica baja.

Los semiconductores muestran un comportamiento complejo interesante desde el punto de vista de la conductividad térmica en comparación con los metales y los aislantes.

En los metales, el calor se conduce a través de los electrones libres, mientras que en los aislantes la conducción del calor se hace enteramente a través de las vibraciones

de la red (fonones). Los semiconductores pueden mostrar ambos mecanismos de conducción y mediante la adición de cantidades adecuadas de impurezas dopantes, la contribución electrónica controlada a la conductividad térmica puede hacerse más significativa, mientras que la conductividad térmica debida a la red puede reducirse mediante la dispersión de los fonones por los electrones.

En la rama de la conversión termoeléctrica se han llegado a establecer diversas tecnologías diferentes, las cuales se basan respectivamente en a) el telururo de bismuto,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , b) el telururo de plomo,  $\text{PbTe}$ , c) las aleaciones de silicio y germanio, Si - Ge y d) algunas combinaciones de estos compuestos. Las temperaturas de funcionamiento más altas van desde alrededor de  $250^\circ\text{C}$  para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y  $500^\circ\text{C}$  para el  $\text{PbTe}$  hasta  $1000^\circ\text{C}$  para las aleaciones de Si - Ge (Figura 1.1).

En estos tres tipos de materiales la importancia relativa de la conductividad térmica electrónica será más relevante porque la conductividad térmica debida a la red es relativamente muy baja.

Las aleaciones de Si - Ge son importantes en el campo de la generación de potencia termoeléctrica a altas temperaturas mientras que el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y sus aleaciones se encuentran entre los que se utilizan en refrigeración termomagnética y en generación de potencia a bajas temperaturas. Finalmente, el  $\text{PbTe}$  y sus aleaciones tienen utilidad entre otras cosas en los detectores de infrarrojos.

Los materiales estudiados en el presente trabajo pertenecen precisamente a los tres tipos mencionados, además de utilizar una muestra de germanio. En concreto, estos materiales fueron  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  y  $\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Te}$ . No se ha realizado un estudio exhaustivo de la preparación de las muestras, así como la posible interpretación de los resultados experimentales desde el punto de vista de la teoría de la conductividad térmica, puesto que esto estaba fuera del propósito del presente trabajo.



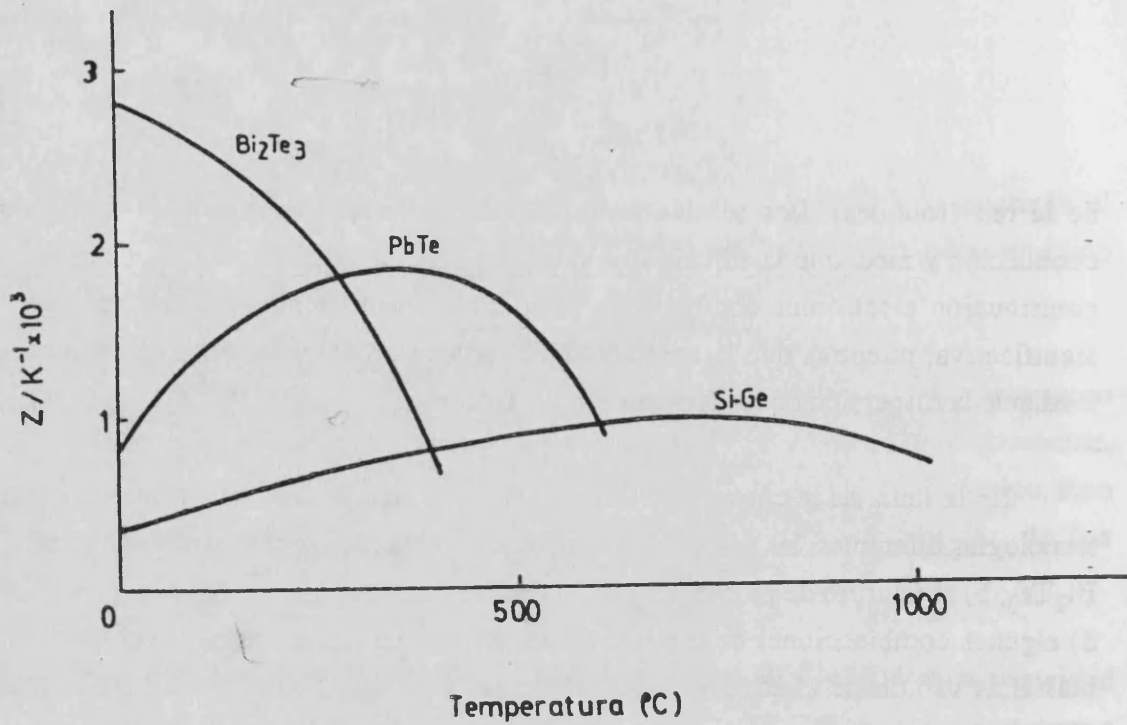


Figura 1.1. Factor de mérito en función de la temperatura para los materiales termoeléctricos establecidos.

## 1.2. DIFUSIVIDAD TÉRMICA DE LOS MATERIALES.

La conductividad térmica de los materiales puede medirse directamente a través de los métodos estacionarios de medida o bien puede obtenerse a partir de la medida de la difusividad térmica, estrechamente ligada con ella. Esta última magnitud se mide mediante los llamados métodos dinámicos que operan bajo condiciones transitorias. La conductividad térmica determina el flujo térmico a través de un sólido para un gradiente de temperatura dado o bien determina el gradiente de temperatura que se obtiene cuando se emplea un flujo térmico fijo. La difusividad térmica, por otra parte, relaciona su conductividad térmica con su capacidad calorífica por unidad de volumen.

Una primera visión de la bibliografía puede ser una experiencia decepcionante para una persona poco iniciada en el tema. Con frecuencia, hay una dispersión enorme en los valores experimentales de la conductividad o la difusividad térmicas incluso de los materiales más usuales, sin que quede claro del todo si esas divergencias se deben a diferencias entre las muestras o a medidas más o menos imprecisas.

La determinación de la difusividad térmica lleva consigo la evaluación del campo de temperaturas del sólido y esto se puede hacer de cuatro maneras diferentes:

a) **Mediante métodos analíticos.** Estos implican la obtención de la solución matemática de la ecuación fundamental de conducción del calor para la temperatura como una función de las coordenadas espaciales o de las coordenadas espaciales y temporales. Dicha solución debe satisfacerse bajo ciertas condiciones iniciales y de contorno adecuadas a cada problema particular. Generalmente, el problema real debe simplificarse bastante para poder obtener una solución que nunca será exacta desde el punto de vista del problema físico planteado. Sin embargo, a menudo se prefiere ese tipo de soluciones en la medida en que permiten una interpretación sencilla de los efectos que producen cambios ligeros en el problema.

b) **Mediante métodos gráficos.** Estos métodos se basan en las propiedades de las ecuaciones características del campo y en principios numéricos. Tienen una ventaja singular al proporcionar una primera aproximación rápida a la solución requerida.

c) **Mediante métodos numéricos.** Los métodos numéricos se basan en las aproximaciones en diferencias finitas o en el método de elementos finitos y por ello se puede obtener una solución aproximada mediante ordenador cuya precisión puede normalmente incrementarse hasta un nivel deseado.

d) **Mediante métodos experimentales.** Estos normalmente se reservan para problemas que no pueden tratarse con éxito o convenientemente mediante los tres

métodos previos. Se puede hacer uso de modelos en los que también se hacen medidas. También pueden utilizarse modelos analógicos basados en la analogía formal que existe entre el flujo de calor y cualquier otro fenómeno semejante.

Con todo esto, no sólo se estimula la investigación para obtener resultados de valor práctico, sino también para conseguir un entendimiento más completo de los muchos factores que influyen en los diversos modos de transferencia del calor que toman parte en cualquier proceso real.

En este trabajo ha sido necesario utilizar en grados diversos los cuatro tipos de métodos arriba indicados.

La medida experimental de la difusividad térmica de los materiales mencionados se ha realizado aplicando el método de Ångström, el cual se considera de muy buena precisión. Ha sido muy utilizado por los investigadores y ha ido adquiriendo más adeptos conforme los aparatos e instrumentos de medida necesarios iban progresando, permitiendo así una medida más precisa de las magnitudes experimentales.

Sin embargo, el método es realmente aplicable de forma sencilla y directa sólo cuando las muestras a medir son suficientemente largas como para ser consideradas semi - infinitas desde el punto de vista de la onda sinusoidal de temperatura que se utiliza.

La necesidad que aparece en muchos casos de tener que medir muestras de longitud finita no permite utilizar el método en su configuración ideal. Además, el hecho de disponer de un equipo experimental de medida particular obliga a dar un tratamiento especial a los datos experimentales obtenidos en estos casos.

La solución analítica del problema admite la utilización de unas gráficas y tablas que, en principio, pueden ser adecuadas y no se requieren más variables experimentales

que las obtenidas en la configuración original del método de Ångström. Pero la experiencia adquirida con este trabajo ha demostrado que para poder utilizar esas gráficas con precisión, se tendrían que establecer, en algunos casos, unas condiciones experimentales que pueden llegar a ser límites en relación con los aparatos auxiliares y los instrumentos de medida.

La analogía formal entre el fenómeno de la conducción del calor y la conducción eléctrica ha permitido elaborar un **modelo de simulación analógica** para el método de Ångström. La correlación entre el método experimental y el modelo de simulación permite extender dicho método a su aplicación en muestras cortas o muy cortas. Como el modelo de simulación se basa en el método de Liebmann que opera sólo con resistencias pasivas, se discretiza no sólo las variables espaciales sino también el tiempo y, como consecuencia, el método de simulación que en principio sólo era analógico, se ha podido digitalizar para ser procesado en ordenador, aumentando de este modo la versatilidad y rapidez del método y permitiendo obtener la cantidad de resultados necesarios para llevar a cabo la correlación pretendida.

Los últimos límites en la precisión siguen siendo, por tanto, los derivados de las propias medidas experimentales.

El equipo experimental utilizado permite la medida de un amplio margen de valores de la difusividad térmica con una precisión de  $\pm 2\%$  cuando se utiliza el método de Ångström en su configuración original. Del equipo experimental cabe destacar la utilización de un generador de onda sinusoidal de baja frecuencia que produce condiciones de temperatura sinusoidal estable en el calentador y un medidor digital de fase que mide ésta directamente en grados con una resolución de  $0.1^\circ$ . Además de un amplificador normal para amplificar las señales de los termopares, el equipo experimental contiene un amplificador de bajo ruido y un filtro activo de pasa-baja que se utilizan para mejorar la relación señal / ruido cuando las fuerzas electromotrices procedentes de los termopares son débiles. La amplitud se mide con un

registrador de respuesta rápida. Junto a todo esto, el portamuestras es versátil y permite un cambio rápido de las muestras.

El Capítulo 2 de esta Memoria estudia a fondo el método de Ångström de medida de la difusividad térmica y también ofrece una revisión sucinta de los autores fundamentales que han resuelto la ecuación fundamental de conducción del calor aplicando el método de Ångström de forma original.

El Capítulo 3 describe el equipo experimental empleado en la medida de las magnitudes que determinan la difusividad térmica. También describe los detalles experimentales que se han tenido en cuenta y pueden ser de utilidad a futuros investigadores.

Después de dar una ligera noción de los métodos analógicos y de mencionar las ventajas de los modelos eléctricos, el Capítulo 4 estudia a fondo el método de Liebmann que ha servido de fundamento a la elaboración de un modelo de simulación analógica y digital de los procesos de transferencia de calor por conducción.

El Capítulo 5 presenta resultados experimentales en la medida de la difusividad térmica del germanio que han servido de base para una comprobación del equipo experimental. Estas medidas también han servido para poner a punto el modelo de simulación analógica y digital. Este capítulo también presenta resultados sobre la medida experimental de la difusividad térmica de las aleaciones  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$  y  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  cuando puede aplicarse el método de Ångström en su configuración original. Los resultados experimentales están en buen acuerdo con otros resultados de la bibliografía.

Puesto que era necesario extender el método de Ångström a la medida en muestras de longitud finita, el Capítulo 6 presenta, por un lado la modificación teórica que debe introducirse en dicho método, y por otro la forma de aplicación del modelo de

simulación elaborado a dichas condiciones.

Finalmente, el Capítulo 7 ofrece resultados experimentales de la difusividad térmica del germanio y de las aleaciones  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  y  $\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Te}$  cuando la medida se realiza sobre muestras de longitud finita.

Las medidas se han tomado a temperaturas ligeramente por encima de la temperatura ambiente para, de este modo, evitar la influencia de las fluctuaciones diarias y estacionales.



**CAPITULO 2**  
**MEDIDA DE LA DIFUSIVIDAD TERMICA**





## **CAPITULO 2**

### **MEDIDA DE LA DIFUSIVIDAD TERMICA**

- 2.1. INTRODUCCION. VENTAJAS DE LOS METODOS DINAMICOS.**
- 2.2. CLASIFICACION DE LOS METODOS DINAMICOS.**
- 2.3. METODO DE ÅNGSTRÖM. PRINCIPIOS BASICOS.**
- 2.4. ECUACION GENERAL DE LA CONDUCCION DEL CALOR.**
  - 2.4.1. Pérdidas de calor a través de la superficie**
- 2.5. SOLUCION DE LA ECUACION DEL CALOR POR EL METODO DE ÅNGSTRÖM.**
- 2.6. REVISION SUCINTA DE LOS AUTORES FUNDAMENTALES QUE APLICARON EL METODO DE ÅNGSTRÖM DE FORMA ORIGINAL A LA SOLUCION DE LA ECUACION DE CONDUCCION DEL CALOR.**
  - 2.6.1. Método de medida a partir de la velocidad de propagación.**
  - 2.6.2. Método de medida a partir del decremento de la amplitud.**
  - 2.6.3. Modificación de Sidles y Danielson.**
  - 2.6.4. Modificación de Abeles et al.**
  - 2.6.5. Tratamiento propuesto por Lamvik.**
    - 2.6.5.1. Criterios para el uso del desfase de la onda de temperatura.**
    - 2.6.5.2. Criterios para el uso del decremento de la amplitud de la onda.**
    - 2.6.5.3. Criterio general de Lamvik.**



El problema común a todos los métodos de medida es conseguir las condiciones de flujo de calor requeridas por las soluciones matemáticas. Incrementándose el grado de dificultad al aumentar la temperatura. Una nota de precaución que debe recordarse es que si estas condiciones no se consiguen experimentalmente, entonces los resultados conseguidos no tendrían ningún sentido.

## **2.1. INTRODUCCION. VENTAJAS DE LOS METODOS DINAMICOS.**

Bajo condiciones no estacionarias, el problema de la medida de las propiedades de propagación del calor está más relacionado con la temperatura como función de la posición y el tiempo que con cantidades de calor.

Los métodos dinámicos se utilizan para la medida de la difusividad térmica,  $D$ , la cual se relaciona con la conductividad térmica,  $K$ , mediante la expresión:

$$K = D \rho c \quad [2.1]$$

donde  $\rho$  es la densidad y  $c$  el calor específico.

Si lo que se quiere es obtener la conductividad térmica, en general, por tanto, habrá que conocer también la densidad y el calor específico. Esto no es realmente un problema ya que la determinación de ambas magnitudes con una precisión aceptable (más de un 1%) no es difícil incluso a altas temperaturas. Además, como el calor específico es menos sensible a las impurezas y a la estructura que la conductividad térmica, y es prácticamente independiente de la temperatura por encima de la temperatura de Debye, no es necesario determinarlo para cada muestra. En consecuencia, los datos disponibles de calores específicos pueden utilizarse sin reservas, si bien en materiales impuros esta magnitud debe medirse experimentalmente.

La primera ventaja de los métodos experimentales que miden la difusividad térmica se destaca al observar que las dimensiones de esta magnitud son  $L^2 T^{-1}$ . Esto significa que, en principio, sólo deben medirse intervalos de tiempo junto con las medidas usuales de la longitud de la muestra. De todas las medidas físicas, probablemente son los intervalos de tiempo los más fáciles de medir con gran precisión. En cambio, los experimentos que miden la conductividad térmica requieren medidas de gradientes de temperatura junto con flujos de calor que atraviesan la muestra una vez que se ha alcanzado el equilibrio.

Aunque esta última condición hace que estos métodos estáticos alcancen un alto grado de precisión, tienen el inconveniente de que el tiempo que se requiere para alcanzar dicho equilibrio es muy largo, particularmente en materiales poco conductores.

A altas temperaturas, estos métodos, además, son difíciles de aplicar ya que parte del calor que se introduce en la muestra no fluye a través de ella, sino que se pierde por radiación. Los **métodos dinámicos**, en cambio, son muy útiles para trabajos a temperatura ambiente y a altas temperaturas y, además, el tiempo real que se requiere para hacer la medida es menor. Estas ventajas han llevado al desarrollo de gran número de técnicas dinámicas en los últimos años. Muchas de éstas están descritas en Danielson y Sidles (1969).

## 2.2. CLASIFICACION DE LOS METODOS DINAMICOS.

Debido al amplio margen de valores de la difusividad térmica, no debe esperarse que un sistema de medida basado en un método particular pueda ser utilizado con éxito para medidas en todos los materiales. Afortunadamente, la posibilidad de elección de condiciones de contorno de la ecuación de transferencia de calor es muy amplia, produciendo consiguientemente una variedad considerable en los sistemas experimentales utilizados. En términos generales, los métodos dinámicos pueden dividirse en dos categorías: métodos **periódicos** o **transitorios** según que la energía térmica que se suministra a la muestra sea con una modulación o un periodo fijo o como una simple adición o sustracción. Como consecuencia, los cambios de temperatura en la muestra serán periódicos o transitorios. En general, para la evaluación de la difusividad térmica no se requieren medidas de la potencia de entrada ni medidas absolutas de temperatura, sino cambios relativos de ésta como función del tiempo y de la posición a lo largo de la muestra.

Los métodos transitorios se han aplicado a varillas largas (Kennedy et al, 1962), a láminas delgadas (Plummer et al, 1962) y a cilindros (Ginnings, 1960 y Cape et al, 1963). Entre estos métodos cabe destacar el método del destello, originariamente diseñado por Parker et al. (1961) que ha ido ganando una aceptación creciente.

Por razones prácticas, la selección de un modelo de medida va a depender no sólo del ingenio del investigador sino también de la naturaleza del material que quiere estudiarse, además de, por supuesto, los medios de que se disponga.

Entre los métodos periódicos, y quizá el más conocido, está el método de Ångström (1861, 1864) que se aplica cuando la muestra tiene forma de varilla larga y delgada. Ha sido modificado y mejorado por otros autores (King, 1915; Starr, 1937; Sidles y Danielson, 1954; Abeles et al., 1960; Anger et al., 1962; Eichhorn, 1964 y

Meddins y Parrott, 1969) y se considera un método muy preciso para la medida de la difusividad térmica. Algunas de las aplicaciones más recientes pueden verse en Sundqvist y Bäckström (1976), Savvides y Murray (1978), Lamvik (1980), Vandersande y Pohl (1980), Verdini y Santucci (1981) y Sundqvist (1981).

También se han desarrollado otros métodos periódicos para su aplicación a materiales en los que la forma de una varilla larga y delgada no era adecuada. Así pues, existen variantes aplicables a láminas delgadas ( Cerceo y Childers, 1963; Ebrahimi, 1970; Savvides y Goldsmid, 1972 y 1974), a un sólido semi - infinito ( Sochard y Becker, 1959) y a un cilindro ( Filippov y Pigal'skaya, 1964 y Mirkovich, 1977).

### 2.3. METODO DE ÅNGSTRÖM. PRINCIPIOS BASICOS.

En 1863, Ångström (1863a y b) publicó los resultados de un estudio sobre la conductividad térmica de los sólidos obtenidos mediante una técnica no estacionaria desarrollada específicamente para este propósito. Su trabajo es de un interés excepcional tanto desde el punto de vista de su elegancia matemática como desde el punto de vista de la novedad de su método experimental.

El hecho de que las medidas puedan obtenerse en tiempos muy cortos es quizá la característica más distintiva del método de Ångström. Este utilizó barras largas de pequeña sección transversal cuyo origen  $x = 0$  se sometía a cambios periódicos de temperatura, siendo alternativamente calentado por una corriente de vapor y enfriado por una corriente de agua fría durante intervalos iguales de tiempo hasta que se conseguía obtener una oscilación en la temperatura de la barra. Cuando esta operación se ha



realizado durante un cierto tiempo y los transitorios iniciales han desaparecido, la temperatura de la varilla finalmente alcanza un estado periódico, independiente de la distribución inicial, y tal que las características de la onda de temperatura en cualquier punto a lo largo de la barra se reproducen con un período fundamental igual al período del ciclo de calentamiento y enfriamiento del origen  $x = 0$  de la barra. Es éste el estado periódico en que Ångström realiza sus medidas y del que dependen sus resultados, de manera que pudo demostrar que a partir de las medidas de las características de la onda de temperatura en dos puntos diferentes de la barra se podía determinar la difusividad térmica del material mediante una fórmula sorprendentemente sencilla como más adelante se demostrará y que resulta independiente de la naturaleza de la superficie de la barra.

La barra debe ser lo suficientemente delgada como para que el plano de la sección transversal (perpendicular a la dirección del flujo de calor) sea isotermo y de tal longitud que el extremo opuesto no resulte afectado por las alteraciones en el origen  $x = 0$ . En el tratamiento matemático, esto equivale a suponer la barra ilimitada en esa dirección. La longitud de la muestra debe ser tanto más larga cuanto mejor conductor es el material. Por ejemplo, Sidles y Danielson (1954) utilizaron muestras de metales de al menos 50 cm de longitud. Esta puede ser más corta cuando se trata de materiales poco conductores. Abeles et al (1960) utilizan períodos más cortos como alternativa para poder utilizar muestras más cortas.

La superficie lateral de la muestra no está aislada, de forma que puede transferir calor libremente a un entorno a temperatura constante que se toma como referencia (origen de temperaturas) del experimento.

En la experiencia de Ångström, el período era de 24 minutos. Deben utilizarse períodos bastante cortos para que la onda de temperatura se atenúe suficientemente y no se refleje en el extremo frío de la barra.

Para asegurar que no hay reflexión desde el extremo, conviene poner éste en contacto con un **sumidero térmico** de gran capacidad para que ahí la temperatura se mantenga constante,  $T = T_0$  (Figura 2.1).

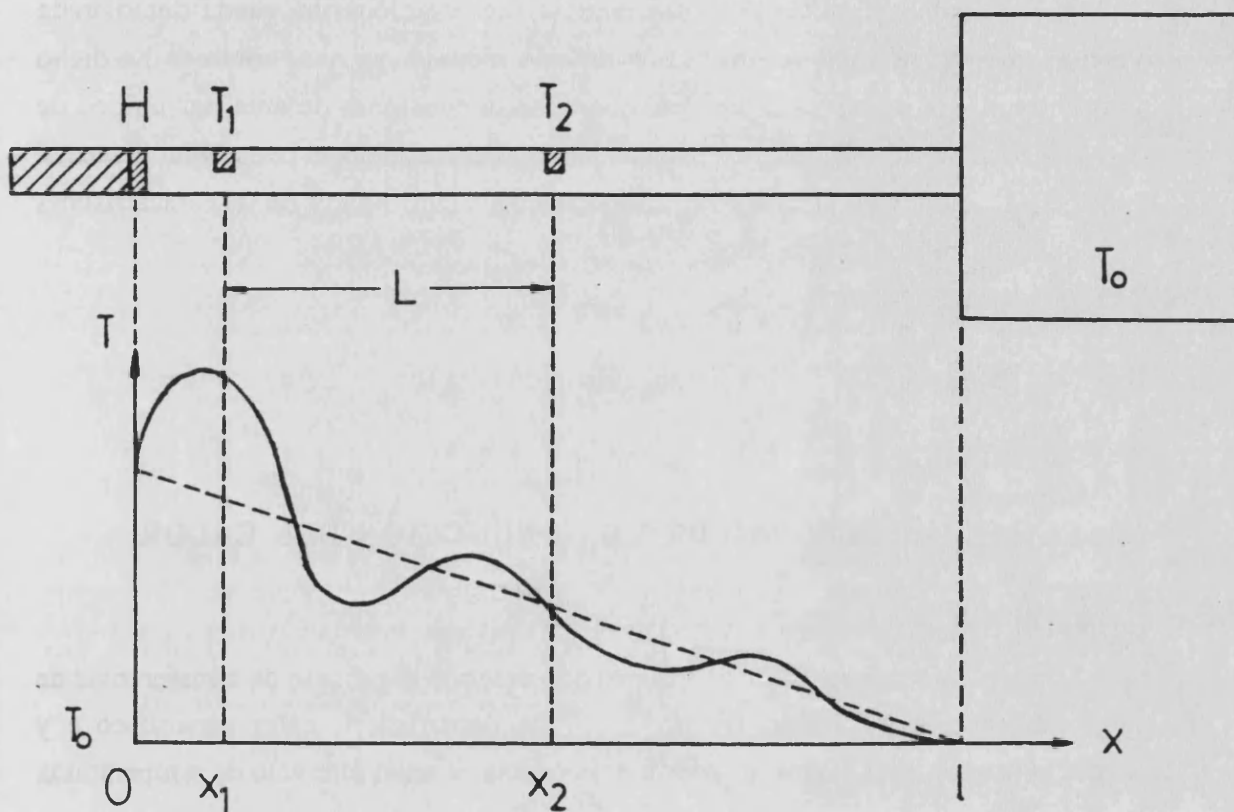


Figura 2.1. Principio básico del método de Ångström.

La belleza y originalidad del método reside en el hecho de que sólo se necesita la amplitud y la fase de un único componente de Fourier de la onda de temperatura en dos posiciones de la barra. Las condiciones exteriores (coeficiente de transferencia de calor y temperatura ambiente) no son necesarias para el cálculo siempre que sean las mismas en las dos posiciones de medida. De hecho, la temperatura de la barra se necesita sólo para fijar el nivel en que se mide la difusividad térmica, de manera que si se utilizan

termopares cuya respuesta sea lineal con la temperatura, éstos no necesitan ser calibrados ni los coeficientes de las componentes de Fourier necesitan ser reducidos a unidades de temperatura.

La esencial simplicidad de las medidas no estacionarias queda demostrada adecuadamente mediante la utilización de este método, ya que, como se ha dicho anteriormente, la difusividad térmica, que tiene dimensiones de área por unidad de tiempo, se relaciona sencillamente con una longitud al cuadrado, el período fundamental de la perturbación, y un parámetro adimensional calculado a partir de las características de la onda de temperatura medidas.

## 2.4. ECUACION GENERAL DE LA CONDUCCION DEL CALOR.

Para plantear la ecuación diferencial que describe el proceso de transferencia de calor, se supone un sólido (homogéneo) de densidad  $\rho$ , calor específico  $c$  y conductividad térmica  $K$ , magnitudes todas constantes en el intervalo de temperaturas considerado.

A partir de una distribución inicial de temperatura  $T_0(x, y, z, 0)$  se trata de determinar la evolución de la temperatura  $T(x, y, z, t)$  en función del tiempo para cualquier punto del cuerpo (Aguilar, 1981).

Para mayor generalidad se supone que el sólido puede tener fuentes internas de generación de calor a causa de reacciones químicas o nucleares, paso de corrientes eléctricas, etc.

Sea un sólido, como el indicado en la Figura 2.2, referido a tres ejes rectangulares  $x, y, z$ .

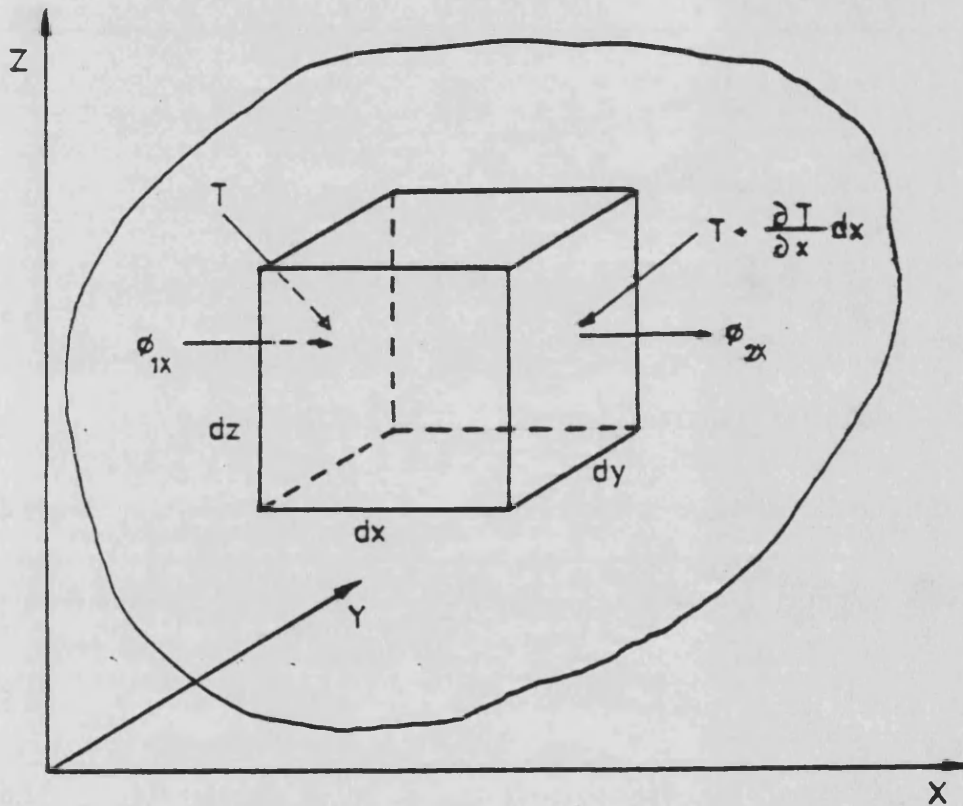


Figura 2.2. Conducción térmica en un medio homogéneo.

Para plantear la ecuación general de conducción del calor se considera un paralelepípedo de dimensiones elementales  $dx, dy, dz$  y se establece el balance de energía correspondiente al calor conducido a través de sus seis caras, la energía almacenada en forma de energía interna del elemento y el calor engendrado en el sólido.

Considerando en primer lugar la conducción de calor según la dirección x, si T es la temperatura en la cara izquierda del paralelepípedo y  $T + (\partial T / \partial x) dx$  la temperatura en la cara derecha, según la ley de Fourier se tiene:

Flujo de entrada a través de la cara izquierda:

$$\Phi_{1x} = -K dy dz (\partial T / \partial x) \quad [2.2]$$

Flujo de salida a través de la cara derecha:

$$\begin{aligned} \Phi_{2x} &= -K dy dz \left\{ \partial \{ T + (\partial T / \partial x) dx \} / \partial x \right\} = \\ &= -K dy dz (\partial T / \partial x) - K dy dz (\partial^2 T / \partial x^2) dx \end{aligned} \quad [2.3]$$

Diferencia entre el flujo entrante y saliente:

$$\Phi_{1x} - \Phi_{2x} = K (\partial^2 T / \partial x^2) dx dy dz \quad [2.4]$$

Ecuaciones análogas para las componentes y, z:

$$\Phi_{1y} - \Phi_{2y} = K (\partial^2 T / \partial y^2) dx dy dz \quad [2.5]$$

$$\Phi_{1z} - \Phi_{2z} = K (\partial^2 T / \partial z^2) dx dy dz \quad [2.6]$$

Flujo absorbido (entrante - saliente). Sumando [2.4], [2.5] y [2.6], resulta:

$$\Phi = K \left\{ (\partial^2 T / \partial x^2) + (\partial^2 T / \partial y^2) + (\partial^2 T / \partial z^2) \right\} dx dy dz \quad [2.7]$$

Energía engendrada dentro del elemento por unidad de tiempo:

$$\Phi' = \dot{q} dx dy dz \quad [2.8]$$

donde  $\dot{q}$  es la energía creada por unidad de volumen y unidad de tiempo.

### Balance de energía

La suma  $\Phi + \Phi'$  se invertirá en modificar la energía interna del elemento considerado. Por unidad de tiempo será:

$$\Phi + \Phi' = \rho c \, dx \, dy \, dz \, (\partial T / \partial t) \quad [2.9]$$

Es decir:

$$K \{ (\partial^2 T / \partial x^2) + (\partial^2 T / \partial y^2) + (\partial^2 T / \partial z^2) \} + \dot{q} = \rho c \, (\partial T / \partial t) \quad [2.10]$$

De acuerdo con [2.1], la magnitud  $D = K / \rho c$  es la difusividad térmica del material que depende sólo de la naturaleza del sólido. Introducida en [2.10] y con la notación laplaciana, resulta:

$$\nabla^2 T + \dot{q} / K = (1 / D) (\partial T / \partial t) \quad [2.11]$$

que es la ecuación general de Fourier de la conducción térmica en un sólido homogéneo e isótropo.

En el caso particular en que no se genere energía en el interior y aplicándola a una varilla semi - infinita dirigida a lo largo del eje  $x$ , que es objeto del presente estudio, dicha ecuación de Fourier toma la forma:

$$(\partial^2 T / \partial x^2) = (1 / D) (\partial T / \partial t) \quad [2.12]$$

Si en lugar de considerar una generación interna de calor dentro del elemento, se considera que dicho elemento pierde calor a través de sus caras laterales, el término  $(\dot{q}/K)$  puede todavía mantenerse incluido en la ecuación de conducción pero tendría que llevar un signo negativo ya que es una cantidad de energía que se extrae del flujo de calor incidente.

Aunque el tema de las pérdidas de calor puede tener interés en el presente estudio y va a ser discutido con más detalle más adelante, de momento puede considerarse que el aumento de la temperatura  $T$  de la muestra por encima de la temperatura ambiente  $T_0$  es pequeño, del orden de unos pocos grados. Llamando  $\theta$  a dicho aumento de temperatura,  $\theta = T - T_0$ , en esas circunstancias puede suponerse que el calor perdido a través de la superficie lateral es proporcional a  $\theta$ .

Si  $H$  es la conductancia de la superficie,  $\Delta x$  la longitud del elemento y  $p$  el perímetro, la cantidad de calor que por unidad de tiempo y de volumen se va perdiendo a través de la superficie lateral del elemento puede expresarse

$$\dot{q} = (H p / A) \theta \quad [2.13]$$

siendo  $A$  el área de la sección transversal (Figura 2.3).

De este modo, la ecuación general de la conducción del calor [2.11] puede ahora escribirse

$$\nabla^2 \theta - (H p / AK) \theta = (1 / D) (\partial \theta / \partial t) \quad [2.14]$$

o bien

$$K \nabla^2 \theta - (H p / A) \theta = \rho c (\partial \theta / \partial t) \quad [2.15]$$

Es importante entender bien el significado físico de cada término de la ecuación [2.15]. Estos términos se refieren todos a la unidad de tiempo. El primero representa la cantidad neta de calor que atraviesa por conducción la porción elemental del sólido

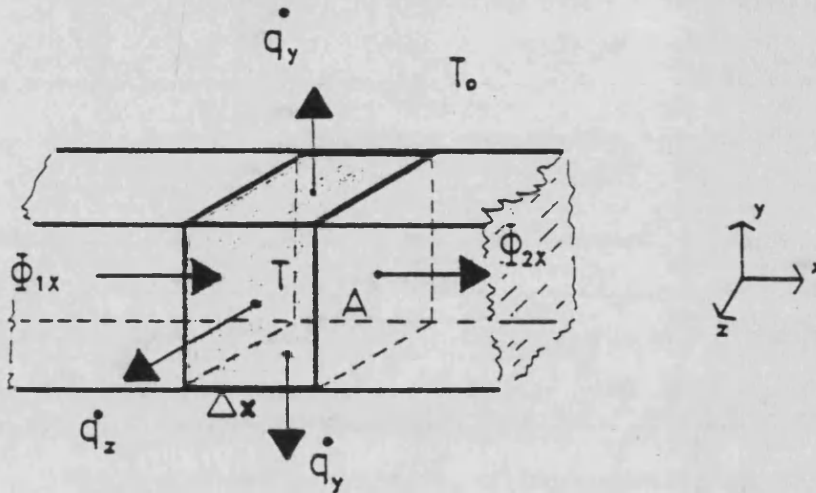


Figura 2.3. Pérdidas de calor a través de la superficie lateral.

considerado. El segundo término es la cantidad de calor que se pierde a través de la superficie lateral del elemento. Finalmente, el segundo miembro de [2.15] representa el incremento de energía interna que tiene lugar en dicho elemento de volumen del sólido.

Cada término de la ecuación tiene dimensiones de energía por unidad de tiempo y de volumen y sus unidades serían  $W / m^3$  en el Sistema Internacional.

Normalmente, la ecuación [2.15] suele expresarse en la forma:

$$D\nabla^2\theta - h\theta = \partial\theta / \partial t \quad [2.16]$$

introduciendo el parámetro:



$$h = H_p / \rho c A \quad [2.17]$$

que se llama coeficiente efectivo de pérdidas de calor.

#### 2.4.1. Pérdidas de calor a través de la superficie

En la ecuación de conducción del calor, la energía disipada viene representada por un único término  $h\theta$ . Las pérdidas reales de energía, sin embargo, tienen lugar por conducción, convección y radiación. Puesto que éstos son procesos físicos diferentes, en principio no deberían venir expresados por un único término. Pero al ser  $\theta$  relativamente pequeño,  $h$  puede representar el coeficiente de las pérdidas totales que tienen lugar según los tres mecanismos anteriores.

A altas temperaturas predominarán las pérdidas por radiación y, si la experiencia se realiza en alto vacío, como es usual en la práctica, se puede suponer que no hay pérdidas por conducción ni por convección a través del medio que rodea el sólido considerado. En este caso, el flujo de calor perdido por radiación a través de la superficie va a depender de la cuarta potencia de la temperatura absoluta. Es decir, un cuerpo a temperatura absoluta  $T_1$  rodeado de un medio ambiente que se puede suponer a temperatura absoluta  $T_0$ , perderá por unidad de tiempo y por unidad de área una cantidad de calor del orden dado por la expresión:

$$\dot{q} \propto T_1^4 - T_0^4 \quad [2.18]$$

Como  $T_1 - T_0$  no es muy grande, el calor perdido resulta aproximadamente proporcional a  $T_1 - T_0$ , siendo entonces válida la hipótesis hecha en el apartado anterior de que las pérdidas de calor podían considerarse lineales respecto al aumento de la temperatura de la muestra por encima de la temperatura del ambiente.

En circunstancias ordinarias, sin embargo, un cuerpo puede perder calor tanto por radiación como por convección a través del medio que lo rodea y entonces el coeficiente  $h$  resultará de la composición que tenga en cuenta ambos efectos.

Cuando un cuerpo caliente está rodeado por un fluido, como cuando, por ejemplo, la medida de la difusividad térmica no se realiza en alto vacío sino a presión atmosférica, se establecen corrientes de convección. En este caso, Carslaw y Jaeger (1959) afirman que experimentalmente se encuentra que la pérdida de calor desde el cuerpo es proporcional, no a la diferencia de temperaturas  $T_1 - T_0$  entre el cuerpo y el fluido que le rodea - el cual también se supone a la temperatura del ambiente - sino muy aproximadamente igual a la potencia  $5/4$  de esta diferencia de temperaturas, es decir  $(T_1 - T_0)^{5/4}$ .

## 2.5. SOLUCION DE LA ECUACION DEL CALOR POR EL METODO DE ÅNGSTRÖM.

Si el extremo de una barra larga y delgada se calienta periódicamente, la ecuación diferencial que describe la variación de temperatura en cualquier posición  $x$  en un tiempo  $t$  es

$$D(\partial^2\theta / \partial x^2) = (\partial\theta / \partial t) + h\theta \quad [2.19]$$

Si una fuente de calor, cuya temperatura tiene una componente sinusoidal de frecuencia angular  $\omega$  superpuesta a una temperatura estacionaria  $\theta_0$ , se sitúa en el origen de una varilla semi - infinita, las condiciones de contorno para  $\theta(x, t)$  serán:

$$\theta(0, t) = \theta_0 + \theta_1 \cos \omega t \quad [2.20]$$

y, suponiendo que el extremo frío de la varilla está a la temperatura del ambiente que la rodea,  $T_0$ ,

$$\theta(\infty, t) = 0 \quad [2.21]$$

entonces, la solución general de [2.19] es:

$$\theta(x, t) = \theta_0 \exp(-\alpha_0 x) + \theta_1 \exp(-\alpha x) \cos(\omega t - \phi x + \Psi) \quad [2.22]$$

donde  $\theta_0$ ,  $\theta_1$  y  $\Psi$  son constantes y  $\alpha_0$  representa la atenuación por unidad de longitud de la componente estacionaria de la temperatura:

$$\alpha_0 = (h / D)^{1/2} \quad [2.23]$$

$\alpha$  representa la atenuación por unidad de longitud de la componente periódica de la temperatura:

$$\alpha = \left\{ \left[ (h^2 + \omega^2)^{1/2} + h \right] / 2D \right\}^{1/2} \quad [2.24]$$

y  $\phi$  es el corrimiento de fase por unidad de longitud:

$$\phi = \left\{ \left[ (h^2 + \omega^2)^{1/2} - h \right] / 2D \right\}^{1/2} \quad [2.25]$$

$\alpha$  y  $\phi$  dependen de la frecuencia además de depender de la difusividad y del coeficiente de pérdidas de calor y ambos aumentan al aumentar la frecuencia.

Nótese que cuando aumentan las pérdidas de calor, la atenuación de la onda aumenta y el corrimiento de fase disminuye, pero su producto permanece constante. Si

no hay pérdidas de calor,  $h = 0$  y entonces  $\alpha = \varphi$ .

La solución [2.22] describe un campo de temperaturas que tiene la forma de una onda que se propaga en la dirección del eje de la barra y cuya amplitud y desfase vienen influidos por las pérdidas de calor al medio que rodea la barra.

De dicha solución se ve que las oscilaciones de temperatura producidas en  $x=0$  se propagarán a lo largo de la varilla con una velocidad :

$$v = \omega / \varphi \quad [2.26]$$

y tendrán un decremento de amplitud entre dos puntos  $x_1$  y  $x_2$ :

$$\delta = \exp(-\alpha x_1) / \exp(-\alpha x_2) = \exp(\alpha L) \quad [2.27]$$

donde  $L = x_2 - x_1$  es la distancia entre dos puntos donde se colocan los termopares, situados en la varilla en  $x_1$  y  $x_2$  respectivamente.

Multiplicando [2.24] y [2.25] se obtiene:

$$\alpha \varphi = \omega / 2D \quad [2.28]$$

o bien:

$$D = \pi L^2 / \tau \beta \ln \delta \quad [2.29]$$

siendo  $\beta$  el desfase de la onda entre los puntos  $x_1$  y  $x_2$  y  $\tau$  el periodo. Esta es la ecuación que relaciona la difusividad térmica en función de parámetros medibles experimentalmente y que es básica en el presente trabajo.

Si no hay pérdidas de calor,  $h = 0$  y  $\beta = \ln \delta$  y entonces  $D$  puede calcularse mediante cualquiera de las dos expresiones:

$$D = \pi L^2 / \tau \beta^2 \quad [2.30]$$

$$D = \pi L^2 / \tau (\ln \delta)^2 \quad [2.31]$$

La velocidad y el decremento de la amplitud pueden medirse experimentalmente, pero ambos dependen no sólo de la difusividad térmica sino también del coeficiente de pérdidas de calor. Puesto que generalmente  $h$  no es conocido y puede cambiar a lo largo del tiempo, es esencial determinarlo experimentalmente. Esto puede conseguirse, bien midiendo la velocidad, o bien midiendo el decremento de la amplitud para dos periodos distintos.

## **2.6. REVISION SUCINTA DE LOS AUTORES FUNDAMENTALES QUE APLICARON EL METODO DE ÅNGSTRÖM DE FORMA ORIGINAL A LA SOLUCION DE LA ECUACION DE CONDUCCION DEL CALOR.**

Se revisan aquí de una forma muy breve los autores que modificaron el método de Ångström aplicándolo de una manera original a la solución de la ecuación de conducción, para así poder expresar la difusividad térmica en función de magnitudes que pudieran medirse experimentalmente.

### 2.6.1. Método de medida a partir de la velocidad de propagación.

King (1915) midió las velocidades de propagación,  $v_1$  y  $v_2$ , de las oscilaciones de temperatura a lo largo de la varilla para dos períodos diferentes  $\tau_1$  y  $\tau_2$ . Utilizando [2.25] y [2.26] pudo eliminar el coeficiente desconocido de pérdidas de calor,  $h$ , y obtener la expresión explícita de la difusividad térmica:

$$D = (1 / 4\pi) \{ [\tau_1^2 \tau_2^2 v_1^2 v_2^2 (v_1^2 - v_2^2)] / [\tau_2^2 v_2^2 - \tau_1^2 v_1^2] \}^{1/2} \quad [2.32]$$

Conociendo  $D$ ,  $h$  vendría dado por la expresión:

$$h = (\omega^2 v^2 \tau^2 / 16 \pi^2 D) - (4 \pi^2 D / \tau^2 v^2) \quad [2.33]$$

donde:

$$v^2 = 8 \pi^2 D / \tau^2 [ (h^2 + \omega^2)^{1/2} - h ] \quad [2.34]$$

se obtiene a partir de [2.26] después de sustituir la expresión de  $\phi$  dada por [2.25].

### 2.6.2. Método de medida a partir del decremento de la amplitud.

- Starr (1937), por otra parte, midió los decrementos de amplitud  $\delta_1$  y  $\delta_2$  de las oscilaciones de temperatura para dos períodos diferentes, en lugar de medir las velocidades de propagación.

Entonces se determina el parámetro  $h$  de una manera similar utilizando [2.24] y [2.27], obteniendo:

$$D = \{ \pi L^2 / \tau_1 \ln \delta_1 \ln \delta_2 \} \{ (a^2 - b^2) / b^2 - 1 \}^{1/2} \quad [2.35]$$

donde  $a = \tau_1 / \tau_2$  y  $b = \ln\delta_2 / \ln\delta_1$ .

También ahora puede calcularse  $h$  a partir de  $D$  mediante la expresión:

$$h = \alpha^2 - (\omega^2 / 4D\alpha^2) \quad [2.36]$$

empleando [2.24].

El método de Starr supone una mejora sobre el método de King en el sentido de que incluso no se requieren medidas precisas del tiempo y las medidas de la amplitud pueden corregirse más fácilmente para cambios en la temperatura ambiente.

### 2.6.3. Modificación de Sidles y Danielson.

El uso de dos períodos necesariamente aumenta el tiempo de medida y, particularmente a altas temperaturas, esto puede ser una desventaja porque el coeficiente  $h$  puede cambiar a lo largo del tiempo. Consecuentemente, es a menudo preferible utilizar un solo período, lo cual efectivamente significa la medida tanto de la atenuación como del desfase de la onda entre dos puntos de la varilla, dando  $D$  como función de ambos de acuerdo con la expresión [2.29].

Sidles y Danielson (1954) volvieron al método original de Ångström en el que la velocidad de la onda y el decremento de la amplitud se medían para un solo período.

A partir de [2.24] y [2.25] se obtiene:

$$\alpha \varphi = (1 / 2D)[(h^2 + \omega^2) - h^2]^{1/2} = \omega / 2D \quad [2.37]$$

El mismo producto puede obtenerse a partir de [2.26] y [2.27]:

$$\alpha \varphi = (\ln \delta / L) (\omega / v) = \ln \delta \omega / L v \quad [2.38]$$

Igualando estas dos últimas expresiones se obtiene la expresión explícita dada por Sidles y Danielson:

$$D = L v / 2 \ln \delta \quad [2.39]$$

que equivale a la dada anteriormente [2.29].

Las magnitudes  $v$  y  $\delta$ , o cualesquiera otras relacionadas con ellas, pueden determinarse experimentalmente de varias formas. Los primeros métodos, los cuales se basaban en esta ecuación, fueron descritos por Sidles y Danielson (1960) y Danielson y Sidles (1969).

#### 2.6.4. Modificación de Abeles et al.

Abeles, Cody y Beers (1960) utilizaron un método muy similar al de Sidles y Danielson, pero lo mejoraron apreciablemente tanto en el aspecto teórico como en el aspecto experimental.

A partir de [2.28], la expresión explícita que dan para la difusividad térmica es:

$$D = \omega / 2 \alpha \varphi \quad [2.40]$$

Si no hay pérdidas por radiación,  $h = 0$  y a partir de [2.24] y [2.25] se obtiene:

$$\alpha = \varphi = (\omega / 2D)^{1/2} \quad [2.41]$$



Las pérdidas por radiación a través de la superficie hacen que  $\alpha$  aumente y que  $\varphi$  disminuya y

$$h / D = \alpha^2 - \varphi^2 \quad [2.42]$$

se obtiene a partir de [2.24] y [2.25].

Sin embargo, el producto  $\alpha \varphi$  depende sólo de la difusividad térmica y de la frecuencia de la onda sinusoidal aplicada, como se muestra en [2.28].

Como es lógico, estos autores intentaron reducir los efectos de la superficie en las magnitudes  $\alpha$  y  $\varphi$ . Por tanto,  $h$  debía ser pequeño comparado con  $\omega$ . También hicieron notar que la reflexión de la onda desde el extremo libre de la varilla debía ser pequeña. Encontraron que debían imponerse los siguientes límites al medir la difusividad térmica de esta manera:

$$\omega r \gg 8 \sigma \epsilon T^3 / c \quad [2.43]$$

y

$$\exp(-2 \alpha l) \ll 1 \quad [2.44]$$

donde  $r$  y  $l$  son respectivamente el radio y la longitud de la varilla,  $\sigma$  es la constante de Stefan - Boltzmann,  $\epsilon$  es la emisividad del material,  $c$  la capacidad calorífica por unidad de volumen y  $T$  la temperatura media de la muestra.

La diferencia de este método con respecto al de Sidles y Danielson reside en el hecho de que se utilizan períodos más cortos y esto tiene las siguientes ventajas:

1. Pueden utilizarse muestras más cortas puesto que la onda de temperatura se atenúa más rápidamente.
2. Se reducen los efectos de la radiación.

3. Se reduce el tiempo de medida de la atenuación y la fase con el registrador.
4. Se obtiene una razón señal / ruido mejor.

#### 2.6.5. Tratamiento propuesto por Lamvik.

Recientemente, Lamvik (1980) ha aplicado el método de la onda periódica de temperatura a muestras cilíndricas en la dirección axial. Su objetivo fué establecer las condiciones experimentales bajo las cuales la varilla puede ser tratada matemáticamente como semi - infinita. Si puede ser considerada así en la dirección axial, entonces cualquier pérdida de calor en dirección radial no influirá en el cálculo, y la difusividad térmica podrá ser evaluada a partir de una única serie de medidas. Cuando hay que considerar las pérdidas de calor, como hemos visto anteriormente, hace falta varias series de medidas (King, 1915; Starr, 1937).

A partir de la expresión del campo de temperaturas [2.22], se pueden obtener dos expresiones que permiten calcular la difusividad térmica como función de cantidades medibles, bien sea a partir del desfase de la onda de temperatura [2.25] o a partir del decremento de la amplitud [2.24].

##### 2.6.5.1. Criterios para el uso del desfase de la onda de temperatura.

Para estudiar la forma en que una fase de la onda de temperatura se propaga a lo largo de la varilla, se elige como referencia el valor máximo de una cierta onda a una distancia  $x_1$  de la fuente de calor. De acuerdo con [2.22], el valor máximo de  $\theta(x, t)$  ocurre cuando:

$$\cos(\omega t_1 - \varphi_1 x_1) = 0 \quad [2.45]$$

o bien:

$$t_1 = \varphi_1 x_1 / \omega \quad [2.46]$$

habiendo considerado  $\Psi = 0$ .

A otra distancia  $x_2 > x_1$ , la misma fase ocurre en el tiempo:

$$t_2 = \varphi_2 x_2 / \omega \quad [2.47]$$

La diferencia de tiempo:

$$\Delta t = t_2 - t_1 = (1 / \omega) (\varphi_2 x_2 - \varphi_1 x_1) \quad [2.48]$$

es el desfase temporal o retardo de la onda de temperatura cuando se propaga desde  $x_1$  a  $x_2$ .

Se supone que el coeficiente de pérdidas de calor es independiente de  $x$  entre  $x_1$  y  $x_2$ , esto es  $\varphi_1 = \varphi_2$ . Entonces [2.48] se puede escribir:

$$\Delta t = \{ \Delta x / \sqrt{2D\omega} \} \{ \sqrt{[(h / \omega)^{1/2} + 1]} - h / \omega \} \quad [2.49]$$

y, por tanto:

$$D = \{ (\Delta x)^2 / 2 \omega (\Delta t)^2 \} \{ \sqrt{[(h / \omega)^{1/2} + 1]} - h / \omega \} = \{ (\Delta x)^2 / 2 \omega (\Delta t)^2 \} F_f \quad [2.50]$$

$F_f \leq 1$  se introduce como un factor de pérdidas relacionado con el desfase de la onda de temperatura. Cuando las pérdidas son despreciables,  $h = 0$  y entonces  $F_f = 1$ , y la expresión para  $D$  es idéntica a la que se da para una muestra semi - infinita. Cuando hay pérdidas de calor, entonces  $F_f < 1$  y el valor medido de la difusividad es aparentemente demasiado bajo. El calor se difunde entonces hacia la periferia de la varilla entre los puntos de observación  $x_1$  y  $x_2$ .

Para seguir analizando el factor de pérdidas se introducen las siguientes expresiones:

$\tau = 2\pi / \omega$	periodo de la onda de temperatura.
$H = (h / 2) r c$	conductancia de la varilla cilíndrica. $r =$ radio de la sección transversal de la varilla.
$Bi = (H r) / K$	número de Biot para la transferencia radial de calor.
$Fo = (D \tau) / r^2$	número de Fourier para la transferencia radial de calor.

Estas expresiones se introducen en el cociente  $h / \omega$  para dar:

$$\lambda = h / \omega = (1 / \pi) Bi Fo \quad [2.51]$$

Con esta fórmula el factor de pérdida de calor puede escribirse:

$$F_f = \sqrt{[\lambda^2 + 1]} - \lambda \quad [2.52]$$

Cuando la transferencia de calor entre la barra y el ambiente es baja,  $h \rightarrow 0$ ; entonces  $\lambda \ll 1$  y  $F_f \rightarrow 1$ . La difusividad térmica puede en ese caso calcularse a partir de la expresión para una muestra semi - infinita. Se ve por tanto que el producto del número de Biot por el número de Fourier, como Lamvik los define, gobierna las condiciones experimentales bajo las cuales la barra puede considerarse como un cuerpo semi - infinito.

En la Figura 2.4 se muestra el factor  $F_f$  en función de  $\lambda$  obtenido experimentalmente. En la figura puede verse, por ejemplo, que la difusividad térmica puede obtenerse con una precisión del 10% cuando  $\lambda \leq 10^{-1}$  y del 1% si  $\lambda \leq 10^{-2}$ .

### 2.6.5.2. Criterios para el uso del decremento de la amplitud de la onda.

En la expresión [2.22] se pone de manifiesto que la onda de temperatura se propaga una cierta distancia  $\Delta x$  a lo largo del eje de la varilla con un decremento de amplitud:

$$\Delta\theta / \Delta\theta_0 = \delta = \exp\left\{-\left[\sqrt{(h^2 + \omega^2)} + h\right] / 2D\right\}^{1/2} \Delta x \quad [2.53]$$

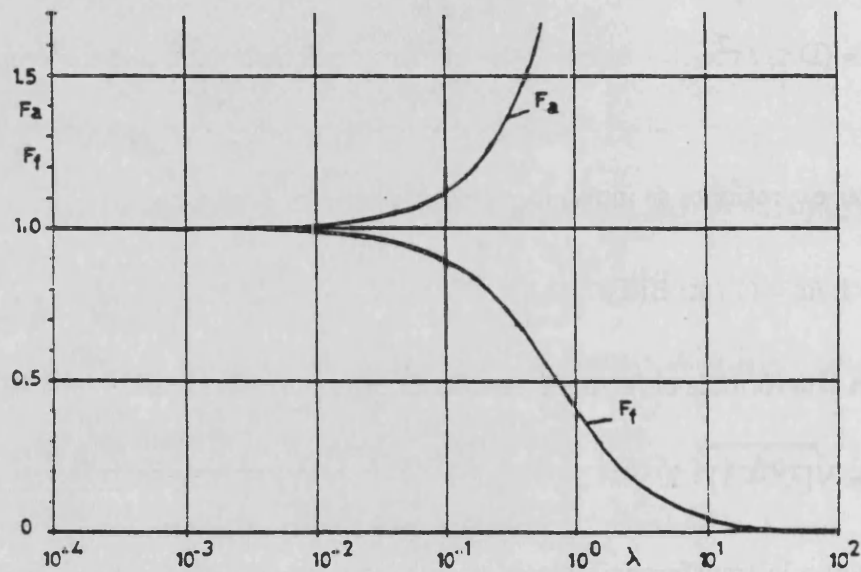


Figura 2.4. Factores de pérdidas en función de  $\lambda$  según Lamvik (1980)

Esta expresión proporciona explícitamente la difusividad térmica como:

$$D = \left\{ \pi (\Delta x)^2 / \tau (\ln \delta)^2 \right\} F_a \quad [2.54]$$

donde  $F_a$  es un factor de pérdidas de calor relacionado con el decremento logarítmico de la amplitud. Haciendo operaciones similares a las del apartado anterior,  $F_a$  puede expresarse como:

$$F_a = \sqrt{[\lambda^2 + 1]} + \lambda \quad [2.55]$$

y también aparece representado en función de  $\lambda$  en la misma Figura 2.4.

También en la figura se ve que, por ejemplo, cuando  $\lambda \leq 10^{-2}$  la difusividad térmica puede obtenerse con una precisión del 1% a partir de la ecuación para muestras semi - infinitas. El valor de la difusividad térmica determinada a partir de experiencias que impliquen valores de  $\lambda$  altos será muy elevado cuando se calcula con la expresión para muestras semi - infinitas.

### 2.6.5.3. Criterio general de Lamvik.

Los factores de pérdidas de calor son independientes de la conductividad de la muestra como puede verse en las expresiones [2.52] y [2.55] que los definen. Estos factores dependen de la capacidad calorífica, del período de la onda, de la conductancia de la varilla y del radio de la sección transversal de la muestra.

Ambos factores se relacionan entre sí mediante la expresión:

$$F_f / F_a = (\omega \Delta t / \ln \delta)^2 \quad [2.56]$$

Para un cuerpo semi - infinito,  $F_f = F_a = 1$  y de la ecuación anterior se obtiene la condición:

$$(\tau / \Delta t) \ln \delta = -2\pi \quad [2.57]$$

Esta relación puede servir como guía para asegurarse de que las medidas del desfase y del decremento de la amplitud pueden permitir calcular la difusividad térmica a partir de la ecuación para muestras semi - infinitas. La condición [2.57] se cumple

cuando el parámetro  $\lambda = (1 / \pi) Bi Fo \leq 10^{-2}$  dando entonces valores de la difusividad térmica con  $\pm 1\%$  de precisión.

## **CAPITULO 3**

### **DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL Y DETALLES EXPERIMENTALES**





## **CAPITULO 3**

### **DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL Y DETALLES EXPERIMENTALES**

- 3.1. INTRODUCCION.**
- 3.2. EQUIPO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA DIFUSIVIDAD TERMICA.**
  - 3.2.1. Generador de onda sinusoidal de baja frecuencia y fuente de potencia sinusoidal.**
  - 3.2.2. Medidor digital de fase.**
  - 3.2.3. Amplificadores de la señal de los termopares.**
  - 3.2.4. Calentador de la muestra.**
  - 3.2.5. Termopares para la medida de la temperatura.**
  - 3.2.6. Cámara de vacío y portamuestras.**
- 3.3. DETALLES EXPERIMENTALES.**



### 3.1. INTRODUCCION.

Las indicaciones actuales sugieren que los órdenes de precisión en la medida de la difusividad o conductividad térmicas en las aplicaciones industriales deben ser mejores de  $\pm 10\%$  y en la investigación básica un mínimo imprescindible resulta ser  $\pm 2\%$ . En el futuro próximo es probable que estos límites se reduzcan aún más para mantener el paso de los avances tecnológicos en general.

En el campo de la conductividad térmica de los materiales, el acento se está poniendo últimamente en los métodos dinámicos, los cuales proporcionan resultados más rápidos que los métodos estacionarios introducidos hace cerca de cien años.

Entre los métodos dinámicos periódicos quizá el más conocido sea el método de Ångström, objeto de estudio del presente trabajo. Este método se considera lo suficientemente preciso y adecuado para la medida de la difusividad térmica.

Las dos magnitudes que deben medirse experimentalmente con este método son la diferencia de fase  $\beta$  y la razón  $\delta$  de las amplitudes en dos puntos a lo largo de la longitud de una muestra en forma de barra, separados una distancia  $L$ , para una onda de temperatura que, desde el origen de la misma, se propaga a lo largo de ésta con un período  $\tau$  (ecuación [2.29]).

Este capítulo describe el equipo experimental utilizado en este trabajo para medir las magnitudes necesarias, así como los detalles experimentales que se han tenido en cuenta en el procedimiento de medida.

El aparato se utilizó previamente en la obtención de las difusividades térmicas a altas temperaturas del silicio y en algunas aleaciones de silicio y germanio (Savvides, 1978) con una precisión del  $\pm 2\%$ . En el presente trabajo se ha utilizado para la medida de la difusividad térmica a temperatura ambiente en aleaciones de silicio y germanio y en compuestos pertenecientes a los sistemas de aleaciones  $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$  y  $(\text{Pb, Sn})\text{Te}$ . También se ofrecen medidas de la difusividad térmica del germanio.

El equipo utiliza un generador de onda sinusoidal de alta estabilidad y baja distorsión de armónicos que se emplea para producir una onda sinusoidal de temperatura muy estable en un calentador situado en el origen de la muestra en cuestión. La razón de la amplitudes se mide con una precisión de  $\pm 0.5 \%$  y la fase se mide directamente en grados con un medidor digital de fase de resolución  $0.1^\circ$ , expresamente diseñado para este equipo experimental. Una diferencia de fase del orden de  $100^\circ$ , que es bastante común, vendría determinada por tanto con una precisión de  $\pm 0.2 \%$ . La precisión global del equipo experimental viene fundamentalmente determinada por la precisión en la medida de la separación de los termopares puesto que ésta aparece elevada al cuadrado en la expresión [2.29]. Esta separación puede normalmente determinarse con una precisión de  $\pm 0.5 \%$  en muestras semi - infinitas utilizando un microscopio de barrido. El error final teórico al medir la difusividad térmica en este tipo de muestras viene a ser por tanto del orden de  $\pm 2 \%$ .

### 3.2. EQUIPO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA DIFUSIVIDAD TERMICA.

Una característica del método de Ångström es el hecho de poder utilizar ondas de temperatura de períodos tan cortos como 2 s. Al proyectar un equipo experimental es esencial, por tanto, utilizar instrumentos de respuesta rápida y precisa. Los avances en instrumentación pueden así ayudar a incrementar la versatilidad y la precisión global del método para que éste pueda aplicarse a una gama de materiales cada vez más amplia.

Un equipo experimental para medir la difusividad térmica de metales que funcionó bien hasta 1300 K es el descrito en el trabajo ya clásico de Sidles y Danielson (1954, 1960). Su técnica utiliza períodos del orden de 2 min. Esto implica la necesidad de utilizar muestras de hasta 50 cm de longitud y 0.3 cm de diámetro para materiales muy buenos conductores y muestras algo más cortas para peores conductores del calor. No siempre puede conseguirse una muestra de estos tamaños, particularmente cuando se trata de no metales. Abeles et al (1960) utilizaron una técnica similar con semiconductores pero empleando períodos más cortos, de modo que la onda de temperatura se atenúa más rápidamente, pudiéndose utilizar por tanto muestras algo más cortas. Los períodos que estos autores utilizaron estaban comprendidos entre 50 y 100 s y las muestras eran del orden de 5 cm de longitud.

En general, para cumplir las restricciones impuestas por la solución matemática de la ecuación de flujo de calor, es necesario que el aumento de la temperatura de la muestra por encima de la temperatura ambiente sea pequeño para mantener la validez de la suposición de la linealidad de las pérdidas de calor con la temperatura. Además, los posibles cambios en la temperatura ambiente deben ser pequeños comparados con la amplitud más pequeña que se registre durante el tiempo en que se realiza la medida. Esto implica un adecuado control de la temperatura ambiente puesto que a veces pueden medirse amplitudes correspondientes a sólo 0.25 K. De todos modos, siempre que el ambiente que rodea a la muestra tenga una capacidad térmica razonablemente grande, los

cambios en la temperatura ambiente serán lentos y pequeños durante el tiempo necesario para realizar la medida.

Las condiciones iniciales dan origen a una solución de la ecuación con modulación sinusoidal, y si no se consigue una onda puramente sinusoidal entonces debería realizarse un análisis de Fourier. Sin embargo, los armónicos superiores se atenúan más rápidamente que los fundamentales, de manera que siempre que las medidas no se realicen demasiado cerca del origen de la muestra conectado al calentador, la onda de temperatura puede ser aproximadamente sinusoidal. Bosanquet y Aris (1954) dieron un método de cálculo que puede aplicarse a una onda cuadrada sin necesidad de realizar un análisis de Fourier.

La generación de una onda sinusoidal de temperatura y la medida precisa de la amplitud y de la fase han sido siempre un problema en los primeros equipos experimentales que se utilizaron.

Puede conseguirse un calentamiento periódico de varias formas. Puede utilizarse un transformador variable o bien un circuito de resistencias ambos regulados mediante una leva de forma apropiada, accionada por un motor síncrono, o bien puede enfocarse una fuente de radiación con intensidad suficiente sobre un extremo de la muestra y que opera mediante un interruptor accionado también por un motor síncrono (Meddins y Parrott, 1969).

Green y Cowles (1960) describieron un generador de onda original utilizando el efecto Peltier. Una termounión de semiconductores p y n se calienta y se enfría mediante inversiones periódicas del sentido de la corriente a través de esa unión. Este método tiene la ventaja sobre otros de que el promedio temporal del calor suministrado durante un ciclo puede hacerse igual a cero, de manera que la temperatura media de la muestra permanece igual a la del ambiente. Lógicamente, el método se limita al margen de temperaturas sobre el que se utilice dicha termounión más eficientemente.

El equipo experimental descrito en este trabajo fué originariamente diseñado por Savvides (1978) y se construyó con vistas a recoger todas las mejoras de los principales equipos conocidos y de las distintas técnicas de medida. Las particularidades de este trabajo en lo que se refiere a medidas en muestras de corta longitud y a las diferentes condiciones experimentales (apartado 3.3) exigieron una serie de modificaciones y mejoras para poder realizar la medida bajo esas mismas condiciones.

Se produce una onda sinusoidal de temperatura en el origen de una muestra utilizando un generador de onda sinusoidal de baja frecuencia, alta estabilidad y distorsión armónica casi nula. La etapa de amplificación utiliza un amplificador de bajo ruido y baja deriva. La fase se mide directamente con un medidor digital de fase, mientras que la amplitud se mide con un registrador XT Speedomax de LEEDS & NORTHROP de respuesta rápida. Junto a esto, el portamuestras es muy versátil y permite un cambio rápido de las muestras.

Se describen a continuación las características esenciales de los distintos aparatos que constituyen el equipo experimental de medida.

### 3.2.1. Generador de onda sinusoidal de baja frecuencia y fuente de potencia sinusoidal.

Es un instrumento versátil cuyo principio de funcionamiento es el siguiente:

Si se aplica un voltaje sinusoidal  $V = V_0 \sin \omega t$  de periodo  $\tau = 2\pi / \omega$  a una carga resistiva fija  $R$ , entonces la potencia instantánea desarrollada viene dada por:

$$P = \{V_0^2 / 2R\} \{1 - \sin [(\pi / 2) - 2\omega t]\} \quad [3.1]$$

La componente temporal de la potencia será también sinusoidal pero con un



período igual a la mitad del período del voltaje aplicado. Este fué el fundamento para la construcción del generador de onda sinusoidal de baja frecuencia.

Este instrumento puede proporcionar tensiones alternas con períodos desde 0.01 hasta 999 s. La selección del período es posible gracias a un conmutador que permite apreciar hasta tres dígitos en combinación con un conmutador de escalas (x1, x0.1 y x 0.01).

La Figura 3.1 muestra un diagrama de bloques del modo de funcionamiento del generador.

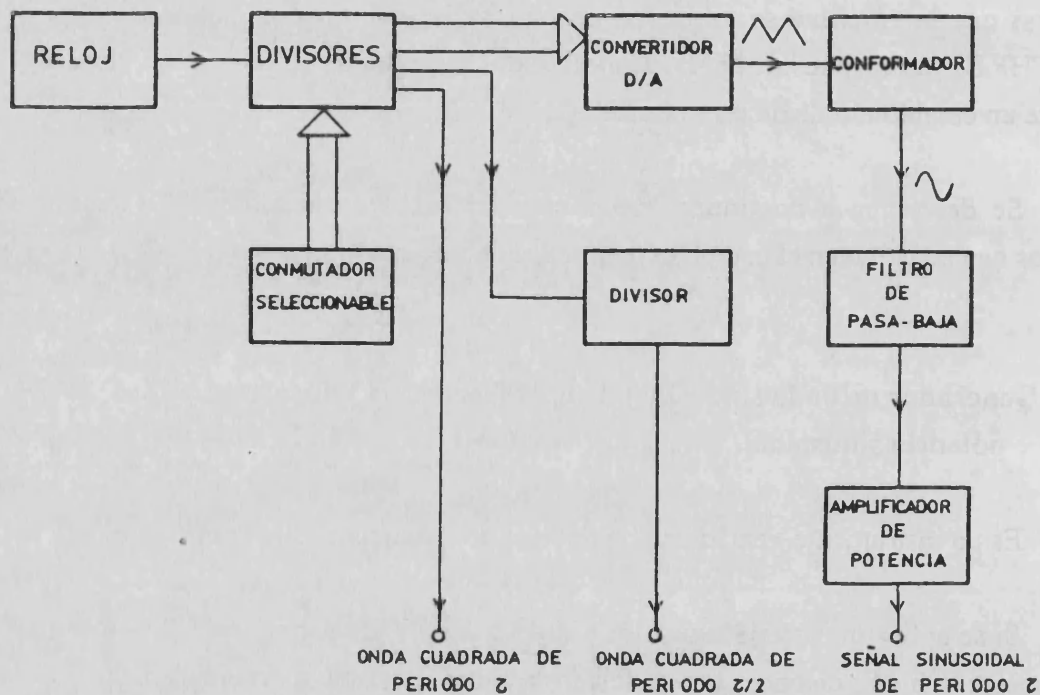


Figura 3.1. Diagrama de bloques del funcionamiento del generador de onda sinusoidal.

Las tensiones de salida corresponden a un voltaje sinusoidal de amplitud 0 - 10 V (sobre una carga de 10  $\Omega$ ), y dos señales de onda cuadrada, una de ellas de período mitad que la otra y de 6 V entre valores extremos.

El aparato presenta como particularidad relevante una gran estabilidad de amplitud, offset y período. El diseño del instrumento se basa en un generador de frecuencia estable seguido de divisores, con circuitos integrados digitales para obtener la estabilidad y el margen requeridos. Un convertidor digital - analógico genera una onda triangular que luego se configura para proporcionar una onda sinusoidal. Un amplificador de potencia con una ganancia global de tensión de 2, utiliza dos potenciómetros de diez vueltas, uno para controlar el nivel de entrada y el otro para ajustar el cero del offset de la señal de salida. Las fuentes de alimentación del generador de onda sinusoidal son fuentes estabilizadas de  $\pm 13$  V.

La función del potenciómetro del offset consiste en suprimir cualquier componente de continua en la onda sinusoidal de salida. Diez vueltas de dicho potenciómetro desplazan la salida en  $\pm 0.3$  V a partir de cero. Si la onda sinusoidal de salida del generador contiene una componente de continua, es decir  $V = V_0 \sin \omega t + V_{DC}$ , entonces la potencia que llega al calentador no es sinusoidal ya que en [3.1] aparece un término extra que varía como  $\sin \omega t$ . Esto se reflejará en la amplitud registrada por los termopares que mostrarán máximos y mínimos distorsionados.

La supresión de las componentes de continua puede hacerse de dos maneras. La señal puede anularse incrementando la frecuencia máxima, y utilizando un medidor de continua, se ajusta el potenciómetro hasta que el medidor marque cero. Alternativamente, la componente temporal del termopar que está en contacto con el calentador o con la muestra puede utilizarse como guía. En este caso, la fuerza electromotriz amplificada se muestra en función del tiempo mediante un registrador gráfico X - T. Si hay una componente de continua presente en la potencia que se suministra al calentador, entonces la amplitud de la señal registrada pone de manifiesto

máximos y mínimos. Ajustando el potenciómetro del offset se suprime esta componente hasta que la onda de temperatura presente picos iguales.

Otro aspecto a considerar es el posible cambio de la resistencia del calentador con la temperatura durante un ciclo. Si la resistencia de carga  $R$  cambia durante un período, entonces la potencia disipada también varía y aparecen armónicos superiores en la onda de temperatura. Este problema se puede resolver fácilmente mediante acoplamiento de carga haciendo igual a  $R$  la resistencia de la fuente excitadora. Ya que la resistencia de salida del amplificador es despreciable, esto puede conseguirse añadiendo en serie una resistencia que se mantiene bajo condiciones isotermas a temperatura ambiente. Por ejemplo, si  $R$  cambia en un 10% con carga, entonces  $P$  cambia en un 0.3% aproximadamente.

En este trabajo no ha sido necesario utilizar este sistema de adaptación de carga ya que no se observaron cambios de la resistencia del calentador con la temperatura durante un ciclo sencillo.

### 3.2.2. Medidor digital de fase.

El medidor digital de fase se construyó con objeto de obtener lecturas precisas de la fase en tiempos comparativamente cortos.

Brevemente, se encuentra la diferencia de fase  $\varphi$  en grados entre dos señales del mismo período  $\tau$ , en función de  $\tau$  y del retraso temporal  $\Delta t$  entre sus respectivos pasos por cero en un mismo sentido. El desfase  $\varphi$  viene dado entonces por:

$$\varphi = (\Delta t / \tau) 360^\circ \quad [3.2]$$

Se utiliza una técnica digital en dos pasos para dar la lectura directa de las diferencias de fase. El primero mide  $\Delta t$  y  $\tau$  y almacena esta información. El segundo paso utiliza una técnica de frecuencia de repetición de impulsos para determinar el cociente entre  $\Delta t$  y  $\tau$ .

La precisión de la medida de la fase depende de la precisión de la medida de los pasos por cero. Por tanto, el ruido y ciertos armónicos pueden producir errores.

En este aparato, la medida de la diferencia de fase entre dos señales de entrada se realiza midiendo independientemente la fase de cada señal respecto a una señal de referencia en onda cuadrada que tiene muy bien definidos los pasos por cero. La onda cuadrada posee la misma frecuencia que la señal de entrada y viene proporcionada por el generador de onda sinusoidal descrito en el apartado anterior.

Con el medidor digital de fase, la fase se mide directamente en grados con una resolución de  $0.1^\circ$ .

### **3.2.3. Amplificadores de la señal de los termopares.**

El equipo experimental inicialmente diseñado incluía un amplificador lineal LEEDS & NORTHRUP (tipo 9829). Este amplificador, de acuerdo con sus especificaciones, estaba diseñado para aplicaciones con niveles de señal de continua desde  $30 \mu\text{V}$  hasta  $10 \text{ mV}$ . Puede producir amplificación a partir de elementos primarios que producen una baja salida tales como termopares, termopilas, etc y es ideal para aplicaciones en que se requiere excelente estabilidad. Su precisión nominal en la escala de señales de entrada de  $30 \mu\text{V}$  a  $10 \text{ mV}$  era de  $\pm 0.4\%$ . Sin embargo, por debajo de  $30 \mu\text{V}$  la precisión global empeoraba ligeramente y, por debajo de  $10 \mu\text{V}$ , el ruido chopeado es muy señalado. El tiempo de respuesta transitoria de este amplificador es normalmente de  $1.5 \text{ s}$  para el máximo de la escala, siendo así inadecuada su utilización

cuando se emplean períodos muy cortos. Para superar estas dificultades y para poder utilizar períodos cortos se utilizó un amplificador de bajo ruido que mejora la relación señal / ruido.

Este amplificador tiene una ganancia de  $10^3 - 10^6$  y un margen de frecuencias de 0.02 a 3 Hz. El amplificador se alimenta con pilas secas y el voltaje se mantiene constante mediante circuitos integrados reguladores de tensión.

Una ventaja adicional de un sistema de amplificadores conectados en paralelo es que se reducen los efectos globales del offset y las derivas de la temperatura.

Para mejorar todavía más la relación señal / ruido para períodos cortos (10 s y menores), se conectó un filtro en la salida del amplificador. Para períodos más largos, el filtro no era necesario porque la relación señal / ruido era suficientemente buena.

Con períodos de 10 s y mayores funcionaban igualmente bien ambos amplificadores, el de LEEDS & NORTHRUP y el de bajo ruido. Cuando se utilizaba el primero, las señales de los termopares se hacían pasar previamente por fuentes de alimentación compensadoras de offset para así eliminar las componentes de continua, como ya se ha indicado anteriormente. Estas fuentes de alimentación utilizaban dos potenciómetros de 10 vueltas para el ajuste grueso y el ajuste fino. La tensión necesaria era pequeña ya que las uniones de referencia de los termopares se mantenían próximas a la temperatura ambiente de la muestra.

#### 3.2.4. Calentador de la muestra.

El calentamiento sinusoidal de la muestra era proporcionado por un pequeño calentador que tenía una sección transversal similar a la de cada muestra. El calentador se construía insertando una resistencia en miniatura de 0.8 mm de diámetro,

proporcionada por RESISTA (Alemania Occidental), en un agujero realizado en un pequeño bloque de cobre. Dicho bloque tenía su superficie pulida y niquelada para reducir su emisividad. El contacto térmico entre la pequeña resistencia y el bloque de cobre se aseguraba mediante un cemento constituido por una mezcla de polvo de silicio con silicona. Una resistencia de  $47 \Omega$  proporcionaba en este caso una potencia de aproximadamente 1 W con una fluctuación del orden de 2 K en la temperatura de la base de la muestra. Esta se fijaba al calentador mediante una pasta de plata que se endurecía desecándola en un horno a una temperatura de 425 K aproximadamente.

Vandersande y Pohl (1980) han investigado con detalle si la potencia suministrada al calentador produce o no algún efecto en los resultados obtenidos. Variaron entre 0.1 W y 8.5 W pico a pico a temperaturas entre 80 y 500 K la potencia suministrada a dos calentadores de  $60 \Omega$  conectados respectivamente a una muestra de sílice vítrea (poco conductor del calor) y a otra de cuarzo cristalino (buen conductor del calor). Debido al tamaño de los calentadores, esto corresponde aproximadamente a 0.3 y  $25 \text{ W / cm}^2$  pico a pico, respectivamente. Para ambas muestras se encontró que una potencia excesiva daba valores para la difusividad que eran más bajos que los obtenidos con potencias más bajas desde 80 K hasta la temperatura ambiente, mientras que por encima de esta temperatura, los resultados eran más altos que los obtenidos con baja potencia.

La razón de que las potencias más altas den resultados erróneos puede pensarse que está relacionada con la restricción impuesta por la solución de la ecuación de flujo de calor [2.16], que es que el aumento de la temperatura de la muestra por encima de la temperatura del entorno sea pequeño para mantener la validez de la suposición de pérdidas de calor lineales. Este no era, efectivamente, el caso con las potencias más altas utilizadas. Además es posible que, con potencias más altas, la radiación procedente del calentador en la cámara de la muestra pueda calentar directamente los termopares.

### 3.2.5. Termopares para la medida de la temperatura.

En la actualidad, los gradientes de temperatura se miden normalmente mediante termopares excepto a muy bajas temperaturas en que se usan termómetros de gas y ciertos termómetros de resistencia eléctrica y a muy altas temperaturas donde se utilizan pirómetros ópticos. Los termopares tienen la ventaja de ser de pequeño tamaño (los diámetros de las uniones son del orden de 0.3 mm), lo cual es un requisito esencial para obtener temperaturas en puntos muy bien definidos de un cuerpo sin perturbar mucho el flujo de calor. Tales termopares deben, sin embargo, satisfacer otros cuatro requisitos: a) alta sensibilidad, b) buen contacto térmico entre la soldadura y la muestra, c) que no haya ganancias ni pérdidas de calor a lo largo de los hilos que los componen, lo cual afectaría a la temperatura de la soldadura, y d) que no tengan ninguna variación de composición ó estructura ya que es sólo para hilos homogéneos para los que la fuerza electromotriz se determina unívocamente por la diferencia de temperaturas entre las soldaduras.

Una ventaja que resulta al medir la difusividad térmica en lugar de la conductividad es que no es necesario calibrar los termopares para leer la temperatura ya que no se miden valores absolutos de ésta, sino sólo su cociente y el desfase de onda. Sólo se requiere por tanto que las pendientes de las curvas de la fuerza electromotriz del termopar en función de la temperatura sean las mismas para los dos termopares, cosa que se garantiza al estar contruidos de forma totalmente idéntica.

La temperatura absoluta de la muestra sólo necesita conocerse en la medida en que es necesario calcular la temperatura media de la misma para dar una indicación de la temperatura a la que se refiere el valor final obtenido para la difusividad. Para ello se utilizaron las Tablas de Características de los termopares cobre - constantan de acuerdo con la British Standard Specification (BS 1828).

En este trabajo, los termopares se han construido con hilos de cobre y constantan

de 0.08 mm de diámetro, cumpliéndose fácilmente el requisito c) anterior. Las soldaduras se hacían mediante descarga eléctrica de un condensador. Se fijaban en agujeros de 0.3 - 0.5 mm de diámetro practicados en la misma muestra y que llegaban hasta el centro de la misma. Los agujeros se realizaban mediante un taladro especial de ultrasonidos que el C.S.I.R.O. (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) poseía en su National Measurement Laboratory de Lindfield (Sydney). La fijación de los termopares en los agujeros de la muestra se hacía utilizando "minas de grafito" y añadiendo un adhesivo formado por polvo de silicio y silicona. Esta técnica proporcionaba un contacto térmico excelente con la muestra y aseguraba que los termopares se situaran correctamente, quedando firmemente adheridos a la misma.

Los termopares, así contruidos y montados, tenían un tiempo de respuesta muy corto y, al ser de tamaño tan pequeño, puede considerarse que la medida de la temperatura proporcionada era puntual sin producir perturbaciones en el flujo de calor.

Mientras que el primer termopar debe estar tan próximo al calentador como sea posible (normalmente entre 2 y 4 mm), no es posible dar una posición óptima para el segundo. El primero se suele colocar a unos 2 mm del calentador para que se filtren los posibles armónicos procedentes de aquél y así sólo llegue al termopar primero una onda sinusoidal pura, la cual, de hecho, se ha registrado y medido en cada caso. Una buena posición de partida viene a ser aquella en que la separación de ambos termopares sea aproximadamente la cuarta parte de la longitud de la muestra. Si no se obtiene una señal aceptable en el segundo termopar, entonces debe disminuirse la separación de los termopares. La solución alternativa, incrementar la potencia de entrada aumentando la potencia del calentador, puede hacer que la temperatura de la muestra aumente demasiado por encima de la del ambiente y ya no pueda aplicarse la condición de linealidad de las pérdidas de calor.

En la mayoría de las muestras estudiadas en el presente trabajo, las medidas se han realizado con diferentes separaciones entre los termopares puesto que no hay en la



bibliografía un criterio concreto y las difusividades de los materiales utilizados eran de distinto orden de magnitud.

La fórmula de Ångström, [2.29], muestra que la imprecisión en la medida de la separación de los termopares es particularmente importante puesto que ésta aparece elevada al cuadrado en dicha expresión, y se debe prestar la mayor atención posible a este problema. La transcendencia es lógicamente mayor en el estudio de las muestras más cortas como se verá en el Capítulo 7.

La medida de esta distancia es una fuente posible de error común a todos los métodos de medida de la conductividad o la difusividad térmicas. El tamaño finito de los termopares y la posible distorsión del flujo de calor debida a la diferencia entre las conductividades térmicas de los hilos de los termopares y la muestra, hacen difícil encontrar la verdadera distancia de separación entre los termopares.

En este trabajo, esta distancia se ha determinado con una precisión de hasta el 0.5% para las muestras más largas utilizando un microscopio de barrido. Siempre se ha considerado, al medir la separación de los termopares en cada caso, que la soldadura estaba en el centro del agujero y la medida de L se ha realizado moviendo el objetivo del microscopio de barrido primero de izquierda a derecha y después de derecha a izquierda, tomando como valor de L la media de ambos resultados.

Los hilos de los termopares se soldaban entonces a otros hilos de cobre más gruesos (0.5 mm de diámetro) y estas uniones se mantenían a la temperatura del sumidero térmico ya que es esencial mantener las soldaduras frías de los termopares (soldaduras de referencia) a la misma temperatura, preferiblemente introduciendo estas uniones en un ambiente adecuado de temperatura constante de gran capacidad térmica, para que cualquier fluctuación térmica en la temperatura tenga una constante de tiempo alta comparada con el tiempo necesario para tomar la medida.

Con los termopares, como se ha mencionado anteriormente, interesa medir cocientes de temperatura más bien que temperaturas absolutas. Estando ambos tan próximos, los efectos debidos a lentas variaciones de temperatura ambiente y de la muestra afectan prácticamente del mismo modo a ambos y no es preciso tenerlos en cuenta.

### 3.2.6. Cámara de vacío y portamuestras.

Los detalles de construcción de la cámara de vacío se muestran en la Figura 3.2. Fue diseñada para trabajar hasta 800 K y para que su temperatura fuese estable durante todo el tiempo de la experiencia. La calefacción de la cámara se consigue bobinando hilo Kanthal no inductivamente sobre un cilindro de cobre niquelado, D, que forma parte de la cámara interior, Q donde se aloja la muestra. En esta cámara puede hacerse el vacío hasta  $10^{-6}$  Torr. Para aislar el hilo Kanthal se utiliza cemento de alúmina y cinta de amianto. Rodeando el calentador y en la cámara exterior P, se encuentran dos blindajes contra la radiación que ayudan a reducir al mínimo las pérdidas de calor y por tanto la variación de la temperatura. En esta cámara P el vacío puede llegar hasta  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr. La cámara exterior principal A es un recipiente cilíndrico de cobre de paredes gruesas que va refrigerado por agua.

Es importante que durante el tiempo que dura la medida no haya cambios en la temperatura ambiente de la cámara puesto que la precisión de la medida de la diferencia de fase y de la amplitud de la onda depende fuertemente de la estabilidad de esta temperatura en la cámara en que está situada la muestra. Por esta razón, se utilizaba una fuente de potencia estabilizada para proporcionar energía al calentador de la cámara hasta conseguir las condiciones estacionarias de temperatura.

La gran capacidad térmica de la cámara de vacío y de la cámara donde se aloja la muestra, en particular, el cilindro grueso exterior de cobre y el gran sumidero de calor, reducían las fluctuaciones aleatorias de la temperatura en los termopares de medida por debajo de niveles observables una vez que se había alcanzado el equilibrio térmico.

La Figura 3.3 representa el portamuestras con una muestra montada. El portamuestras forma parte de una varilla que se introduce en la cámara Q más interior. Para que exista un buen contacto térmico entre el sumidero térmico y la cámara del calentador se utilizan contactos elásticos, G, de cobre - berilio. Los cables de los termopares que vienen de la muestra se sueldan con cables de cobre más gruesos y sus uniones se fijan sobre los bloques de la unión de referencia, C. Estos bloques están eléctricamente aislados pero en buen contacto térmico entre sí y cada uno con el sumidero de calor. Sobre uno de estos bloques se fija un termopar de cobre - constantan para medir la temperatura de la soldadura de referencia, y cuya unión de referencia se mantiene dentro de un vaso Dewar a temperatura fija y determinada próxima a la del ambiente. Los demás cables terminales que vienen de la muestra se llevan a un bloque de alúmina L donde se sueldan a cables más gruesos que se fijan a dicho bloque mediante tuerca y tornillo. Todos los cables gruesos de cobre se llevan a la parte superior de la varilla - soporte del portamuestras a través de tubos de alúmina (M) de varios agujeros donde se sueldan a dos conectores de diez terminales de OXFORD INSTRUMENTS. Los cables que conectan la varilla - soporte a los diversos instrumentos de medida son blindados.

Finalmente, la Figura 3.4 muestra un diagrama de bloques del circuito completo para medir la difusividad térmica.

- A. Recipiente cilíndrico de cobre de paredes gruesas.
- B. Refrigeración por agua.
- C. Pantallas de radiación - Recipientes cilíndricos de cobre niquelado.
- D. Recipiente de cobre niquelado.
- E. Calentador de Kanthal.
- F. Portamuestras.
- G. Contactos elásticos de cobre-berilio.
- H. Tubo de acero inoxidable que contiene los tubos de alúmina con varios orificios.
- I. Bridas de acero inoxidable.
- J. Junta de cobre.
- K. Tubo de acero inoxidable.
- L. Discos de acero inoxidable que actúan como blindajes para la radiación.
- M. Entrada para los diversos conductores que han de conectarse al calentador de Kanthal y a los termopares.
- N. Entrada para los diversos conductores que han de conectarse en el portamuestras.
- O. Juntas "O".
- P. Cámara exterior.
- Q. Cámara que contiene la muestra.
- R. Termopar para el control de temperatura.
- S. Placa de latón.

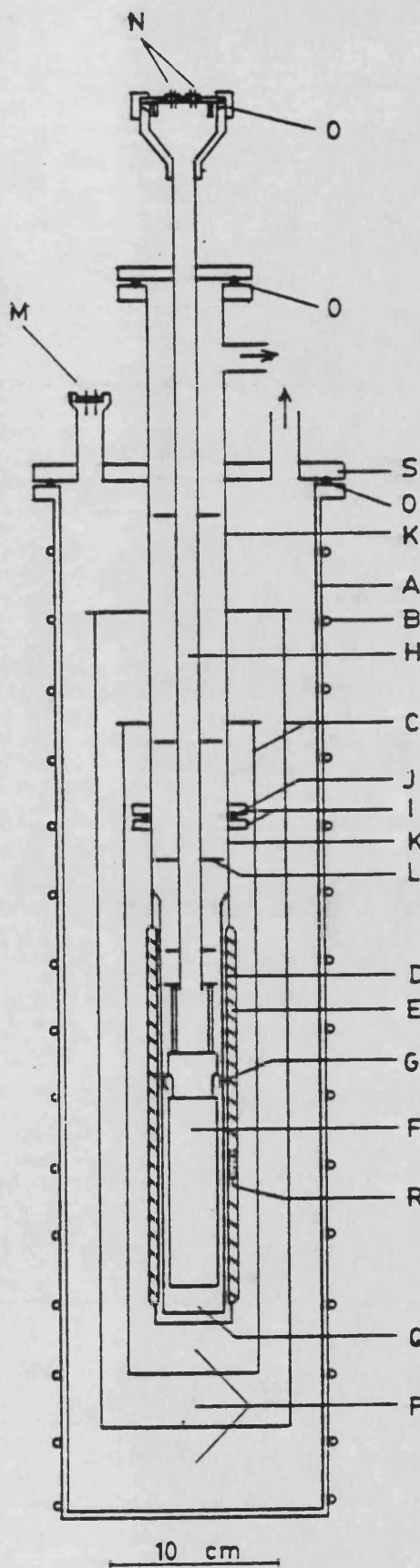


Figura 3.2. Cámara de vacío.

- A. Muestra.
- B. Sumidero de calor.
- C. Bloques que constituyen la unión de referencia de los termopares - cobre niquelado.
- D. Calentador de la muestra.
- E. Muelle de molibdeno.
- F. Barra de alúmina.
- G. Contactos elásticos de cobre-berilio.
- H. Pantalla de radiación.
- I. Tornillos de acero inoxidable.
- J. Aislamiento de mica.
- K. Tornillos de acero inoxidable.
- L. Bloque terminal de alúmina.
- M. Tubos de alúmina con varios orificios.
- N. Tubo de acero inoxidable de paredes delgadas.
- O. Tornillos pequeños de cobre niquelado.
- P. Pantalla de radiación - disco de acero inoxidable.

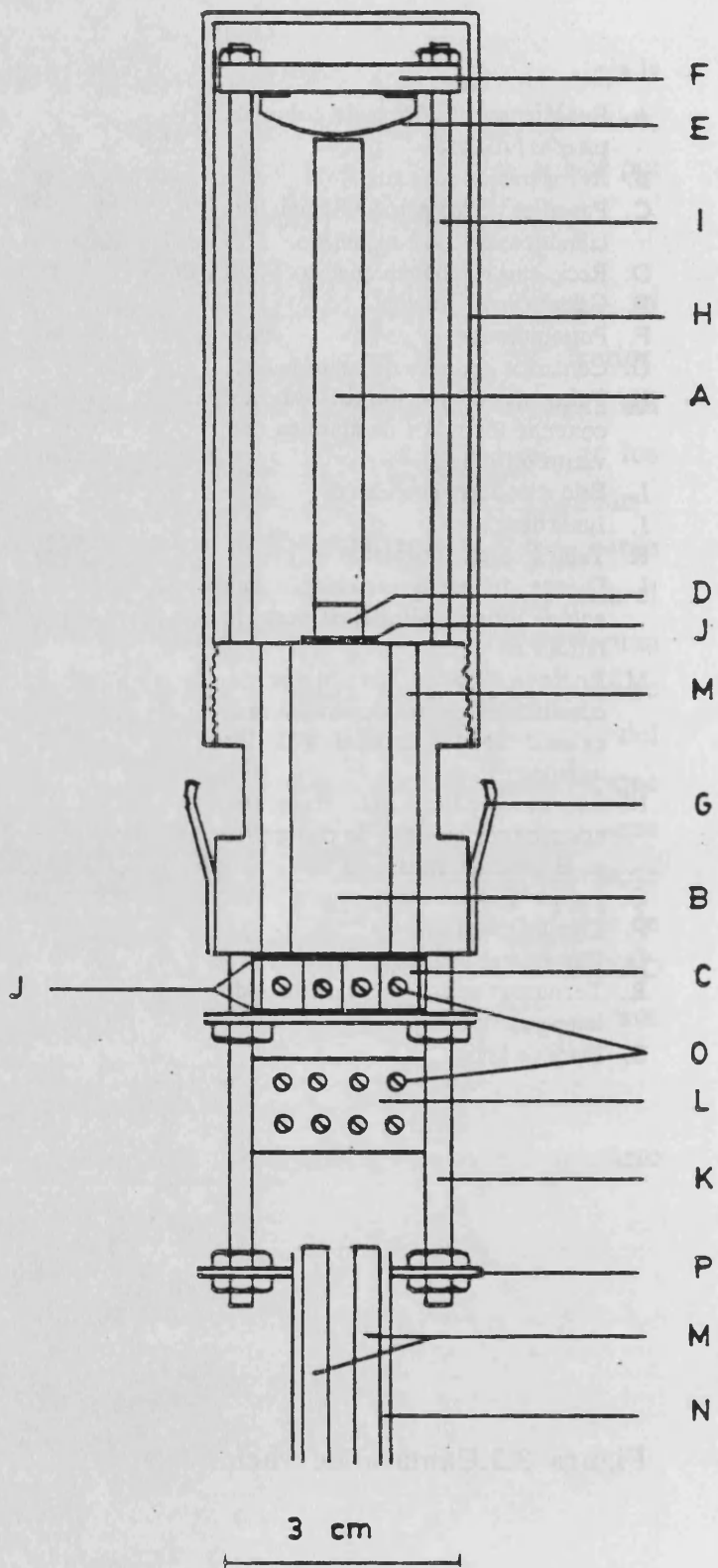


Figura 3.3. Portamuestras.

### 3.3. DETALLES EXPERIMENTALES.

Las muestras estudiadas tenían forma de barra de sección rectangular de unos 4 mm de arista y diversas longitudes que se montaban en el portamuestras como se indica en la Figura 3.5. La versatilidad de este instrumento ha permitido el estudio de las muestras bajo diferentes condiciones experimentales, como puede verse en dicha figura.

Bajo la condición que puede llamarse de extremo fijo, la muestra se coloca entre el calentador y el sumidero térmico. Para asegurar el contacto térmico con éste, se aplicaba pasta de plata en la superficie de contacto entre ambos y después se desecaba a 425 K (Figura 3.5 a).

La condición de extremo libre se muestra en la Figura 3.5 b; y para poder aplicar la condición de extremo aislado, se colocaba en el extremo de la muestra una barra de alúmina de sección similar a la de la muestra como se ve en la Figura 3.5 c.

Lógicamente la medida de la difusividad térmica bajo estas tres condiciones experimentales tiene interés cuando las muestras eran suficientemente cortas como para que la onda de temperatura no se amortiguara completamente en el extremo. Este estudio se aborda con más detalle en el Capítulo 7.

La fuerza electromotriz generada en cada termopar podía seleccionarse de las demás mediante un conmutador giratorio de LEEDS & NORTHRUP y se llevaba luego

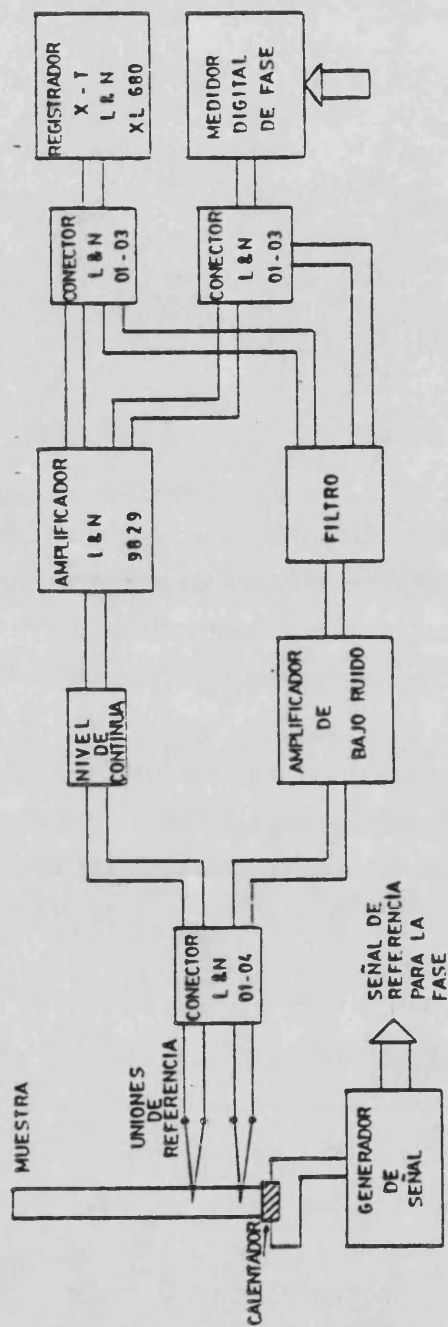
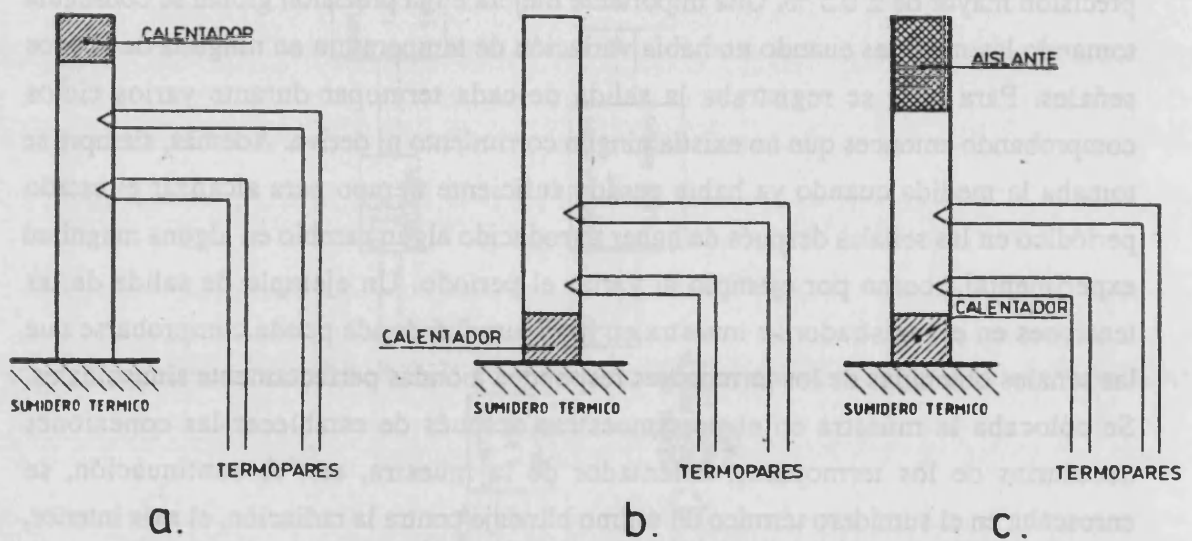


Figura 3.4. Diagrama de bloques del circuito de medida de la difusividad térmica. Los conectores, el amplificador 9829 y el registrador X - T son de LEEDS & NORTHRUP.

a uno de los amplificadores. De ahí se obtenían dos salidas idénticas, una se llevaba al medidor de fase y la otra al registrador X -T. Este era un registrador X -Y, X -T Speedomax de LEEDS & NORTHROP que cubría un margen de entrada de 1 mV - 100 V con un barrido total de la banda de papel de 250 mm. El tiempo de barrido de la banda de papel de este registrador es de 0.5 s y podía seguir todas las señales utilizadas en el presente trabajo. Normalmente, los márgenes del amplificador y del registrador se ajustaban de manera que las trazas de las señales cubrían más de la mitad de la anchura del papel del registrador. Esto permitía medidas de la razón de las amplitudes con una precisión mayor de  $\pm 0.5 \%$ . Una importante mejora en la precisión global se conseguía tomando las medidas cuando no había variación de temperatura en ninguna de las dos señales. Para ello, se registraba la salida de cada termopar durante varios ciclos comprobando entonces que no existía ningún corrimiento ni deriva. Además, siempre se tomaba la medida cuando ya había pasado suficiente tiempo para alcanzar el estado periódico en las señales después de haber introducido algún cambio en alguna magnitud experimental, como por ejemplo al variar el período. Un ejemplo de salida de las tensiones en el registrador se muestra en la Figura 3.6 donde puede comprobarse que las señales obtenidas de los termopares responden a ondas perfectamente sinusoidales. Se colocaba la muestra en el portamuestras después de establecer las conexiones necesarias de los termopares, calentador de la muestra, etc. A continuación, se enroscaba en el sumidero térmico un último blindaje contra la radiación, el más interior, que estaba por tanto cubriendo la muestra a la temperatura del sumidero. Se instalaba el portamuestras en la cámara de vacío, se seleccionaba el período y se hacía el vacío en el sistema llegando hasta  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr (alto vacío) para evitar el efecto de la convección libre.

La consistencia de las medidas de la difusividad térmica con el presente equipo experimental se ha observado que es bastante alta. Esto se ha puesto de manifiesto al repetir medidas en la misma muestra bajo las mismas condiciones experimentales, en algunos casos incluso con intervalos de tiempo de varios meses entre las medidas repetidas.





**Figura 3.5. Condiciones experimentales de la muestra.**

- a) Condición (HS) : Extremo en contacto con un sumidero térmico.
- b) Condición (FE) : Extremo libre.
- c) Condición (IE) : Extremo en contacto con un aislante.

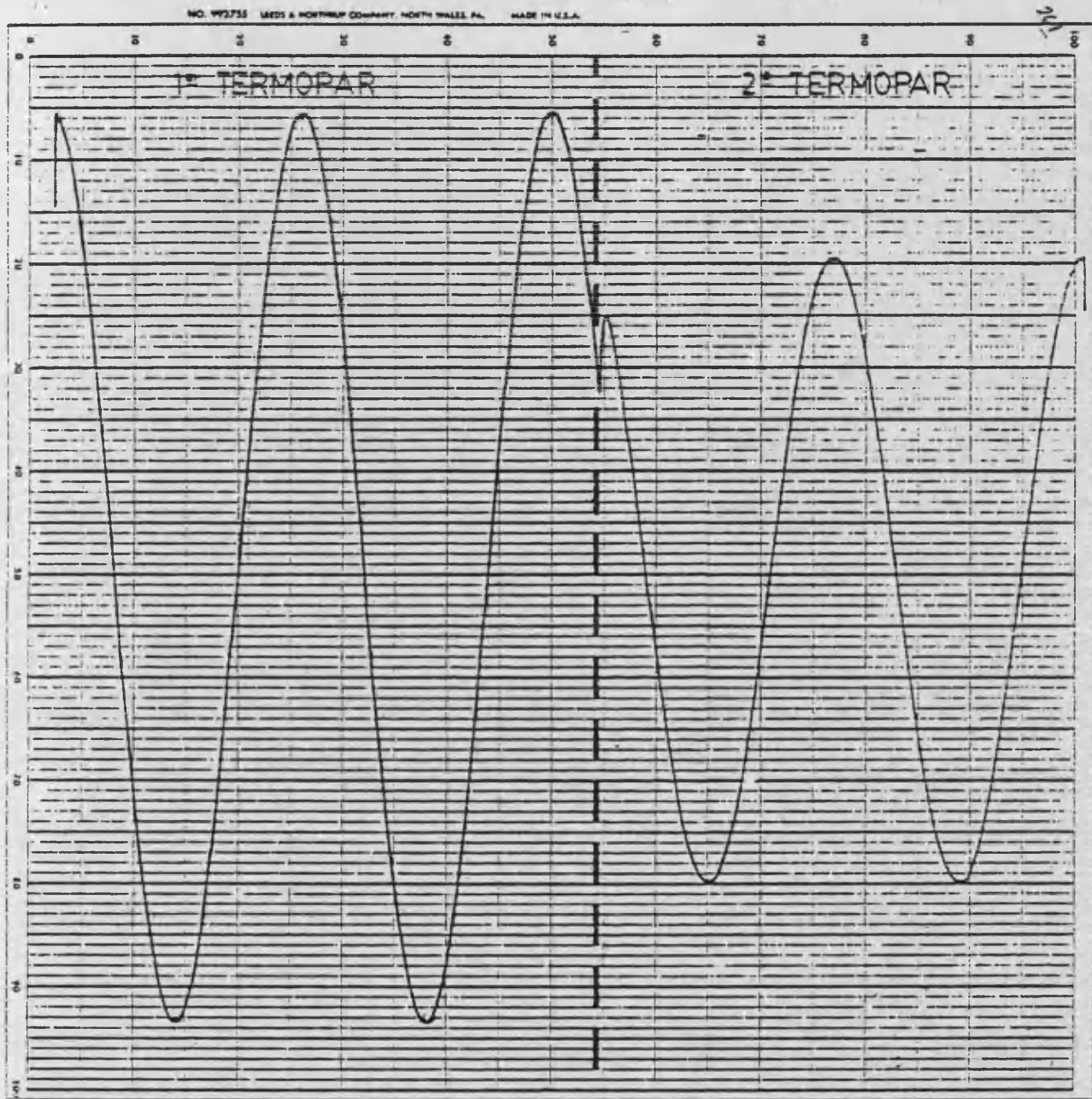


Figura 3.6. Tensiones en los termopares de medida.



## **CAPITULO 4**

**SIMULACION ANALOGICA Y DIGITAL DE LOS PROCESOS  
DE TRANSFERENCIA DE CALOR POR CONDUCCION.  
METODO DE LIEBMANN.**



## **CAPITULO 4**

### **SIMULACION ANALOGICA Y DIGITAL DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR POR CONDUCCION.**

#### **METODO DE LIEBMANN.**

##### **4.1. INTRODUCCION.**

##### **4.2. EL TRATAMIENTO ANALOGICO.**

##### **4.3. VENTAJAS DE LOS MODELOS ANALOGICOS ELECTRICOS.**

##### **4.4. METODO DE LIEBMANN.**

###### **4.4.1. Introducción.**

###### **4.4.2. Principio del método analógico de Liebmann.**

###### **4.4.3. Realización práctica del circuito electrico de simulación y de las fuentes estabilizadas de tensión.**



#### 4.1. INTRODUCCION.

Se ha visto en el Capítulo 2 que el método de Ångström sólo es aplicable sin limitaciones cuando la muestra del material a estudiar tiene la forma de una varilla larga y delgada, de manera que pueda ser considerada como semi - infinita desde el punto de vista de la onda sinusoidal de temperatura que se amortigua completamente en el extremo frío de la muestra.

Sin embargo, muy a menudo las muestras de que se dispone no son lo suficientemente largas como para que el método de Ångström pueda aplicarse según su configuración original. Este es un problema frecuente, por ejemplo, en el campo de los estudios geotérmicos en los que no siempre se dispone de muestras grandes de los minerales que constituyen las rocas de interés geofísico (Kanamori et al., 1968) o cuando se trata de medir la difusividad térmica de muestras lunares (Horai y Winkler, 1980). El mismo problema aparece en la tecnología de materiales nuevos donde no siempre es posible obtener dichos materiales en grandes cantidades. En estos y otros casos similares, es difícil tener en cuenta los complicados fenómenos que tienen lugar dentro de la muestra como por ejemplo los debidos a las reflexiones de la onda térmica en el extremo de la misma.

Se ha elaborado un modelo de simulación analógica eléctrica para poder sustituir el fenómeno que se considera, la transmisión del calor a lo largo de una muestra de



material sólido, por otro similar, más versátil, donde se simplifique la investigación y donde los parámetros que definen el sistema estén siempre controlados. De este modo, sería posible obtener la respuesta del sistema a partir del conocimiento de la respuesta del sistema analógico.

El método analógico eléctrico escogido en este trabajo ha sido el método de Liebmann donde la simulación se realiza mediante una red de resistencias. Este método ha sido previamente utilizado con éxito para la simulación analógica bajo condiciones estacionarias y transitorias en otros casos como por ejemplo un colector solar plano de características usuales (Larumbe, López - Baeza y de la Rubia, 1985).

## 4.2. EL TRATAMIENTO ANALOGICO.

Solucionar un problema físico es determinar la respuesta efectuada por una excitación dada que actúa sobre un sistema específico. La solución más satisfactoria después de la experimental sería una descripción matemática completa. Por ello se han desarrollado técnicas adecuadas para el tratamiento analítico de algunos problemas físicos. Desgraciadamente, estos métodos resultan a menudo inadecuados o poco prácticos en muchas aplicaciones concretas. La mayor parte de las técnicas analíticas más corrientes son eficaces sólo en problemas de geometrías sencillas tales como esferas, cilindros, etc y muchas veces presentan la solución en forma de series infinitas de funciones matemáticas complicadas que frecuentemente son difíciles de interpretar en un contexto físico si no se hacen hipótesis simplificadoras que ayuden a plantear el problema de un modo más asequible matemáticamente.

El método analógico es un intento de evitar las limitaciones o quizá los

requisitos excesivamente formalistas de un tratamiento puramente matemático. Dos sistemas se dice que son análogos si hay una correspondencia tanto entre cada elemento de los dos sistemas como entre las funciones excitación y respuesta de estos elementos y del sistema considerado como un todo.

Un tipo familiar de analogía es el modelo a escala o de semejanza geométrica. Aquí, cada elemento del prototipo se reproduce en el modelo pero con un tamaño diferente. También es necesario, por supuesto, que la excitación sea ampliada o reducida de manera adecuada.

Un tipo más sutil de analogía es la que se establece entre sistemas que pertenecen a dos categorías físicas completamente diferentes. La analogía entre tales sistemas frecuentemente se deduce observando las semejanzas entre las ecuaciones características de los dos sistemas.

La característica esencial de la analogía no es la correspondencia numérica entre los valores de los elementos. Esta reside más bien en el hecho de que a cada variable dependiente y a todas sus derivadas en un sistema, corresponde una variable con sus correspondientes derivadas en el otro sistema, y que las funciones correspondientes se relacionan de una manera definida o específica, de tal modo que, si se conoce cada función en un sistema, la función correspondiente en el segundo sistema puede predecirse. Esto es lo que se quiere significar mediante el término *analogía*.

Es completamente posible desarrollar modelos analógicos sin utilizar la alternativa matemática, esto es, aplicando conceptos puramente físicos. Esta última forma es particularmente valiosa cuando las expresiones matemáticas son excesivamente complicadas. De cualquier modo, puesto que una de las principales ventajas de la solución analógica es el sentido físico que es capaz de proporcionar, no sería lógico perder tal perspectiva física debido a un excesivo apoyo en técnicas puramente matemáticas.

### 4.3. VENTAJAS DE LOS MODELOS ANALOGICOS ELECTRICOS.

Dos sistemas son análogos si sus respuestas a excitaciones similares son también semejantes. El propósito general de trabajar con modelos analógicos es determinar o predecir, incluso de una forma cuantitativa, la respuesta de un sistema que no puede ser construido o analizado directamente si no es a costa de una dificultad o un gasto excesivos. En diferentes problemas físicos, esto puede ser debido a que el sistema es inaccesible, como por ejemplo un yacimiento de petróleo a muchos kilómetros bajo tierra o el estudio de las características térmicas de la formación de un magma sálico (J. de la Rubia et al, 1970 a y b); o porque es difícil alcanzar algunas porciones del campo de que se trate, como es el caso del interior de un conductor térmico (presente estudio); o porque el sistema es demasiado extenso, como por ejemplo el campo electromagnético debido a una antena; o porque las medidas necesarias requerirían una instrumentación compleja y costosa. Conveniencia y economía son por tanto, las consideraciones primarias al seleccionar el sistema analógico.

Todos los sistemas analógicos tienen una característica común por la que la solución de los problemas que se obtiene con ellos es diferente, por ejemplo, de la que se obtiene mediante un análisis numérico.

En un modelo analógico, las magnitudes que se determinan con la solución del problema siempre aparecen como magnitudes físicas, por ejemplo, como voltajes o corrientes. Siempre hay, por tanto, un límite en la precisión con que puede expresarse la solución. Los errores se deben a errores en las medidas y a las tolerancias al construir el sistema analógico. Frecuentemente, también aparece un error adicional debido a que la analogía no es perfecta. Estos errores pueden llegar a ser tan grandes como por ejemplo

un 10 % en algunos casos, y tan pequeños como 1 parte en 10000, o incluso menos, en otros. Pero los errores son inevitables y no pueden reducirse por debajo de un cierto nivel dado por el tipo y, a menudo, por las dimensiones físicas del sistema analógico.

Hay diversos tipos de modelos analógicos. Muchos (especialmente algunos computadores analógicos) son de un tipo muy especializado, diseñados para un fin específico o un tipo de problema muy particular.

El uso extensivo de los modelos analógicos eléctricos radica en la facilidad con que pueden construirse sistemas de características específicas, aplicarse las excitaciones eléctricas deseadas y medirse y registrarse las respuestas en cualquier parte del sistema.

Con circuitos eléctricos como modelos analógicos pueden evitarse los problemas de pérdidas y transferencias espúreas de energía que causan tantas dificultades en los sistemas térmicos. Las medidas térmicas son muy delicadas de realizar, de modo que la exploración termométrica de las paredes que reciben calor o que se enfrían no es fácil más que en la misma superficie y casi siempre perturba el flujo calorífico. Por el contrario, la electricidad se presta muy bien a las medidas. Esta es una de las principales razones por las que el presente estudio también se ha abordado desde un punto de vista analógico.

Por ejemplo, no existe en la actualidad un contador de flujo térmico satisfactorio, mientras que los amperímetros, que miden el flujo eléctrico equivalente, son aparatos de gran precisión y sencillez. La temperatura no es fácil de controlar y de mantener en límites bien definidos, mientras que sí es posible hacerlo con potenciales eléctricos para valores bien determinados de antemano.

La instrumentación eléctrica de alta calidad es fácil de conseguir, está bien normalizada y resulta fácil su empleo para realizar las medidas oportunas. Finalmente, no es muy complicado construir los modelos eléctricos necesarios, lo cual es una

ventaja importante sobre los sistemas dinámicos y estructurales que requieren a veces una terminación mecánica de gran precisión.

Otra razón importante para la aceptación general de los modelos analógicos eléctricos es la universalidad de sus aplicaciones. La mayor parte de los problemas físicos pueden tratarse con éxito mediante analogías eléctricas. Esto no puede decirse respecto a estos modelos analógicos.

En el presente trabajo se han utilizado dos técnicas analógicas eléctricas. Una es la técnica del papel conductor que se ha utilizado para evaluar una corrección en la longitud de una muestra embutida en un sumidero térmico de gran capacidad calorífica. Los detalles se dan en el Capítulo 5. La otra técnica es la de redes de resistencias que ocupa un núcleo fundamental en el presente trabajo y que se ha abordado desde un punto de vista muy concreto como es la utilización del método de Liebmann para elaborar un modelo de simulación del método de Ångström, objeto central del presente trabajo.

#### 4.4. METODO DE LIEBMANN.

En este capítulo se describe un método analógico basado en redes de resistencias primeramente descrito por G. Liebmann para la solución de problemas de transferencia de calor tanto estacionarios como transitorios. La temperatura viene representada por el voltaje, las "resistencias térmicas" del problema vienen dadas por una serie de resistencias eléctricas y el resto de las constantes térmicas se determinan a partir de las resistencias llamadas de drenaje. La solución en intervalos finitos de tiempo  $\Delta t$  se

obtiene mediante reajustes sucesivos de los potenciómetros que proporcionan los voltajes a la red eléctrica. El método es muy flexible puesto que los intervalos de tiempo  $\Delta t$  y todas las constantes térmicas pueden ajustarse durante el proceso. Este método, además, puede aplicarse a problemas de considerable complejidad y una de sus características esenciales es su estabilidad. Pueden obtenerse precisiones superiores al 1%.

#### 4.4.1. Introducción.

La descripción matemática más general de la conducción del calor en un sólido viene dada por la ecuación:

$$\text{div} (K \text{ grad } T) = c \rho (\partial T / \partial t) \quad [4.1]$$

sujeta a cualesquiera condiciones iniciales y de contorno. En un caso completamente general, la capacidad calorífica por unidad de volumen  $c \rho$  y la conductividad térmica pueden ser funciones de las coordenadas  $(x, y, z)$  ó  $(r, z)$  y también de la temperatura  $T$ .

La principal característica del método de Liebmann surge del hecho de que utiliza intervalos finitos de espacio y de tiempo. Esto es lo que le distingue de otros métodos analógicos anteriores basados en redes de resistencias y condensadores (Beuken, 1937; Paschkis y Baker, 1942; Doria, 1968) en los que se utilizan intervalos finitos de espacio pero el tiempo a escala, continuamente variable, se utiliza como una variable independiente. Si bien el método de Liebmann, comparado con el de Beuken, es menos rápido e intuitivo, el hecho de que pueda elegirse y cambiarse la escala de tiempos, proporciona al método una gran versatilidad a la hora de imponer las diferentes condiciones en el proceso de simulación, permitiendo la interrupción arbitraria del proceso de solución para hacer ajustes en los parámetros del problema.

#### 4.4.2. Principio del método analógico de Liebmann.

Básicamente, el método de Liebmann (Liebmann, 1950) es un método de redes de resistencias eléctricas para resolver paso a paso ecuaciones en diferencias finitas que son aproximaciones de las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales que expresan los fenómenos físicos.

La analogía entre la ecuación de Fourier [4.1] y la ecuación que gobierna la distribución de potenciales eléctricos, permite abordar el problema de la solución de dicha ecuación con mayor facilidad.

La descripción del método de Liebmann puede realizarse aplicándolo al problema objeto de estudio del presente trabajo. En este caso, la muestra, una varilla larga y delgada, se considera dividida en elementos de longitud finita y arbitraria  $\Delta x$  (Figura 4.1). En esta figura se ven claramente diferenciados los elementos  $M - 1$ ,  $M$  y  $M + 1$  situados a distancias  $(m - 1) \Delta x$ ,  $m \Delta x$  y  $(m + 1) \Delta x$  respectivamente, desde el origen  $x = 0$ . Se supone igualmente que las temperaturas se miden en los tiempos  $(s - 1) \Delta t$ ,  $s \Delta t$  y  $(s + 1) \Delta t$ ,... siendo también finitos y arbitrarios los  $\Delta t$ .

Entonces, la aproximación en diferencias finitas de la ecuación [4.1] referida al elemento  $M$  y en el instante  $s$  resulta ser:

$$(T_{M-1,s} - 2 T_{M,s} + T_{M+1,s}) / (\Delta x)^2 = (T_{M,s} - T_{M,s-1}) / D \Delta t \quad [4.2]$$

donde se ha prescindido de los términos de segundo orden. En [4.2],  $T_{M,s}$  representa la temperatura del elemento  $M$  en el tiempo  $s\Delta t$ .

Esta ecuación en diferencias finitas es también utilizada para resolver numéricamente problemas de conducción del calor mediante técnicas de relajación (Liebmann, 1955). La expresión [4.2] puede también escribirse:

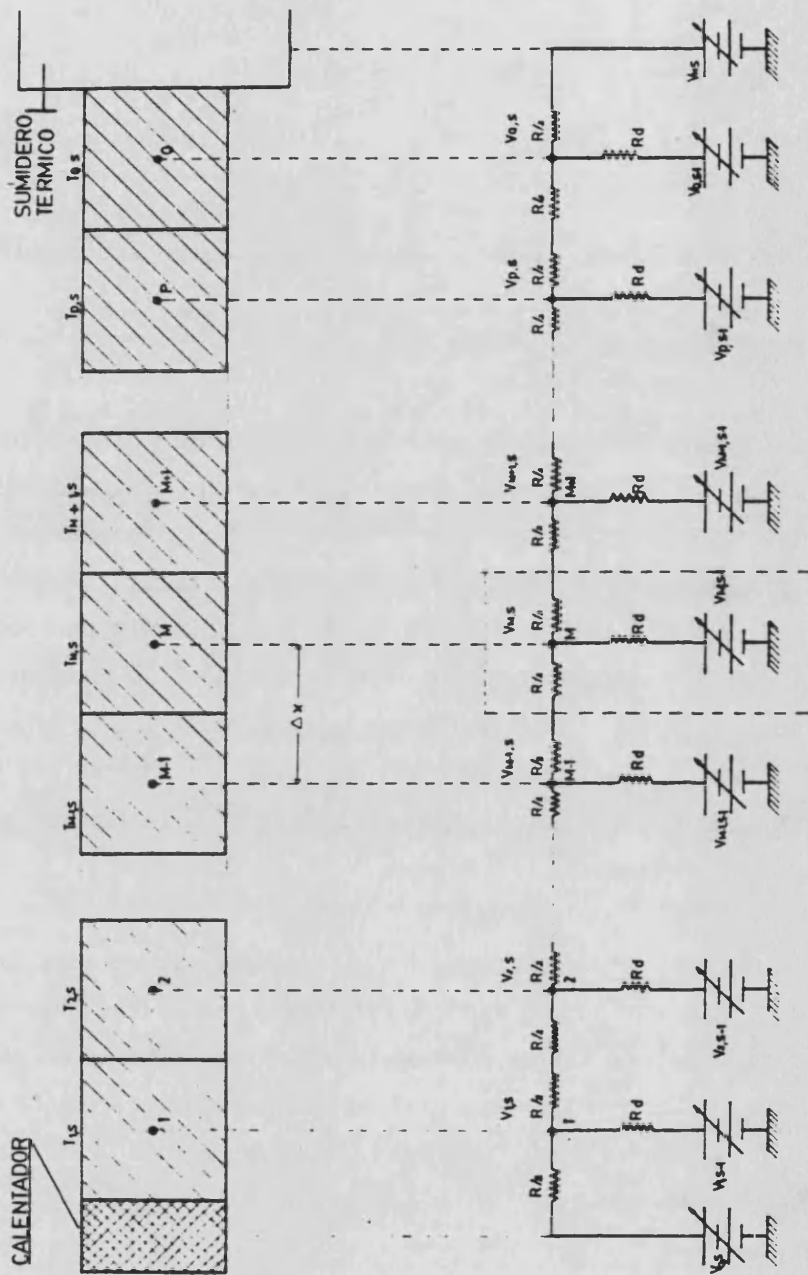


Figura 4.1. Simulación eléctrica de una varilla delgada aplicando el método de Liebmann.



$$(T_{M-1,s} - 2 T_{M,s} + T_{M+1,s}) = \lambda_T (T_{M,s} - T_{M,s-1}) \quad [4.3]$$

siendo:

$$\lambda_T = 1 / Fo = (\Delta x)^2 / D \Delta t \quad [4.4]$$

el inverso del número de Fourier (Fo).

Cuando la ecuación de cada elemento se escribe como [4.3], se ve que la temperatura futura de un elemento interior depende de las temperaturas futuras de los dos elementos adyacentes, desconociéndose ambas. Por lo tanto, todas las ecuaciones de los elementos deben escribirse y resolverse simultáneamente para dar la distribución de temperaturas del sólido. El método se denomina **método implícito**, en oposición al **método explícito**, en el que cada ecuación correspondiente a un elemento puede resolverse despejando explícitamente la temperatura local. También suele denominarse como una **técnica de diferencias hacia atrás** o **diferencias regresivas** porque se obtiene una aproximación de la derivada respecto al tiempo ( $\partial T / \partial t$ ) basándose en un intervalo de tiempo que mira hacia atrás el tiempo.

El método implícito tiene la ventaja de ser siempre estable para todos los intervalos tanto espaciales como temporales. Sin embargo, cuanto más pequeños sean los intervalos de tiempo y de espacio que se seleccionan, más exactas serán las temperaturas que se obtengan, debido a que se verán reducidos los errores de truncamiento o corte asociados a la diferencia entre las derivadas y las diferencias finitas por las que han sido sustituidas.

La principal desventaja en cambio, consiste en la necesidad de resolver simultáneamente un sistema de ecuaciones algebraicas. Si el número de ecuaciones es grande, suele ser de gran ayuda la utilización de técnicas de relajación o los métodos de inversión de matrices que pueden contar con la ayuda de los ordenadores digitales.

Se considera ahora una cadena de resistencias  $R_x$  (Figura 4.1) correspondientes a cada elemento de la varilla. La construcción de la red eléctrica equivalente se hace asociando a cada elemento discreto del campo original una resistencia eléctrica proporcional a la resistencia térmica de dicho elemento.

Dado que el modelo de transferencia es monodimensional, las resistencias térmicas están referidas a la superficie transversal  $S$ . Cada resistencia eléctrica es, por tanto, la analógica de un elemento térmico de espesor  $\Delta x$  pero de volumen  $S\Delta x$ , siendo  $S$  constante.

Simplemente por comodidad y a efectos de que la temperatura se considere medida en el punto central del elemento, se considera la resistencia  $R_x$  dividida en dos mitades  $R_x / 2$ .

El principio de esta cadena está conectado a una fuente regulable de tensión  $V_0$  con la que puede establecerse la condición inicial. El extremo se conecta a su vez a otra fuente regulable de tensión  $V_{HS}$  que fija la tensión del extremo a un valor predeterminado por una de las condiciones de contorno. Esta tensión fija en el extremo de la barra pretende simular que éste está conectado a un sumidero térmico que fija la temperatura en ese punto.

En cada nudo  $i$  de la red se conecta en derivación una resistencia de valor  $R_d$  llamada resistencia de drenaje, cuyo terminal libre va conectado a una fuente regulable de tensión  $V_i'$ .

La cadena de resistencias  $R_x$  puede considerarse como un modelo monodimensional de un sólido en el que los fenómenos de conducción del calor pueden describirse plenamente con una coordenada espacial  $x$  mediante la ecuación [4.1]. Las temperaturas se representan mediante tensiones en el modelo, es decir:

$$T_{M,s} = \lambda V_{M,s} \quad [4.5]$$

donde  $\lambda$  es un factor de conversión cuyo valor numérico depende de la escala de temperaturas y tensiones utilizada.

La Figura 4.2 muestra un elemento básico en "T" correspondiente a la red analógica de resistencias comprendido entre los nudos  $M-1$  y  $M+1$ .

De acuerdo con las leyes de Kirchhoff se tiene:

$$(V_{M-1} - V_M) / R_x - (V_M - V_{M+1}) / R_x = (V_M - V_{M'}) / R_d \quad [4.6]$$

o bien:

$$(V_{M-1} - 2V_M + V_{M+1}) = \lambda_V (V_M - V_{M'}) \quad [4.7]$$

donde:

$$\lambda_V = R_x / R_d \quad [4.8]$$

La ecuación [4.7] es formalmente idéntica a la ecuación en diferencias finitas [4.3] si  $\lambda_T = \lambda_V$ , es decir:

$$(\Delta x)^2 / D \Delta t = R_x / R_d \quad [4.9]$$

Observando la ecuación [4.7] se ve que en ella no aparece el tiempo "eléctrico" de la misma manera que en [4.3] aparece el tiempo "térmico"  $\Delta t$ . De todos modos, la analogía entre ambas ecuaciones es completa si la tensión  $V_M$  es la misma que la que había en el nudo  $M$  en el instante de tiempo  $\Delta t$  ("térmico") anterior. Por tanto [4.7]

puede ahora escribirse:

$$(V_{M-1,s} - 2V_{M,s} + V_{M+1,s}) = \lambda_V (V_{M,s} - V_{M,s-1}) \quad [4.10]$$

La ecuación de Fourier expresa implícitamente la igualdad entre el flujo neto de calor y la cantidad de energía almacenada por la unidad de volumen de la sustancia en la unidad de tiempo. En la analogía eléctrica, el flujo viene representado por una intensidad eléctrica. La energía calorífica almacenada en la sustancia se sustrae del flujo térmico que la atraviesa. En el método de Liebmann, la cantidad de energía almacenada se representa por la corriente que se deriva de la principal a través de las denominadas resistencias de drenaje. Si existiera además una fuente térmica interna, la analogía se conseguiría mediante una corriente adicional en cada nudo de la red. Normalmente, esta corriente la suministraría una fuente de corriente o bien una fuente de tensión adecuada conectada al nudo a través de una resistencia para así obtener el valor deseado de la corriente. Si en lugar de fuente térmica interna se intentaran simular las pérdidas de calor, se haría de la misma forma pero invirtiendo el sentido de la corriente.

Naturalmente, en el caso de un sistema bidimensional o tridimensional, la red eléctrica deberá adaptarse a estos casos y las ecuaciones [4.3] y [4.7], deberán incluir dentro del paréntesis dos o cuatro términos más para tener en cuenta todos los puntos vecinos, cambiándose asimismo el coeficiente 2 por 4 ó 6 respectivamente.

Efectivamente, como ya se ha mencionado, el fundamento matemático del método de Liebmann se basa en la aproximación en diferencias finitas de la ecuación de transferencia de calor por conducción. Como todas las variables pueden discretizarse, el método puede adaptarse para ser procesado por ordenador digital. Esto mejora notablemente la precisión y la velocidad con que se consiguen los resultados. Además, el estudio puede abordarse con una mayor variedad de condiciones iniciales y de contorno, aumentando notablemente el volumen de resultados y la versatilidad del método.

#### 4.4.3. Realización práctica del circuito eléctrico de simulación y de las fuentes estabilizadas de tensión.

El circuito de la Figura 4.1 se diseñó utilizando potenciómetros ajustables con el fin de tener un circuito permanente pero que fuera versátil para que pudiera adaptarse a los distintos casos estudiados. Tanto las resistencias de la malla principal como las resistencias de drenaje se seleccionaban en cada caso ajustando los potenciómetros hasta conseguir el valor requerido. La medida de la resistencia se realizaba con un multímetro digital FLUKE 8060A.

La realización práctica del circuito se llevó a cabo mediante la técnica del circuito impreso. Este método tiene las ventajas de su reproducibilidad, su resistencia mecánica, así como una mejor eliminación de parásitos. Esta técnica se describe con detalle en la publicación Ferrer et al (1983).

También se construyó una batería de potenciómetros de diez vueltas tipo HELIPOT para conseguir las tensiones necesarias en los nudos y en los terminales de las resistencias de drenaje. El circuito correspondiente también se diseñó en circuito impreso y en cada una de las fuentes de tensión obtenidas se conectó un circuito integrado L200 (SGS) para conseguir que la tensión fuese estabilizada a pesar de los sucesivos ajustes de los potenciómetros.

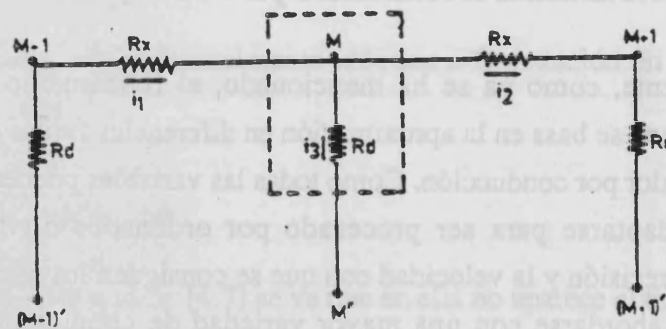


Figura 4. 2. Elemento básico en "T" del circuito analógico

## **CAPITULO 5**

**DIFUSIVIDAD TERMICA EN MATERIALES CUYAS  
MUESTRAS SE ADAPTAN A LA CONFIGURACION IDEAL  
DEL METODO DE ÅNGSTRÖM (ESPECIMEN DE  
LONGITUD SEMI - INFINITA)**



## **CAPITULO 5**

### **DIFUSIVIDAD TERMICA EN MATERIALES CUYAS MUESTRAS SE ADAPTAN A LA CONFIGURACION IDEAL DEL METODO DE ÅNGSTRÖM (ESPECIMEN DE LONGITUD SEMI - INFINITA)**

#### **5.1. DIFUSIVIDAD TERMICA DEL GERMANIO.**

**5.1.1. Comprobación del equipo experimental.**

**5.1.2. Detalles de la experiencia.**

**5.1.3. Resultados.**

**5.1.4. Comparación con la bibliografía.**

5.1.4.1. Comparación con otras medidas obtenidas directamente.

5.1.4.2. Comparación con otros resultados obtenidos a partir de la medida de la conductividad térmica.

5.1.4.2.1. Determinación del calor específico.

#### **5.2. PUESTA A PUNTO DEL METODO DE SIMULACION ANALOGICA Y DIGITAL.**

#### **5.3. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$ .**

**5.3.1. Las aleaciones de Si - Ge. Campos de utilización.**

**5.3.2. Detalles de la experiencia.**



- 5.3.3. Corrección de la longitud de la muestra por estar embutida en el sumidero térmico. Simulación analógica mediante papel conductor Teledeltos.
- 5.3.4. Resultados.
- 5.3.5. Comparación con la bibliografía.
- 5.4. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .
  - 5.4.1. Las aleaciones del sistema  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ . Campos de aplicación.
    - 5.4.1.1. Introducción. Trabajos previos sobre la aleación  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .
  - 5.4.2. Detalles de la experiencia.
  - 5.4.3. Resultados.
  - 5.4.4. Simulación analógica y digital.

## **5.1. DIFUSIVIDAD TERMICA DEL GERMANIO.**

### **5.1.1. Comprobación del equipo experimental.**

Todo aparato diseñado para la medida de la difusividad térmica o de la conductividad térmica debe ser comprobado y revisado para que no presente errores sistemáticos en la medida de nuevas muestras de materiales y para que esas medidas sean realmente fiables. Aunque los errores sistemáticos son difíciles de localizar, a veces pueden hacerse presentes repitiendo medidas bajo condiciones experimentales distintas cambiando por ejemplo el tamaño de la muestra o el calor aplicado a la misma. El aparato debe finalmente comprobarse tomando medidas sobre uno o más materiales de difusividad o conductividad térmica conocidas.

Cuando se trata de determinar la precisión de la medida de un nuevo sistema, es realmente importante utilizar un material standard comúnmente aceptado. Los materiales standard universalmente reconocidos y aceptados como tales respecto a la conductividad térmica no son fáciles de conseguir. Sin embargo, por razones históricas y por haber sido muy estudiadas, algunas sustancias han ido ganando aceptación como materiales de referencia por diferentes investigadores y sus características y valores han sido recogidos en la bibliografía sobre el tema. Entre estos materiales se encuentran el hierro Armco, el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , el Ge y el Si.

En el presente trabajo se llevó a cabo una prueba del funcionamiento del equipo experimental midiendo la difusividad térmica del germanio bajo diferentes condiciones

experimentales de separación entre los termopares y diferentes períodos de la onda sinusoidal de temperatura.

### 5.1.2. Detalles de la experiencia.

La muestra de germanio utilizada en esta experiencia fue un monocristal de alta pureza de 4 mm de arista y de casi 5 cm de longitud. Se intentó que fuera tan larga debido a la alta difusividad de este material en comparación con el resto de los materiales utilizados.

El extremo de la muestra se dejó libre puesto que ésta era lo suficientemente larga como para que pudiera considerarse semi - infinita. En estas condiciones, la temperatura que alcanzó la muestra en esta experiencia fue cercana a 350 K.

Esta muestra larga, además de servir de prueba de la fiabilidad del método y del equipo experimental, se utilizó con otros fines cuyo interés se verá más adelante. Así, se ensayó el utilizar distintas distancias de separación entre los termopares de medida. En concreto, estas distancias fueron 0.278, 0.556 y 0.868 cm. También se varió el período de la onda utilizando los valores de 15, 30 y 60 s.

### 5.1.3. Resultados.

Los resultados de las medidas de las magnitudes que interesan para el cálculo de la difusividad térmica según el método de Ångström (ecuación [2.29]) pueden verse en la Tabla 5.1 donde se detallan las diferentes condiciones experimentales señaladas anteriormente.

Además de las experiencias de la Tabla 5.1 también se realizaron varias medidas con  $L = 0.278$  cm pero los valores de  $D$  que se obtienen no son buenos y no están de acuerdo con los valores de la bibliografía.

La razón de este comportamiento se funda en lo siguiente. La determinación

precisa de  $L$  es difícil porque no es posible determinar la posición exacta de cada termopar dentro del orificio construido al efecto. Cuando  $L$  es pequeña, su error relativo es más relevante y, como esa magnitud aparece elevada al cuadrado en la fórmula de Ångström, su trascendencia es aún mayor. Como, por otra parte, la difusividad del germanio es relativamente elevada, las medidas experimentales de las amplitudes y de las diferencias de fase en dos puntos muy próximos a lo largo de la trayectoria de la onda vienen afectadas de una imprecisión mayor que si el material tuviera una difusividad térmica menor.

Experiencia	$L$ (cm)	$\tau$ (s)	$\beta$ (rad)	$\ln \delta$
G 7 EX	0.556	60	0.237	0.263
G 8 EX	0.556	30	0.354	0.349
G 9 EX	0.556	15	0.503	0.501
G 10 EX	0.868	60	0.358	0.400
G 11 EX	0.868	30	0.545	0.553
G 12 EX	0.868	15	0.784	0.778
G 13 EX	0.868	15	0.784	0.740

**Tabla 5.1. Medidas experimentales realizadas en alto vacío sobre una muestra de germanio de 4.908 cm de longitud.**

En la Tabla 5.2 se muestran ahora los valores de  $D$  que se obtienen y las temperaturas a las que se realizaron las experiencias.

A partir de esta tabla puede obtenerse el valor de la difusividad térmica de la muestra de germanio utilizada y que a la temperatura de 346.2 K resulta ser  $D = 0.264 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  con una desviación standard de  $0.007 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Debe mencionarse también que las medidas son reproducibles bajo las mismas

condiciones experimentales como se ha observado en diferentes ocasiones, incluso habiendo transcurrido varios meses de tiempo entre las medidas repetidas.

Hay una última consideración que es importante resaltar porque confirma experimentalmente la suposición que se ha hecho de que las pérdidas por radiación a través de la superficie son despreciables.

Comparando los valores de  $\beta$  con los de  $\ln \delta$  en la Tabla 5.1 puede verse que la condición  $\beta \cong \ln \delta$  se cumple bien, particularmente para los períodos de 15 y 30 s. Esta condición se cumple además para diferentes condiciones experimentales (diferentes L y diferentes  $\tau$ ).

Es de notar finalmente, que han resultado prácticamente nulas las pérdidas por radiación en las experiencias en que la muestra alcanzó las temperaturas más altas (350 K) debido a su relativamente alta difusividad térmica.

Experiencia	Difusividad térmica ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	Temperatura (K)
G 7 EX	0.260	346.9
G 8 EX	0.262	346.8
G 9 EX	0.257	346.7
G 10 EX	0.276	344.3
G 11 EX	0.262	346.8
G 12 EX	0.259	346.7
G 13 EX	0.272	345.2

Tabla 5.2. Valores de D obtenidos para el germanio y temperatura de la muestra en cada experiencia.

#### 5.1.4. Comparación con la bibliografía.

El valor obtenido de la difusividad térmica del germanio,  $D = 0.264 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 346.2 K, mediante el método directo utilizado en el presente trabajo ha sido comparado con otros valores de la bibliografía proporcionados por una amplia gama de métodos de medida de esta magnitud.

##### 5.1.4.1. Comparación con otras medidas obtenidas directamente.

Entre los trabajos de la bibliografía que proporcionan directamente valores de la difusividad térmica del germanio figuran los siguientes:

Abeles, Cody y Beers (1960) midieron la difusividad térmica de una muestra monocristalina de germanio tipo n dopado con As. Aunque realizaron sus medidas para tres períodos distintos de 20, 12 y 5 s, ofrecen sus resultados para el valor intermedio de 12 s. Para los otros períodos afirman que las medidas son concordantes dentro del error experimental.

Con su método de determinación de  $D$  a través de la dispersión y la atenuación de la onda térmica que se propaga a lo largo del sólido, estos autores ofrecen una curva en la que presentan sus valores para diferentes temperaturas entre 300 y 1000 K. De dicha gráfica se obtiene un valor  $D = 0.295 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 346 K.

Ho, Powell y Wu (1968) en la VIII Conferencia sobre Conductividad Térmica celebrada en Purdue University (Indiana), ofrecieron un trabajo de recopilación en el que presentaban los valores experimentales de la difusividad de 35 elementos en diferentes intervalos de temperatura. Estos valores son los recomendados por el THERMOPHYSICAL PROPERTIES RESEARCH CENTER (TPRC) de Purdue University. También ofrecían los valores de  $D$  de otros 75 elementos obtenidos a partir de los valores recomendados por dicho centro para la conductividad térmica, los valores del calor específico seleccionados por la TPRC Series y otras compilaciones y los valores de la densidad obtenidos de la bibliografía o calculados a partir de datos de dilatación térmica.

El germanio figura entre los 35 elementos primeramente citados del que ofrecen la curva recomendada de su difusividad térmica en el intervalo de temperaturas 150 - 1500 K.

A 350 K puede obtenerse de dicha curva el valor  $D = 0.270 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Meddins y Parrott (1969) diseñaron un aparato experimental basado en el método de Ångström en el que la onda periódica de temperatura se proporcionaba mediante un rayo modulado de luz en el que la intensidad se hacía variar sinusoidalmente. La valoración del comportamiento de su equipo experimental también se realizó estudiando la difusividad térmica del germanio. Emplearon una muestra policristalina de grano grueso y afirmaron que sus resultados tenían una precisión superior a  $\pm 10 \%$  y estaban de acuerdo con los obtenidos por Stuckes (1960), Abeles et al (1962) y Glassbrenner y Slack (1964).

También afirmaron la consistencia de sus medidas después de repetirlas sobre la misma muestra y señalaron como fuente obvia de error la indeterminación en la medida de la separación entre los termopares.

De la gráfica que proporcionan de la difusividad térmica en el intervalo de temperaturas entre 300 y 1100 K, se puede obtener el valor  $D = 0.236 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 350 K.

Crouch, Fripp y Debnam (1982) utilizaron una técnica de flash empleando el laser. Es uno de los trabajos más recientes pero no resulta aprovechable para compararlo con los presentes resultados ya que sus medidas se refieren al intervalo de temperaturas 575 - 1300 K.

Finalmente debe citarse el valor recomendado por el Thermophysical Properties Research Laboratory de Purdue University (Touloukian et al, 1973) que es  $D = 0.282 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 350 K. Dicho centro proporciona trece curvas (Figura 5.1) de otros tantos trabajos que ofrecen entre todos la difusividad del germanio en un intervalo de temperaturas entre 300 y 1063 K. Dichos autores hacen notar que estos valores recomendados se suponen con un límite de error de  $\pm 13 \%$  del verdadero valor.

#### 5.1.4.2. Comparación con otros resultados obtenidos a partir de la medida de la conductividad térmica.

Gran cantidad de autores de la bibliografía presentan como resultado la conductividad térmica, bien porque han medido esta magnitud directamente o bien porque la han obtenido a partir de los valores de la difusividad, sin figurar explícitamente en sus trabajos los valores de esta última magnitud.

La primera aportación representativa que aparece en la bibliografía fue la de Grieco y Montgomery (1952) que realizaron una única medida de la conductividad térmica de una muestra monocristalina de germanio tipo n de alta pureza. Utilizaron un método comparativo. La medida fue realizada a lo largo del eje (100) con una precisión de  $\pm 10\%$ . La temperatura era de 298 K y el resultado fue  $K = 0.585 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Los mismos autores sugerían que a 373 K el resultado de la medida sería aproximadamente un 20 % más bajo.

Posteriormente, McCarthy y Ballard (1955), utilizando también un método comparativo, midieron la conductividad térmica de una muestra de alta pureza de germanio tipo n entre 278 y 368 K. El flujo de calor era paralelo al eje (100) del cristal y afirmaban conseguir una precisión entre  $\pm 5$  y  $\pm 10\%$ . De su trabajo se obtiene  $K = 0.521 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 346 K.

Abeles (1959), antes de medir la difusividad térmica (Abeles et al, 1960), utilizó un método estático convencional para medir la conductividad de este material llegando en sus medidas hasta 1080 K. Las muestras utilizadas eran monocristales tipo n. Hizo una valoración de las pérdidas de calor afirmando que éstas oscilaban entre un 5 y un 30 % del calor suministrado a la muestra, lo cual no es de extrañar a temperaturas tan altas y por eso obtenía valores de D más altos en general. El porcentaje más bajo correspondía a las muestras de menor longitud y el más alto a las de más longitud.

El valor de K a 350 K que se deduce de su trabajo resulta ser  $K = 0.514 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .



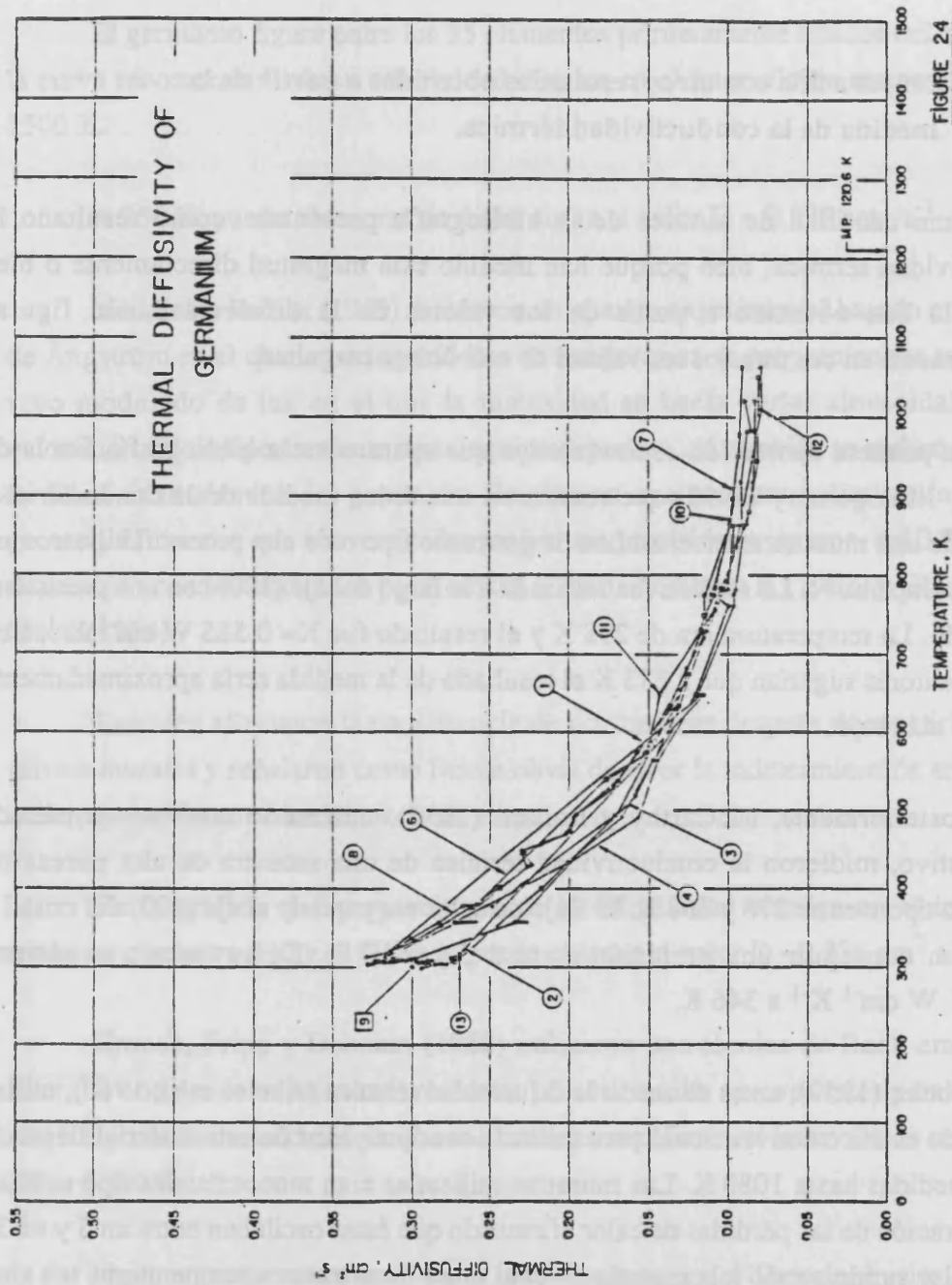


Figura 5.1. Difusividad térmica del germanio recomendada por el TPRC (Purdue University) de acuerdo con Touloukian et al (1973).

Stuckes (1960) utilizó un método comparativo con una precisión de  $\pm 5\%$ . Junto a sus resultados ofrece como comparación los de Ioffe y Ioffe (1954), Abeles (1959) y Kettel (1959). A 350 K se obtienen los siguientes valores de K:

0.472	W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	(Stuckes)
0.418	W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	(Ioffe y Ioffe)
0.514	W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	(Abeles)
0.536	W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	(Kettel)

El trabajo de Abeles, Beers, Cody y Dismukes (1962) ofrece valores de K, aunque realmente estos autores midieron la difusividad térmica con la misma técnica de Abeles, Cody y Beers (1960) anteriormente revisada. Las muestras de germanio eran policristalinas de grano grueso y la precisión que afirmaron alcanzar fue  $\pm 2\%$ .

A 350 K, el valor de la conductividad térmica resulta ser  $K = 0.464 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Glassbrenner y Slack (1964) midieron directamente la conductividad del germanio monocristalino entre 3 y 1190 K utilizando un método estático. Para las medidas hasta 300 K emplearon un aparato de flujo longitudinal de calor diseñado por Slack (1961). A partir de 300 K utilizaron un aparato de flujo radial de calor. Esta técnica de flujo radial permite eliminar más fácilmente las pérdidas por radiación a altas temperaturas. Para ambos aparatos afirmaron una precisión del orden de  $\pm 5\%$ .

Sus resultados deben ser considerados como excelentes y todos los autores posteriores acuden a ellos para comparar las nuevas medidas. Además, como consecuencia de su investigación, el germanio puede considerarse como material de referencia respecto a las medidas de la conductividad térmica. La Figura 5.2 se ha obtenido a partir de los valores representativos que ellos proporcionan de la conductividad térmica para diferentes temperaturas. De dicha figura puede deducirse el valor de  $K = 0.500 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 350 K.

Ho, Powell y Liley (1972) prepararon una extensa compilación de datos bajo el National Standard Reference Data System (NSRDS), proyecto del National Bureau of

Standards llevado a cabo en el Thermophysical Properties Research Center de Purdue University.

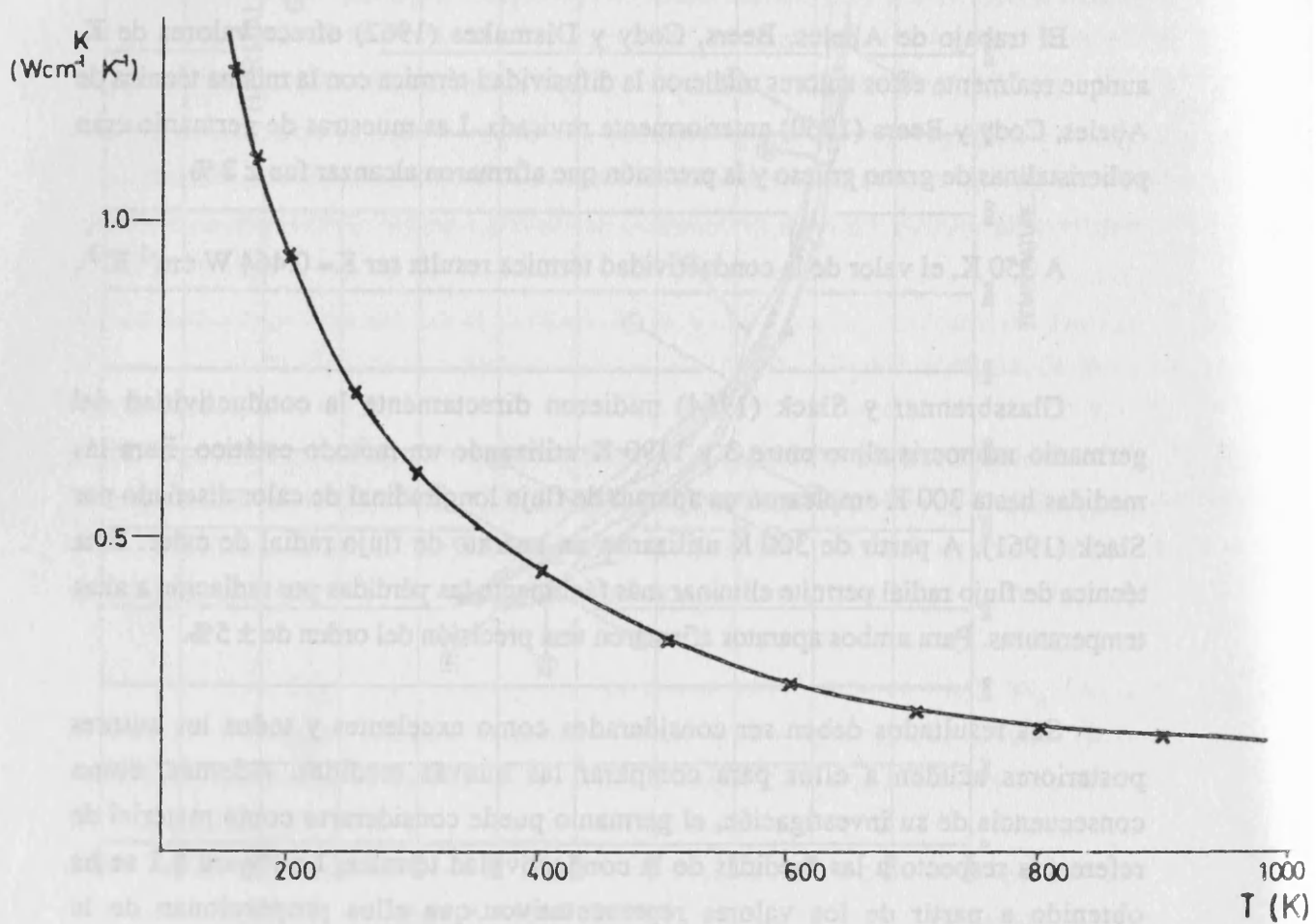


Figura 5.2. Conductividad térmica del germanio según Glassbreener y Slack (1964).

Para el germanio sólido ofrecen los siguientes valores de la conductividad térmica:

0.667	W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	a 273.2 K
0.602	W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	a 298.2 K
0.465	W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	a 373.2 K

Más recientemente, Bunce y Rowe (1977) han dado resultados de la conductividad térmica del germanio a temperatura ambiente utilizando un método estático que empleaba un calentador eléctrico arrollado en un extremo de la muestra y dos termopares colocados a una distancia conocida. Estos autores afirman que la precisión de sus medidas realizadas sobre seis muestras diferentes de germanio es superior al 10 % a temperatura ambiente. Sus resultados para dichas muestras son:

0.60; 0.50; 0.62; 0.63; 0.52; 0.45 W cm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

#### 5.1.4.2.1. Determinación del calor específico.

Para comparar los resultados del presente trabajo con los valores que proporciona la bibliografía en términos de la conductividad térmica es necesario conocer el calor específico. Esta magnitud es menos sensible a las impurezas y menos dependiente de la estructura que la conductividad térmica y, además, es comparativamente independiente de la temperatura por encima de la temperatura de Debye. Esta es la razón por la que generalmente pueden utilizarse los datos disponibles en la bibliografía y, por tanto, no siempre es imprescindible su determinación. De todos modos, en el caso en que fuera necesario medirlo directamente, tampoco sería una complicación seria puesto que el calor específico es una magnitud que puede medirse experimentalmente con una precisión superior al 1 % incluso a altas temperaturas.

Al principio se creyó que el calor específico  $c_p$  seguía una función de Debye y alcanzaba el valor de Dulong - Petit  $c_{DP} = 3 R / \text{mol}$  a altas temperaturas. Esta afirmación, según Dismukes et al (1964), es incorrecta porque el calor específico de los semiconductores excede el valor de Dulong - Petit a altas temperaturas como resultado

de la anarmonicidad (Leibfried y Ludwig, 1961). Steigmeier y Kudman (1963) demostraron que es posible reducir todos los datos experimentales disponibles sobre calor específico de los elementos del grupo IV y los compuestos de los grupos III - V a una sola curva con una cierta dispersión representando  $c_p / c_{DP}$  frente a  $T / \theta_D$ , donde  $\theta_D$  es la temperatura de Debye. Estos autores dedujeron el calor específico de las aleaciones de Si - Ge trazando una curva a través de los datos que se tenían del silicio proporcionados personalmente por D. H. Dennison a Shanks et al (1963) y que aparecen en la Figura 1 del trabajo de Steigmeier y Kudman (1963), junto con los del American Institute of Physics Handbook (1957). Las medidas de Dennison del calor específico del silicio fueron realizadas en un calorímetro de alta temperatura tipo Bunsen con una precisión del 0.5 %.

Steigmeier y Kudman admitieron que la curva trazada para el silicio podía ser aplicable a todas las aleaciones de Si - Ge. En particular, Dismukes et al (1964) utilizaron este método para obtener el calor específico de la aleación  $Si_{70}Ge_{30}$  en función de la temperatura. La curva que resultaría para otras aleaciones de composiciones comprendidas entre  $Si_{70}Ge_{30}$  y  $Si_{85}Ge_{15}$  diferiría en menos de 1 % de la curva anterior.

Los datos experimentales del calor específico del germanio que Steigmeier y Kudman utilizaron para este material fueron obtenidos de los trabajos de Flubacher et al (1959), Piesbergen (1963) y Gul'tyaev y Petrov (1959). Las medidas posteriores de Gerlich et al (1965) confirmaron esta teoría midiendo los calores específicos del Ge, Si y aleaciones Si - Ge a altas temperaturas (300 -1000 K) utilizando una técnica de modulación de la temperatura. Los resultados del germanio y del silicio estaban de acuerdo con los de Flubacher et al (1959).

Los calores específicos de Dulong - Petit por unidad de volumen pueden calcularse a partir del parámetro  $a$  de la red de las aleaciones Si - Ge proporcionados por Dismukes, Ekstrom y Paff (1964) para cada composición utilizando la expresión:

$$c_{DP} = 3.312 \cdot 10^{-22} / a^3 \text{ J cm}^{-3} \text{ K}^{-1} \quad [ 5.1 ]$$

Las temperaturas de Debye pueden calcularse a partir de la expresión:

$$\theta_D = 4.19 \cdot 10^{-8} a^{-3/2} M^{-1/2} G \quad [5.2]$$

(unidades c.g.s.) deducida por Steigmeier (1963) a partir del trabajo de Marcus y Kennedy (1959), donde  $M$  es el peso atómico gramo medio de la aleación y  $G$  es una función de las constantes elásticas. El valor de  $G$  en cada caso puede obtenerse por interpolación lineal entre el valor para el germanio,  $G = 1.017$  y el valor para el silicio,  $G = 1.033$ .

De acuerdo con la teoría de Steigmeier y Kudman anteriormente expuesta, Gerlich et al (1965) también representaron los calores específicos reducidos  $c_p / c_{DP}$  en función de la temperatura reducida  $T / \theta_D$ . La Figura 5.3 muestra esta representación para el silicio, el germanio y las aleaciones  $Si_{70}Ge_{30}$  y  $Si_{85}Ge_{15}$ . Los puntos experimentales responderían a la relación lineal:

$$c_p / c_{DP} = 0.95 + 0.081 T / \theta_D \quad [5.3]$$

que es un resultado similar al de Steigmeier y Kudman.

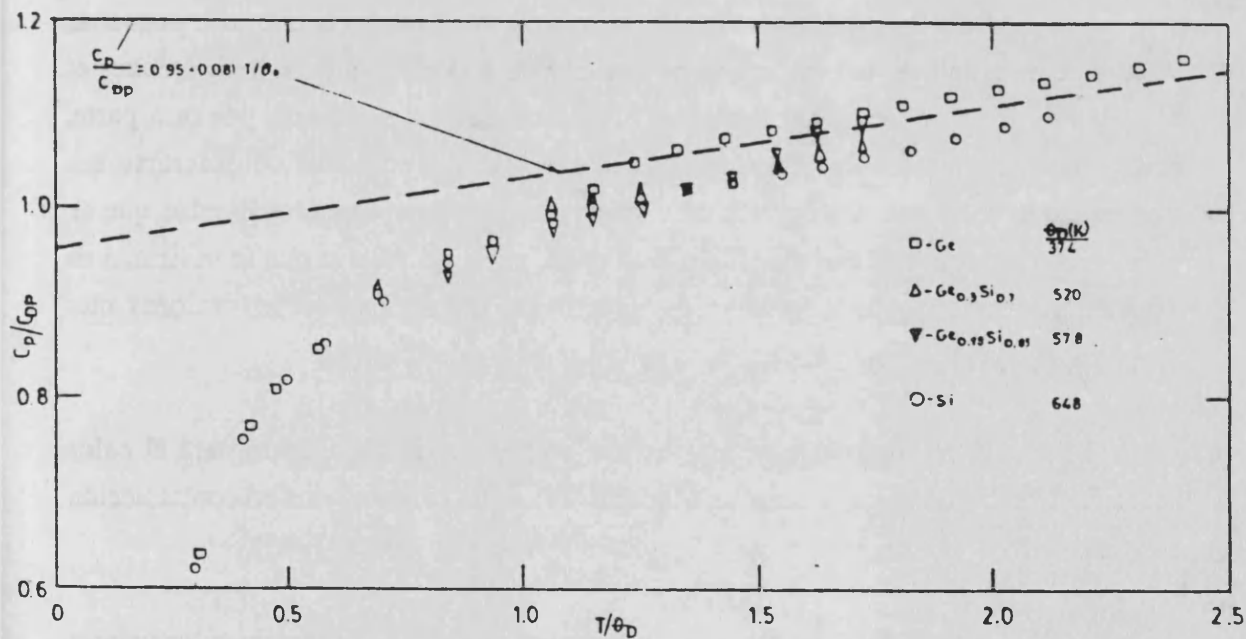


Figura 5.3. Calores específicos reducidos  $c_p / c_{DP}$  de Ge, Si y aleaciones Si - Ge en función de la temperatura reducida  $T / \theta_D$  según Gerlich et al (1965).

Meddins y Parrott (1976) transformaron también sus medidas de difusividad térmica en resultados de conductividad térmica para algunas aleaciones de Si - Ge. Para medir el calor específico utilizaron un calorímetro de hielo aplicando el método descrito por Maglic y Parrott (1970).

La dependencia del calor específico por unidad de volumen con la temperatura se muestra en la Figura 5.4 para una aleación de  $\text{Si}_{75}\text{Ge}_{25}$  a partir de sus medidas experimentales. Dicha figura también muestra otra curva a trazos obtenida por Dismukes et al (1964) correspondiente a una aleación de  $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$ . Los calores específicos para diferentes temperaturas presentados por estos últimos autores fueron obtenidos mediante cálculos a partir de los resultados de Steigmeier y Kudman (1963).

La mayor discrepancia entre ambas curvas es un 4 % a 300 K, lo cual puede considerarse como una buena concordancia considerando la forma en que se obtuvieron las curvas de Dismukes et al. La misma teoría sugiere que los resultados para otras aleaciones comprendidas entre  $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$  y  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$  diferirían en menos de un 1 % de los resultados de la curva a trazos de la Figura 5.4.

Las medidas de Gerlich et al (1965) se realizaron en muestras más bien pequeñas y, como consecuencia, sus valores de  $c_p$  son un 5 % más altos que los de Dismukes et al (1964) y los de Meddins y Parrott (1976). Estos últimos autores, por otra parte, realizaron sus medidas en muestras más largas. Pueden entonces considerarse sus valores de  $c_p$  más precisos que los de Gerlich et al y más apropiados que los que se obtienen a partir de los datos del silicio. Son estos, pues, los valores que se utilizarán en el presente trabajo para comparar los resultados obtenidos con los valores que proporcionan la bibliografía en términos de la conductividad térmica.

Se ha hecho además la comprobación de que el valor utilizado para el calor específico del Ge obtenido a partir de Meddins y Parrott (1976) no está en contradicción con cálculos teóricos recientemente ofrecidos por Kagaya y Soma (1985).

De acuerdo con lo expuesto puede construirse la Tabla 5.3 que recoge los valores de la difusividad térmica del germanio proporcionados por la bibliografía.

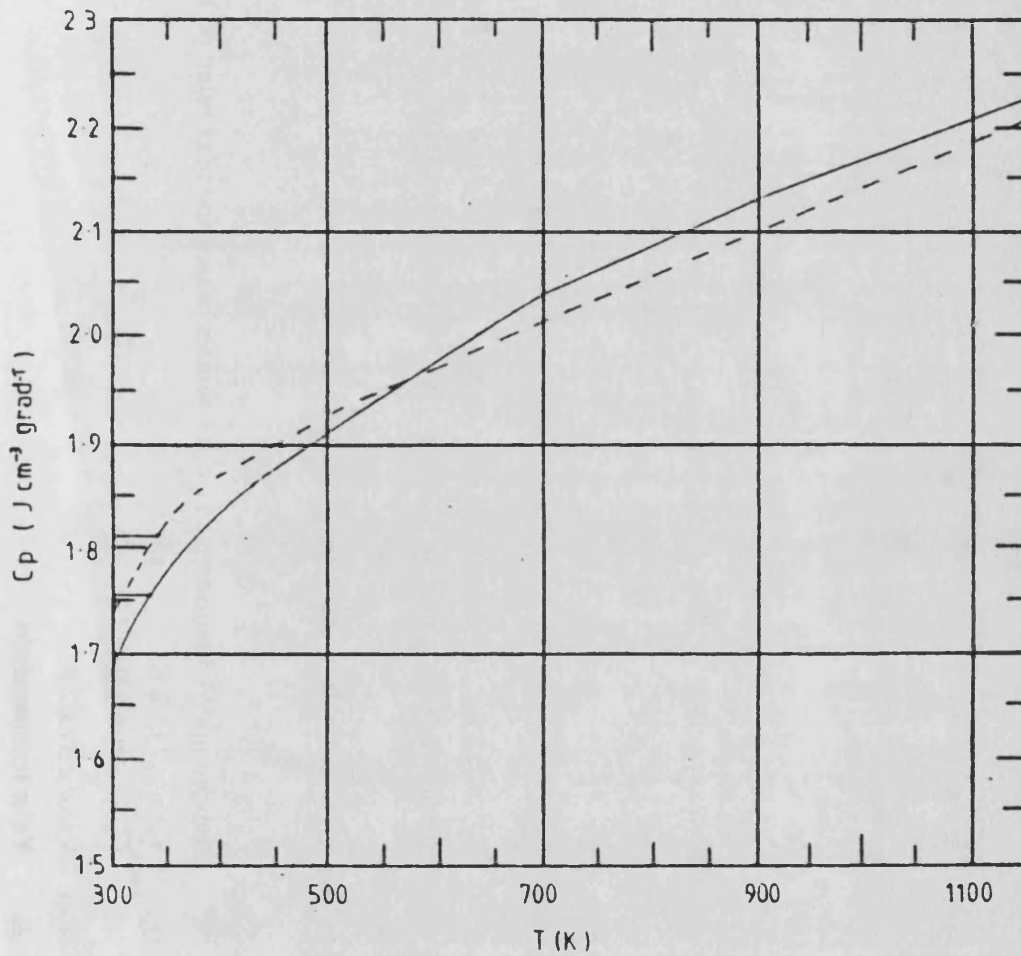


Figura 5.4. Calor específico de la aleación  $\text{Si}_{75}\text{Ge}_{25}$  en función de la temperatura según : Meddins y Parrott (1976) (curva continua). Dismukes et al (1964) (curva a trazos).



AUTOR	AÑO	METODO	MUESTRA	k (W/cm K)	D (cm <sup>2</sup> /s)	REFERENCIA
GRIECO - MONTGOMERY	1952	COMPARATIVO	MONOCRISTAL	0.585 (*)	0.331	GRIECO & MONTGOMERY (1952)
IOFFE - IOFFE	1954			0.418	0.236	IOFFE & IOFFE (1954)
MCCARTHY - BALLARD	1955	COMPARATIVO		0.521	0.294	MCCARTHY & BALLARD (1955)
ABELES	1959	ESTATICO	MONOCRISTAL	0.514	0.290	ABELES (1959)
KETTEL	1959			0.536	0.303	KETTEL (1959)
ABELES - CODY - BEERS	1960	DINAMICO	MONOCRISTAL		0.295	ABELES & AL (1960)
STUCKES	1960	COMPARATIVO		0.472	0.267	STUCKES (1960)
ABELES - BEERS						
- CODY - DISMUKES	1962	DINAMICO	POLICRISTAL	0.464 (**)	0.262	ABELES & AL (1962)
GLASSBRENNER - SLACK	1964	ESTATICO	MONOCRISTAL	0.500	0.282	GLASSBRENNER & SLACK (1964)
HO - POWELL - WU	1968	DINAMICO			0.270	HO, POWELL & WU (1968)
MEDDINS - PARROTT	1969	DINAMICO	POLICRISTAL		0.236	MEDDIUS & PARROTT (1969)
HO - POWELL - LILEY	1972			0.667 (+)	0.377	HO, POWELL & LILEY (1972)
				0.602 (++)	0.340	
				0.465 (+++)	0.263	
TOULOUKIAN ET AL.	1972				0.282 (&)	TOULOUKIAN ET AL (1973)
BRUCE - ROWE	1977	ESTATICO	POLICRISTAL	0.60, 0.50	0.339, 0.282	BRUCE & ROWE (1977)
				0.62, 0.63 (.)	0.350, 0.356	
				0.52, 0.45	0.294, 0.254	

Tabla 5.3. Valores de la difusividad térmica del germanio a 350 K proporcionados por la bibliografía más representativa.

Explicación de los signos de la Tabla 5.3

- \* Valor a 298 K
- \*\* Aunque miden directamente D, estos autores proporcionan el valor de k.
- + Valor a 273.2 K
- ++ Valor a 298.2 K
- +++ Valor a 373.2 K
- & Valor recomendado
- . Valores a 300 K

## 5.2. PUESTA A PUNTO DEL METODO DE SIMULACION ANALOGICA Y DIGITAL.

La experiencia realizada con el germanio también ha servido para comprobar la puesta a punto del modelo de simulación con el que se pretende interpretar los resultados obtenidos cuando la longitud de la muestra no permite admitir que ésta sea semi - infinita.

Esta comprobación se ha llevado a cabo partiendo del valor de la difusividad del germanio obtenido experimentalmente.

Se han simulado todas las experiencias reales bajo las mismas condiciones en que aquellas se realizaron, es decir, para las distintas separaciones entre los termopares y para los diferentes períodos de la onda sinusoidal.

La simulación se ha hecho, además, bajo dos condiciones distintas que serán de gran utilidad para la interpretación de los resultados en muestras de longitud finita. Estas son las de considerar en un caso que el extremo de la muestra está en contacto con un sumidero térmico y en el otro suponer que dicho extremo está aislado.

Cuando la muestra es lo suficientemente larga, ambas condiciones deben dar los mismos resultados, ya que la onda de temperatura llega amortiguada al extremo. En las experiencias reales suele utilizarse el sumidero térmico para asegurar que no hay variación de temperatura en el extremo, condición necesaria para que pueda aplicarse el método de Ångström.

El discretizado de la malla de simulación se ha realizado de manera que el valor de  $L$  del modelo simulado coincidiese prácticamente con el valor de  $L$  de la experiencia real, aunque como consecuencia, hubiese ligeras diferencias en la longitud total  $l$  de la muestra. Estas diferencias introducen variaciones menos significativas respecto a la experiencia real que si se dieran en los valores de  $L$ , ya que este parámetro representa los puntos donde se registran las temperaturas.

La Tabla 5.4 muestra los resultados de  $\beta$  y  $\ln \delta$  obtenidos para la simulación, bajo ambas condiciones de extremo aislado (IE) y sumidero térmico (HS), junto con los valores experimentales (EX) correspondientes a la muestra de germanio utilizada cuando las separaciones entre los termopares de medida eran de  $L = 0.556$  cm y  $L = 0.868$  cm y para los distintos valores del período utilizado,  $\tau = 15, 30$  y  $60$  s.

A la vista de los resultados obtenidos, puede concluirse que existe un buen acuerdo entre los valores experimentales y los simulados.

Para fundamentar esta conclusión conviene confrontar con detenimiento los distintos resultados.

Para establecer los criterios de comparación es necesario hacer las siguientes consideraciones previas:

1. Para contrastar los valores simulados con los experimentales, se toman estos como valores de referencia.

2. Al comparar los resultados simulados entre sí, se toman como referencia los correspondientes a la condición de extremo aislado (IE), ya que las medidas experimentales se realizaron en ausencia de sumidero térmico. La muestra era lo suficientemente larga como para poder hacerlo de esa manera.

3. Cuando se comparan los valores de  $\beta$  y de  $\ln \delta$ , deben considerarse ambos con relación a la expresión  $(\beta \ln \delta)^{1/2}$ . Se ha señalado anteriormente (Capítulo 3) que si no hay pérdidas por radiación a través de la superficie, se cumple  $\beta = \ln \delta$  si la muestra es suficientemente larga. También se dijo que las pérdidas por radiación hacían a  $\ln \delta$

aumentar su valor y a  $\beta$  disminuir el suyo, pero manteniendo aproximadamente constante el producto:

$$\beta \ln \delta = \pi L^2 / \tau D \quad [5.4]$$

que está relacionado directamente con la difusividad.

PERIODO (s)		L = 0.556 cm			L = 0.868 cm		
		EXPERIENCIA	SIMULACION		EXPERIENCIA	SIMULACION	
		REAL	EXTREMO	SUMIDERO	REAL	EXTREMO	SUMIDERO
		(EX)	AISLADO	TERMICO	(EX)	AISLADO	TERMICO
		(IE)	(HS)		(IE)	(HS)	
		l = 4.908 cm	l = 5.004 cm	l = 5.282 cm	l = 4.908 cm	l = 4.913 cm	l = 5.202 cm
$\beta$	60	0.237	0.244	0.244	0.358	0.384	0.384
$\ln \delta$		0.263	0.261	0.242	0.400	0.411	0.374
$\beta$	30	0.354	0.349	0.349	0.545	0.541	0.541
$\ln \delta$		0.349	0.352	0.354	0.553	0.551	0.551
$\beta$	15	0.503	0.489	0.489	0.784	0.768	0.768
$\ln \delta$		0.501	0.500	0.500	0.778	0.779	0.780

**Tabla 5.4.** Valores de  $\beta$  y  $\ln \delta$  experimentales (EX) y simulados con las condiciones (IE) y (HS) correspondientes a una muestra de Ge para las separaciones entre los termopares  $L = 0.556$  cm y  $L = 0.868$  cm y para diferentes valores del período de la onda sinusoidal de temperatura.

En las tablas anteriores se ve que los valores de  $\beta$  obtenidos en ambas simulaciones son siempre iguales entre sí y más cercanos a los experimentales que los valores de  $\ln \delta$ . Podría tomarse los valores de  $\beta$  como valores de referencia pero es más exacto comparar tanto los valores de  $\beta$  como los de  $\ln \delta$  con el valor  $(\beta \ln \delta)^{1/2}$ .

A la vista de los resultados que se muestran en ambas tablas, puede afirmarse lo siguiente:

Los valores de  $\beta$  coinciden exactamente en ambas simulaciones para cada período.

$\ln \delta$  tiene aproximadamente el mismo valor en ambas simulaciones para los períodos de 15 y 30 s.

Hay una mínima diferencia entre ambos valores para esos dos períodos que puede deberse a la aproximación numérica del método.

Esta diferencia es algo mayor, del orden del 8 %, para  $\tau = 60$  s, siendo mayor el  $\ln \delta$  para la condición de extremo aislado. La discordancia entre ambas simulaciones se debe a la ligera diferencia de longitud de la muestra en ambos modelos. También ahí la diferencia entre ambas longitudes es del orden del 6 %.

Cabe también pensar que esta discordancia puede deberse a la reflexión de la onda en el caso del extremo aislado que puede ser más significativa para los períodos más largos. De hecho, este efecto se acusa más cuando la separación de los termopares es mayor que cuando es más pequeña, puesto que la onda reflejada alcanzaría más fácilmente el segundo termopar.

Es de esperar que esta diferencia se ponga más de manifiesto cuando el período es mayor. Para períodos cortos (frecuencias más altas), la muestra "aparenta" ser más larga de lo que en realidad es. Este efecto tiene más importancia en las muestras de longitud finita.

La Tabla 5.5 muestra los valores del producto  $\beta \ln \delta$  en la experiencia real y en los dos modelos de simulación. Los porcentajes indican la separación del valor simulado respecto al valor real. Dichos porcentajes muestran por sí mismos el alcance y el valor de la simulación, así como la buena correspondencia con los valores experimentales, ya que se han tomado como valores de referencia para los modelos teóricos de simulación.

También aquí, huelga decirlo, se cumple la condición  $\beta = \ln \delta$  puesto que ambos modelos de simulación se han aplicado teóricamente suponiendo que no había pérdidas de calor por radiación. La buena correspondencia entre las tres configuraciones (experimental y ambas simuladas) con relación a los valores de  $\beta$  y  $\ln \delta$  obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales ( ver Tabla 5.4), una vez más confirma como buena la hipótesis de que las pérdidas por radiación son despreciables.

La Figura 5.5 pone finalmente de manifiesto esta conclusión . La Figura 5.5a muestra los valores de  $\ln \delta$  y  $\beta$  en función de  $\tau$  para las experiencias reales llevadas a cabo con ambas separaciones entre los termopares. De forma similar, la Figura 5.5b muestra estos valores para las experiencias analógicas.

EXPERIENCIA	$\beta \ln \delta$ (EX) EXPERIMENTAL	SIMULACION			
		$\beta \ln \delta$ (IE) EXTREMO AISLADO	%	$\beta \ln \delta$ (HS) SUMIDERO TERMICO	%
<b>L = 0.556 cm</b>					
G 7 EX $\tau = 60$ s	0.062	0.064	3	0.059	4.8
G 8 EX $\tau = 30$ s	0.124	0.123	0.8	0.124	0
G 9 EX $\tau = 15$ s	0.252	0.245	2.8	0.245	2.8
<b>L = 0.868 cm</b>					
G 10 EX $\tau = 60$ s	0.143	0.158	10.5	0.144	0.7
G 11 EX $\tau = 30$ s	0.301	0.298	1	0.298	1
G 12 EX $\tau = 15$ s	0.610	0.598	2	0.599	1.8

**Tabla 5.5 Comparación de los valores de  $\beta \ln \delta$  experimentales con los obtenidos en los dos modelos de simulación para cada período y para ambas separaciones entre los termopares.**

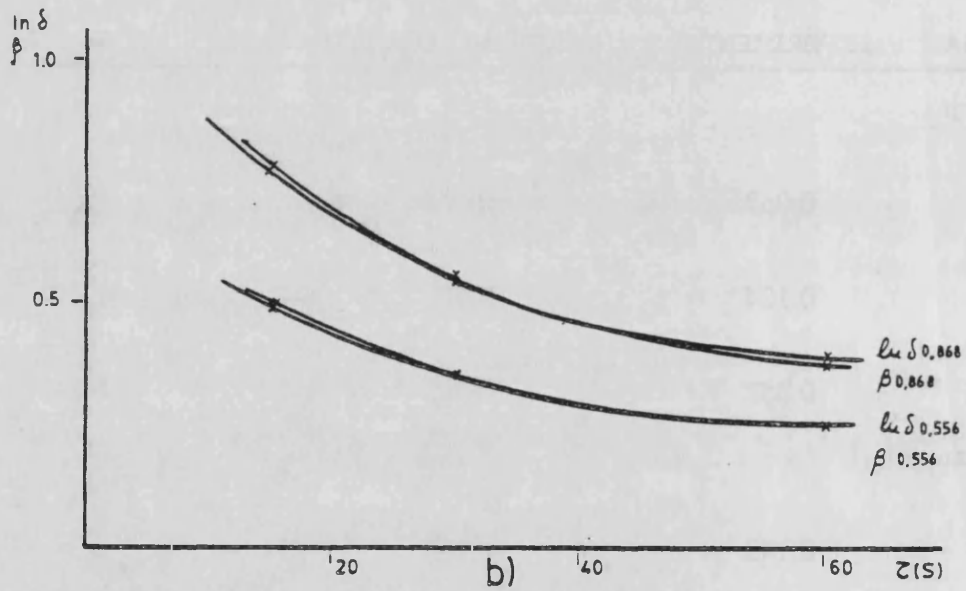
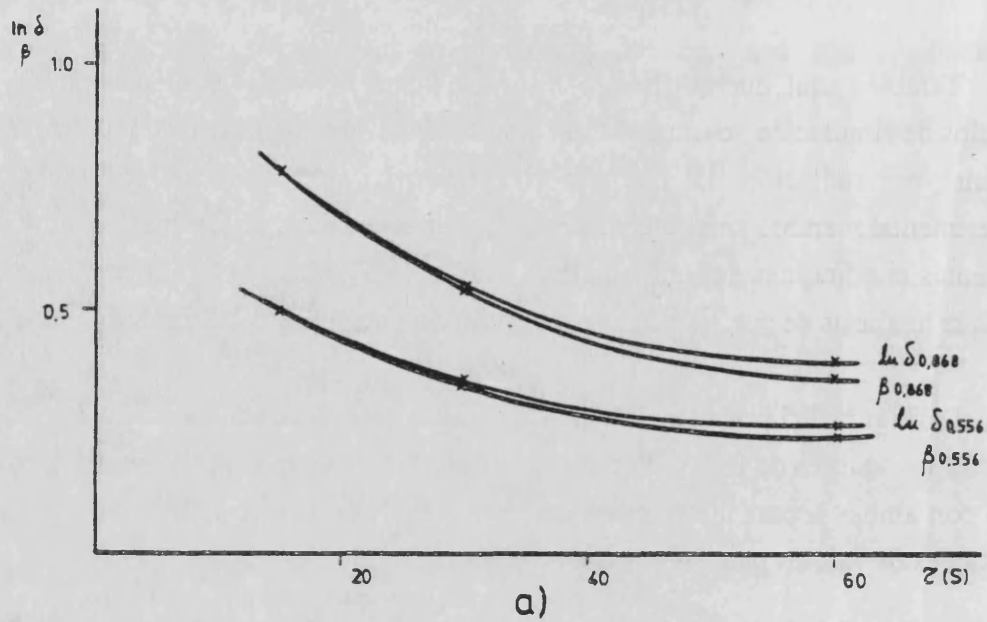


Figura 5.5.  $\ln \delta$  y  $\beta$  en función del período en la experiencia del germanio (muestra semi - infinita)  
 a) experiencia real.  
 b) simulación analógica y digital.

### 5.3. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$ .

#### 5.3.1. Las aleaciones de Si - Ge. Campos de utilización.

El diagrama de fases correspondiente a la aleación Si -Ge se muestra en la Figura 5.6 (Stöhr y Klemm, 1939). En él puede apreciarse una serie completa y continua de soluciones sólidas correspondientes a aleaciones de composiciones entre 100 % silicio y 100 % germanio. La composición de las aleaciones de Si - Ge puede determinarse bien a partir de sus parámetros de red o bien a partir de sus densidades (Dismukes et al, 1964).

El descubrimiento de que las aleaciones de Si - Ge poseían una conductividad térmica baja a altas temperaturas (Abeles et al, 1962), llevó a la investigación de estos materiales para su aplicación en la generación de potencia de origen termoeléctrico (Erofeev et al, 1966; Golikova et al, 1966; Rosi, 1968 y Rowe, 1978). El tratamiento teórico fue realizado por Abeles, 1963; Parrott, 1963 y Steigmeier y Abeles, 1964. Quedó demostrado así que estas aleaciones mostraban un alto rendimiento en la generación de este tipo de potencia.

Junto a la baja conductividad térmica que hace que estos materiales tengan un factor de mérito bastante alto, hay otras razones que favorecen su utilización en estas aplicaciones. Puede mencionarse:



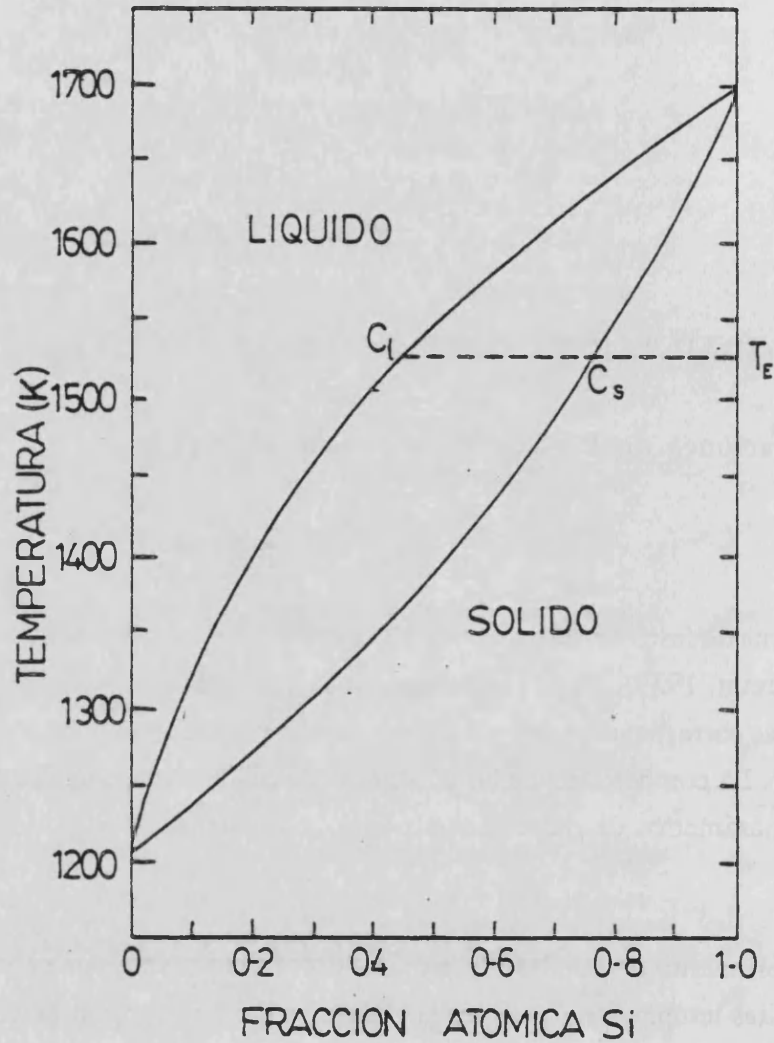


Figura 5.6. Diagrama de fases del sistema de aleaciones Si - Ge.

- Poca masa y alta resistencia mecánica.
- Punto de fusión elevado.
- Baja presión de vapor.
- Resistencia a la oxidación atmosférica.
- Alta estabilidad térmica y química.

La elección de un material termoeléctrico para una aplicación particular viene determinada en primera instancia por la temperatura de funcionamiento que se pretende

con el instrumento concreto. Las aleaciones de silicio - germanio puede operar a temperaturas sustancialmente más altas que cualquiera de los otros materiales establecidos, y su actuación es comparable a la de sus competidores incluso cuando funcionan en los límites de su margen de utilización.

La posición predominante de las aleaciones de silicio - germanio como materiales termoeléctricos de alta temperatura parece estar siendo erosionada por la progresiva mejora en la tecnología de algunos de sus rivales como los seleniuros que tienen un factor de mérito muy alto y pueden funcionar alrededor de los 1000 K.

En las aplicaciones espaciales en que el ahorro de masa es prioritario, normalmente, resulta que el sistema de conversión más ligero se obtiene cuando la soldadura fría del generador termoeléctrico llega a ser tan alta como 570 K o por encima de esta temperatura. Esto restringe la elección del material en este campo de aplicación a los seleniuros o al sistema Si - Ge y, aunque los seleniuros han sido elegidos como generadores por la American Air Force por su bajo costo y alto rendimiento, se piensa que las aleaciones de Si - Ge son más adecuadas en los generadores termoeléctricos solares.

La fiabilidad a largo plazo de los instrumentos basados en esta tecnología viene confirmada por la decisión del Jet Propulsion Laboratory de los Estados Unidos de utilizar termopares de Si - Ge en los RTG (Radioisotopic thermoelectric generators) de varias centenas de Watts para proporcionar energía a bordo de las naves espaciales Voyager 1 y 2 (de Winter y Stapfer, 1972; Raag, 1978 y Stapfer, 1980), en las misiones interplanetarias del Jupiter - Saturn Mariner en 1977 y en el satélite de comunicaciones lanzado por la US Air Force en 1976 (Kelly, 1975 y Rowe, 1978). El rendimiento a largo plazo de estos instrumentos viene, sin embargo, considerablemente reducido por la llamada "degradación" del termopar que se debe en parte a la precipitación de los dopantes:

Las resistividades térmicas de aleaciones Si - Ge a diferentes temperaturas, publicadas por tres grupos diferentes de autores, se representan en la Figura 5.7. En ella se muestran las medidas a temperatura ambiente de Ioffe y Ioffe (1956) y Steele y Rosi (1958) y las medidas a 300, 500 y 900 K realizadas por Abeles et al (1962).

Los resultados de Ioffe y Ioffe concuerdan bastante con los del tercer grupo, pero los valores de Steele y Rosi son inferiores en un factor de 1.6. También se muestran las curvas teóricas (línea continua) deducidas por Abeles (1963).

La Figura 5.8 muestra la dependencia a 300 K de la resistividad térmica con la composición de la aleación para materiales "no dopados" ( $n \leq 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) y materiales dopados (hasta  $1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) con boro, arsénico y fósforo, respectivamente (Dismukes et al, 1964).

En ambas figuras puede verse que la resistividad térmica cambia significativamente con la composición de la aleación exhibiendo un amplio máximo cerca del centro del sistema de aleaciones. Además de la alta resistividad térmica, para la generación de potencia termoeléctrica se requiere un punto de fusión alto como ya se ha mencionado anteriormente, y esto favorece a las aleaciones ricas en silicio. Por esta razón, las aleaciones más extensamente investigadas en el sistema Si - Ge siempre han sido  $\text{Si}_{63.5}\text{Ge}_{36.5}$ ,  $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$ ,  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  y  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$ , entre las cuales la de composición  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$  se estudia a continuación en el presente trabajo.

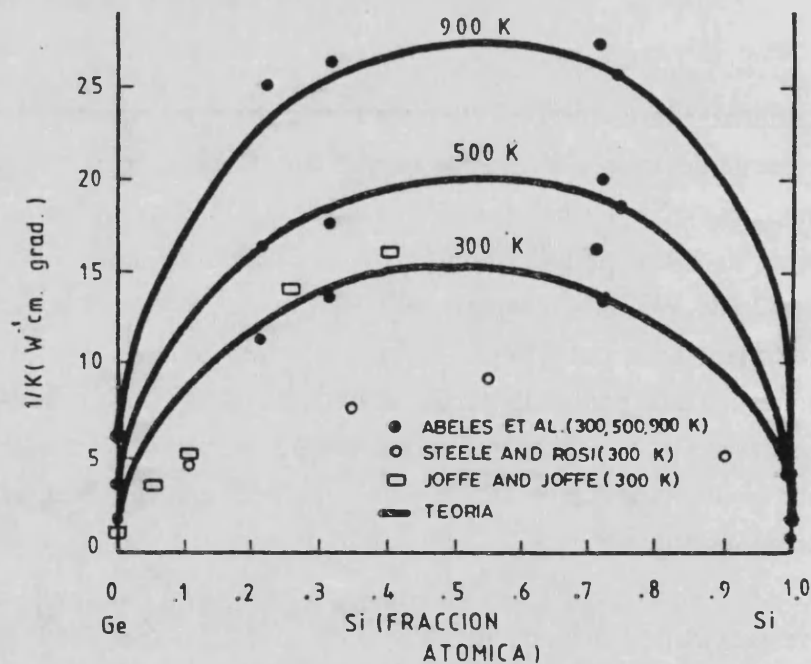


Figura 5.7. Resistividad térmica de las aleaciones Si - Ge en función de la composición para diferentes temperaturas.

### 5.3.2. Detalles de la experiencia.

La muestra SG1 era una aleación de Si y Ge de composición  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$ , de tipo n fuertemente dopada con fósforo.

Se midió la difusividad térmica variando la longitud de la muestra desde 2.128 cm hasta 1.578 cm para períodos comprendidos entre 60 y 10 s. La separación de los termopares fue de 1.073 cm. Hay que subrayar que esta experiencia se hizo para estudiar la influencia de la longitud  $l$  en la medida directa de  $D$ , con objeto de obtener un valor límite de esta magnitud, a partir del cual se pudiese considerar muestra larga según Ångström.

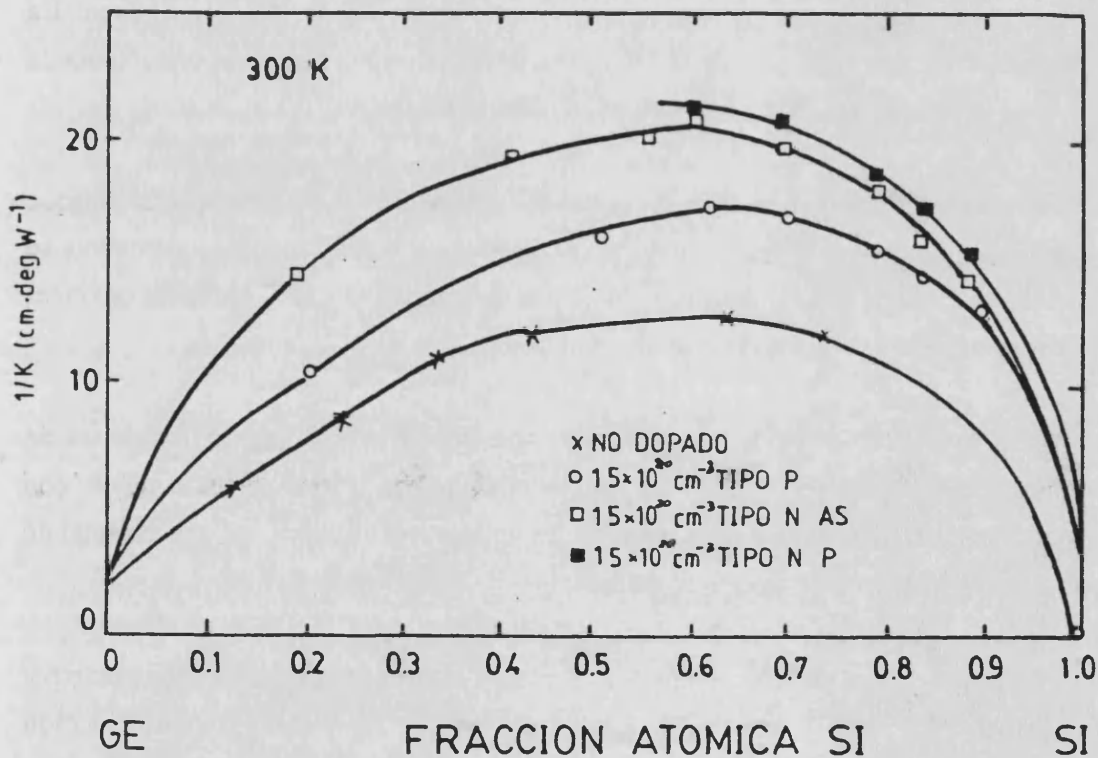


Figura 5.8. Resistividad térmica de las aleaciones Si - Ge en función de la composición para diferentes concentraciones de dopantes.

La experiencia se realizó por esta razón embutiendo en este caso parte de la muestra en el sumidero térmico y dejando fuera del mismo la longitud de aquella que se quería considerar. De esta manera se garantizaba plenamente el contacto térmico entre la muestra y el sumidero. Las medidas se realizaron modificando la longitud de la muestra que sobresalía del sumidero y en la práctica, las primeras medidas se tomaron con la longitud más corta de todas las utilizadas.

La muestra se soldaba al sumidero utilizando metal de Wood que es un material idóneo para soldaduras a baja temperatura. Para que el metal de Wood se soldara a la aleación de Si-Ge, se dio previamente un baño por electrodeposición de níquel a la zona de la muestra que iba a embutirse en el sumidero. La electrodeposición de Ni se hizo de acuerdo con la bibliografía teniendo en cuenta las características y dimensiones de la muestra. Se utilizó Ni como ánodo y una solución NISOL 80 de la School of Metallurgy (UNSW). La tensión aplicada fue de 6 V con la corriente siempre bien controlada para que la evolución del gas que se formaba fuera muy lenta y las burbujas se produjeran con lentitud para garantizar una electrodeposición homogénea. La temperatura era aproximadamente 320 K y la vasija donde se realizó la operación era de vidrio y no de metal para evitar que se contaminara la solución.

Al principio se recubrió de níquel sólo la parte de la muestra que había que embutir, que inicialmente era la más larga. Después y en las medidas sucesivas se sacaba cada vez parte de la muestra desde dentro del sumidero y se desprendía entonces el Ni depositado en la zona que no estaba embutida.

Para favorecer la soldadura con metal de Wood se añadió  $\text{SnCl}_2$  y antes de introducir el metal de Wood se llenó de acetona el agujero practicado en el sumidero con el fin de limpiarlo de aceites y otras posibles impurezas, permitiendo así que el metal de Wood soldara bien en las paredes del agujero.

Aunque el contacto térmico entre la muestra y el sumidero estuviera garantizado por la forma en que se realizó la experiencia, sin embargo es preciso realizar una corrección en la longitud de la muestra debida a que la onda de temperatura no se amortigua completamente al llegar al sumidero, sino que todavía progresa una cierta longitud dentro de la muestra ya que la difusividad térmica de ésta es distinta de la del sumidero.

### **5.3.3. Corrección de la longitud de la muestra por estar embutida en el sumidero térmico. Simulación analógica mediante papel conductor Teledeltos.**

El orden de magnitud de la corrección se determinó realizando una simulación analógica en medio continuo de tipo bidimensional utilizando un papel conductor grafitado. La analogía es de tipo directo, es decir, con condiciones de contorno que corresponden a las del campo real.

Brevemente, el método consiste en establecer en una lámina uniformemente conductora, un campo cuyo potencial eléctrico y flujo de corriente sean una representación análoga del campo real que se trata de investigar. Mediante la representación de las superficies equipotenciales del campo de conducción, o midiendo los potenciales en puntos seleccionados, se obtiene una información que, a través de factores de escala adecuados, puede convertirse en los parámetros requeridos del campo real.

De entre todas las láminas conductoras, el papel de grafito, con el nombre comercial de papel TELEDELTO, es el que mejor responde a los requisitos necesarios y el que universalmente se utiliza como medio en los métodos analógicos de láminas conductoras.

Este tipo de papel conductor está constituido por tres capas de naturaleza diferente. La capa conductora, formada por una dispersión de grafito o carbón en pulpa de papel, es la capa determinante para la analogía. Esta capa se recubre en su parte superior por otra de color gris claro, sensible a la corriente eléctrica que es la utilizada para los registros y medidas; y por la parte inferior se recubre por una capa muy delgada de aluminio. En conjunto, el espesor del papel es del orden de 1 mm.

Existen varios tipos de papel Teledeltos según su resistividad. En cada caso concreto se elige el más conveniente. El utilizado en este trabajo es de los denominados de resistividad media.

Para simular las condiciones de contorno (imposición de potenciales) se ha empleado laca de plata de EMETRON que es una pintura formada por una dispersión de partículas de plata en un disolvente adecuado. Para extenderla homogéneamente se utilizó un pincel fino.

Como garantía de la técnica utilizada, conviene comprobar, una vez seca la pintura, que la resistencia entre los extremos de los electrodos es prácticamente nula. En caso contrario, se da otra capa de pintura.

Como en este caso se trataba de electrodos muy largos (hasta 50 cm) se reforzó la acción conductora de la pintura de plata mediante un hilo de cobre a todo lo largo del electrodo y adherido al mismo por la propia pintura de plata. Conviene asegurarse de que este hilo siempre está en contacto con la pintura y con el papel. De esta manera, el hilo mantiene constante el potencial y la pintura reparte el flujo según el contorno del modelo, consiguiendo tener, de este modo, un electrodo prácticamente equipotencial.

La condición de contorno empleada en este problema es del tipo Dirichlet que supone fijar el potencial en el tramo de contorno de que se trate, haciendo que la frontera sea completamente conductora.

Esta simulación analógica puede realizarse en este problema particular para encontrar la corrección de la longitud de la muestra con mejor aproximación suponiendo simetría cilíndrica, a la vez que se simplifica su tratamiento y resolución.

Se considera la sección transversal de la muestra de 5 mm de diámetro dividida en cinco capas, cada una de espesor 0.5 mm y se realiza la simulación sobre la mitad de la sección transversal ya que el problema es simétrico.

Los radios medios de cada capa serán pues (Figura 5.9): 0.25, 0.75, 1.25, 1.75 y 2.25 (mm).

Mediante este tipo de analogía el área de cada corona circular de la sección transversal viene representada por la anchura de una banda de Teledeltos de tal manera

que existe una proporcionalidad entre ambas.

De esta forma, las anchuras de las bandas en el Teledeltos son 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 y 2.5 cm. La última banda de anchura 2.5 cm corresponde aproximadamente a la corona circular residual e - r de la Figura 5.9.

La Figura 5.10 muestra la lámina de Teledeltos con las bandas correspondientes a las capas de la Figura 5.9.

De la misma manera que se hizo en la experiencia real, se midió primero sobre la muestra más corta. El efecto de alargar la muestra, que significaba sacarla progresivamente del sumidero, se simulaba cortando del Teledeltos la parte del electrodo (sumidero térmico) necesaria para conseguir la longitud requerida.

Estableciendo una diferencia de potencial constante entre el origen de la muestra (calentador) y el sumidero térmico, se determinó en cada zona del Teledeltos el punto correspondiente donde la tensión era la misma con suficiente precisión que la del sumidero, consiguiendo así las curvas de la Figura 5.11a. La Figura 5.11b pone de manifiesto la forma que estas curvas tendrían sobre la muestra real.

Puede verse en esta figura que la corrección en la longitud tiene menos importancia conforme la muestra es más larga. Sin embargo, en las muestras más cortas ya que la mayor parte de la muestra está embutida en el sumidero, la corrección es más relevante.

Si se toma como criterio para evaluar la corrección, sumar a la longitud medida de la muestra el valor medio de las correcciones en cada banda del Teledeltos, se obtiene la Figura 5.12 donde se representa el valor de dicha corrección en función de la longitud de la muestra.

Por tanto, las correcciones necesarias en las longitudes experimentadas se reflejan en la Tabla 5.6.



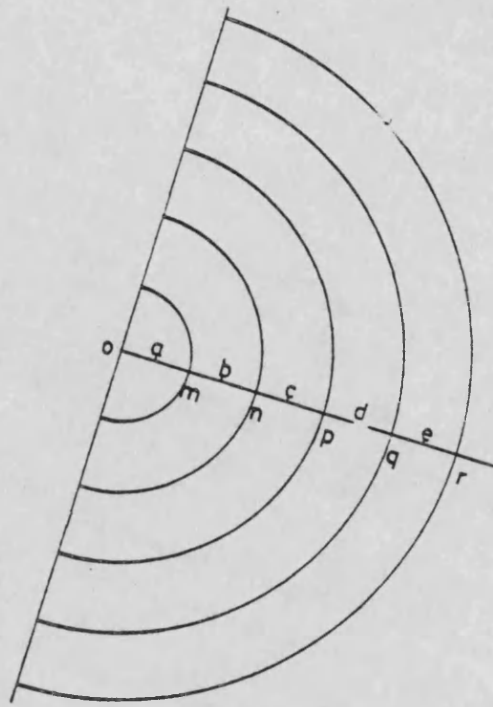


Figura 5.9. Sección transversal dividida en capas de la muestra supuesta cilíndrica.

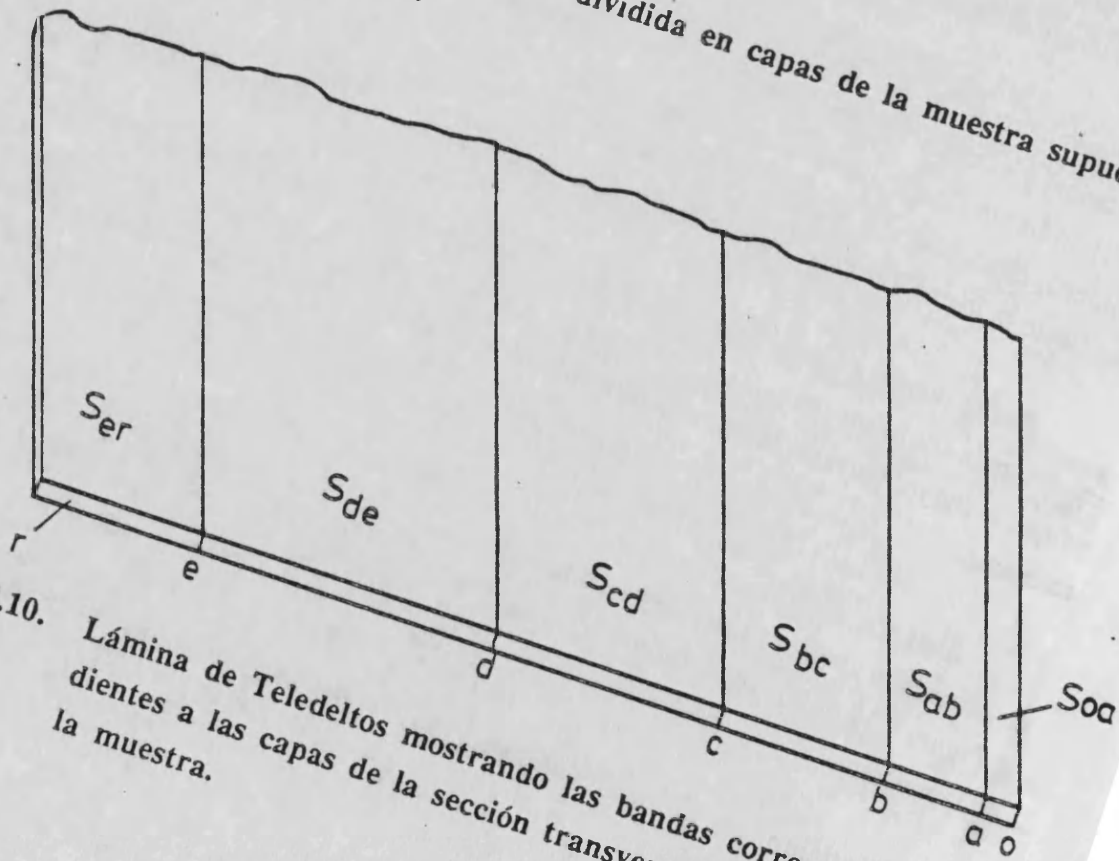


Figura 5.10. Lámina de Teledeltos mostrando las bandas correspondientes a las capas de la sección transversal de la muestra.

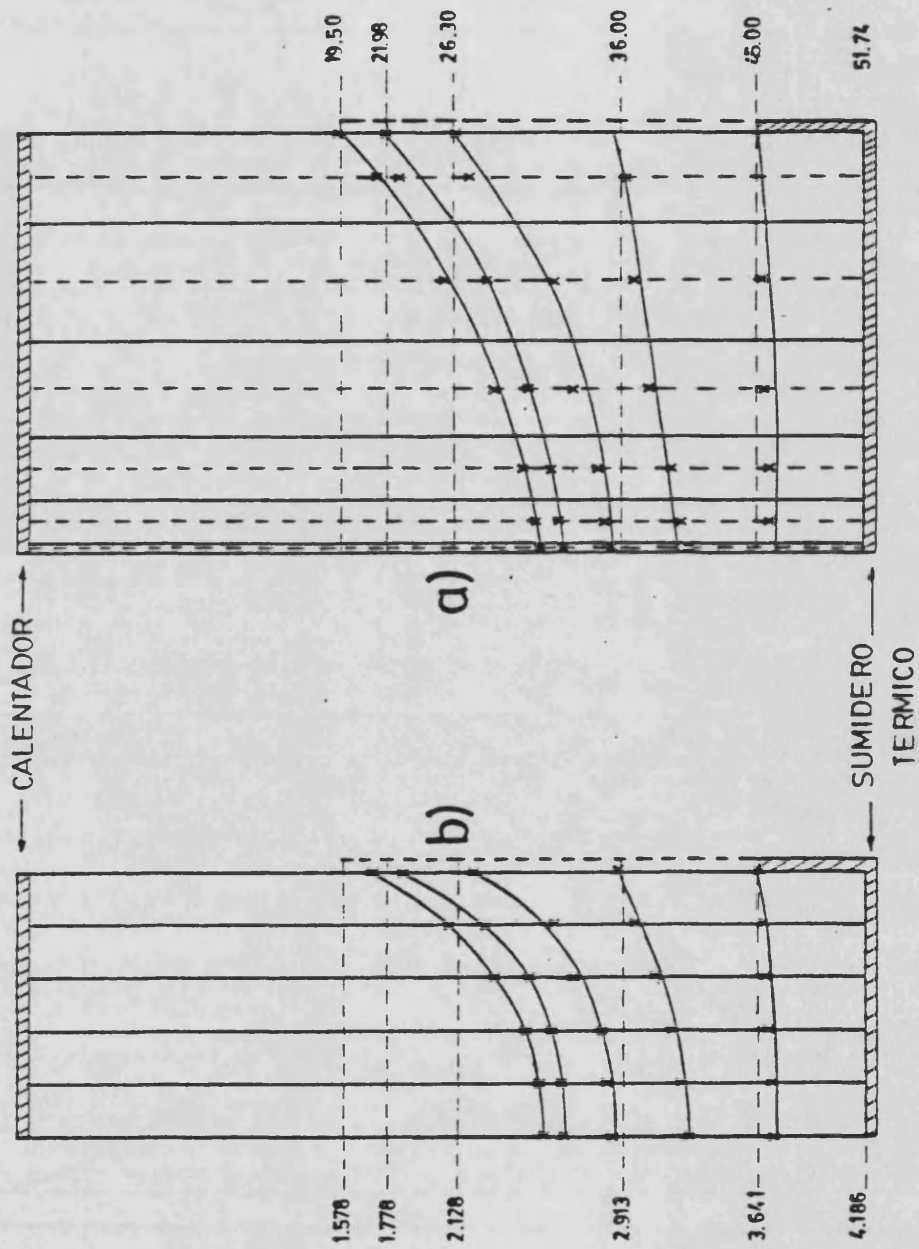


Figura 5.11. Distribución de temperaturas en la zona de contacto entre la muestra y el sumidero térmico:  
 a) sobre la lámina de Teledeltos.  
 b) sobre la muestra real.

longitud medida $l$ (cm)	corrección $\Delta l$ (cm)	longitud efectiva $l + \Delta l$ (cm)
2.128	0.489	2.617
1.778	0.555	2.333
1.578	0.601	2.179

Tabla 5.6. Corrección de la longitud en la muestra de  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$  embutida en el sumidero térmico.

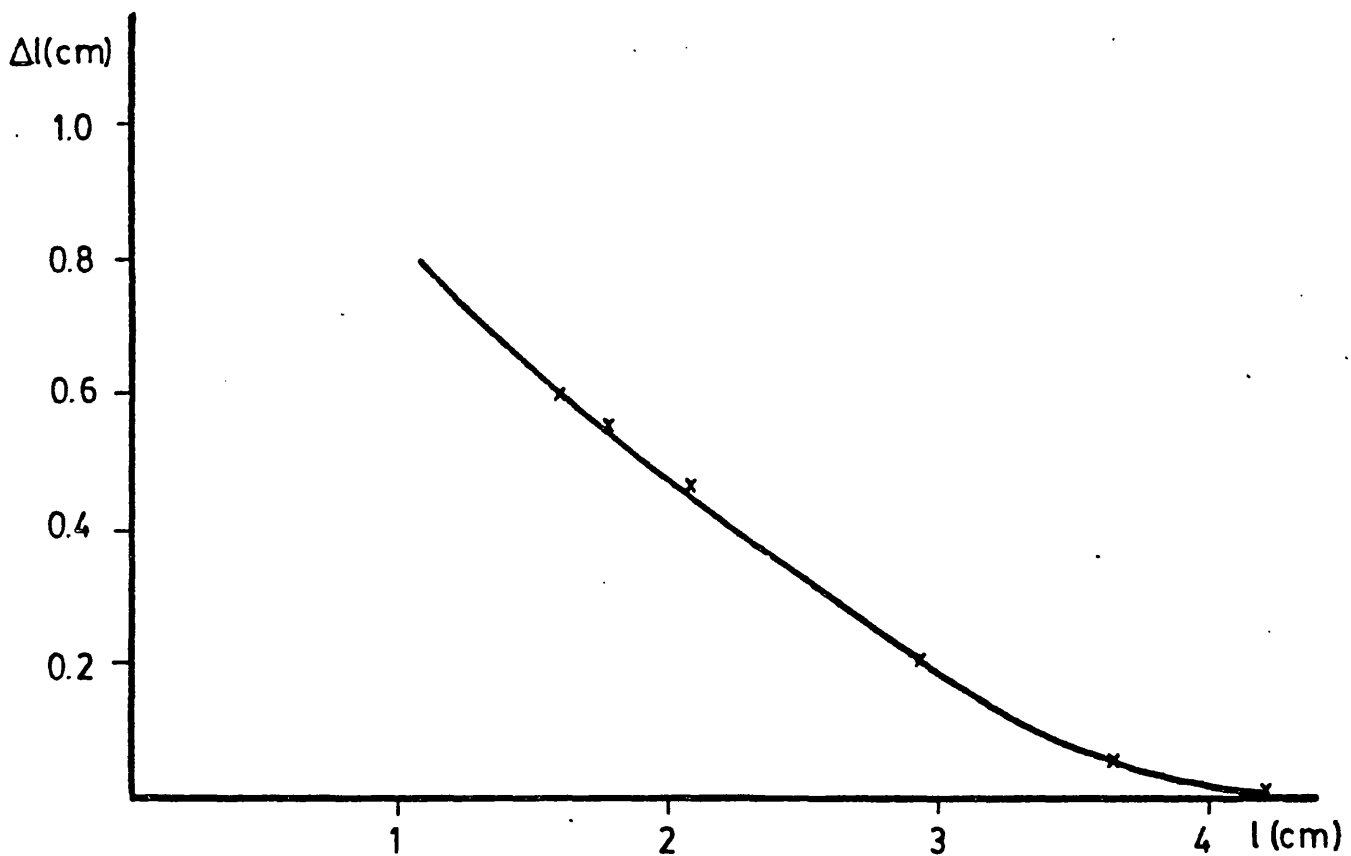


Figura 5.12. Corrección en la longitud de la muestra embutida en el sumidero para cada longitud.

#### 5.3.4. Resultados.

La Tabla 5.7 resume toda la información sobre la presente muestra. En ella se dan los valores experimentales de  $\ln \delta$  y  $\beta$  así como los valores que se obtienen a partir de ellos aplicando la fórmula de Ångström. A partir de estos se pueden dar los siguientes valores de  $D$  para esta muestra:

$D = 0.0333 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  con una desviación standard  $\sigma = 0.002 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a la temperatura de 312.2 K y  $D = 0.0334 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  con una desviación standard  $\sigma = 0.0014 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 322.1 K.

Las columnas centrales bajo el encabezamiento "Simulación" corresponden a los valores simulados de  $\ln \delta$  y  $\beta$  que se obtienen con una longitud de la muestra aproximadamente igual a la longitud de la experiencia y con  $L$  exactamente igual a la experiencia real. También allí figuran los valores de  $D$  que se obtienen a partir de estos valores simulados aplicando la fórmula de Ångström. De ellos se pueden obtener los siguientes valores de  $D$ :

$D = 0.0345 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  con una desviación standard de  $0.0013 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a la temperatura de 312.2 K y  $D = 0.0346 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  con una desviación standard de  $0.0011 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 322.1 K.

Finalmente, las columnas de la derecha bajo el encabezamiento "Simulación con  $l$  corregida" recogen los valores de  $\ln \delta$  y  $\beta$  obtenidos realizando la simulación con longitudes aproximadamente iguales a las obtenidas después de aplicar las correcciones de la Tabla 5.6. Los valores de  $D$  se obtienen de forma similar a los anteriores y son:

$D = 0.0332 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  con una desviación standard de  $0.0016 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a la temperatura de 312.2 K y  $D = 0.0334 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  con una desviación standard de  $0.0014 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 322.1 K.

Experiencia	Tipo de longitud $\tau$ (s)	D(cm <sup>2</sup> /s) esperada	Valores experimentales			Simulación			Simulación con l corregida			
			ln $\delta$	$\beta$	D	ln $\delta$	$\beta$	D	ln $\delta$	$\beta$	D	
SG1 - HS	$l_1$	30	0.0333	1.911	1.724	0.0366	1.860	1.763	0.0368	1.899	1.902	0.0334
SG2 - HS	$l_3$	30	0.0333	1.949	1.869	0.0331	1.899	1.902	0.0334	1.919	1.902	0.0330
SG3 - HS	$l_1$	20	0.0333	2.340	2.187	0.0353	2.286	2.234	0.0354	2.350	2.321	0.0332
SG4 - HS	$l_3$	40	0.0333	1.719	1.662	0.0317	1.622	1.641	0.0340	1.657	1.641	0.0333
SG5 - HS	$l_3$	30	0.0333	2.085	1.988	0.0291	1.899	1.902	0.0334	1.919	1.902	0.0330
SG6 - HS	$l_3$	20	0.0333	2.435	2.313	0.0321	2.350	2.321	0.0332	2.352	2.304	0.0334
SG7 - HS	$l_3$	60	0.0333	1.324	1.295	0.0352	1.292	1.309	0.0354	1.333	1.361	0.0332
SG8 - HS	$l_2$	30	0.0334	1.956	1.981	0.0311	1.853	1.868	0.0348	1.912	1.902	0.0332
SG9 - HS	$l_1$	10	0.0334	3.405	3.278	0.0324	3.299	3.246	0.0339	3.328	3.246	0.0335
SG10 - HS	$l_2$	40	0.0334	1.641	1.578	0.0349	1.588	1.553	0.0367	1.642	1.641	0.0336
SG11 - HS	$l_2$	20	0.0334	2.325	2.300	0.0338	2.311	2.304	0.0340	2.350	2.304	0.0334
SG12 - HS	$l_2$	15	0.0334	2.683	2.588	0.0347	2.696	2.670	0.0335	2.715	2.653	0.0335

Tabla 5.7. Resultados experimentales y simulados obtenidos en la muestra Si<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub> con

	l real	l simulado	l corregida y simulada
$l_1$	1.578	1.609	2.146
$l_2$	1.778	1.824	2.361
$l_3$	2.128	2.146	2.575

La separación de los termopares  $L = 1.073$  cm es la misma en las tres configuraciones

### 5.3.5. Comparación con la bibliografía.

Los valores de la difusividad térmica obtenidos están de acuerdo con otros valores obtenidos a partir de la bibliografía que proporciona datos de la conductividad térmica de este tipo de aleaciones. La comparación se ha hecho de acuerdo con lo dicho en 5.1.4.2 tomando como calor específico el dado en el trabajo de Meddins y Parrot (1976) como se menciona en 5.1.4.2.1.

La Tabla 5.8 muestra la comparación de estos resultados, que como se ve resulta muy satisfactoria.

T (K)	D según Dismukes et al	D según Savvides	D en el presente trabajo
313.2	0.0318	0.0341	0.0333
322.1	0.0311	0.0338	0.0334

Tabla 5.8. Comparación de los resultados obtenidos en el presente trabajo con los de Dismukes et al (1964) y Savvides (1978). Los valores de D van en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

## 5.4. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .

### 5.4.1. Las aleaciones del sistema $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ . Campos de aplicación.

#### 5.4.1.1. Introducción. Trabajos previos sobre la aleación $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .

El  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  es una aleación que pertenece al sistema  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ . En concreto, resulta de la combinación de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (25 %) y  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (75 %).

Estos materiales han recibido gran atención por sus aplicaciones en la refrigeración termoeléctrica y en la generación de potencia termoeléctrica principalmente en el intervalo de temperaturas 200 - 300 K (Goldsmid, 1960 y 1964).

Las medidas de las propiedades eléctricas del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  empezaron ya en 1910 y su estructura cristalina fue determinada en 1939 - 40. Goldsmid y Douglas (1954) utilizaron  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  tipo p para producir refrigeración termoeléctrica. Desde entonces se ha publicado un extenso número de trabajos sobre las propiedades del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y de los cristales mixtos que se han ido produciendo, pertenecientes al sistema anteriormente citado. Hay que tener en cuenta de todos modos que, en comparación con el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , los demás compuestos del sistema han recibido muchísima menos atención.

Birkholz (1958) estudió tanto el sistema  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  como el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  utilizando muestras policristalinas. Sus medidas fueron realizadas a temperatura ambiente. Estudió tres sistemas diferentes:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sin dopar,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  con 0.1 % de AgI y  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sin dopar.

El sistema  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  era siempre de tipo p, aumentando la concentración de huecos al aumentar el contenido de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Rosi, Abeles y Jensen (1959) también midieron las propiedades de algunas aleaciones de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Sus muestras fueron preparadas por un método similar al utilizado por Birkholz y también eran policristalinas.

En la Figura 5.13 se muestran los valores obtenidos en ambos trabajos de la conductividad térmica de la red en función de la composición. Como orientación, puede decirse que la conductividad térmica debida a la red de una aleación de composición  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (50 %) -  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (50 %) es alrededor de la tercera parte de la conductividad térmica de la red del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  según Wright (1958).

En estos sistemas, la conductividad térmica electrónica constituye la contribución más importante a la conductividad térmica total. En la figura anteriormente citada, se puede observar que el sistema  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  tiene un mínimo en la conductividad térmica de la red para una proporción de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  comprendida entre el 70 y el 80 % (Birkholz, 1958). Aquí radica pues, el interés que existe en estudiar en concreto la aleación  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , ya que de esta manera se obtiene un máximo en el factor de mérito de la aleación.

Rosi y Ramberg (1960) observaron que la conductividad térmica total primero disminuye al aumentar el contenido de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  hasta alcanzar un mínimo, y después aumenta al aumentar la proporción de dicho componente.

Testardi, Bierly y Donahoe (1962) midieron la conductividad térmica de este sistema de aleaciones en función de la temperatura. Comprobaron que el mínimo en la conductividad térmica se desliza al aumentar la composición de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  desde 243 K para una aleación sin contenido de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  hasta 323 K cuando el contenido de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  es del 100 %.

Recientemente, Abduraimov, Boikov y Kutasov (1984) han llevado a cabo una investigación de los parámetros termoeléctricos de láminas delgadas de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  policristalino. No es posible comparar sus resultados con los del presente trabajo por tres motivos:



1º Sus resultados vienen dados en términos de la conductividad térmica y no de la difusividad térmica.

2º Sus temperaturas de trabajo nunca superaron los 300 K.

3º El material policristalino contenía fases amorfas del compuesto en su interior.

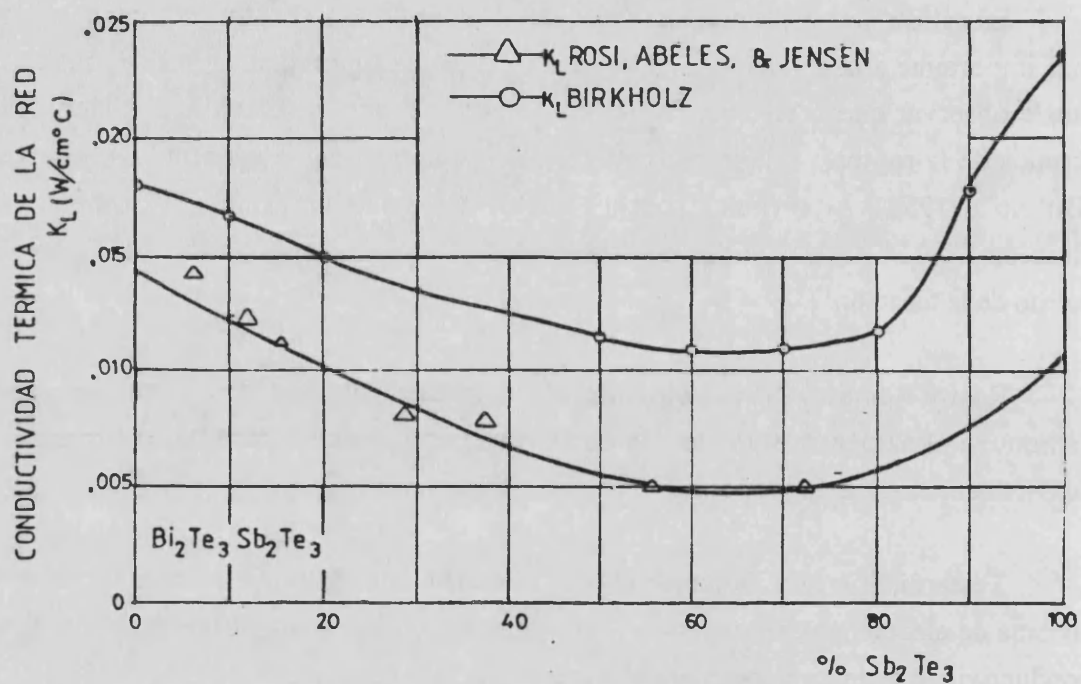


Figura 5.13. Conductividad térmica de la red en función de la composición en el sistema  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ , según Rosi et al (1959) y Birkholz (1958).

#### 5.4.2. Detalles de la experiencia.

Las medidas realizadas en la muestra se realizaron para una longitud de la misma bastante grande,  $l = 3.807$  cm, manteniendo libre el extremo opuesto al calentador de la muestra. Es de esperar que en una muestra de tal longitud y tratándose de un material de baja difusividad térmica, sea particularmente sencillo conseguir la condición de ser semi-infinita, exigida por el método de Ångström.

En estas experiencias, además de variar el período, se varió también la distancia de separación entre los termopares. Las distancias utilizadas fueron 0.534 y 0.811 cm. Como siempre, y para muestras largas, la difusividad térmica se obtuvo aplicando directamente la fórmula de Ångström (ecuación [2.29]) para cada período de la onda de temperatura  $\tau$ , utilizando las medidas experimentales de la diferencia de fase  $\beta$ , y la atenuación de la onda de temperatura  $\delta$ .

#### 5.4.3. Resultados.

La Tabla 5.8 muestra las medidas obtenidas de  $\beta$  y  $\ln \delta$  para las diferentes condiciones experimentales relativas a las distintas separaciones entre los termopares y los distintos períodos empleados.

La Tabla 5.9, por otra parte, presenta los valores de  $D$  que se obtienen para las temperaturas en que se llevaron a cabo las experiencias.

En esta tabla se pone de manifiesto que  $D$  aumenta ligeramente al aumentar la temperatura, lo cual está de acuerdo con Rosi y Ramberg (1960).

Dicha tabla también muestra una variación de alrededor del 5 % en un margen de temperatura de 10 K, resultado que encaja perfectamente con lo que podría esperarse.

	L	$\tau$	$\beta$	$\ln \delta$
BST 10 EX	0.534	60	1.204	1.219
BST 11 EX		60	1.211	1.263
BST 12 EX		30	1.733	1.688
BST 13 EX		30	1.721	1.688
BST 14 EX	0.811	60	1.868	1.868
BST 15 EX		30	2.693	2.592

**Tabla 5.8.** Medidas experimentales realizadas en alto vacío sobre una muestra de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  de 3.807 cm de longitud.

Experiencia	D ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) x $10^2$	T (K)
BST 10 EX	0.987	327.1
BST 11 EX	0.987	328.2
BST 12 EX	0.976	332.4
BST 13 EX	1.021	332.7
BST 14 EX	1.028	332.7
BST 15 EX	1.017	335.9

**Tabla 5.9.** Difusividad térmica de la muestra de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .

Extrapolando estos valores a la temperatura ambiente, se obtiene  $D = 8.85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , donde se ha supuesto una variación lineal entre 300 y 340 K como primera aproximación. Suponiendo que el valor del calor específico por unidad de volumen sea muy parecido al del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $c_p = 1.52 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ), el valor que se obtendría para la

conductividad térmica,  $K = 1.35 \cdot 10^{-2} \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  está de acuerdo con los valores ofrecidos por Rosi, Hockings y Lindenblad (1961) para varias muestras policristalinas tipo p de composiciones similares (Tabla 5.10).

#### 5.4.4. Simulación analógica y digital.

La Tabla 5.11 muestra la comparación entre los valores experimentales y simulados obtenidos para  $L = 0.534 \text{ cm}$  y  $\tau = 60$  y  $30 \text{ s}$ . La simulación se realizó bajo la condición de extremo aislado (IE) ya que el experimento se llevó a cabo sin el sumidero térmico.

La tabla mencionada también destaca la comparación entre los valores de los productos ( $\beta \ln \delta$ ) para ambas configuraciones. Se puede ver que una vez más el acuerdo es muy bueno. De nuevo se cumple la condición  $\beta \approx \ln \delta$  lo cual significa que las pérdidas de calor son despreciables en el experimento real. Es importante haber obtenido este resultado en una muestra de material de baja conductividad térmica donde se presumía que en principio las pérdidas de calor a través de la superficie podrían ser mayores.

Composición de la aleación	$K (\text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1} )$
30 % $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - 70 % $\text{Sb}_2\text{Te}_3$	0.0148
25 % $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - 75 % $\text{Sb}_2\text{Te}_3$	0.0127
20 % $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - 80 % $\text{Sb}_2\text{Te}_3$	0.0164

**Tabla 5.10. Conductividad térmica de algunas aleaciones de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a temperatura ambiente de acuerdo con Rosi et al (1961).**

Experiencia	EXPERIMENTAL			SIMULADO		
	$\beta$	$\ln \delta$	$\beta \ln \delta$	$\beta$	$\ln \delta$	$\beta \ln \delta$
BST 10	1.204	1.219	1.468	1.204	1.231	1.482
BST 11	1.211	1.263	1.529	1.204	1.231	1.482
BST 12	1.733	1.688	2.925	1.710	1.763	3.015
BST 13	1.721	1.688	2.905	1.676	1.723	2.888

**Tabla 5.11. Comparación de las magnitudes  $\beta$  y  $\ln \delta$  entre la experiencia real y la experiencia simulada bajo la condición de extremo aislado, para  $L = 0.534$  cm.**

## **CAPITULO 6**

### **EXTENSION DEL METODO DE ÅNGSTRÖM A MUESTRAS DE LONGITUD FINITA**



## **CAPITULO 6**

### **EXTENSION DEL METODO DE ÅNGSTRÖM A MUESTRAS DE LONGITUD FINITA**

#### **6.1. TEORIA.**

**6.1.1. Condición (HS): Extremo conectado a un sumidero térmico.**

6.1.1.1. Pérdidas de calor por radiación despreciables.

6.1.1.2. Consideración de las pérdidas por radiación.

**6.1.2. Condición (IE): Extremo aislado.**

6.1.2.1. Pérdidas de calor por radiación despreciables.

6.1.2.2. Consideración de las pérdidas por radiación.

#### **6.2. APLICACION DEL MODELO DE SIMULACION ANALOGICA Y DIGITAL:**

**6.2.1. Introducción.**

**6.2.2. Extensión del método de Ångström a muestras de longitud finita mediante un modelo de simulación analógica y digital.**



En este capítulo se presenta la modificación teórica que debe introducirse en el método de Ångström cuando éste se aplica a muestras de longitud finita. La teoría se elabora para las dos condiciones experimentales estudiadas en el presente trabajo: condición (HS) de extremo a temperatura fija y condición (IE) de extremo aislado. A partir de las expresiones teóricas se pueden obtener tablas y gráficas que en la práctica son más sencillas de tratar para llevar a cabo la interpretación de las medidas experimentales. Este procedimiento tiene la ventaja de ser general, pero sin embargo, a veces su aplicación puede resultar más o menos dificultosa ya que las variables experimentales que definen la experiencia tienen que tomar valores límites para que las curvas puedan utilizarse con una cierta garantía de precisión.

Por este motivo se ha aplicado el modelo de simulación analógica y digital introducido en el Capítulo 4 que ha permitido extender la utilización del método de Ångström al caso de considerar muestras de longitud finita para las que, en principio, el método no se podría aplicar en su configuración ideal.

## 6.1.TEORIA

### 6.1.1. Condición (HS): Extremo conectado a un sumidero térmico.

#### 6.1.1.1. Pérdidas de calor por radiación despreciables.

El trabajo de Tomokiyo y Okada (1968) ofrece expresiones explícitas y también tablas y gráficas para evaluar la difusividad térmica de una muestra comparativamente pequeña cuando se utiliza el método de Ångström.

El problema de la conducción de ondas de temperatura a lo largo de una barra de longitud finita lo resuelven suponiendo que el extremo de la muestra está conectado a un sumidero térmico de capacidad calorífica infinita y que no hay pérdidas por radiación.

En este caso, la ecuación de conducción del calor es [2.12]:

$$D (\partial^2 \theta / \partial x^2) = (\partial \theta / \partial t) \quad [6.1]$$

Cuando la temperatura del origen de la muestra se varía sinusoidalmente con un período  $\tau$  y la del extremo se mantiene constante, las condiciones de contorno de la ecuación fundamental serán:

$$\theta = \theta_0 \exp \{j (2\pi / \tau) t\} \quad \text{en } x = 0 \quad [6.2]$$

$$\theta = 0 \quad \text{en } x = 1 \quad [6.3]$$

La solución general de [6.1] con las condiciones de contorno [6.2] y [6.3] viene dada por la expresión:

$$\theta(x, t) = \theta_0 \exp \{j (2\pi / \tau) t\} \{ \text{sen } k (1 - x) / \text{sen } kl \} \quad [6.4]$$

donde  $k$  es el número de onda:

$$k = \sqrt{(\pi / \tau D)} (1 - j) \quad [6.5]$$

El factor

$$\xi(x) = \text{sen } k (1 - x) / \text{sen } kl \quad [6.6]$$

perteneciente a la expresión [6.4] (Carslaw y Jaeger, 1959) varía de uno a cero cuando  $x$  aumenta desde 0 hasta 1 y se puede expresar en la forma

$$\xi(x) = \delta^{-1}(x) \exp\{-j \phi(x)\} \quad [6.7]$$

Aquí  $\delta^{-1}(x)$  y  $\phi(x)$  significan la amplitud normalizada y la fase relativa de la onda de temperatura.

Introduciendo los parámetros:

$$\gamma = \sqrt{(\pi / \tau D)} \cdot l \quad [6.8]$$

$$\varepsilon = x / l \quad [6.9]$$

se pueden expresar  $\delta^{-1}(x)$  y  $\phi(x)$  en función de ellos mediante las expresiones:

$$\delta^{-1} = \frac{\{ \text{sen}^2 \gamma(1 - \varepsilon) + \text{senh}^2 \gamma(1 - \varepsilon) \}^{1/2}}{\{ \text{sen}^2 \gamma + \text{senh}^2 \gamma \}^{1/2}} \quad [6.10]$$

y

$$\text{tg } \phi = \frac{\{ \text{tg } \gamma / \text{tgh } \gamma \} - \{ \text{tg } \gamma(1 - \varepsilon) / \text{tgh } \gamma(1 - \varepsilon) \}}{1 + \{ \text{tg } \gamma / \text{tgh } \gamma \} \{ \text{tg } \gamma(1 - \varepsilon) / \text{tgh } \gamma(1 - \varepsilon) \}} \quad [6.11]$$

El parámetro  $\gamma$  depende del período de la onda de temperatura y de la longitud de la muestra y también de la temperatura a través de la variación de la difusividad con la temperatura.

Estos autores calcularon los valores de  $\delta^{-1}(x)$  y  $\phi(x)$  haciendo variar  $\epsilon$  desde 0.00 hasta 1.00 y  $\gamma$  desde 0.10 hasta 3.00 en intervalos de 0.05. Estos resultados se representan gráficamente en la Figura 6.1. Este tipo de gráficas pueden resultar convenientes para analizar los datos experimentales cuando la muestra no es suficientemente larga para poder utilizar la configuración ideal del método de Ångström.

En el caso de una muestra que es lo suficientemente larga,  $\gamma$  tiende a infinito y  $\delta^{-1}$  y  $\phi$  tienden respectivamente a  $\exp(-\gamma\epsilon)$  y  $\gamma\epsilon$ . Cuando la muestra no es suficientemente larga, la amplitud de la onda de temperatura se atenúa más rápidamente que una función exponencial y se amortigua completamente en la unión con el sumidero térmico. Por su parte, la diferencia de fase de la onda entre dos posiciones a lo largo de una muestra de longitud finita se hace más pequeña que la de una muestra semi - infinita.

El método que estos autores proponen para determinar  $D$  es el siguiente:

Primero se estima el valor de  $\gamma$  utilizando los valores de  $\tau$ ,  $l$  y el valor esperado de  $D$  para ver si la muestra cumple aproximadamente la condición de ser semi - infinita o no.

En el caso de que no cumpla esta condición, se miden experimentalmente los valores de  $\delta^{-1}$  y  $\phi$  para  $\epsilon = 0$  (primer termopar) y en cualquier otra posición  $x$  (segundo termopar). Los valores precisos de  $\gamma$  se pueden determinar eliminando  $\epsilon$  en las ecuaciones [6.10] y [6.11] o bien utilizando las gráficas de la Figura 6.1. Entonces, los valores de  $D$  se obtienen a partir de [6.8].

Puede verse pues, que el parámetro  $\gamma$  es una magnitud muy conveniente. En primer lugar, su valor indica si se cumple la condición necesaria para el método de Ångström. La Figura 6.1 indica que esta condición se cumple para valores de  $\gamma$

superiores a 2.5 siempre que  $\epsilon$  no se acerque mucho a la unidad. Si los valores de  $\gamma$  son inferiores a 0.1, las diferencias de fase son demasiado pequeñas para ser detectadas. En esos casos deben emplearse períodos más cortos.

### 6.1.1.2. Consideración de las pérdidas por radiación.

Estos autores también realizan un análisis paralelo de las ondas de temperatura para el caso en que se considere que las pérdidas por radiación a través de la superficie de la muestra no son despreciables comparadas con el flujo de calor a lo largo de la misma, cosa que como se ha visto no sucede en este trabajo pero que se puede producir en ausencia de vacío o a temperaturas altas.

La ecuación fundamental la plantean en este caso mediante la expresión:

$$(\partial^2\theta / \partial x^2) = (1 / D) (\partial\theta / \partial t) + (2 p / r K) \theta \quad [6.12]$$

donde  $p$  es el coeficiente de radiación térmica y  $r$  es el radio de la muestra supuesta ésta ahora de forma cilíndrica.

Introduciendo el parámetro:

$$\mu = D p \tau / r K 2 \pi \quad [6.13]$$

y suponiendo que las pérdidas por radiación no son muy grandes ( $\mu \ll 1$ ), las expresiones de  $\delta^{-1}$  y  $\phi$  que se obtienen ahora son:

$$\delta^{-1} = \frac{\{ \text{sen}^2 \gamma(1-\epsilon)(1-\mu) + \text{senh}^2 \gamma(1-\epsilon)(1+\mu) \}^{1/2}}{\{ \text{sen}^2 \gamma(1-\mu) + \text{senh}^2 \gamma(1+\mu) \}^{1/2}} \quad [6.14]$$

y

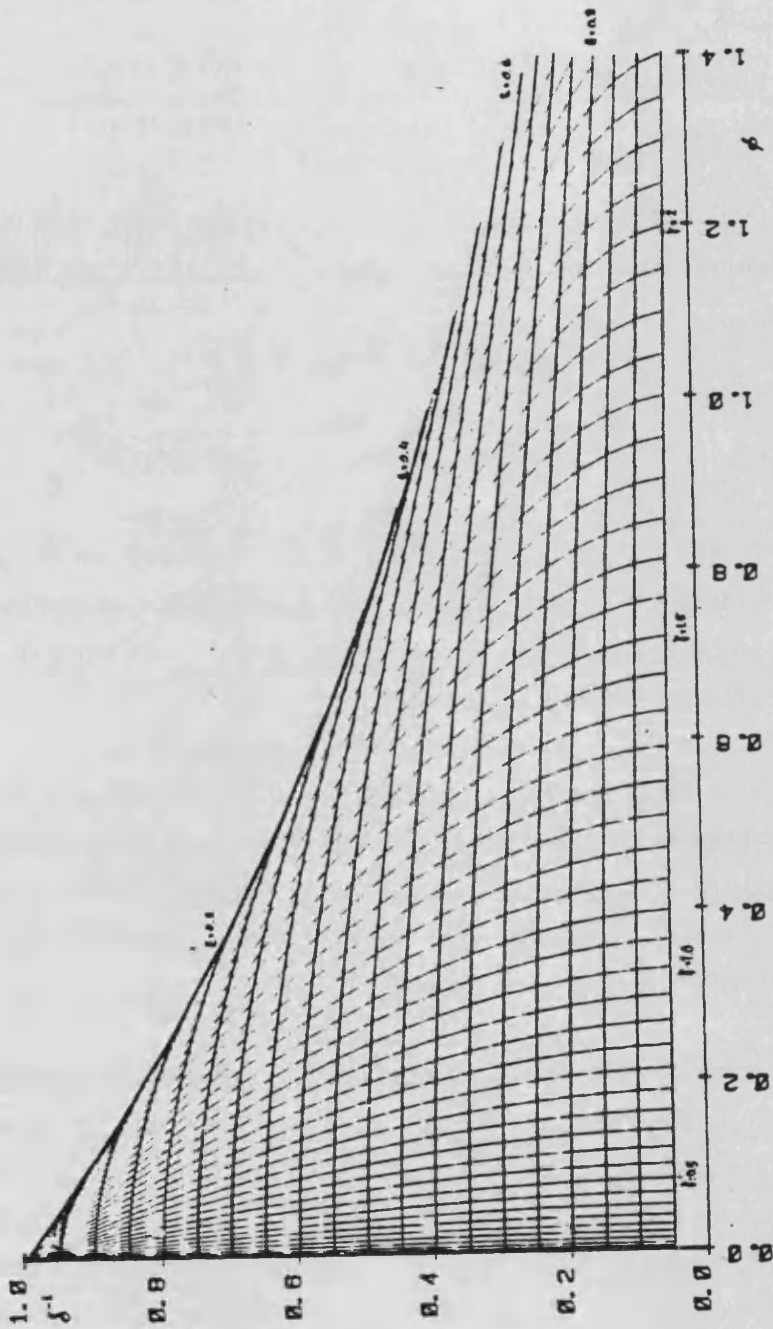


Figura 6.1. Valores de  $\delta^{-1}$  y  $\phi$  calculados teóricamente para la condición (HS) de extremo fijo. (Valor máximo de  $\gamma = 2.5$ ).

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\{\operatorname{tg} \gamma(1-\mu) / \operatorname{tgh} \gamma(1+\mu)\} - \{\operatorname{tg} \gamma(1-\varepsilon)(1-\mu) / \operatorname{tgh} \gamma(1-\varepsilon)(1+\mu)\}}{1 + \{\operatorname{tg} \gamma(1-\mu) / \operatorname{tgh} \gamma(1+\mu)\} \{\operatorname{tg} \gamma(1-\varepsilon)(1-\mu) / \operatorname{tgh} \gamma(1-\varepsilon)(1+\mu)\}} \quad [6.15]$$

Estas fórmulas son similares a las [6.10] y [6.11] pero incluyendo factores como  $(1-\mu)$  y  $(1+\mu)$ . El efecto que estos factores introducen en las gráficas de la Figura 6.1 se muestra en la Figura 6.2 para diferentes valores de  $\mu$ .

### 6.1.2. Condición (IE): extremo aislado.

Este es el caso ampliamente estudiado en el presente trabajo, en el que la muestra, siendo comparativamente de corta longitud, no está conectada a un sumidero de calor, sino que tiene su extremo aislado, mediante, por ejemplo, una barra de alúmina de sección transversal similar a la de la muestra.

Lógicamente, esta alternativa no tiene mucho interés al considerar muestras semi - infinitas. En este caso, el extremo aislado, muy alejado de la fuente de calor, no debe introducir ningún efecto especial. La onda de temperatura desaparece en el extremo de la muestra si ésta es lo suficientemente larga, de la misma manera que se amortigua totalmente si estuviera conectada a un sumidero térmico.

La ventaja experimental de esta condición (IE) respecto de la condición (HS) es doble. En primer lugar, se eliminan los efectos y posibles defectos de contacto térmico entre la muestra y el sumidero de calor, y en segundo lugar, al utilizar el sumidero, es posible que éste no absorba totalmente la onda y refleje parte de ésta, produciendo indeterminación en la medida de las magnitudes experimentales que determinan  $D$ . Lógicamente, este efecto va a depender del valor de la difusividad de la muestra respecto de la del sumidero. Ambos efectos aumentan su importancia relativa conforme se va reduciendo la longitud de la muestra. Por el contrario, en la muestra con la condición (IE) de extremo aislado, la onda se refleja totalmente y la situación física es más

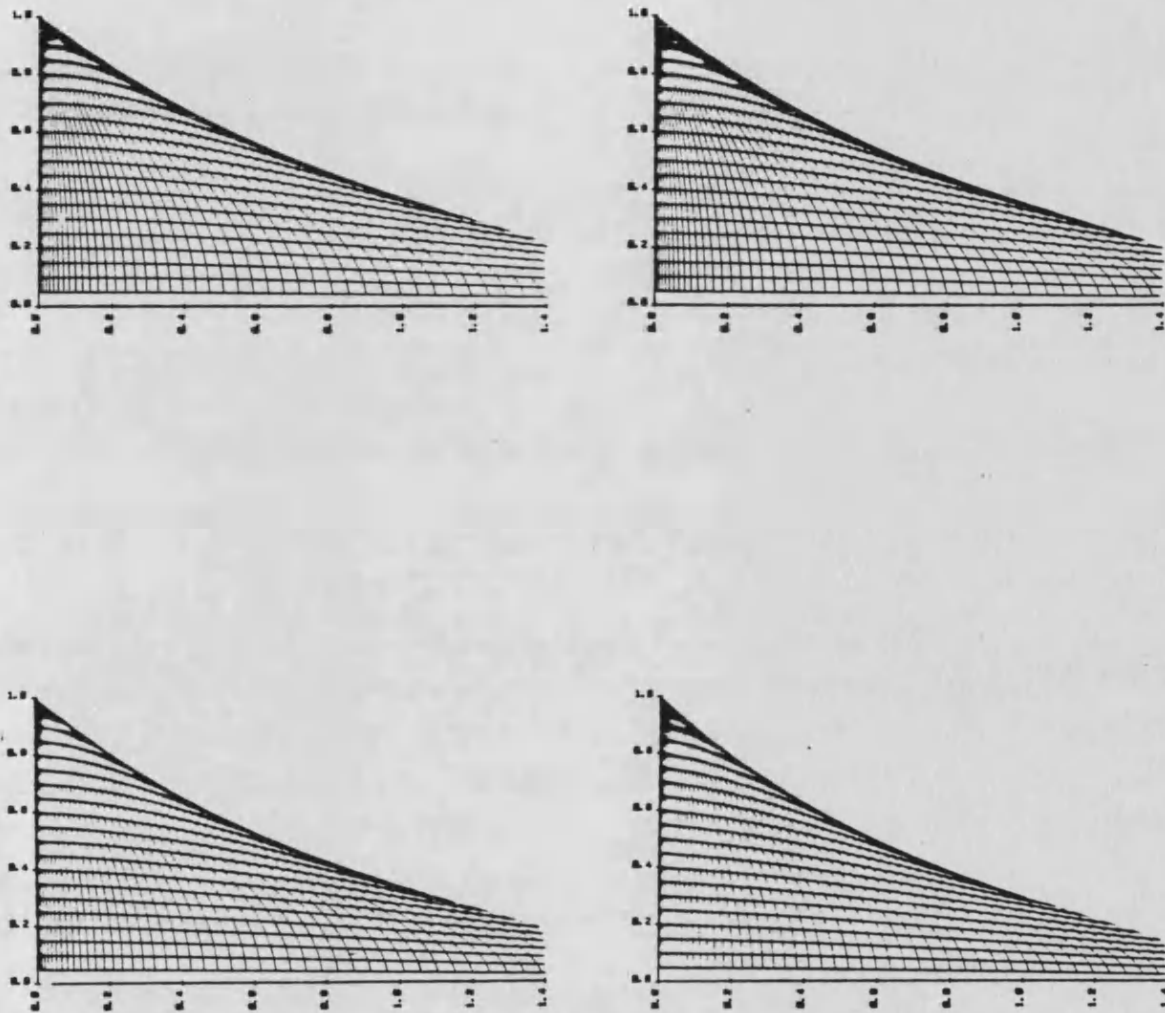


Figura 6.2. Consideración de las pérdidas por radiación en los valores de  $\delta^{-1}$  y  $\phi$  calculados teóricamente. De izquierda aderecha y de arriba abajo respectivamente  $\mu$  vale 1 %, 2.5 %, 5 % y 10 %.



abordable que la del sumidero térmico donde no se puede determinar qué parte de la onda incidente ha sido absorbida por éste y cuál ha sido reflejada.

#### 6.1.2.1. Pérdidas de calor por radiación despreciables.

Procediendo de la forma en que Tomokiyo y Okada lo hicieron, debe ahora resolverse la ecuación fundamental [6.1] con una nueva condición de contorno:

$$(\partial\theta / \partial x) = 0 \quad \text{en } x = 1 \quad [6.16]$$

que ponga de manifiesto que el extremo de la muestra está aislado.

La condición de contorno [6.16] especifica que no se disipa ninguna energía a través de la superficie del extremo de la muestra, esto es,

$$KA\{\partial\theta(x, t) / \partial x\} = 0 \quad \text{en } x = 1 \quad [6.17]$$

La solución de [6.1] con las condiciones de contorno [6.2] y [6.16] viene ahora dada por la expresión:

$$\theta(x, t) = \theta_0 \exp \{j(2\pi / \tau) t\} \{ \cos k(1-x) / \cos kl \} \quad [6.18]$$

donde  $k$  es también el número de onda que también en este caso se expresa mediante [6.5]. Utilizando los parámetros  $\gamma$  y  $\epsilon$  de [6.8] y [6.9] respectivamente, el factor  $\xi(x)$  toma ahora la forma

$$\xi(x) = \cos \{(1-j)\gamma(1-\epsilon)\} / \cos \{(1-j)\gamma\} \quad [6.19]$$

y finalmente,  $\delta^{-1}$  y  $\phi$  vienen ahora expresados por:

$$\delta^{-1} = \frac{\{ \cos^2 \gamma(1-\epsilon) \cosh^2 \gamma(1-\epsilon) + \sin^2 \gamma(1-\epsilon) \sinh^2 \gamma(1-\epsilon) \}^{1/2}}{\{ \cos^2 \gamma \cosh^2 \gamma + \sin^2 \gamma \sinh^2 \gamma \}^{1/2}} \quad [6.20]$$

y

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\operatorname{tg} \gamma \operatorname{tgh} \gamma - \operatorname{tg} \gamma (1-\varepsilon) \operatorname{tgh} \gamma (1-\varepsilon)}{1 + \operatorname{tg} \gamma \operatorname{tgh} \gamma \operatorname{tg} \gamma (1-\varepsilon) \operatorname{tgh} \gamma (1-\varepsilon)} \quad [6.21]$$

Se han calculado los valores de  $\delta^{-1}$  y  $\phi$  tanto para las condiciones de trabajo de Tomokiyo y Okada (ecuaciones [6.10] y [6.11]) como para el presente trabajo (ecuaciones [6.20] y [6.21]) utilizando el ordenador CYBER Multi - mainframe (171) de la University of New South Wales. Los cálculos se han hecho también para diferentes valores de los parámetros  $\gamma$  y  $\varepsilon$ . Estos resultados están tabulados y se muestran gráficamente en la Figura 6.3.

En el caso de una muestra que sea suficientemente larga como para ser considerada semi - infinita ( $\gamma \rightarrow \infty$ ) se tiene que de nuevo  $\delta^{-1}$  y  $\phi$  tienden a  $\exp(-\gamma\varepsilon)$  y  $\gamma\varepsilon$  respectivamente.

La Figura 6.4 muestra simultáneamente las dos gráficas de las Figuras 6.1 y 6.3 correspondientes a las dos condiciones experimentales (HS) e (IE) simultáneamente. El valor máximo dado a  $\gamma$  es 2.5. Hay un área en que se solapan prácticamente ambas series de curvas que pone de manifiesto que ambas convergen al mismo valor indicado  $\exp(-\gamma\varepsilon)$ . Esto corrobora el hecho de que cuando la muestra es semi - infinita, ambas condiciones experimentales equivalen a lo mismo en lo que se refiere al comportamiento de la onda de temperatura.

#### 6.1.2.2. Consideración de las pérdidas por radiación.

Siguiendo un tratamiento paralelo al realizado por Tomokiyo y Okada puede llegarse a las expresiones:

$$\delta^{-1} = \frac{\{\cos^2 \gamma(1-\varepsilon)(1-\mu) \cosh^2 \gamma(1-\varepsilon)(1+\mu) + \operatorname{sen}^2 \gamma(1-\varepsilon)(1-\mu) \operatorname{senh}^2 \gamma(1-\varepsilon)(1+\mu)\}^{1/2}}{\{\cos^2 \gamma(1-\mu) \cosh^2 \gamma(1+\mu) + \operatorname{sen}^2 \gamma(1-\mu) \operatorname{senh}^2 \gamma(1+\mu)\}^{1/2}} \quad [6.22]$$

y

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\operatorname{tg} \gamma (1-\mu) \operatorname{tgh} \gamma (1+\mu) - \operatorname{tg} \gamma (1-\varepsilon) (1-\mu) \operatorname{tgh} \gamma (1-\varepsilon) (1+\mu)}{1 + \operatorname{tg} \gamma (1-\mu) \operatorname{tgh} \gamma (1+\mu) \operatorname{tg} \gamma (1-\varepsilon) (1-\mu) \operatorname{tgh} \gamma (1-\varepsilon) (1+\mu)} \quad [6.23]$$

que incluyen el parámetro  $\mu$  definido anteriormente [6.13] siempre que se consideren pérdidas por radiación pequeñas ( $\mu \ll 1$ ). Este parámetro influye en las curvas de la Figura 6.3 de la forma en que se muestra en la Figura 6.5 para diferentes valores de  $\mu$ .

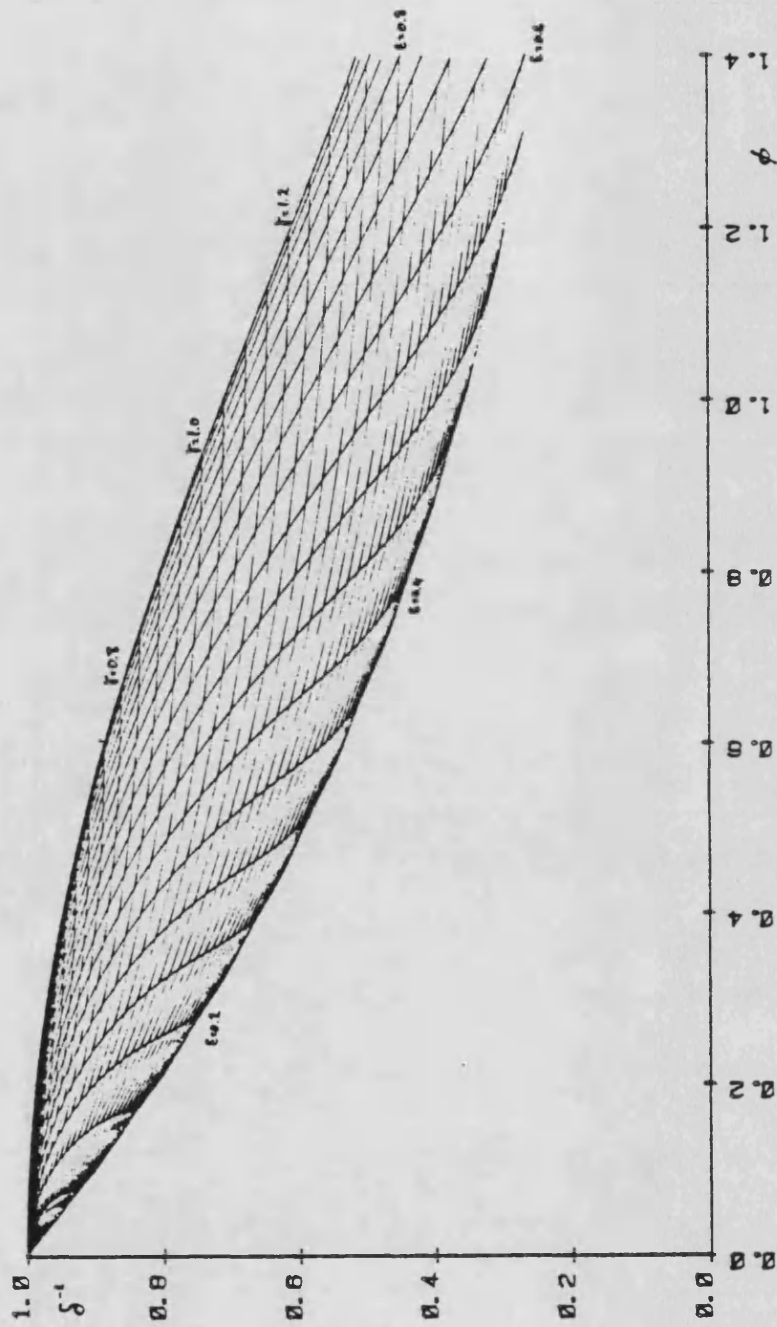


Figura 6.3. Valores de  $\delta^{-1}$  y  $\phi$  calculados teóricamente para la condición (IE) de extremo aislado. (Valor máximo de  $\gamma = 2.5$ )

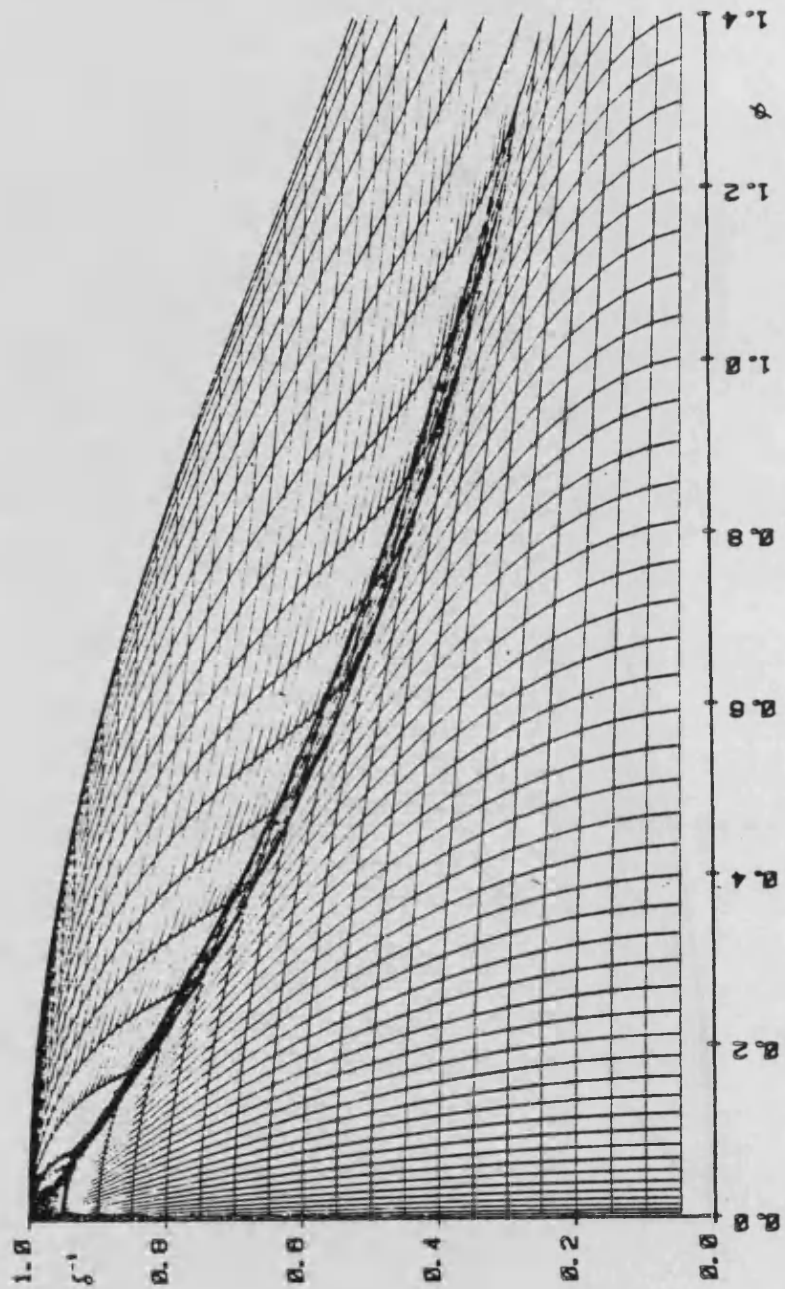


Figura 6.4. Valores de  $\delta^{-1}$  y  $\phi$  calculados teóricamente para las dos condiciones experimentales (HS) e (IE).

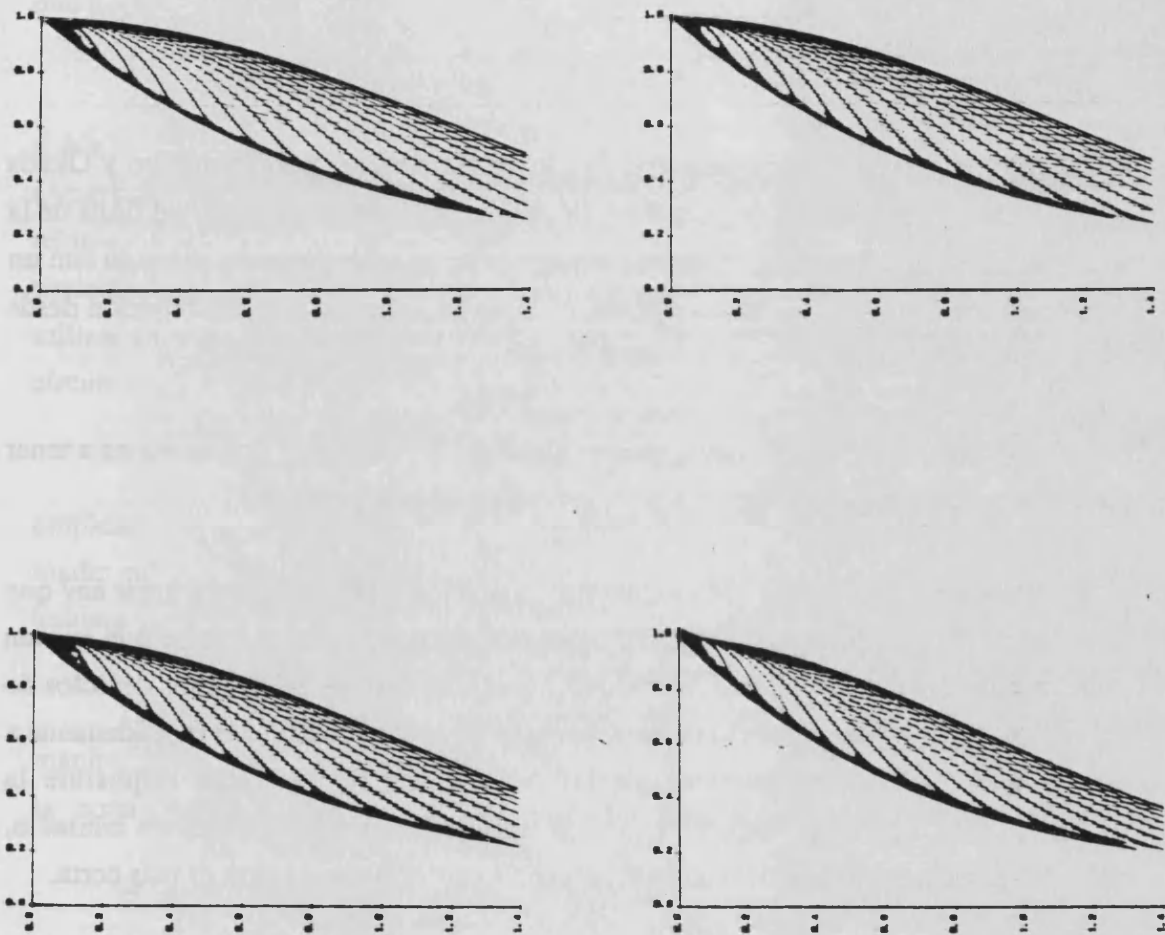


Figura 6.5. Consideración de las pérdidas por radiación en los valores de  $\delta^{-1}$  y  $\phi$  calculados teóricamente. De izquierda a derecha y de arriba abajo respectivamente  $\mu$  vale 1 %, 2.5 %, 5 % y 10 %.

## 6.2. APLICACION DEL MODELO DE SIMULACION ANALOGICA Y DIGITAL

### 6.2.1. Introducción.

La modificación del método de Ångström introducida por Tomokiyo y Okada (1968) y en este propio trabajo para tener en cuenta los efectos de la longitud finita de la muestra, respectivamente en los casos en que ésta tenga su extremo en contacto con un sumidero de calor o aislada térmicamente, no tiene en principio ninguna objeción desde un punto de vista teórico.

En la práctica, sin embargo, existen algunas limitaciones y precauciones a tener en cuenta que pueden restringir el uso de las curvas de la Figura 6.4.

Respecto a las curvas de la Figura 6.1 (condición (HS)), en primer lugar hay que mencionar la posibilidad nada infrecuente en este tipo de experimentos de que existan defectos de contacto térmico entre la muestra y el sumidero de calor. Estos defectos de contacto alteran notablemente la medida, como se ha podido comprobar repetidamente a lo largo de la realización experimental de este trabajo, y hacen imposible la interpretación de los resultados en esas circunstancias. Estos defectos de contacto, además, aumentan su importancia y trascendencia conforme la muestra es más corta.

Los mismos autores Tomokiyo y Okada señalan que la experiencia debe diseñarse de manera que  $\gamma$  sea superior a 0.1 e inferior a 2.0, siempre que  $\epsilon$  no sea próximo a la unidad.

Sin poner en duda la bondad de sus resultados, es de notar que la experiencia que estos autores presentan como ejemplo de aplicación está diseñada de tal manera que las diferencias de fase medidas están comprendidas entre 0.3 y 0.8 rad mientras que el eje de abscisas puede permitir valores de  $\beta$  hasta 1.2 ó 1.4 rad. Esto lleva a pensar que la

precisión en la medida de la diferencia de fase no debe ser muy alta y que la separación entre los termopares a veces puede llegar a ser demasiado pequeña como para poder determinar el valor de  $\epsilon$  con precisión. Ya se ha resaltado anteriormente la importancia que tiene en este método el determinar con precisión la distancia  $L$  entre los termopares.

Además, la longitud de la muestra de germanio que utilizan, 1.51 cm, es casi el doble de la longitud del espécimen del mismo material utilizado en el presente trabajo (Apartado 7.2). Aunque el calificar a una muestra de corta o larga en este método es relativo ya que hay que tener en cuenta el valor de la difusividad térmica del material y el período utilizado para la onda, es de esperar que las imprecisiones sean tan grandes al utilizar muestras muy cortas de forma efectiva que el método sea desaconsejable en esas circunstancias.

Hay que tener en cuenta, además, que al utilizar materiales de mayor  $D$  hay que emplear períodos más cortos. En concreto, para diseñar una experiencia cómoda de medir en estas gráficas con la muestra de germanio utilizada en el presente trabajo, hubiera sido necesario utilizar un período de 3 s.

Finalmente, hay que mencionar que hay veces en que la muestra no puede ser manipulada y es difícil diseñar una experiencia que pueda ser analizada cómodamente en la "zona de trabajo" de las curvas de la Figura 6.1 donde la precisión sea satisfactoria.

Respecto a las experiencias con la condición (IE) de extremo aislado, se elimina el problema de los posibles defectos de contacto térmico, pero como contrapartida se obtiene una gráfica donde la "zona de trabajo" es más reducida y más difícil de controlar, mucho más si en las gráficas se incluye el parámetro  $\mu$  de pérdidas tanto en las gráficas (IE) como en las (HS).

Al comprobar que estas gráficas sólo podían resolver el problema de analizar las medidas del presente trabajo en un número reducido de casos, se pensó en la aplicación del modelo de simulación analógica y digital ya introducido que ha permitido llegar a



resultados satisfactorios en la interpretación de la mayor parte de las experiencias realizadas.

### 6.2.2. Extensión del método de Ångström a muestras de longitud finita mediante un modelo de simulación analógica y digital.

La aproximación en diferencias finitas de la ecuación fundamental de conducción del calor referida a un elemento M de la varilla en el instante s, se expresó en [4.2]. A través del número de Fourier [4.4] esta expresión puede ahora escribirse:

$$(T_{M-1,s} - 2 T_{M,s} + T_{M+1,s}) = (1 / Fo) (T_{M,s} - T_{M,s-1}) \quad [6.24]$$

Una vez escrita una ecuación de balance de energía para cada nudo y después de su simplificación, debe resolverse el sistema de n ecuaciones correspondientes a los nudos para hallar las temperaturas individuales de los nudos. El problema se ha resuelto en este trabajo mediante la técnica de inversión de matrices que se ha desarrollado con vistas a su procesamiento en ordenador digital. Los programas previos se procesaron con el microordenador HEWLETT - PACKARD 9825 del Departamento de Termología y el desarrollo definitivo se ha llevado a cabo en el ordenador SPERRY - UNIVAC 1100 del Centro de Cálculo de la Universidad Politécnica de Valencia.

Se han estudiado las dos condiciones experimentales de extremo fijo (HS) y extremo aislado (IE), analizando por simulación cada medida realizada experimentalmente en cada muestra.

Mediante el modelo de simulación se pueden obtener una serie de gráficas para cada muestra de acuerdo con las variables experimentales, donde se representa el valor de la difusividad frente al valor de D que se obtendría aplicando la fórmula de Ångström. Un ejemplo de estas gráficas se muestra en la Figura 6.6.

Mediante la medida experimental de  $\ln \delta$  y  $\beta$  y aplicando la fórmula de

puede obtenerse un valor experimental  $D_{ANG}$  del que se puede obtener el valor final de la difusividad térmica mediante las curvas de simulación del tipo de las de la Figura 6.6.

La precisión de estas curvas puede mejorarse según lo requiera el caso ya que están obtenidas numéricamente.

Si de un material no se sabe siquiera el orden de magnitud de la difusividad, puede antes hacerse una estimación de dicho valor mediante las curvas de la Figura 6.4.

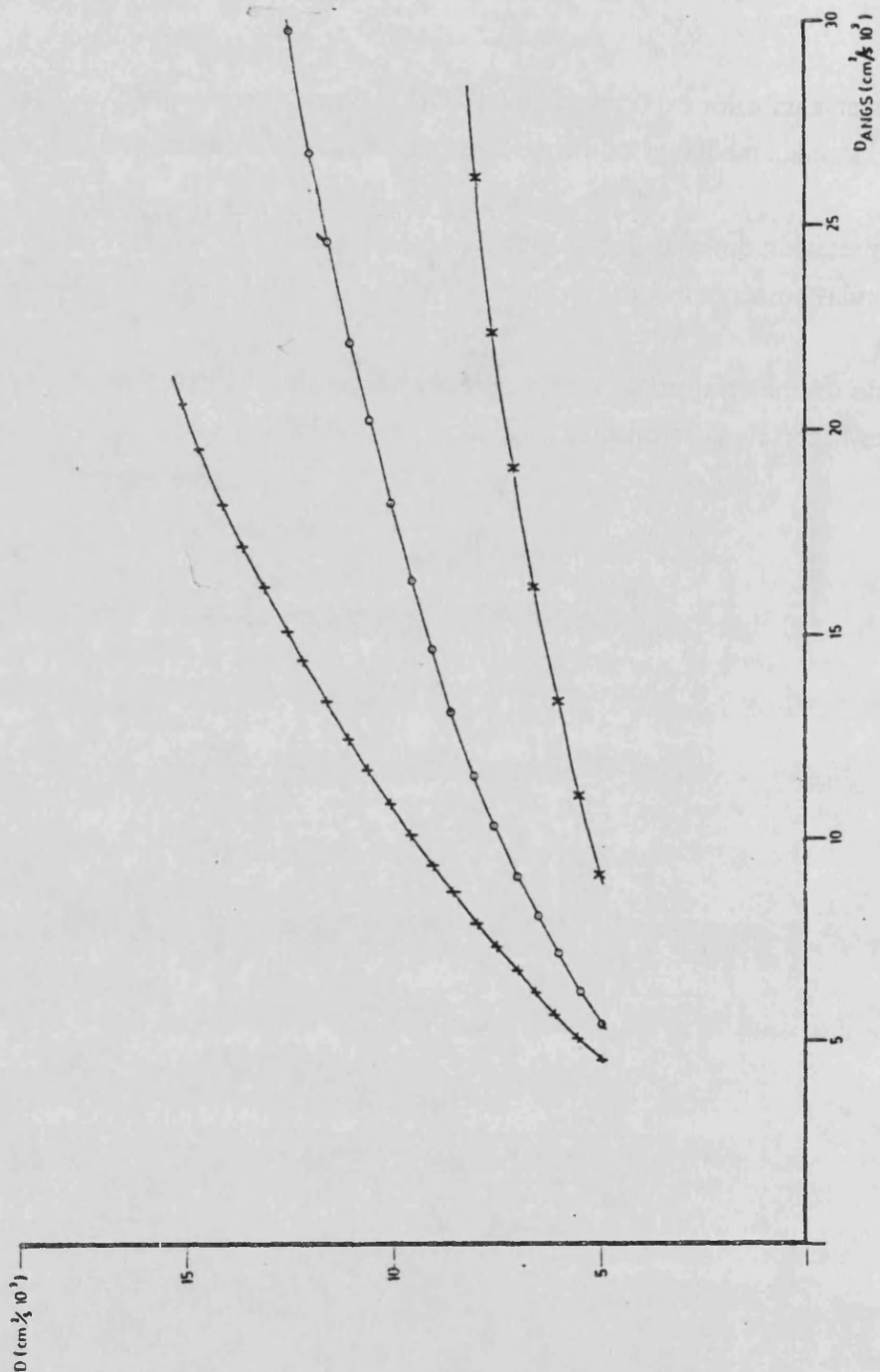


Figura 6.6. Ejemplo de las gráficas que se obtienen aplicando el ejemplo de simulación.

- +       $\tau = 15$  s
- $\tau = 30$  s
- x       $\tau = 60$  s

## **CAPITULO 7**

**APLICACION DEL MODELO DE SIMULACION A LA  
DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA DIFUSIVIDAD EN  
MATERIALES CUYAS MUESTRAS SON DE LONGITUD FINITA**



## CAPITULO 7

### APLICACION DEL MODELO DE SIMULACION A LA DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA DIFUSIVIDAD EN MATERIALES CUYAS MUESTRAS SON DE LONGITUD FINITA

- 7.1. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .
  - 7.1.1. Detalles de la experiencia.
  - 7.1.2. Resultados para la condición (HS).
    - 7.1.2.1. Muestra de longitud  $l = 0.758$  cm.
    - 7.1.2.2. Muestra de longitud  $l = 0.355$  cm.
  - 7.1.3. Resultados para la condición (IE).
    - 7.1.3.1. Muestra de longitud  $l = 0.758$  cm.
    - 7.1.3.2. Muestra de longitud  $l = 0.355$  cm.
  - 7.1.4. Recapitulación.
- 7.2. DIFUSIVIDAD TERMICA DEL Ge.
  - 7.2.1. Resultados para la condición (HS).
  - 7.2.2. Resultados para la condición (IE).
- 7.3. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION  $\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Te}$ .
  - 7.3.1. Utilización de las aleaciones SnPbTe.
  - 7.3.2. Detalles de la experiencia.
  - 7.3.3. Resultados para la condición (HS).
  - 7.3.4. Resultados para la condición (IE).



## 7.1. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .

### 7.1.1. Detalles de la experiencia.

A partir de la muestra inicial de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , se obtuvo un espécimen de 0.758 cm de longitud que posteriormente se cortó de nuevo hasta una longitud de 0.355 cm. En ambos especímenes se midieron las magnitudes experimentales de la difusividad térmica según Ångström ( $\ln \delta$  y  $\beta$ ) para los períodos de 60, 30 y 15 s. La primera muestra tenía una separación de 0.523 cm entre los termopares de medida y la segunda de 0.246 cm y ambas se estudiaron bajo las dos condiciones experimentales de sumidero térmico (HS) y extremo aislado (IE).

### 7.1.2. Resultados para la condición (HS).

#### 7.1.2.1. Muestra de longitud $l = 0.758$ cm.

Para la muestra de  $l = 0.758$  cm y  $L = 0.523$  cm, a partir de las gráficas de simulación (Figura 7.1), se obtiene la Tabla 7.1 de resultados.

A partir de esta tabla puede obtenerse un valor final para la difusividad térmica que es  $D = 9.87 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  con una desviación standard de  $0.19 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para una temperatura de 342.1 K.

La Tabla 7.2 se obtiene ahora para confrontar los valores experimentales de



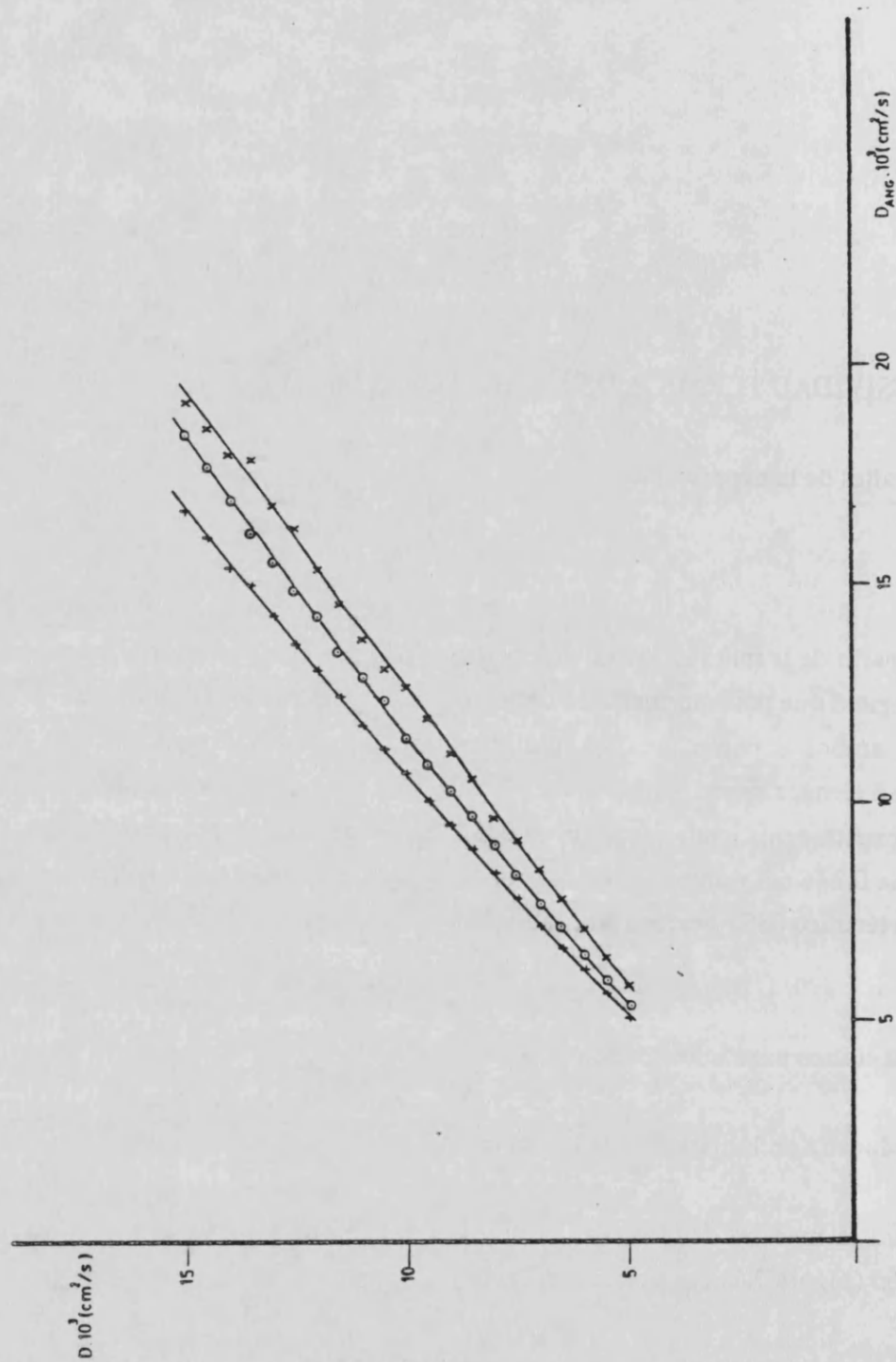


Figura 7.1. Curvas de simulación obtenidas para una muestra de  $l = 0.760 \text{ cm}$  y  $L=0.520 \text{ cm}$  para los periodos de  $60 \text{ s}$  (x),  $30 \text{ s}$  (o) y  $15 \text{ s}$  (+).

In  $\delta$  y  $\beta$  con los obtenidos por simulación en la Tabla 7.1.

Experiencia	T(K)	$\tau$ (s)	$D_{ANG}$ (exp)	D	$D_{ANG}$ (sim)
BST 30 HS	340.9	60	12.57	10.0	12.68
BST 29 HS	342.1	30	11.03	9.6	10.89
BST 28 HS	343.2	15	10.84	10.0	10.71

Tabla 7.1. Difusividad térmica de la aleación  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  estudiada bajo la condición de sumidero térmico (HS) con  $l = 0.758$  cm y  $L = 0.523$  cm. Los valores de las difusividades van medidos en  $cm^2 s^{-1}$  multiplicados por un factor  $10^3$ .

Experiencia	Experimental	Simulación	
	$l = 0.758$ cm $L = 0.523$ cm	$l = 0.760$ cm $L = 0.520$ cm	
BST 30 HS	0.973	1.333	$\ln \delta$
	1.171	0.833	$\beta$
BST 29 HS	1.549	1.712	$\ln \delta$
	1.676	1.518	$\beta$
BST 28 HS	2.293	2.332	$\ln \delta$
	2.304	2.269	$\beta$

Tabla 7.2. Valores experimentales y simulados de  $\ln \delta$  y  $\beta$  correspondientes muestra de  $l = 0.758$  cm y  $L = 0.523$  cm.

Finalmente, la Figura 7.2a muestra los valores de la difusividad obtenidos aplicando la fórmula de Ångström [2.29] a la experiencia y a la simulación y la Figura 7.2b muestra gráficamente los valores de la Tabla 7.2.

Se hace notar que las gráficas de la Figura 7.2 y las futuras del mismo tipo se presentan sólo a título orientativo ya que se han dibujado con sólo tres puntos. No sirven pues para interpolar o extrapolar con precisión en ellas.

#### 7.1.2.2. Muestra de longitud $l = 0.355$ cm.

Al intentar analizar esta muestra mediante las curvas de Tomokiyo y Okada (1968) (Figura 6.1) se vió que los puntos correspondientes a  $\delta^{-1}$  y  $\beta$  quedaban fuera de la gráfica y entraban más bien en las curvas de extremo aislado obtenidas en este trabajo (Figura 6.3). Se pensó que este efecto se debía a un defecto de contacto térmico entre la muestra y el sumidero que debe tener más importancia al ser la muestra más corta. Por esta razón se repitieron las medidas realizadas sobre esta muestra aplicando previamente pasta de plata entre ambas superficies para garantizar así dicho contacto.

A partir de las gráficas de simulación para esta muestra (Figura 7.3) y siguiendo el procedimiento explicado anteriormente, se construyen las Tablas 7.3 y 7.4 correspondientes a las seis medidas realizadas.

Igual que en la muestra anterior, se obtienen los siguientes valores de la difusividad térmica:

Para las tres primeras medidas, experiencias BST (36, 35, 34) HS,

$$D = 12.45 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

con una desviación standard:

$$\sigma = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

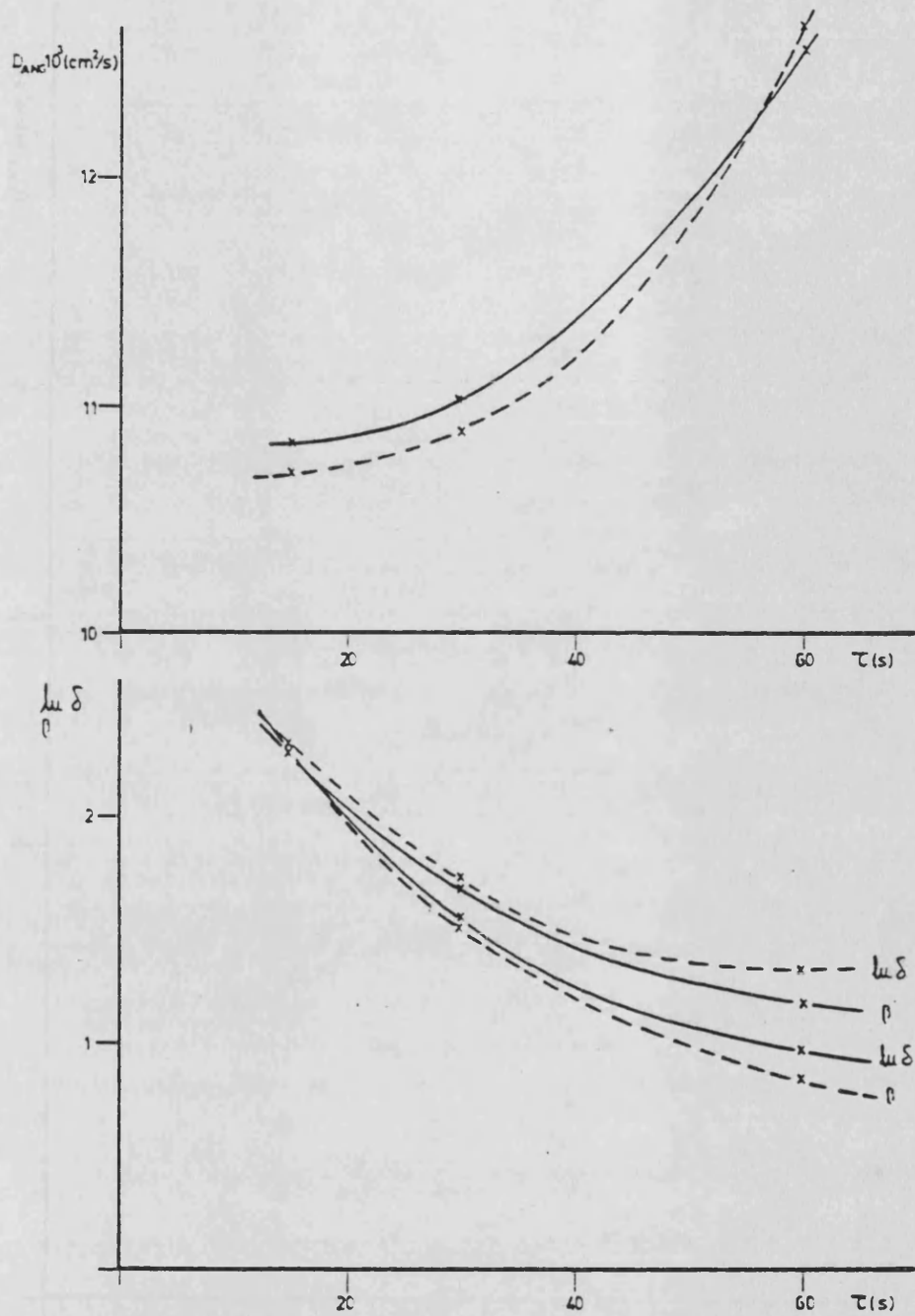


Figura 7.2. Experiencias BST (30, 29, 28) HS.

— Experimental      - - - - - Simulado

a) Valor de  $D$  aplicando la fórmula de Ångström para distintos períodos.

b) Valores de  $\ln \delta$  y  $\beta$  para distintos períodos.

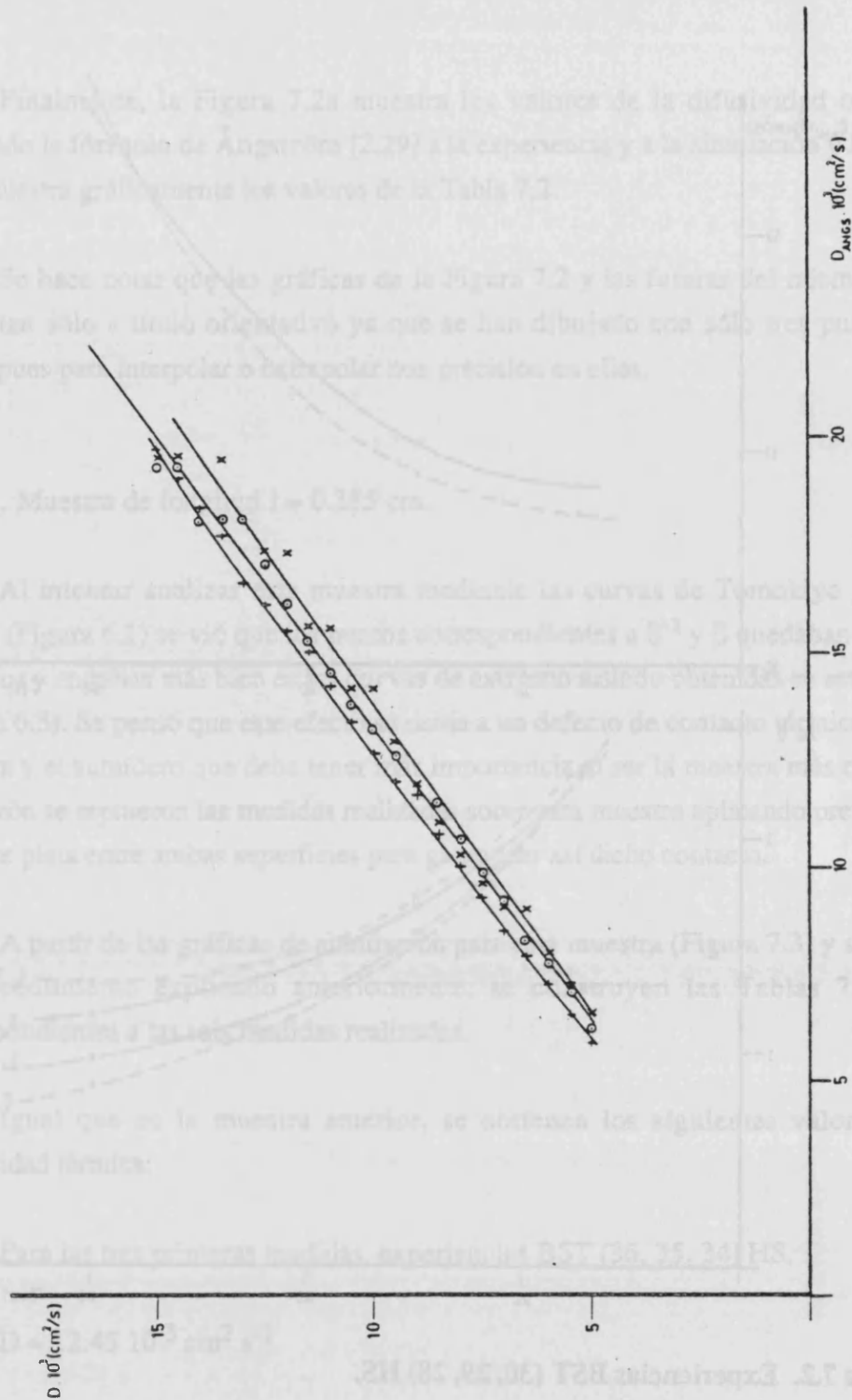


Figura 7.3. Curvas de simulación obtenidas para una muestra de  $l = 0.359$  cm y  $L=0.246$  cm para los periodos de 60 s (x), 30 s (o) y 15 s (+) estudiados bajo la condición (HS).

a una temperatura de 343.9 K.

Para las tres medidas repetidas, experiencias BST (43, 44, 45) HS,

$$D = 12.63 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

con una desviación standard:

$$\sigma = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

a una temperatura de 328.9 K.

Experiencia	T(K)	$\tau$ (s)	$D_{\text{ANG}}$ (exp)	D	$D_{\text{ANG}}$ (sim)
BST 36 HS	344.0	60	27.08		
BST 35 HS	344.0	30	18.48	13.9	18.13
BST 34 HS	343.7	15	13.90	11.0	14.17
BST 43 HS	328.8	60	18.01	13.0	19.52
BST 44 HS	328.8	30	17.20	13.0	18.08
BST 45 HS	329.2	15	15.18	11.9	15.53

Tabla 7.3. Difusividad térmica de la muestra BST estudiada bajo la condición de sumidero térmico (HS) con  $l = 0.355$  cm y  $L = 0.246$  cm. Los valores de las difusividades van multiplicados por un factor  $10^3$  y las unidades son  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Experiencia	Valores Experimentales	Valores Simulados	
	$l = 0.355 \text{ cm}$ $L = 0.246 \text{ cm}$	$l = 0.359 \text{ cm}$ $L = 0.246 \text{ cm}$	
BST 36 HS	0.277		$\ln \delta$
	0.424		$\beta$
BST 35 HS	0.435	1.175	$\ln \delta$
	0.789	0.297	$\beta$
BST 34 HS	0.712	1.278	$\ln \delta$
	1.281	0.698	$\beta$
BST 43 HS	0.611	1.160	$\ln \delta$
	0.288	0.140	$\beta$
BST 44 HS	0.664	1.179	$\ln \delta$
	0.555	0.297	$\beta$
BST 45 HS	0.839	1.260	$\ln \delta$
	0.995	0.646	$\beta$

Tabla 7.4. Valores experimentales y simulados de  $\ln \delta$  y  $\beta$  correspondientes muestra BST de  $l = 0.355 \text{ cm}$  y  $L = 0.246 \text{ cm}$ .

### 7.1.3. Resultados para la condición (IE).

#### 7.1.3.1. Muestra de longitud $l = 0.758$ cm.

Las gráficas de simulación correspondientes a esta muestra son semejantes a las de la Figura 7.1. A partir de ellas se obtiene la Tabla 7.5 de resultados:

Experiencia	T(K)	$\tau$ (s)	$D_{\text{ANG}}$ (exp)	D	$D_{\text{ANG}}$ (sim)
BST 26 IE	322.6	60	12.49	11.5	12.65
BST 25 IE	322.7	30	11.43	12.5	11.60
BST 27 IE	324.5	15	12.07	13.0	11.97

Tabla 7.5. Difusividad térmica de la muestra BST estudiada bajo la condición de sumidero térmico (IE) con  $l = 0.758$  cm y  $L = 0.523$  cm. Los valores de las difusividades van expresados en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  y multiplicados por un factor  $10^3$ .

El valor final de la difusividad que se obtiene a partir de la Tabla 7.5 en las condiciones experimentales mencionadas es  $D = 12.33 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  con una desviación standard  $\sigma = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para una temperatura de 323.3 K.

Los valores experimentales y simulados de  $\ln \delta$  y  $\beta$  se muestran ahora en la Tabla 7.6 y gráficamente en la Figura 7.4.



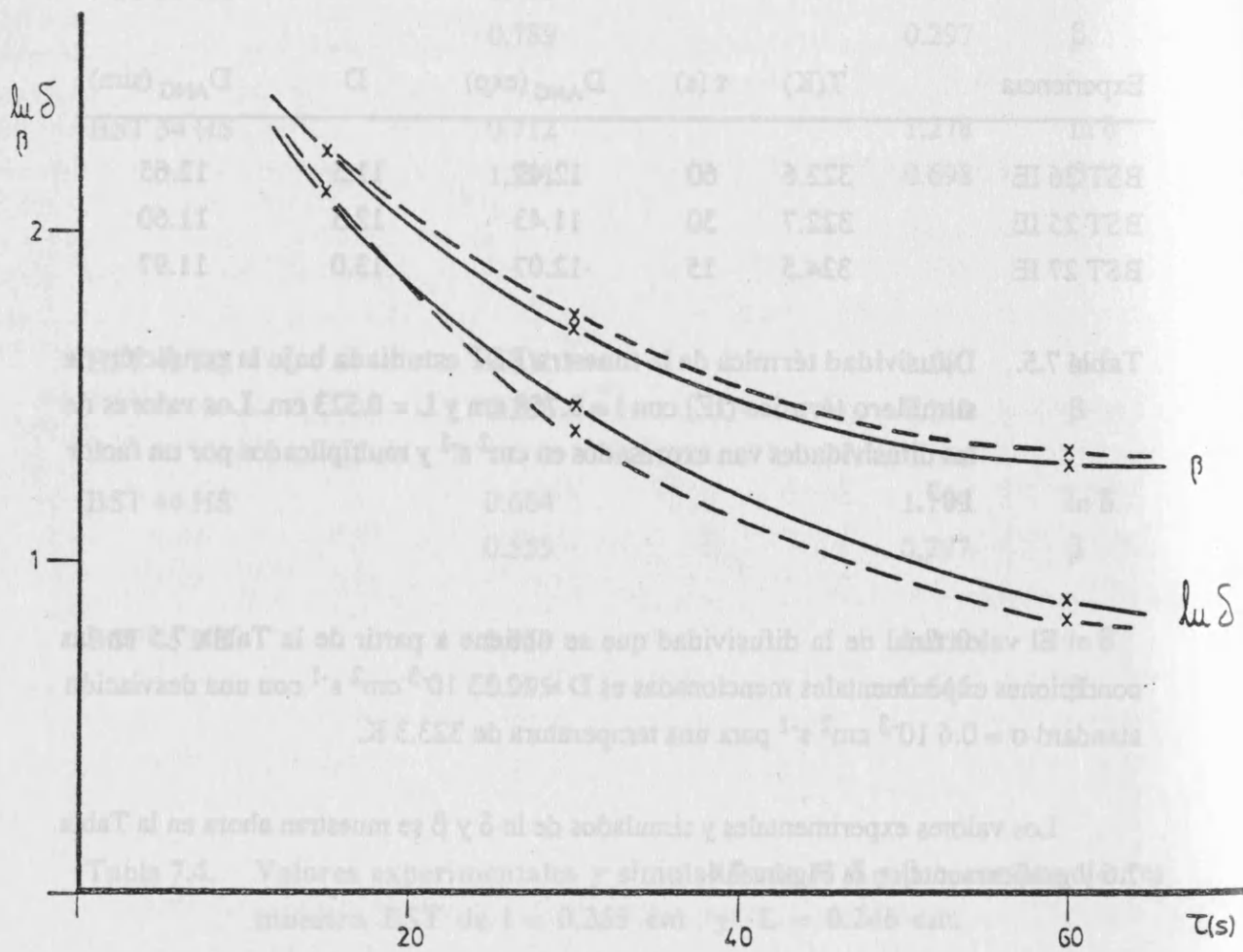


Figura 7.4. Experiencias BST (26, 25, 27) IE.

— Experimental      - - - - - Simulado  
 Valores de  $\ln \delta$  y  $\beta$  para distintos períodos.

Experiencia	Valores Experimentales	Valores Simulados	
	l = 0.758 cm L = 0.523 cm	l = 0.760 cm L = 0.520 cm	
BST 26 IE	0.881	0.833	ln $\delta$
	1.302	1.344	$\beta$
BST 25 IE	1.467	1.398	ln $\delta$
	1.709	1.745	$\beta$
BST 27 IE	2.122	2.119	ln $\delta$
	2.237	2.234	$\beta$

Tabla 7.6. Valores experimentales y simulados de ln  $\delta$  y  $\beta$  correspondientes a la muestra BST de l = 0.758 cm y L = 0.523 cm bajo la condición (IE).

#### 7.1.3.2. Muestra de longitud l = 0.355 cm.

La Figura 7.5 muestra las curvas de simulación correspondientes a la muestra de longitud 0.355 cm y separación entre los termopares L = 0.246 cm estudiada bajo la condición experimental de extremo aislado (IE).

La Tabla 7.7 de resultados, se obtiene a partir de dichas gráficas para las seis medidas realizadas.

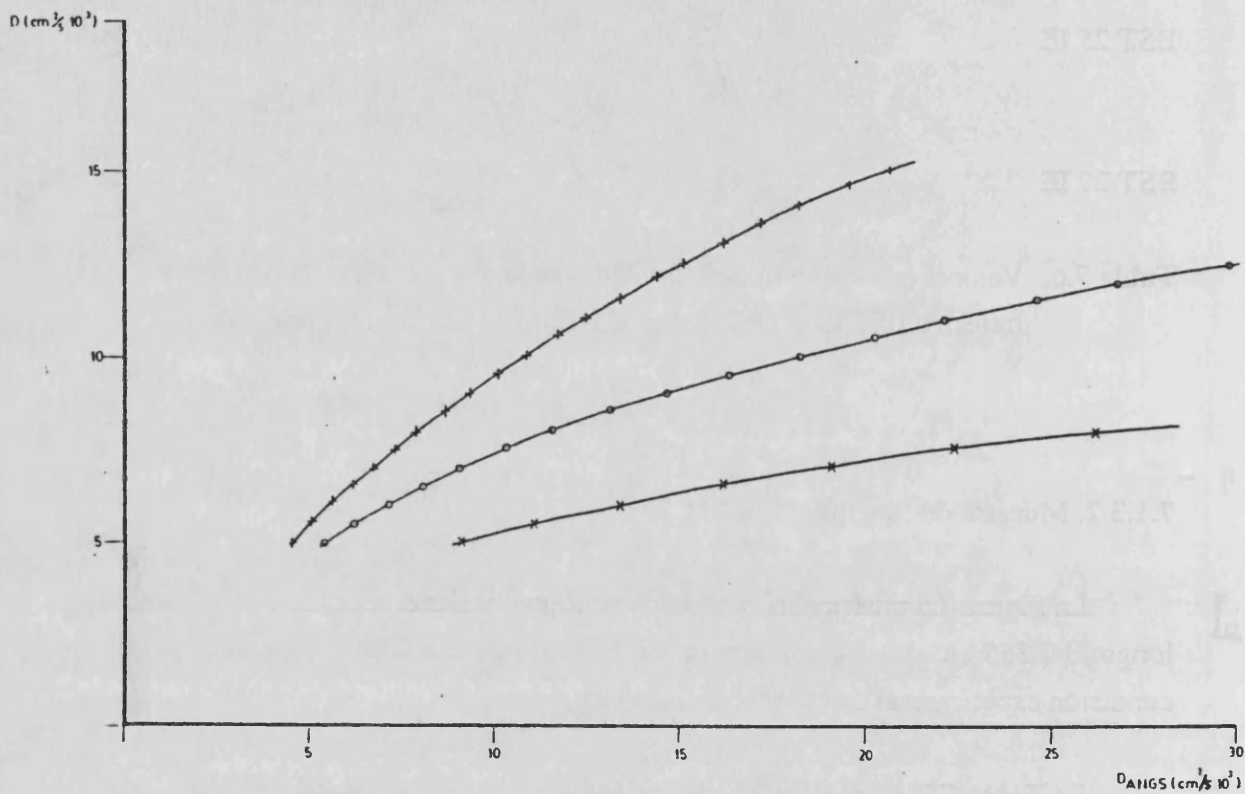


Figura 7.5. Curvas de simulación obtenidas para una muestra de  $l = 0.359 \text{ cm}$  y  $L=0.246 \text{ cm}$  para los periodos de 60 s (x), 30 s (o) y 15 s (+) estudiados bajo la condición (IE).

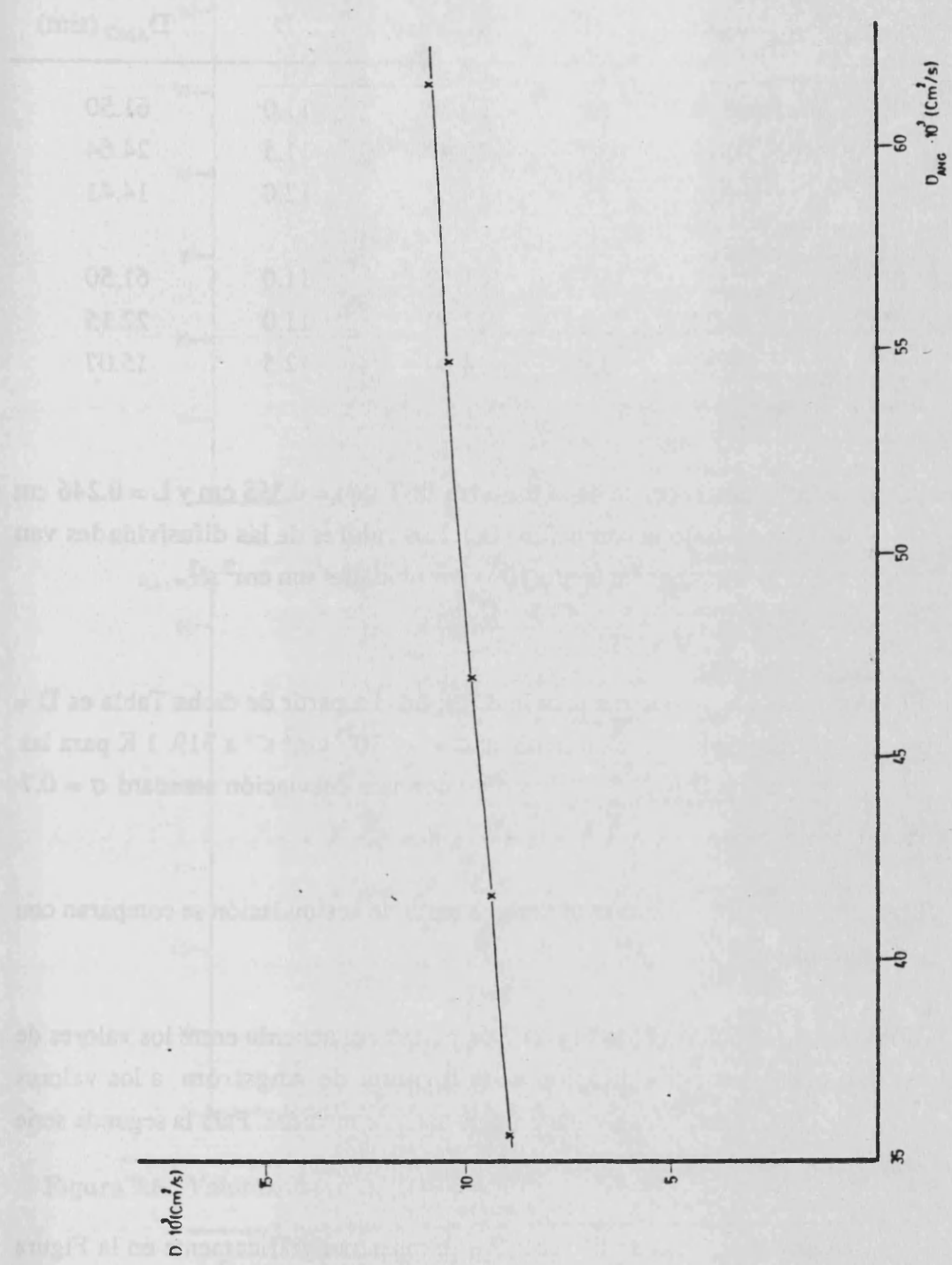


Figura 7.5. Continuación.

Experiencia	T(K)	$\tau$ (s)	$D_{ANG}$ (exp)	D	$D_{ANG}$ (sim)
BST 37 IE	319.2	60	59.79	11.0	61.50
BST 38 IE	319.1	30	23.47	11.5	24.64
BST 39 IE	319.1	15	14.62	12.0	14.41
BST 42 IE	322.0	60	61.10	11.0	61.50
BST 41 IE	322.1	30	22.90	11.0	22.15
BST 40 IE	322.2	15	14.80	12.5	15.07

**Tabla 7.7. Difusividad térmica de la muestra BST de  $l = 0.355$  cm y  $L = 0.246$  cm estudiada bajo la condición (IE). Los valores de las difusividades van multiplicados por un factor  $10^3$  y sus unidades son  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .**

El valor final que se obtiene para la difusividad a partir de dicha Tabla es  $D = 11.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  con una desviación standard  $\sigma = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 319.1 K para las tres primeras medidas y  $D = 11.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  con una desviación standard  $\sigma = 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 322.1 K.

Los valores de  $\ln \delta$  y  $\beta$  que se obtienen a partir de la simulación se comparan con los experimentales en la Tabla 7.8.

Como en casos anteriores la Figura 7.6a muestra el acuerdo entre los valores de la difusividad obtenidos por aplicación de la fórmula de Ångström a los valores experimentales y a los simulados para la primera serie de medidas. Para la segunda serie de medidas se muestra la Figura 7.6b.

Finalmente, los valores de la Tabla 7.8 se muestran gráficamente en la Figura 7.7a y b para ambas series de medidas respectivamente.

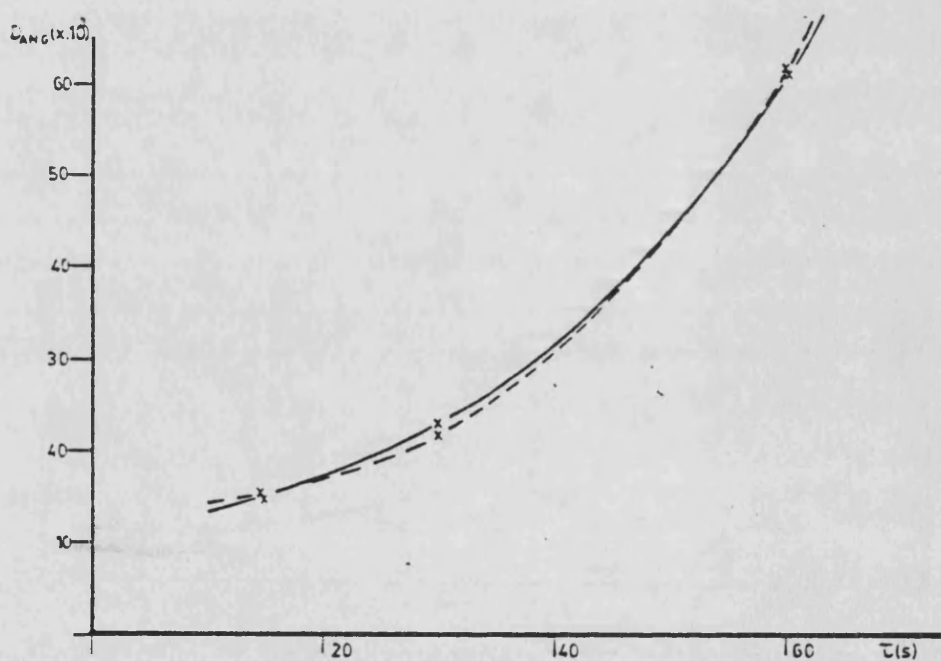
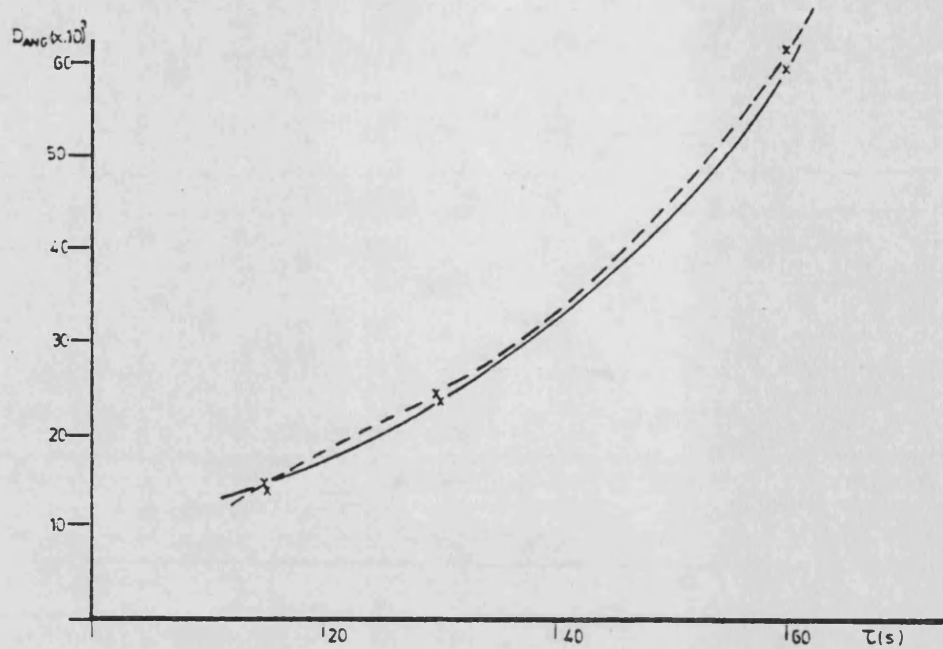


Figura 7.6. Valor de D aplicando la fórmula de Ångström para distintos períodos.

— Experimental

- - - - Simulado

a) Experiencias BST (37, 38, 39) IE.

b) Experiencias BST (42, 41, 40) IE.

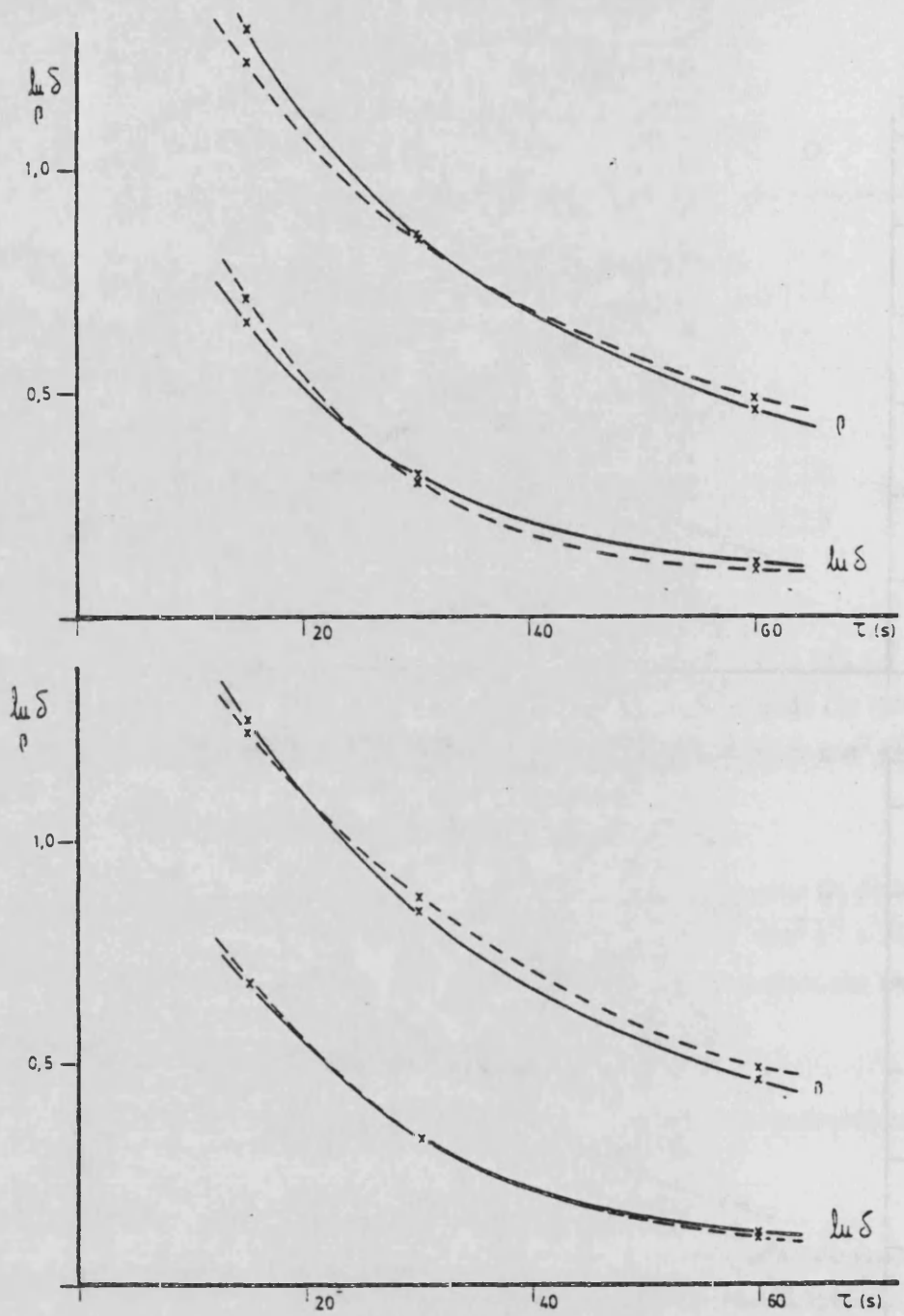


Figura 7.7. Valores de  $\ln \delta$  y  $\beta$  para distintos períodos.

— Experimental      - - - - Simulado

a) Experiencias BST (37, 38, 39) IE.

b) Experiencias BST (42, 41, 40) IE.

Experiencia	Valores Experimentales	Valores Simulados	
	l = 0.355 cm L = 0.246 cm	l = 0.359 cm L = 0.246 cm	
BST 37 IE	0.115	0.105	$\ln \delta$
	0.459	0.489	$\beta$
BST 38 IE	0.317	0.306	$\ln \delta$
	0.852	0.838	$\beta$
BST 39 IE	0.659	0.708	$\ln \delta$
	1.316	1.239	$\beta$
BST 42 IE	0.113	0.105	$\ln \delta$
	0.459	0.489	$\beta$
BST 41 IE	0.329	0.327	$\ln \delta$
	0.841	0.873	$\beta$
BST 40 IE	0.675	0.677	$\ln \delta$
	1.267	1.239	$\beta$

Tabla 7.8. Valores experimentales y simulados de  $\ln \delta$  y  $\beta$  correspondientes a las dos series de medidas realizadas con la muestra BST de  $l = 0.355$  cm y  $L = 0.246$  cm bajo la condición (IE).



#### 7.1.4. Recapitulación.

El estudio realizado sobre la muestra  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  aplicando el modelo de simulación para tener en cuenta el efecto de la longitud finita del espécimen, que incluso llega a ser tan corto como 0.355 cm, pone de manifiesto que en este caso, la condición experimental de utilizar un sumidero térmico, condición (HS), puede presentar problemas de tipo experimental como por ejemplo conseguir un buen contacto térmico entre la muestra y el sumidero. Este hecho se pone de manifiesto en la interpretación de los resultados viendo, por ejemplo, las gráficas de la Figura 7.2b, donde las diferencias entre los valores experimentales y simulados para  $\ln \delta$  y  $\beta$  son mayores que si la condición experimental fuera de extremo aislado (IE) (Figuras 7.6 y 7.7).

Estas diferencias se reducen considerablemente en las experiencias realizadas con la condición (IE) en las que el extremo de la muestra se mantenía aislado colocando una barra de alúmina de sección transversal similar a la de la muestra en dicho extremo.

En todas las figuras anteriormente mencionadas se pone también de manifiesto que tanto en la condición (HS) como en la (IE), las diferencias entre los valores experimentales y los simulados son mayores para el período de 60 s y se van reduciendo al disminuir el periodo. Este efecto puede también verse en las gráficas que comparan el valor de la difusividad térmica que se obtiene de aplicar la fórmula de Ångström a los valores experimentales y a los simulados (Figuras 7.2a y 7.6a).

El modelo analógico permite estudiar más de cerca el fenómeno y al resolverlo digitalmente puede obtenerse toda la información necesaria. Como puede conocerse la situación en cada elemento de la muestra en cada instante de tiempo, se puede determinar la velocidad de propagación de la onda a lo largo de la misma y a partir de dicha velocidad, multiplicando por el período, se puede obtener la longitud de onda.

A título de ejemplo, se ha obtenido la longitud de onda en el caso de las experiencias (IE) para la muestra de longitud  $l = 0.355$  cm y  $L = 0.246$  cm resultando que, para un período de 60 s,  $\lambda \cong 10$  l, para el de 30 s,  $\lambda \cong 5$  l y para el de 15 s,  $\lambda \cong 2.5$  l.

Esto significa que la onda reflejada en el extremo de la muestra va a tener una mayor influencia en el caso de períodos largos que en caso de períodos más cortos. Habría además que tener en cuenta que en el caso de la condición (HS), la onda se refleja en el extremo de la muestra en oposición de fase mientras que en el caso de la condición (IE) lo hace en concordancia de fase.

La Figura 7.8a muestra la distribución ideal de temperaturas en función de la distancia  $x$  en un instante dado de tiempo. (a) - (a') es la onda de temperatura en dicho momento cuando la longitud de la muestra es semi - infinita, (b) es la onda reflejada en el extremo  $x = 1$  y que es imagen especular de (a') . (c) es la onda resultante que es composición de las ondas (a) y (b).

A título de comparación con esta figura, la Figura 7.8b muestra la distribución de temperaturas en el caso en que el extremo de la muestra esté conectado a un sumidero térmico.

Finalmente, debe decirse algo más respecto a la precisión de las medidas realizadas en estas muestras de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  de longitud bastante más corta (hasta diez veces) que la muestra del mismo material analizada en 5.4.

En este último caso (muestra larga), en la situación más desfavorable ( $L$  y  $\beta$  más pequeñas) la precisión en la medida de  $D$  resulta ser del orden de 2.5 - 3 % de acuerdo con los siguientes supuestos:

Precisión en la medida de  $L$  .....  $0.005 / 0.534 \cong 1 \%$   
 Precisión en la medida de  $\beta$  .....  $0.1^\circ / 70^\circ \cong 0.15 \%$   
 Precisión en la medida de la amplitud .....  $\cong 0.5 \%$

En el caso más desfavorable de la muestra más corta de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  se tiene:

Precisión en la medida de  $L$  .....  $0.005 / 0.246 \cong 2 \%$   
 Precisión en la medida de  $\beta$  .....  $0.1^\circ / 10^\circ \cong 1 \%$   
 Precisión en la medida de la amplitud .....  $\cong 0.5 \%$

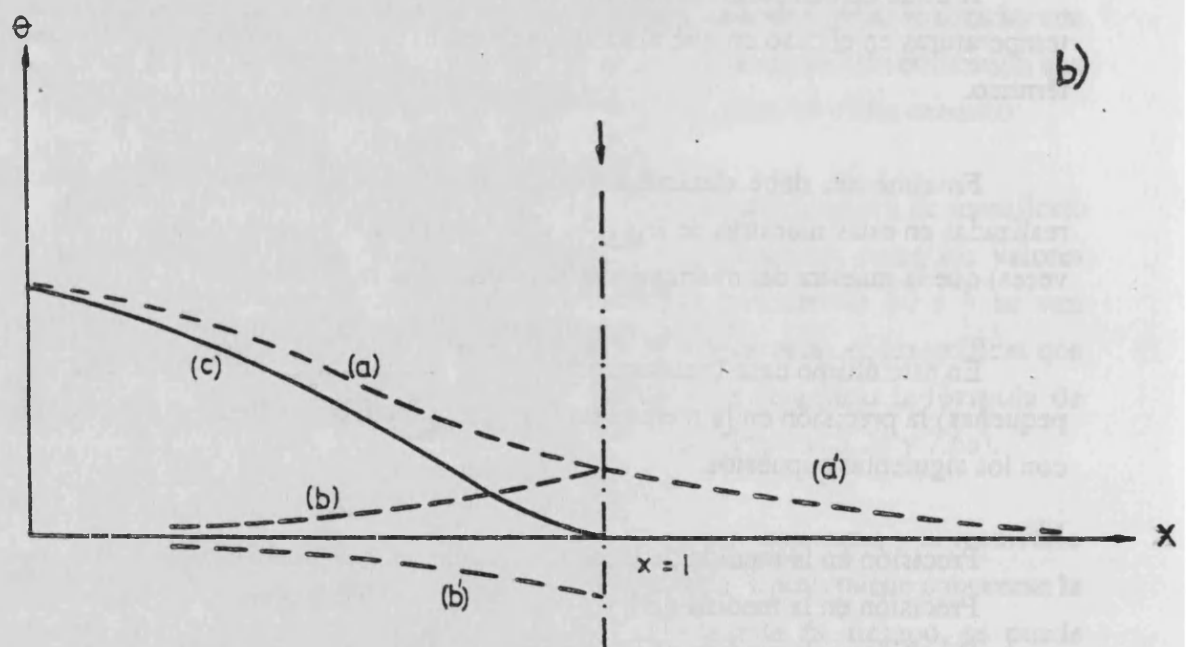
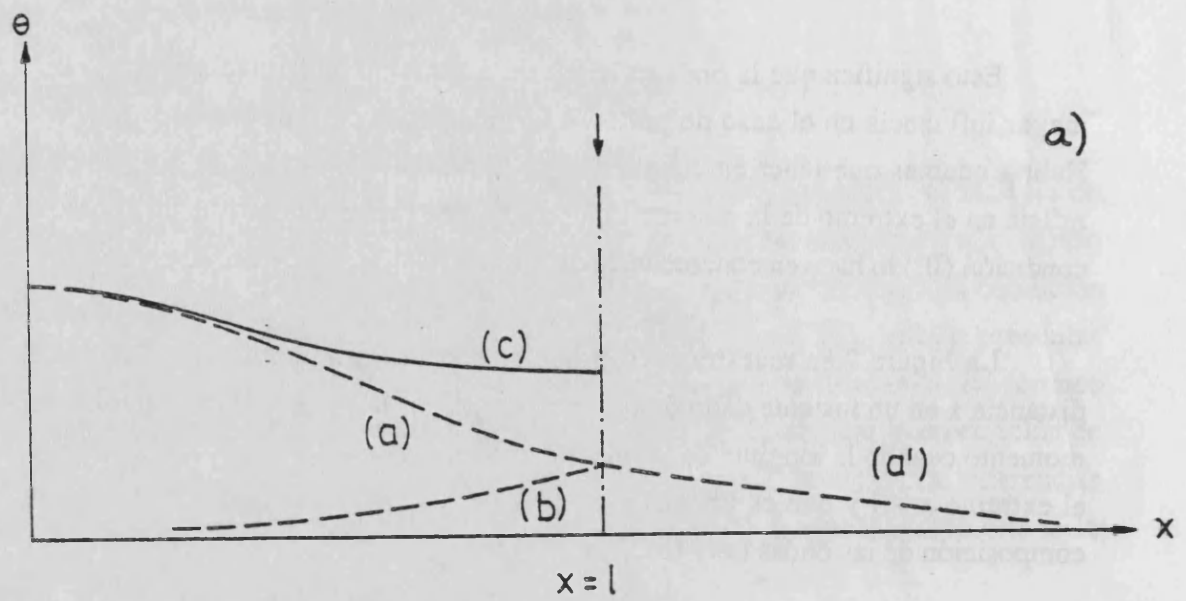


Figura 7.8. Distribución de temperaturas en una muestra semi - infinita [onda (a) - (a')] y en una muestra de longitud l [onda (C)]. (b) es la onda reflejada en el extremo.

a) Condición (IE) donde  $(c) = (a) + (b)$ .

b) Condición (HS) donde  $(c) = (a) - (b)$ .

Resulta pues, que aplicando la fórmula de Ångström, la precisión esperada en la medida sólo de  $D_{\text{ANG}}$  sería del orden del 6 % en comparación con el 2 - 3 % que se obtiene en las muestras más largas.

## 7.2. DIFUSIVIDAD TERMICA DEL Ge.

De la muestra original de Ge que se estudió en el Capítulo 5 se obtuvo a continuación un espécimen de longitud  $l = 0.879$  cm para estudiarse también bajo las condiciones (HS) e (IE).

### 7.2.1. Resultados para la condición (HS).

Las figuras 7.9 y 7.10 muestran las curvas de simulación que se obtienen cuando las separaciones entre los termopares son respectivamente  $L = 0.559$  cm y  $L = 0.785$  cm, aproximadamente iguales a las distancias reales. Sin embargo, las medidas experimentales no se pueden introducir en ellas ya que la precisión es realmente mínima. Es posible reconocer un defecto de contacto entre la muestra y el sumidero ya que en las medidas experimentales casi siempre  $\beta > \ln \delta$ , lo cual parece una característica de la condición (IE) aplicada a muestras de corta longitud. Pero además hay otra razón que puede probarse y es que los períodos utilizados (60, 30 y 15 s) para medir una muestra tan corta de un material de relativamente alta difusividad no son adecuados ya que las longitudes de onda que se obtienen para dichos períodos son aproximadamente 150, 75 y 37 veces respectivamente más grandes que la longitud de la muestra. En principio la razón de medir el germanio bajo las mismas condiciones que los otros materiales era sólo a efectos de comparación y referencia.

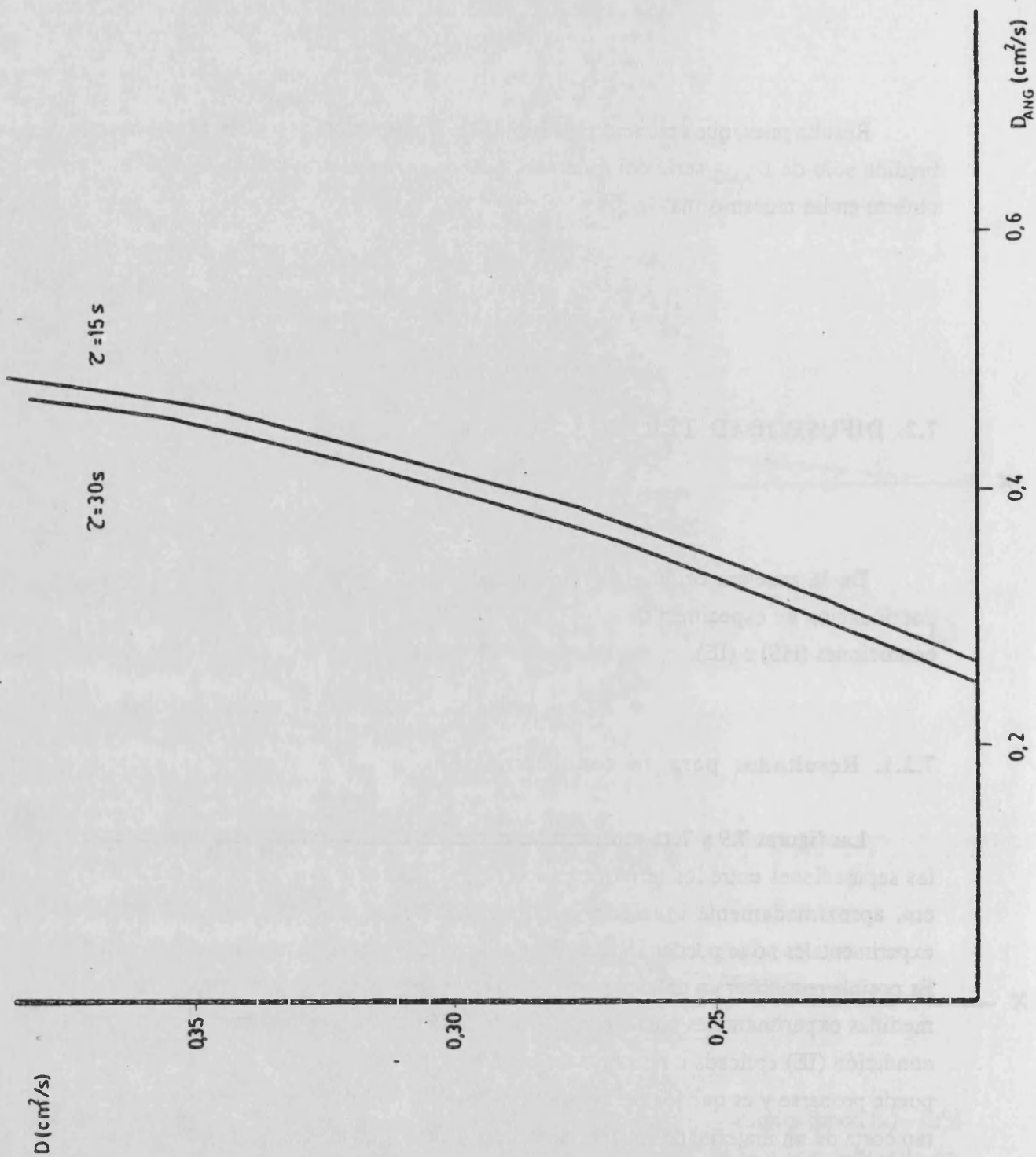


Figura 7.9. Curvas de simulación obtenidas para una muestra de  $l = 0.878$  cm y  $L=0.559$  cm estudiada bajo la condición (HS).

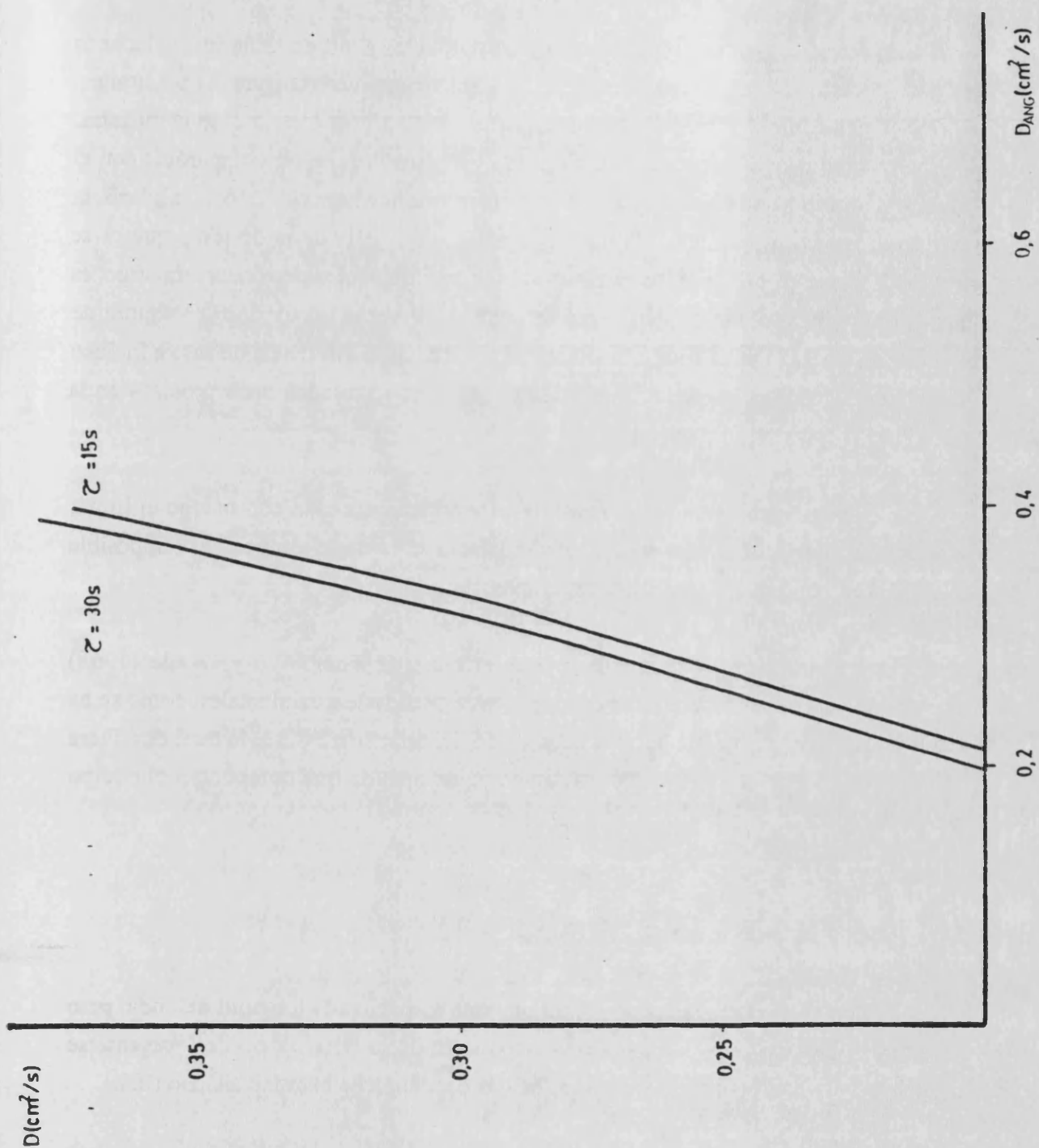


Figura 7.10. Curvas de simulación obtenidas para una muestra de  $l = 0.878$  cm y  $L=0.785$  cm estudiada bajo la condición (HS).

En general, para cualquier tipo de material, la longitud de onda más adecuada para la aplicación experimental del método debe estar comprendida entre ciertos límites. Parece lógico que el límite inferior sea del orden de la propia longitud de la muestra. Una longitud de onda más corta podría en algunos casos llegar a ser comparable con el tamaño del grano de la muestra o con el diámetro de los huecos. Esto invalidaría la teoría porque no se cumpliría la hipótesis básica de que la onda de temperatura se propaga a través de un medio homogéneo e isotrópico. El límite superior, sin embargo, es menos obvio. Pero el uso de longitudes de onda varias veces mayor que la longitud de la muestra, daría origen a determinaciones imprecisas de la diferencia de fase e incluso del decremento de la amplitud, produciendo por tanto resultados poco precisos en la medida de la difusividad térmica.

Las longitudes de onda del presente experimento exceden con mucho el límite superior, lo cual, junto con un no descartado defecto de contacto térmico hace imposible el análisis correcto de los resultados experimentales.

Una evaluación hecha siguiendo las gráficas de Tomokiyo y Okada (1968) muestra que el período adecuado para realizar las medidas experimentales, como se ha mencionado en el capítulo anterior hubiera sido del orden de 2 ó 3 s, lo cual está fuera del alcance de la precisión de los instrumentos de medida que componían el equipo experimental.

### 7.2.2. Resultados para la condición (IE).

Sin descartar lo mencionado anteriormente respecto a la longitud de onda, pero habiendo eliminado la posibilidad de defectos de contacto térmico, pueden presentarse ahora los siguientes resultados obtenidos bajo la condición de extremo aislado (IE).

Esto se hace sólo a título indicativo para mostrar una vez más cómo se aplica el modelo de simulación. La indeterminación en los resultados se pone de manifiesto por las pendientes tan elevadas de las gráficas (Figuras 7.11 y 7.12) para las dos separaciones de los termopares empleadas.

La tabla 7.9 muestra los resultados que se obtienen a partir de las curvas de simulación.

Experiencia	T(K)	$\tau$ (s)	$D_{ANG}$ (exp)	D	$D_{ANG}$ (sim)
<b><math>l = 0.563</math> cm</b>					
G 26 IE	319.8	30	3.673	0.240	3.665
G 25 IE	319.8	15	2.351	0.315	2.332
<b><math>l = 0.798</math> cm</b>					
G 29 IE	319.0	30	7.851	0.267	7.710
G 30 IE	318.9	15	2.379	0.270	2.415

**Tabla 7.9. Difusividad térmica de la muestra de Ge de  $l = 0.879$  cm y separaciones entre los termopares  $L = 0.563$  cm y  $L = 0.798$  cm estudiada bajo la condición (IE). Los valores de las difusividades tienen unidades de  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .**

Se muestra ahora en la Tabla 7.10 la comparación entre los valores experimentales y simulados para las magnitudes  $\ln \delta$  y  $\beta$ .



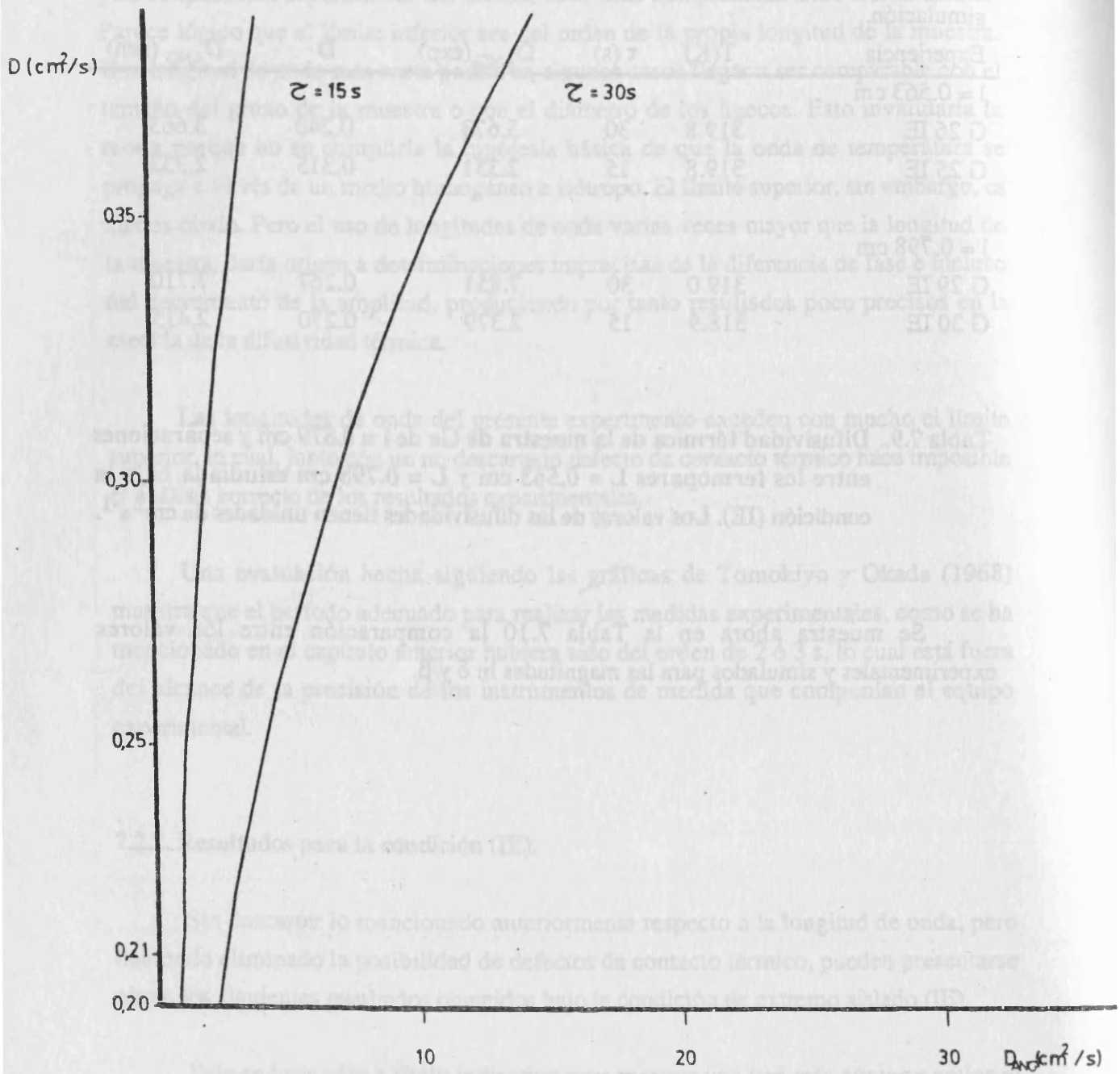


Figura 7.11. Curvas de simulación obtenidas para una muestra de  $l = 0.878\text{ cm}$  y  $L = 0.559\text{ cm}$  estudiada bajo la condición (IE).

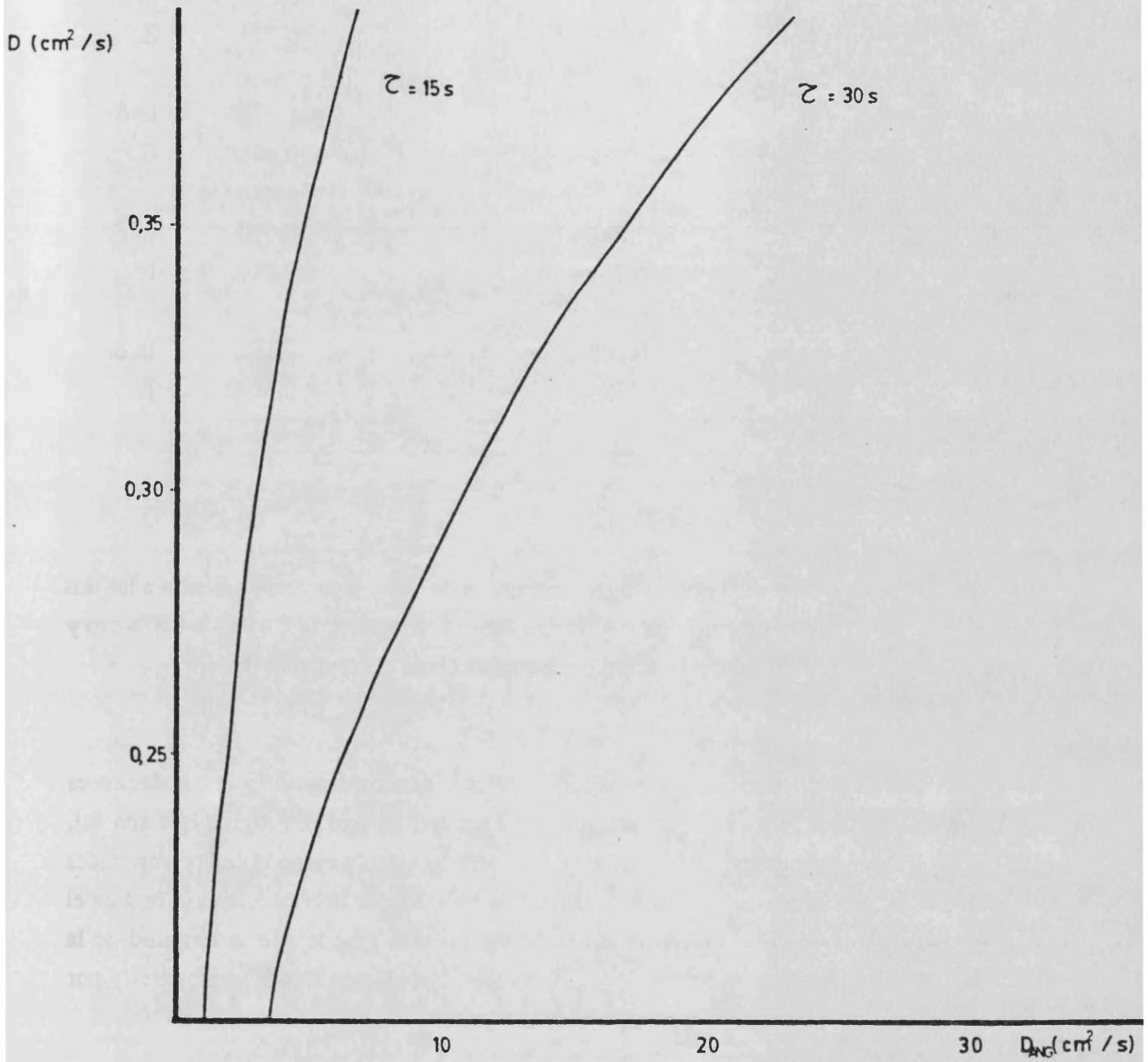


Figura 7.12. Curvas de simulación obtenidas para una muestra de  $l = 0.878 \text{ cm}$  y  $L=0.785 \text{ cm}$  estudiada bajo la condición (IE).

Experiencia	Valores Experimentales	Valores Simulados	
G 26 IE	0.036	0.032	$\ln \delta$
	0.251	0.279	$\beta$
G 25 IE	0.052	0.070	$\ln \delta$
	0.543	0.401	$\beta$
G 29 IE	0.031	0.030	$\ln \delta$
	0.274	0.279	$\beta$
G 30 IE	0.107	0.102	$\ln \delta$
	0.524	0.524	$\beta$

**Tabla 7.10. Valores experimentales y simulados de  $\ln \delta$  y  $\beta$  correspondientes a las dos series de medidas realizadas sobre la muestra de Ge de  $l = 0.878$  cm y  $L=0.563$  cm y  $L=0.798$  cm estudiada bajo la condición (IE).**

Se pone de manifiesto que el acuerdo entre la experimentación y la simulación es mejor cuanto mayor sea la separación entre los termopares. Es lógico que sea así, porque de este modo, tanto la medida de la diferencia de fase como la de las amplitudes puede hacerse con más precisión. La fuente de indeterminación en este caso está en el hecho de que por ser la longitud de onda mucho más grande que la longitud de la muestra, las medidas de las amplitudes son muy parecidas en ambos termopares y por eso resulta un valor de  $\ln \delta$  tan pequeño relativamente.

### 7.3. DIFUSIVIDAD TERMICA DE LA ALEACION $\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Te}$ .

#### 7.3.1. Utilización de las aleaciones SnPbTe.

Los calcogenuros de plomo PbS, PbSe y PbTe han sido utilizados ampliamente como fotoconductores intrínsecos hasta longitudes de onda del orden de 5 mm. Se consigue mayor versatilidad utilizando aleaciones de semiconductores. Así por ejemplo, para extender el margen de aplicación de los fotoconductores intrínsecos a la región del infrarrojo se han empleado aleaciones entre un semimetal y un semiconductor. El sistema de aleaciones entre PbTe y SnTe tiene interés especial puesto que ambos compuestos son semiconductores. Este sistema ha recibido el mayor esfuerzo de desarrollo últimamente para su aplicación a los detectores de infrarrojos (Harman y Melngailis, 1974; Long, 1972 y Melngailis y Harman, 1970).

Beeforth y Goldsmid (1970) estudiaron con detalle y desde un punto de vista teórico este tipo de instrumentos basados en semiconductores y las razones por las que se utilizan los tipos particulares de materiales.

Junto al sistema  $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ , también se utilizan como detectores de infrarrojos los sistemas de aleaciones  $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$  y  $\text{GePb}_{1-x}\text{Te}$ .

El hecho de que las aleaciones SnPbTe igual que las GePbTe tengan grandes diferencias en las masas atómicas de los átomos constituyentes, origina una dispersión de fonones producida por el desorden que lleva consigo el formar la aleación, lo cual se traduce en una reducción de la conductividad de la red (Goldsmid y Penn, 1968) y como consecuencia, un aumento en el factor de mérito.

### 7.3.2. Detalles de la experiencia.

De los materiales anteriormente estudiados, Ge,  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$  y  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  se disponía de muestras suficientemente largas para medir su difusividad térmica aplicando el método de Ångström en su configuración original. Las muestras de corta longitud de estos materiales han permitido elaborar una forma de extender este método a muestras de longitud finita, usando sólo como referencia los resultados obtenidos en muestras semi - infinitas. Como se ha visto en el Capítulo 6, la extensión del método de Ångström por medio del modelo de simulación se ha hecho sin el concurso de posibles medidas realizadas previamente en muestras semi - infinitas.

Del material objeto del estudio de este apartado,  $\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Te}$ , no se disponía de muestras semi - infinitas para medir  $D$  de acuerdo con el método de Ångström en su configuración ideal. Tampoco se dispone de referencias bibliográficas de esta aleación a la misma temperatura después de consultas actualizadas en bases de datos. Esta misma muestra, incluso el mismo espécimen ha sido previamente analizado por Knittel y Goldsmid (1979) para estudiar el efecto de un campo magnético en la conductividad térmica de este material. Aunque comparan sus medidas con otras tomadas a campo magnético nulo, éstas no pueden servir de referencia ya que su temperatura de trabajo fue de 84 K.

La muestra de que se disponía tenía una longitud de 0.735 cm y se colocaron los termopares separados una distancia de 0.542 cm. Las medidas se tomaron para los valores del período de 60, 50, 40, 30 y 20 s y de forma similar a los materiales anteriores, el estudio se realizó bajo las condiciones experimentales (HS) e (IE).

### 7.3.3. Resultados para la condición (HS).

La Figura 7.13 muestra las curvas de simulación  $D$  vs  $D_{\text{ANG}}$  correspondientes a esta experiencia con la condición (HS). A partir de dichas curvas se obtiene la Tabla 7.11 de resultados.

Experiencia	T(K)	$\tau$ (s)	$D_{\text{ANG}}$ (exp)	D	$D_{\text{ANG}}$ (sim)
SPT 15 HS	336.5	60	13.71	10.8	13.91
SPT 14 HS	336.4	50	14.30	11.5	14.31
SPT 13 HS	336.3	40	13.78	11.3	14.10
SPT 11 HS	335.6	30	12.93	10.9	12.88
SPT 12 HS	335.8	20	12.74	11.0	-

**Tabla 7.11.** Difusividad térmica de la aleación  $\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Te}$  estudiada bajo la condición (HS). Los valores de las difusividades van medidos en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  y multiplicados por un factor  $10^3$ .

De la Tabla 7.11 se deduce un valor de la difusividad a 336.1 K que es

$$D = 11.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

con una desviación standard  $\sigma = 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Los valores de  $\ln \delta$  y  $\beta$  experimentales y simulados se muestran en la Tabla 7.12.

La Figura 7.14a muestra ahora los valores de la difusividad térmica obtenida aplicando la fórmula de Ångström para los valores experimentales y los simulados. Igual que en las muestras anteriores, la Figura 7.15a muestra ahora gráficamente los valores de la Tabla 7.12.

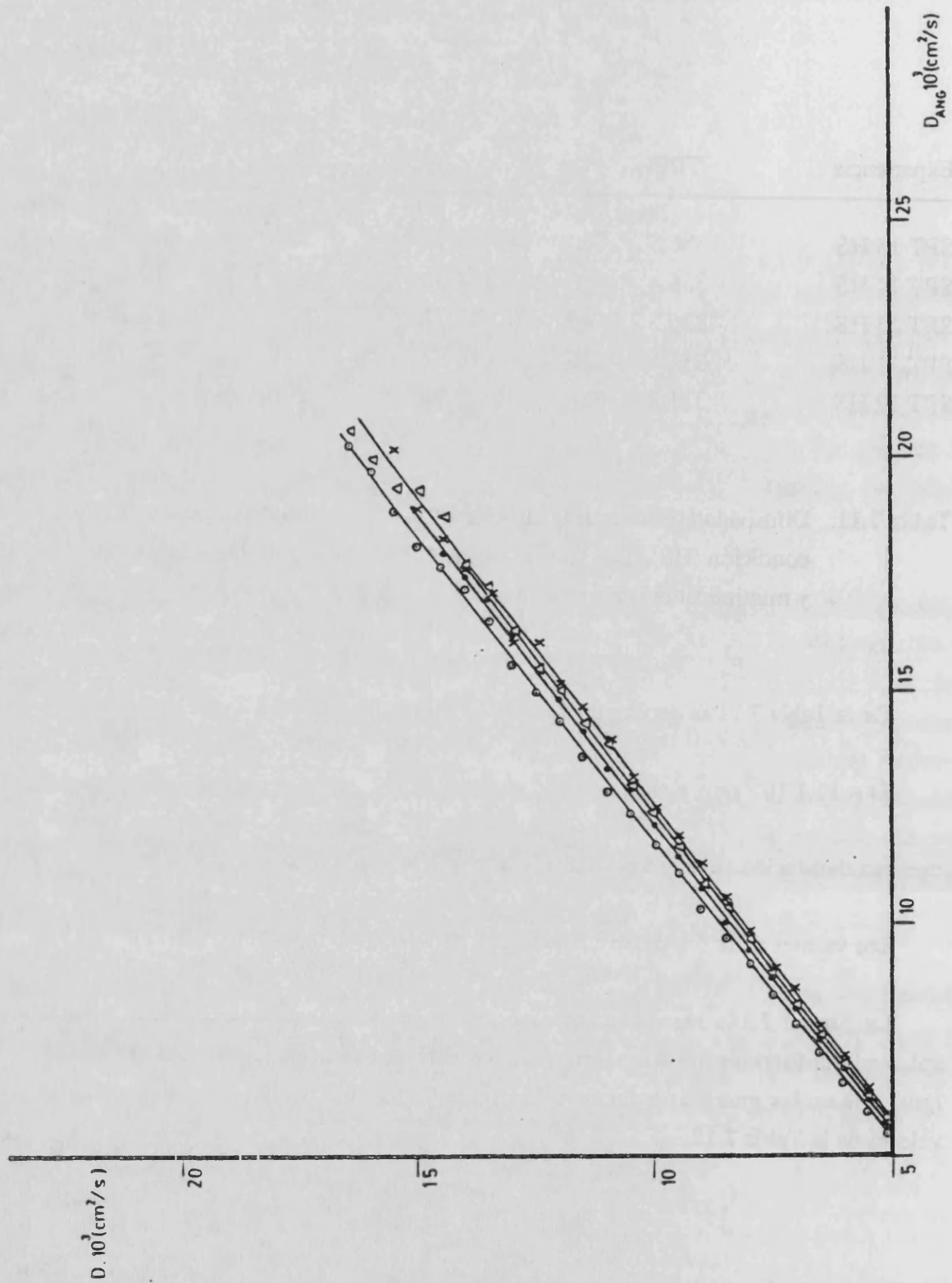


Figura 7.13. Curvas de simulación obtenidas para una muestra de  $l = 0.735 \text{ cm}$  y  $L=0.542 \text{ cm}$  para los períodos 60 s (x), 50 s (·), 40 s (.) y 30 s (o), estudiada bajo la condición (HS).



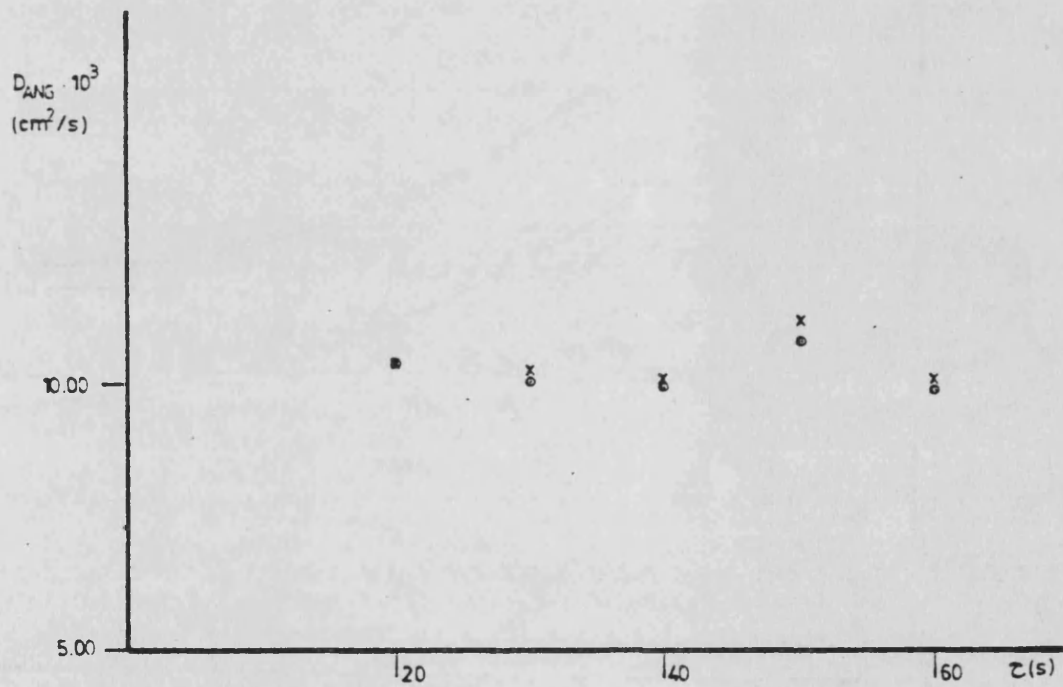
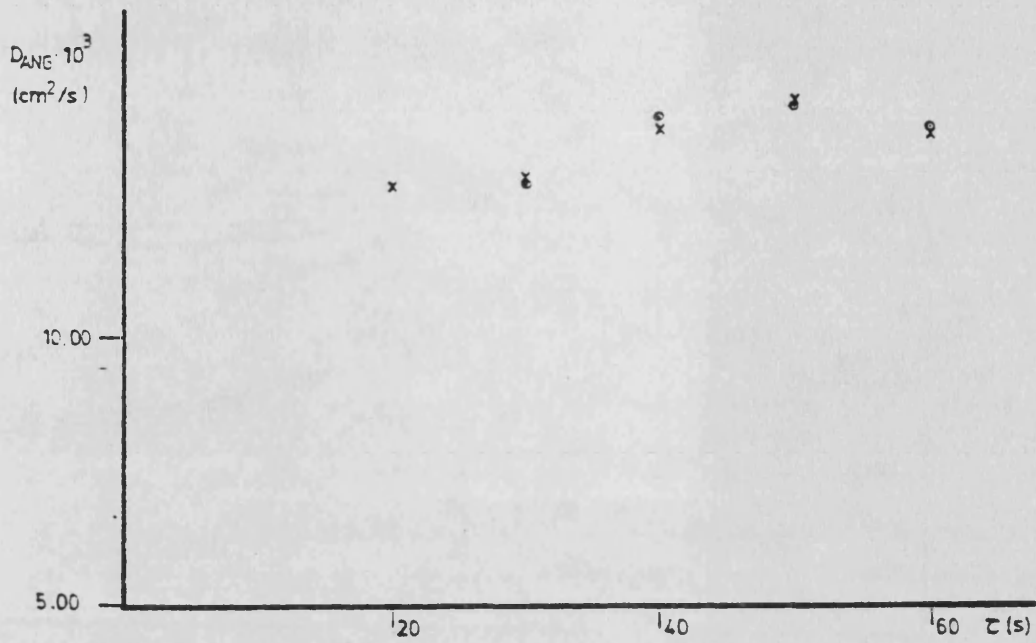


Figura 7.14. Valores de D que se obtienen aplicando la fórmula de Ångström a los valores experimentales (x) y a los valores simulados (o) para diferentes períodos. Muestra SPT.

- a) condición (HS)
- b) condición (IE).



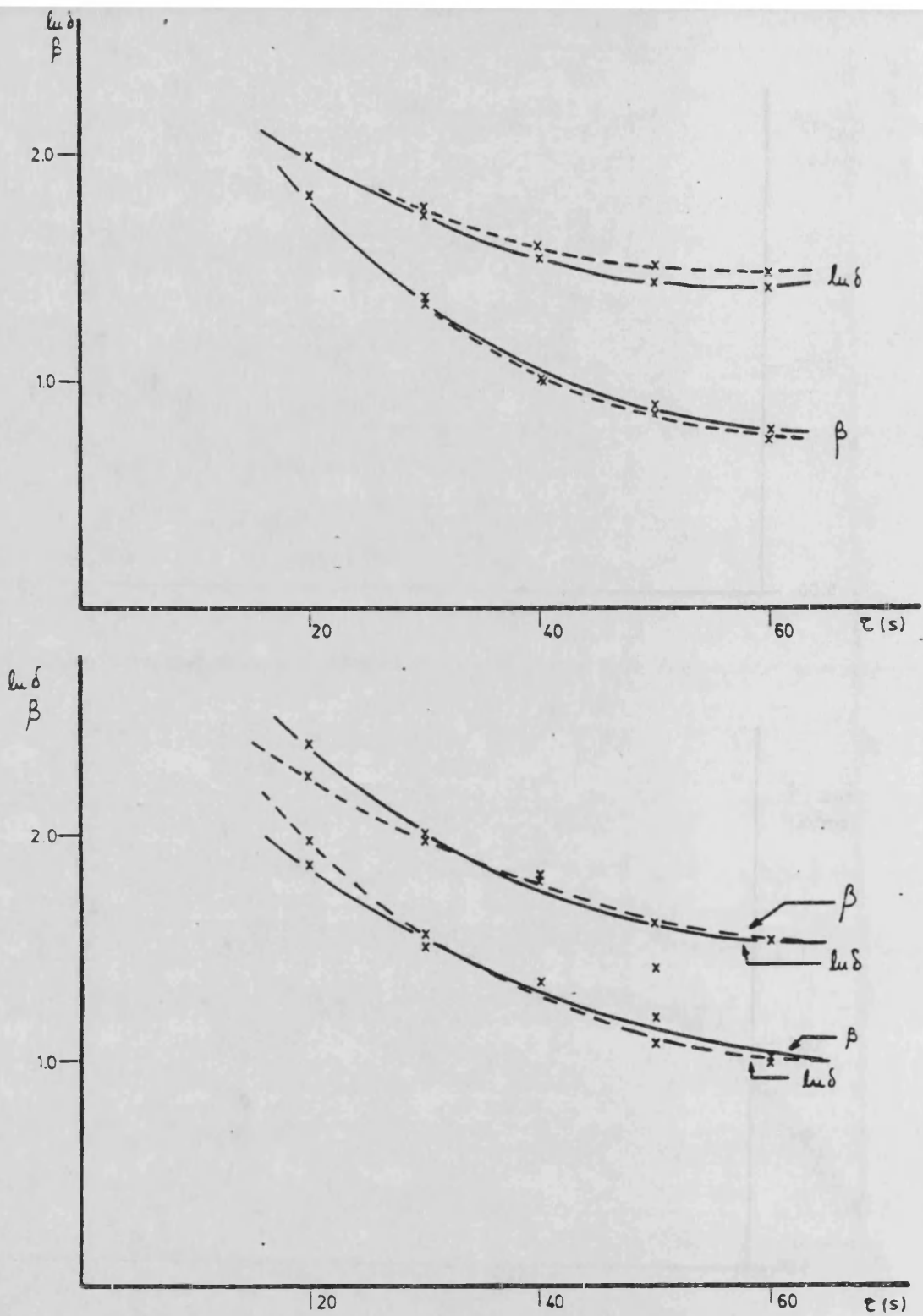


Figura 7.15. Valores de  $\ln \delta$  y  $\beta$  para distintos períodos. Muestra SPT.

— Experimental      - - - - - Simulado

a) condición (HS)

b) condición (IE).

Experiencia	Valores Experimentales		Valores Simulados	
	$l = 0.735 \text{ cm}$	$L = 0.542 \text{ cm}$	$l = 0.735 \text{ cm}$	$L = 0.542 \text{ cm}$
SPT 15 HS	1.413		1.472	$\ln \delta$
	0.794		0.751	$\beta$
SPT 14 HS	1.431		1.509	$\ln \delta$
	0.902		0.855	$\beta$
SPT 13 HS	1.542		1.588	$\ln \delta$
	1.086		1.030	$\beta$
SPT 11 HS	1.731		1.755	$\ln \delta$
	1.374		1.361	$\beta$
SPT 12 HS	1.985		-	$\ln \delta$
	1.824		-	$\beta$

**Tabla 7.12.** Valores experimentales y simulados de  $\ln \delta$  y  $\beta$  correspondientes a la aleación  $\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Te}$  (condición (HS)).

### 7.3.4. Resultados para la condición (IE).

La Figura 7.16 muestra las curvas de simulación en este caso y a partir de ellas se obtienen los resultados de la Tabla 7.13.

Experiencia	T(K)	$\tau$ (s)	$D_{ANG}$ (exp)	D	$D_{ANG}$ (sim)
SPT 20 IE	324.8	60	10.00	9.1	9.90
SPT 19 IE (*)	324.7	50	11.08	10.2	10.72
SPT 18 IE	324.6	40	9.54	9.6	9.46
SPT 16 IE	324.4	30	10.18	10.6	10.10
SPT 17 IE	324.5	20	10.36	11.1	10.34

Tabla 7.13. Difusividad térmica de la aleación  $Sn_{0.1}Pb_{0.9}Te$  estudiada bajo la condición (IE) de extremo aislado. Los valores de las difusividades van medidos en  $cm^2 s^{-1}$  y multiplicados por  $10^3$ .

(\*) Esta experiencia debe despreciarse porque la medida de las amplitudes es errónea.

El valor de la difusividad a 324.6 K que se obtiene a partir de esta última tabla es

$$D = 10.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

con una desviación standard  $\sigma = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

La Tabla 7.14 muestra ahora los valores experimentales y simulados de  $\ln \delta$  y  $\beta$ .

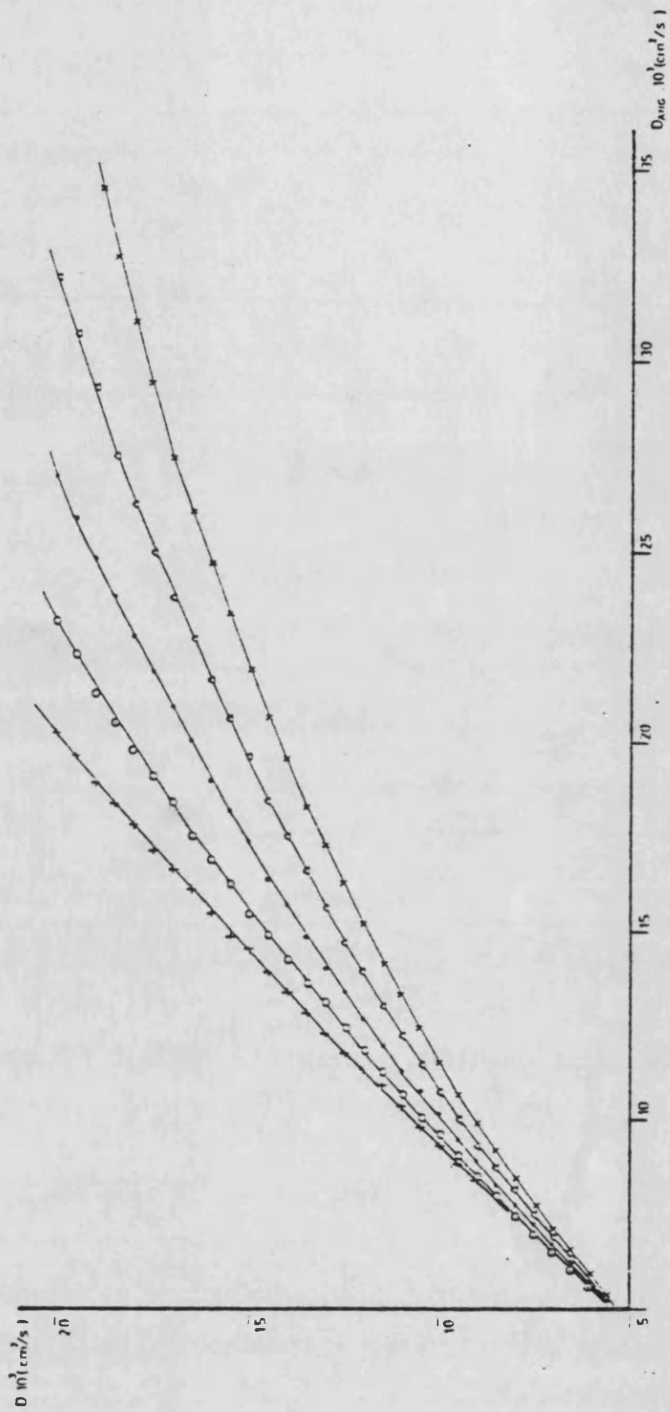


Figura 7.16. Curvas de simulación obtenidas para una muestra de  $l = 0.735$  cm y  $L = 0.542$  cm para los períodos 60 s (x), 50 s (Δ), 40 s (.), 30 s (o) y 20 s (+), estudiada bajo la condición (HS).

Experiencia	Valores Experimentales	Valores Simulados	
	l = 0.735 cm L = 0.542 cm	l = 0.735 cm L = 0.542 cm	
SPT 20 IE	1.532	1.000	ln $\delta$
	1.004	1.553	$\beta$
SPT 18 IE	1.795	1.344	ln $\delta$
	1.347	1.815	$\beta$
SPT 16 IE	1.999	1.545	ln $\delta$
	1.511	1.972	$\beta$
SPT 17 IE	2.400	1.967	ln $\delta$
	1.855	2.269	$\beta$

**Tabla 7.14.** Valores experimentales y simulados de ln  $\delta$  y  $\beta$  correspondientes aleación Sn<sub>0.1</sub>Pb<sub>0.9</sub>Te ( condición (IE)).

La Figura 7.14b muestra la difusividad obtenida aplicando la fórmula de Ångström a los valores experimentales y simulados y la Figura 7.15b muestra gráficamente los resultados de la Tabla 7.14.

## **CONCLUSIONES**



## CONCLUSIONES

Se ha conseguido elaborar una técnica general de tratamiento de los datos experimentales cuando el método de Ångström se aplica a la medida directa de la difusividad térmica en muestras de longitud finita.

La técnica desarrollada se basa en la simulación analógica y digital del método experimental y los resultados son satisfactorios teniendo en cuenta las condiciones límites en que se han tomado las medidas experimentales.

### Equipo experimental.

- 1.- Se ha realizado una comprobación del equipo experimental midiendo la difusividad térmica de una muestra monocristalina de germanio de alta pureza bajo diferentes condiciones experimentales de separación entre los termopares y diferentes períodos de la onda sinusoidal de temperatura.

Esta comprobación también ha servido de prueba de la fiabilidad del método de medida.

El comportamiento del equipo experimental utilizado es satisfactorio por



su buena respuesta dentro de tres órdenes de magnitud (germanio, aleación  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$  y aleación  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ).

### Método de Ångström.

- 2.- Se ha comprobado que este método es muy conveniente para la medida de la difusividad térmica ya que es lo suficientemente preciso y experimentalmente no resulta muy complicado. Cuando el método se aplica a muestras cuya longitud puede considerarse semi - infinita desde el punto de vista de la onda de temperatura, la precisión teórica con el equipo experimental utilizado es del orden de  $\pm 2 \%$ .
- 3.- Las consideraciones de tipo práctico se refieren fundamentalmente a la elección de la distancia  $L$  de separación entre los termopares de medida y el período  $\tau$  de la onda de temperatura.

Para decidir qué separación entre los termopares es óptima y qué período debe utilizarse, deben considerarse varios factores tales como la longitud total y el orden de magnitud de la difusividad térmica de la muestra, la precisión del equipo experimental y la región de temperaturas en la que se quiere realizar la medida.

Se ha comprobado que separaciones muy pequeñas entre termopares, entre 0.2 - 0.3 cm, conducen a resultados erróneos y separaciones mayores de alrededor de 1 cm hacen que la onda térmica llegue demasiado atenuada al segundo termopar, como se ha comprobado especialmente en los materiales de baja conductividad y, sobre todo, utilizando períodos más cortos de 30 s.

- 4.- Al medir materiales de difusividades relativamente más altas, se necesitan valores de  $L$  comparativamente más altos y períodos grandes para poder obtener una señal medible con suficiente precisión en el segundo termopar. No obstante, valores altos del período aumentan la posibilidad de reflexión de la onda en muestras cortas. Esto implicaría la necesidad de aumentar la potencia de entrada al calentador de la muestra para así poder utilizar períodos más cortos, pero entonces, la hipótesis de que las pérdidas de calor son lineales con la temperatura podría dejar de ser válida.
- 5.- Aunque técnicamente no sea difícil generar una variación puramente sinusoidal de la temperatura con el tiempo, la teoría del método requiere que esa condición se cumpla estrictamente a pesar de que la onda térmica se refleje en el extremo de la muestra, interfiriendo entonces con la onda incidente.

Debe, por tanto, escogerse el período lo suficientemente corto para que la amplitud de la onda reflejada se atenúe antes de alcanzar el primer termopar. Esto se ha conseguido en las muestras de baja difusividad. Sin embargo, no se ha logrado en la muestra corta de germanio, donde se hubiesen requerido períodos demasiado cortos.

#### Extensión del método de Ångström.

- 6.- La elaboración del modelo de simulación analógica y digital ha permitido desarrollar una técnica que extiende el método de Ångström a la medida en muestras de longitud finita.

Por su carácter digital, esta técnica, en si misma, no disminuye la precisión del método, la cual sigue dependiendo de la medida de las magnitudes experimentales. .

- 7.- Cuando el método se aplica a muestras de longitud finita, la precisión teórica con el equipo experimental utilizado es del orden de  $\pm 6\%$ . Sin embargo, la exactitud en las medidas realizadas sobre muestras cortas viene limitada alrededor de  $\pm 15\%$  debido a las condiciones tan desfavorables en que se aplica el método.

#### Condicions experimentales.

- 8.- Se ha comprobado que en muestras largas, en la práctica, la condición (IE) de mantener aislado el extremo de la muestra no es diferente, como cabía esperar, de la condición de conectar el extremo de dicha muestra a un sumidero térmico, condición (HS).
- 9.- Se ha desarrollado la teoría del método de Ångström aplicado a muestras de longitud finita bajo la condición (IE) y se han construido gráficas y tablas que resultan de más fácil aplicación que las expresiones analíticas.
- 10.- Se ha comprobado experimentalmente la validez de la condición (IE), en medidas sobre muestras cortas en un ambiente de alto vacío ( $10^{-6}$  Torr).

Puede afirmarse tanto desde un punto de vista experimental como desde el punto de vista de interpretación de las medidas, que la condición (IE) resulta más conveniente que la condición (HS), ya que se evitan los frecuentes defectos de contacto térmico que pueden ser muy significativos en muestras cortas.

- 11.- Las gráficas deducidas en este trabajo para la condición (IE), igual que las deducidas por Tomokiyo y Okada (1968) para la condición (HS), pueden resultar convenientes si las características de la muestra permiten diseñar una experiencia

que lleve las medidas experimentales a una "zona de trabajo" de dichas curvas que tenga suficiente precisión.

En todo caso, las curvas pueden ser útiles para conocer el orden de magnitud de la difusividad térmica.

#### **Modelo de simulación analógica y digital.**

- 12.- El modelo de simulación elaborado ha demostrado ser una herramienta poderosa para estudiar la conducción del calor bajo condiciones no estacionarias. Puede aplicarse a problemas de complejidad considerable.

Se ha puesto a punto tomando como referencia las medidas realizadas sobre una muestra semi - infinita de germanio estudiada bajo las dos condiciones experimentales (IE) y (HS).

- 13.- Aunque se ha probado con un discretizado de 100 nudos, se ha comprobado que el modelo proporciona resultados satisfactorios discretizando con 20 - 30 nudos las longitudes de las muestras cortas comprendidas entre 0.3 y 0.9 cm. De este modo hay un equilibrio entre el tiempo de ejecución del ordenador y la precisión requerida.
- 14.- Por ser digital, el modelo tiene las ventajas de los métodos numéricos de simulación en cuanto a precisión y facilidad de obtener los resultados necesarios en un tiempo corto para poder llevar a cabo la correlación entre los valores experimentales y simulados.
- 15.- Por ser analógico, el modelo mantiene el planteamiento físico del fenómeno, sin que éste quede oculto en un formalismo abstracto puramente matemático.

### Pérdidas de calor.

- 16.- Las medidas se han tomado a temperatura ligeramente por encima de la temperatura ambiente. En esas condiciones cabe esperar que no sea necesario considerar las pérdidas por radiación.

El hecho de haber obtenido en las muestras largas que  $\beta \approx \ln \delta$  pone de manifiesto que efectivamente las pérdidas por radiación son despreciables. Este resultado se confirma por la buena correspondencia entre los valores experimentales y simulados, ya que estos últimos se han obtenido suponiendo nulas las pérdidas por radiación.

### Valores determinados.

- 17.- Los resultados obtenidos en la muestra larga de germanio están de acuerdo con la bibliografía y particularmente son satisfactorios al compararlos con los valores recomendados por el THERMOPHYSICAL PROPERTIES RESEARCH CENTER (Purdue University), mientras que los resultados obtenidos sobre la muestra corta de germanio no son satisfactorios bajo la condición experimental (HS) presumiblemente debido a defectos de contacto térmico.

En cambio, los resultados obtenidos bajo la condición (IE) sí resultan satisfactorios al obtenerlos a partir del modelo de simulación.

- 18.- Los valores obtenidos para la aleación  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$  están de acuerdo con los proporcionados por la bibliografía.

Se ha tenido que realizar una corrección en la longitud efectiva de la

muestra debido a que ésta estaba embutida en el sumidero térmico. La corrección se ha realizado mediante una simulación de carácter no transitorio con papel conductor Teledeltos. El modelo de simulación ha permitido confirmar la validez de dicha corrección por el buen acuerdo que proporciona con los valores experimentales.

- 19.- Después de búsquedas actualizadas en bases de datos no se han encontrado referencias sobre valores de D de los siguientes materiales a las temperaturas de trabajo del presente estudio. Se ofrecen los siguientes valores que vienen afectados de la precisión previamente mencionada.

	<u>D (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) 10<sup>2</sup></u>	<u>T(K)</u>
Bi <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> Te <sub>3</sub>	l = 3.807 cm	
	0.987	327.1
	0.987	328.2
	0.976	332.4
	1.021	332.7
	1.028	332.7
	1.017	335.9
	l = 0.758 cm	
	0.987	342.1
	1.233	323.3
	l = 0.355 cm	
	1.245	343.9
	1.263	328.9
	1.150	319.1
	1.150	322.1

$\text{Sn}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{Te}$

$l = 0.735 \text{ cm}$

1.110      336.1

1.010      324.6

## REFERENCIAS





## REFERENCIAS

ABDURAIMOV, V. É.; BOIKOV, Yu. A. y KUTASOV, V.A. (1984):  
Sov. Phys. - Solid State 26, 1636.

ABELES, B. (1959):  
Phys. Chem. Solids 8, 340.

ABELES, B. (1963):  
Phys. Rev. 131, 1906.

ABELES, B.; BEERS, D. S.; CODY, G. D. Y DISMUKES, J. P. (1962):  
Phys. Rev. 125, 44.

ABELES, B.; CODY, G. D. y BEERS, D. S. (1960):  
J. Appl. Phys. 31, 1585.

AGUILAR, J. (1981):  
"Curso de Termodinámica". Alhambra, Madrid.

A.I.P. (1957):  
"American Institute of Physics Handbook". McGraw - Hill Book Company,  
Inc., New York.

ANGER, H.; BAUMBERGER, C. y GUENOC, H. (1962):  
Ann. Radioelectr. 17, 13.

ÅNGSTRÖM, M. A. J. (1861):

Ann. Phys. (Leipzig) 114, 513.

ÅNGSTRÖM, M. A. J. (1863a):

Phil. Mag. 25, 130.

ÅNGSTRÖM, M. A. J. (1863b):

Phil. Mag. 26, 161.

ÅNGSTRÖM, M. A. J. (1864):

Ann. Phys. (Leipzig) 123, 628.

BEEFORTH, T. H. y GOLDSMID, H. J. (1970):

"Physics of solid state devices". Pion Limited, London.

BEUKEN, C. L. (1937):

Economisch Technisch Tijdschrift, nº 1. Netherlands. Maastricht.

BIRKHOLZ, U. (1958):

Z. Naturforsch 13a, 780.

BOSANQUET, C. H. y ARIS, R. (1954):

Brit. J. Appl. Phys. 5, 252.

BUNCE, R.W. y ROWE, D.M. (1977):

J. Phys. D 10, 941.

CAPE, J.A.; LEHMAN, G.W. y NAKATA, M.M. (1963):

J. Appl. Phys. 34, 3550.

CARSLAW, H.S. y JAEGER, J. C. (1959):

"Conduction of Heat in Solids". Oxford University Press, Oxford.

CERCEO, M. y CHILDERS, H.M. (1963):

J. Appl. Phys. 34, 1445.

CROUCH, R.K.; FRIPP, A.L. y DEBNAM, W.J. (1982):

Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 9, 657.

DANIELSON, G.C. y SIDLES, P. H. (1969):

"Thermal Conductivity" (2 vol.), ed. por R.P.TYE. Academic Press, New York.

DISMUKES, J.P.; EKSTROM, L. y PAFF, R.J. (1964):

J. Phys. Chem. 68, 3021.

DISMUKES, J.P.; EKSTROM, L.; STEIGMEIER, E. F.; KUDMAN, I. y BEERS, D. S. (1964):

J. Appl. Phys. 35, 2899.

DORIA, J. (1968):

"Estudio de Procesos Transitorios e Intermitentes por Técnicas Analógicas en la Transmisión del Calor". Tesis Doctoral, serie A no. 8. Universidad de Madrid. Facultad de Ciencias. Sección de Físicas. Madrid.

EBRAHIMI, J. (1970):

J. of Phys. D : Appl. Phys. 3, 236.

EICHHORN, R.(1964):

Int. J. Heat Mass Transfer 7, 675.

- EROFEEV, R.S.; IORDANISHVILI, E.K. y PETROV, A.V. (1966):  
Soviet Phys. - Solid State 7, 2470.
- FERRER, A.; LAZARO, C.; REDO, J.; SEGARRA, D.; NAGORE, E. y NARCISO,  
J. L. (1983):  
"Electrónica y Fotografía en la Didáctica de la Física". Universidad  
Politécnica de Valencia, ICE. Valencia.
- FILIPPOV, L. P. y PIGAL'SKAYA, L. A. (1964):  
Teplofiz. Vys. Tem. 2, 384.
- FLUBACHER, P.; LEADBETTER, A. L. y MORRISON, J. A. (1959):  
Phil. Mag. 4, 273.
- GERLICH, D.; ABELES, B. y MILLER, R. E. (1965):  
J. Appl. Phys. 36, 76.
- GINNINGS, D.C. (1960):  
"Thermoelectricity", ed. P.H.EGLI. Wiley, New York.
- GLASSBRENNER, C.J. y SLACK, G.A. (1964):  
Phys. Rev. 120, 782.
- GOLDSMID, H.J. (1960):  
"Applications of Thermoelectricity". Methuen, London.
- GOLDSMID, H.J. (1964):  
"Thermoelectric Refrigeration". New York.
- GOLDSMID, H.J. y DOUGLAS, R.W. (1954):  
Brit. J. Appl. Phys. 5, 386.

GOLDSMID, H.J. y PENN, A.(1968):

Phys. Lett. 27A, 523.

GOLIKOVA, O.A.; IORDANISHVILI, E.K. y PETROV, A.V. (1966):

Soviet Physics - Solid State 8, 397.

GREEN, A. y COWLES, L.E.J. (1960):

J. Sci. Instrum. 37, 349.

GRIECO, A. y MONTGOMERY, H.C. (1952):

Phys. Rev. 86, 570.

GULTYAEV, P.V. y PETROV, A.V.(1959):

Fiz.Tverd. Tela. 1, 368. (Traducción: Soviet Physics - Solid State 1,330)

HARMAN, T.C. y MELNGAILIS, I. (1974):

"Applied Solid State Science", vol 4, ed. R. WOLFE. Academic Press, New York.

HO, C. Y.; POWELL, R.W. y LILEY, P.E. (1972):

J.Phys. Chem. Reference Data 1, 279.

HO, C. Y.; POWELL, R.W. y WU, K.Y. (1960):

Proc. 8th Confe. on Thermal Conductivity. Purdue University, West Lafayette, Indiana, Oct. 7 - 10, 971.

HORAI, K. y WINKLER, J. L. (1980):

Proc. Lunar Planet. Sci. Confe. 11th, 1777.

IOFFE, A.V. y IOFFE, A.F.(1954):

Zhur. Tekh. Fiz. 24, 1910.

IOFFE, A.V. y IOFFE, A.F.(1956):

Izv. Akad. Nauk. SSS R Ser. Fiz. 20, 65.

KAGAYA, H. - MATSUO y SOMA, T. (1985):

Phys. Stat. Sol.(b) 127 , K5.

KANAMORI, H.; FUJII, N. y MIZUTANI, H.(1968):

J. Geophys. Res. 73, 595.

KELLY, C.E.(1975):

Proc. of the 10th Intersociety Energy Conversion Engineering Confe.,  
Newark, D.E.: IEEE, New York, 880.

KENNEDY, W.L.; SIDLES, G.C. y DANIELSON, P.H. (1962):

Adv. Energy Conv. 2, 53.

KETTEL, F. (1959):

Phys. Chem. Solids 10, 52.

KING, R.W.(1915):

Phys. Rev. 6, 437.

KNITTEL, T.y GOLDSMID, H.J. (1979):

J. Phys. C: Solid State Physics 12, 1891.

LAMVIK, M.(1980):

Int. J. Thermophys. 1, 233.

- LARUMBE, J.A.; LOPEZ - BAEZA, E. y RUBIA , J. de la (1985):  
Anales de Física, serie B, 81 no 1 Especial, 180.
- LEIBFRIED, G. y LUDWIG, W. (1961):  
"Solid State Physics", ed. F. SEITZ y D. TURNBULL. Academic Press,  
Inc., New York, vol 12, 276.
- LIEBMANN, G. (1950):  
Brit. J. Appl. Phys. 1, 92.
- LIEBMANN, G. (1955):  
Brit. J. Appl. Phys. 6, 129.
- LONG, D. (1972):  
Infrared Physics 12, 115.
- MAGLIC, K. y PARROTT, J.E. (1970):  
Proc. European Confe. on Thermophysical Properties of Solids at High  
Temperatures, Baden - Baden, 1968 (Karlsruhe: ZAED), 263.
- MARCUS, P.M. y KENNEDY, A.J. (1959):  
Phys. Rev. 114, 459.
- MEDDINS, H. R. y PARROTT, J.E. (1969):  
Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) serie 2, 2, 691.
- MEDDINS, H. R. y PARROTT, J.E. (1976):  
J. Phys. C: Solid State Physics 9, 1263.



- MELNGAILIS, I. y HARMAN, T.C. (1970):  
"Semiconductors and Semimetals" 5,111, ed R.K.WILLARDSON y A.C.  
BEER, New York.
- MIRKOVICH, V.V. (1977):  
Rev. Sci. Instrum. 48, 560.
- MCCARTHY, K.A. y BALLARD, S.S. (1955):  
Phys. Rev. 99, 1104.
- PARKER, W.J.;JENKINS, R.J.; BUTLER, C.P. y ABBOTT, G.L.(1961):  
J. Appl. Phys. 32, 1679.
- PARROTT, J. E. (1963):  
Proc. Phys. Soc. A 81, 726.
- PASCHKIS, V. y BAKER, H.D. (1942):  
Trans. Amer. Soc. Mech. Engrns. 64, 105.
- PIESBERGEN, U. (1963):  
Z. Naturforsch 18a, 141.
- PLUMMER, W.A.; CAMPBELL, D.E. y COMSTOCK, A.A. (1962):  
J. Amer. Cer. Soc. 45, 310.
- RAAG, V. (1978):  
Proc. 2nd Int. Confe. on Thermoelectric Energy Conversion. Univ. of Texas  
at Arlington, New York: IEEE, 5.
- ROSI, F.D. (1968):  
Solid State Electronics 11, 833.

ROSI, F.D.; ABELES, B. y JENSEN, R. (1959):

J. Phys. Chem. Solids 10, 191.

ROSI, F.D.; HOCKINGS, E.F. y LINDENBLAD, N. E.(1961):

RCA Rev. 22, 82.

ROSI, F.D. y RAMBERG, E.G. (1960):

"Thermoelectricity" ed. P.H. EGLI, Wiley, New York.

ROWE, D. M. (1978):

Proc. IEE 125, 1113. IEE Reviews.

RUBIA, J. de la ; DORIA, J.; CALLEJA, J.M. y ARAÑA, V. (1970a):

Anales de Física 66, 359.

RUBIA, J. de la ; DORIA, J.; OSORIO, A.; CALLEJA, J.M. y ARAÑA, V. (1970b):

Rev. Estudios Geológicos XXVI, 273.

SAVVIDES, N.(1978):

"Boundary Scattering in Silicon and Germanium - Silicon Alloys" Ph.D.  
Thesis. University of New South Wales, Sydney.

SAVVIDES, N. y GOLDSMID, H.J. ( 1972):

J. Phys. E: Sci. Instrum. 5, 553.

SAVVIDES, N. y GOLDSMID, H.J. ( 1974):

Phys. Stat. Sol. (b) 63, K89.

- SAVVIDES, N. y MURRAY, W. (1978):  
J. Phys.E: Sci. Instrum.11, 941.
- SHANKS, H. R.; MAYCOCK, P.D.; SIDLES, P.H. y DANIELSON, G.C. (1963):  
Phys. Rev. 130, 1743.
- SIDLES, P.H. y DANIELSON, G.C. (1954):  
J. Appl. Phys. 25, 58.
- SIDLES, P.H. y DANIELSON, G.C. (1960):  
"Thermoelectricity" ed. P.H. EGLI, Wiley, New York.
- SLACK, G.A. (1961):  
Phys. Rev. 122, 1451.
- SOCHARD, I.I. y BECKER, J. H. (1959):  
Bull. Am. Phys., serie II 4, 134.
- STAPFER, G.(1980):  
Proc. 3rd Int. Confe. on Thermoelectric Energy Conversion. Univ. of Texas  
at Arlington, New York: IEEE, 70.
- STARR, C. (1937):  
Rev. Sci. Instrum. 8, 61.
- STEELE, M.C. y ROSI, F.D. (1958):  
J. Appl. Phys. 29, 1517.
- STEIGMEIER, E.F. (1963):  
Appl. Phys. Letters 3, 6.

STEIGMEIER, E.F. y ABELES, B.(1964):

Phys. Rev. 136A, 1149.

STEIGMEIER, E.F. y KUDMAN, I. (1963):

Phys. Rev. 132, 508.

STÖHR, H. y KLEMM, W. (1939):

Z. Anorg. Chem. 241, 313.

STUCKES, A.D. (1960):

Phil. Mag. 5, 84.

SUNDQVIST, B. (1981):

Rev. Sci. Instrum. 52, 1061.

SUNDQVIST, B. y BÄCKSTRÖM, G.(1976):

Rev. Sci. Instrum. 47, 177.

TESTARDI, L.R.; BIERLY, J.N. y DONAHOE, F.J. (1962):

Phys. Chem. Solids 23, 1209.

TOMOKIYO, A. y OKADA, T. (1968):

Jap. J. Appl. Phys. 7, 128.

TOULOUKIAN, Y.S.; POWELL, R.W. ; HO, C.Y.y NICOLAU, M.C. (1973):

"Thermophysical Properties of Matter", vol 10, "Thermal Diffusivity", (IFI/Plenum, New York ), 69.

VANDERSANDE, J.W. y POHL, R.O. (1980):  
Rev. Sci. Instrum. 51, 1694.

VERDINI, L. y SANTUCCI, A. (1981):  
Il Nuovo Cimento 62B, 399.

WINTER, F. de y STAPFER, G. (1972):  
Proc. 7th Intersociety Energy Conversion Engineering Confe., New York:  
IEEE, 137.

WRIGHT, D.A. (1958):  
Nature 181, 834.



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

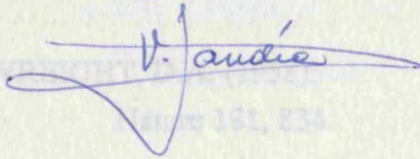
FACULTAT DE CIÈNCIES FÍSQUES

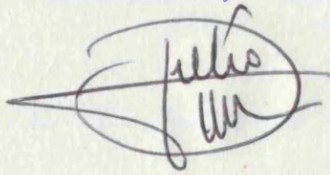
Reunit el Tribunal que subscriu, en el dia de la data,  
acorda d'atorgar, per unanimitat, a aquesta Tesi Doctoral  
d'En/ Na/ N' ERNESTO LOPEZ BAEZA  
la qualificació d' Apto cum laude

València a 24 d' septembre de 1986

Proc. 7th Intersociety Eng. El Secretari, Engineering Confe., New York

El President,

  
V. Audís

  
Julián

161, 834