

## Tesis de Posgrado

# Estudio de propiedades eléctricas del óxido de platino PtO<sub>1,33</sub>

Griot, Osvaldo

1961

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Griot, Osvaldo. (1961). Estudio de propiedades eléctricas del óxido de platino PtO<sub>1,33</sub>. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1099\\_Griot.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1099_Griot.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Griot, Osvaldo. "Estudio de propiedades eléctricas del óxido de platino PtO<sub>1,33</sub>". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1099\\_Griot.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1099_Griot.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Estudio de propiedades eléctricas

del óxido de platino  $PtO_{1,33}$

Oswaldo Griet

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en química

Año 1961

*Tesis:* 1099

## **INDICE**

<b>INTRODUCCION</b>	<b>3</b>
<b>OBJETO-METODOS A UTILIZAR</b>	<b>12</b>
<b>EXPERIMENTAL</b>	<b>17</b>
<b>Purificación del platino</b>	<b>17</b>
a) aparatos	18
b) técnicas	19
<b>Preparación de pastillas de <math>PtO_{2.33}</math></b>	<b>20</b>
<b>Contactos</b>	<b>21</b>
<b>Temperatura</b>	<b>22</b>
<b>Aparato de reacción</b>	<b>23</b>
<b>Variación de la presión de <math>O_2</math></b>	<b>23</b>
<b>Poder termocelétrico</b>	<b>24</b>
<b>Conductividad</b>	<b>26</b>
<b>RESULTADOS</b>	<b>27</b>
<b>DISCUSION</b>	<b>40</b>
<b>Poder termocelétrico</b>	
a) Signo	40
b) Variación de la temperatura	42
c) Transportadores de carga	45

a) Variación de la presión de $O_2$	46
e) Coeficientes de Peltier y de Thomson	49
Conductividad	51
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>53</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	<b>59</b>

## INTRODUCCION

El estudio de las fases oxidadas del platino comienza en el año 1903 con los trabajos realizados por Wöhler (1) quien fue el primero en establecer la posibilidad de la oxidación directa de este metal. Wöhler trabajó con platino finamente dividido (masa de platino) calentado a temperaturas cercanas a los 450 C en atmósfera de oxígeno, observando que después de cierto tiempo el sistema experimentaba un aumento de peso, lo que atribuyó a la formación de una fase oxidada. A partir de entonces, este campo de la química ofrece un panorama bastante complicado, ya que es frecuente encontrar divergencias entre los resultados y conclusiones obtenidos por los distintos autores (2) (11).

Un caso particularmente interesante es el óxido de platino cuya fórmula es  $Pt_3O_4$ . Según Jørgensen (12) el  $Pt_3O_4$  se prepara por fusión de una mezcla de cloroplatinato de sodio con carbonato de sodio. Mas tarde, Wöhler (6) sugirió que en realidad lo que se obtenía por este método era una mezcla de óxidos.

En el año 1941 Galloni y Roffe (13) estudiaron mediante diagramas de rayos X, un alambre de platino que había pertenecido a un aparato purificador de radón y encontraron una serie de líneas características que atribuyeron al óxido  $Pt_3O_4$ . Sin embargo no obtuvieron la cantidad de material suficiente como para realizar el análisis químico y los intentos posteriores realizados para confirmar la fórmula no pueden considerarse satisfactorios.

Además es cuestionable la estructura propuesta que establece que los átomos de platino son cristalográficamente equivalentes, con ocho átomos de oxígeno en las esquinas de un cubo. Resulta también sorprendente la alta coordinación del oxígeno por seis platinos en seis de los vértices del cubo.

En el año 1950, Busch (14) estudió los diagramas de rayos X de los productos de oxidación del platino. Utilizó masgo de platino calentado a 500 C en presencia de oxígeno a presiones cercanas a la atmosférica. Extraje muestras periódicamente, observando a los 15 días de iniciada la experiencia un ensanchamiento en la red correspondiente al platino; a los 30 días aparecieron nuevas líneas que fueron atribuidas al dióxido de platino, y finalmente, a los 45 días, noté la aparición de otras líneas identificadas como pertenecientes al óxido estudiado por Galloni y Raffe.

En el año 1951 Wassor y Mac Lachlan (15) estudiaron reotomográficamente el producto obtenido por el método de Jørgensen, y basándose en el estudio completo de los diagramas obtenidos, le adjudicaron la fórmula  $Pt_3O_4H_x$  pudiendo variar x entre 0 y 1.

En 1953 Ariya, Morosawa, Reinhardt y Markovich (16) , estudiando los productos de oxidación del masgo de platino a 450 C y a altas presiones de oxígeno, identifican una fase oxidada cuya fórmula sería  $PtO_{1,33}$  . Por otra parte, (17) se llega a idéntico resultado realizando la oxidación del masgo de platino a presiones de oxígeno cercanas a la atmosférica. Sin embargo en la interpretación de los diagramas de rayos X de estos productos, aparecen

diferencias con respecto a las dimensiones de la celda unitaria, aunque se coincide en que esta pertenece al sistema tetragonal.

Cuando se consideran los trabajos realizados sobre el monóxido de platino y sus hidratos, el panorama no varía fundamentalmente. El hidrato del monóxido de platino se conoce desde hace mucho tiempo y se prepara por hidrólisis de complejos. Sin embargo los hidratos no se han podido obtener puros y con la cantidad teórica de agua. El  $PtO$  anhidro no puede obtenerse a partir de los hidratos ya que estos se descomponen.

La estructura del  $PtO$  anhidro fue estudiada por Moore y Pauling (18). Este estudio se realizó en base al diagrama de rayos X del producto obtenido por fusión del cloruro de platino(II) con nitrato de sodio, método análogo al utilizado por Shriner y Adams (19) para obtener el  $PtO$  anhidro. La semejanza del diagrama de rayos X con el del  $PtO$  llevó a estos autores a considerar que el producto de la fusión era  $PtO$  anhidro. Sin embargo el fuerte poder oxidante del fundente y la mayor estabilidad del  $Pt(IV)$  con respecto al  $Pd(IV)$  hicieron suponer que el producto obtenido era en realidad el óxido de platino(IV). Así es como posteriormente (17) se demostró que el método utilizado por estos autores para la preparación del  $PtO$  anhidro lleva en realidad a la formación de  $PtO_2 \cdot n H_2O$  (donde  $n$  vale aproximadamente 0,5) basándose en el análisis químico, estudio de los diagramas de rayos X y de las propiedades físicas y químicas.

Como puede observarse existen serias discrepancias entre los resultados obtenidos y los modelos propuestos para las diversas fases oxidadas del platino. Cabe entonces enfocar el problema desde un punto de vista mas general.

Comparando los trabajos realizados sobre los óxidos del platino con los efectuados con los óxidos y sulfuros de otros metales de transición, surgen algunos hechos que son dignos de ser tenidos en cuenta.

En gran parte de los casos estudiados, la aclaración o la confirmación de los modelos asignados, fué realizada mediante el estudio de determinadas propiedades dinámicas comunes a todos, que completaran la información obtenible por la medición de propiedades estáticas análogas a las que se han considerado en el caso de los óxidos del platino. Estas propiedades dinámicas son la conductividad y la termoelectricidad o poder termoelectrico. En la mayoría de los óxidos y sulfuros de los metales de transición el comportamiento de estas propiedades eléctricas especiales, bajo determinadas condiciones, hace que se clasifique a estas sustancias como semiconductoras. Por otra parte la conductividad en los semiconductores está estrechamente relacionada con el mecanismo de difusión y las suposiciones basadas en datos de conductividad tienen una importancia fundamental en la teoría de la oxidación (20) (21) (22) .

Wagner (23) sugirió la manera de distinguir los diferentes mecanismos de difusión en los semiconductores.



El concepto fundamental del modelo propuesto por este autor para ese tipo de compuestos es que supone que la composición no es exactamente estequiométrica, sino que son estables con un exceso de catión o de anión. Es perfectamente conocida el caso de la pirrotita, que rara vez se presenta con la composición exacta correspondiente a  $3Fe$  y que de acuerdo con los análisis químicos realizadas su fórmula puede variar entre  $S_7Fe_6$  y  $S_7Fe_9$ . Mediciones exactas de las densidades y dimensiones de la celda cristalina elemental permiten establecer que en estos cristales no estequiométricos, algunas de las posiciones correspondientes al Fe no están ocupadas, estando sin embargo completamente llena la red correspondiente al S (24). Análogamente, en la fase wüstita ( $FeO_{1,06} - FeO_{1,19}$ ) existe una deficiencia de átomos de hierro.

También el titanio presenta un comportamiento semejante, ya que la fase "delta" del  $TiO$  no estequiométrica, posee un rango de existencia que varía desde  $TiO_{1,35}$  a  $TiO_{0,60}$  siendo este debido a la presencia de lugares vacantes en las redes correspondientes al titanio y al oxígeno. Aun en el cristal estequiométrico  $TiO$  existe un 15% de lugares vacantes en las respectivas redes cristalinas. (25).

En otros compuestos, como por ejemplo  $CO_2$ ;  $CH_4$ ;  $Ca$  etc. la desviación de la proporción estequiométrica no es tan evidente, pero puede ser apreciada por medio de mediciones de conductividad y poder termoeléctrico. La extrema sensibilidad de estas propiedades a pequeñas variaciones de la composición química se manifiesta también en la influencia decisiva que tiene la presencia de pequeñas cantidades de sustancias extrañas a la sustancia con-

Una información detallada sobre los compuestos no estequiométricos puede encontrarse en la compilación efectuada por Anderson (26).

El modelo de los semiconductores deficientes en iones metálicos establece que en la red catiónica existen lugares no ocupados o vacantes y que la neutralidad eléctrica se establece por la formación de aniones de mayor valencia. El número de aniones de mayor valencia es exactamente igual al número de defectos en la red, "defectos electrónicos", siendo estos los responsables de la conductividad eléctrica.

En el caso del  $\text{COu}_2$  el mecanismo propuesto está representado por la formación de iones  $\text{Cu}^+$  que pueden ser considerados en un estado de "valencia móvil". Wagner y sus colaboradores establecieron este modelo para el  $\text{COu}_2$  basándose en los siguientes hechos: el análisis químico demostró que este óxido contiene menor cantidad de metal que la correspondiente a la relación estequiométrica (27) y la conductividad eléctrica del compuesto aumenta con el aumento de la presión de oxígeno (28)(29). La explicación cualitativa de este comportamiento es que el exceso de oxígeno adsorbido en la interfase  $\text{COu}_2 - \text{O}_2$  crea lugares vacantes en la red catiónica dando lugar a la migración de iones  $\text{Cu}^+$  desde el interior del cristal con la consiguiente formación de nuevos defectos, lo que da como resultado un aumento del valor de la conductividad.

El aumento de la conductividad está relacionado con la presión del oxígeno del medio según la ecuación:

$$\kappa = \text{const. } P_{\text{O}_2}^{1/8}$$

Si se supone que una molécula de oxígeno da lugar al desplazamiento de cuatro iones Cu<sup>+</sup> y de cuatro electrones, con la consiguiente formación de cuatro lugares vacantes en la red del Cu<sup>+</sup> y de cuatro vacantes de electrones, se tiene:



En condiciones de equilibrio los defectos de iones y de electrones deben ser iguales:

$$C_{\square_{Cu^+}} = C_{\square_{e^-}} \quad (\text{donde } C \text{ es la concentr.})$$

y utilizando la ley de acción de masas (27) :

$$\frac{P_{O_2}}{C_{\square_{Cu^+}} + C_{\square_{e^-}}} = \text{constante}$$

Como las concentraciones de iones Cu<sup>+</sup> y e<sup>-</sup> y de electrones pueden ser consideradas constantes,

$$C_{\square_{Cu^+}} = C_{\square_{e^-}} = (\text{const. } P_{\text{O}_2})^{1/8}$$

Admitiendo que existe proporcionalidad entre la conductividad y

las concentraciones de defectos, las conductividades deberán ser proporcionales a la raíz octava de la presión de oxígeno. Experimentalmente se encontraron valores cercanos a los establecidos teóricamente:

$$\kappa \approx \kappa_0 P_{O_2}^{1/7} \quad (30) \quad (31)$$

El valor de la raíz de la ecuación anterior, puede ser obtenido también según Hogarth (32) a partir de mediciones de poder termoeléctrico, siendo los valores hallados por este método más exactos y precisos.

En el caso de los semiconductores que presentan un exceso de metal las consideraciones son análogas a las anteriores (23) ocasionando el aumento de la presión del componente negativo, una disminución de la conductividad.

A menudo el estudio del comportamiento de la conductividad y del poder termoeléctrico, no solamente ha sido útil para establecer un mecanismo, sino que ha permitido decidir entre varios modelos posibles.

Por ejemplo, para el óxido de zinc  $OZn$  fueron propuestos dos mecanismos de reacción diferentes. Según Lumbach (33) sería:



donde el sub-índice "1" indica posiciones intersticiales. Por otra parte, de acuerdo con Mellor y Stechmann (34) el mecanismo

estaría representado por la expresión:

$$OZn = Zn_1^{\circ} \quad e_1 \quad \frac{1}{2} (O_2)$$

Aplicando un tratamiento similar al desarrollado con el  $OZn_2$ , serían posibles las siguientes relaciones:

$$x = k \cdot P_{O_2}^{-1/6} \quad y \quad x = k' \cdot P_{O_2}^{-1/4}$$

Las mediciones de conductividad dan resultados que varían entre

$$x = k \cdot P_{O_2}^{-1/3,6} \quad y \quad x = k \cdot P_{O_2}^{-1/5} \quad (33)(35)(36)(37)$$

que no permiten decidir cual es el mecanismo real. Hagarth (35) determinó el valor de la raíz mediante mediciones de poder termoeléctrico y obtuvo el valor  $n = 6$ . Siendo esta una propiedad mucho menos afectada que la conductividad por las condiciones experimentales, el mecanismo propuesto en primer término es el que actualmente se considera válido.

En una recopilación efectuada por Meyer (38) se encuentran numerosos datos referentes a los mecanismos de conducción de una gran cantidad de óxidos y sulfuros, estudiados desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas.

### OBJETO- METODOS A UTILIZAR

Teniendo en cuenta la gran importancia que tiene el estudio de las propiedades eléctricas en la aclaración de problemas relacionados con los óxidos y los sulfuros de los metales de transición, se ha elegido este camino para tratar de resolver alguna de las numerosas dudas que existen con respecto a los óxidos del platino. Para ello el primer punto a considerar es la elección del óxido a estudiar. Debido al importante papel que desempeñan las impurezas en el comportamiento de la conductividad y del poder termoeléctrico, es necesario trabajar con un óxido obtenible lo mas limpiamente posible, preferentemente por oxidación directa del metal.

La importancia de las impurezas o sustancias extrañas es inherente a la teoría de los semiconductores. El modelo aceptado es debido a Wilson (39)(40)(41) e implica la consideración de la teoría de bandas que establece que los posibles estados de energía de los electrones en un cristal pueden considerarse divididos en bandas, que se encuentran separadas una de otra por bandas de niveles de energía prohibidos. En el caso absoluto de temperatura, esas bandas de energía permitida, se encuentran completamente llenas o completamente vacías y por lo tanto el cristal no puede conducir una corriente eléctrica, como lo establecen

los tratamientos mecánico-cuánticos. Cuando se eleva la temperatura de un material semiconductor, algunos electrones pasan desde las bandas de energía permitida llenas a las bandas de energía permitida vacías inmediatas. Estos electrones son los responsables de las propiedades eléctricas de estos materiales. Los electrones que de esta manera llegan a las bandas de energía permitida primitivamente vacías, pueden provenir de los elementos constituyentes de la sustancia o de alguna impureza que se encuentre formando una solución sólida con la misma. El primer caso corresponde a los denominados semiconductores intrínsecos, mientras que el segundo corresponde a los semiconductores extrínsecos.

Otro requisito indispensable, es asegurar que el método utilizado para obtener el óxido permita una reproducción exacta del compuesto.

El óxido de platino que mejor se presta para realizar una investigación de este tipo es el  $PtO_{1,33}$  que fuera estudiado en esta Facultad (17) y por Ariya, Morosova, Reinhardt y Marekovich (16). Se le puede obtener por oxidación directa del metal de platino y presenta un diagrama de rayos X característico que permite diferenciarlo de las otras fases oxidadas atribuidas al platino.

Por otra parte, teniendo en cuenta las propiedades conocidas de este óxido es posible prever que puede tratarse de un material con propiedades semiconductoras. En efecto, además de su color negro que generalmente indica la presencia de algún defecto estructural, existe el hecho de que cuando se hace pasar una corriente

te de hidrógeno sobre  $\text{PtO}_{1,33}$  el platino que resulta de la reacción presenta un diagrama de rayos X cuyas líneas anchas y difusas están algo desplazadas con respecto a las posiciones que presentan en el platino normal. La variación de los espaciados es en el sentido de una contracción de la red cristalina, lo que podría explicarse admitiendo la existencia de vacancias en la misma, en una concentración relativamente grande. En la tabla siguiente se presentan los valores correspondientes a algunas líneas del platino.

Platino normal (42)	Platino resultante de la reducción del $\text{PtO}_{1,33}$ (17)
$d$	$d$
2,265	2,50
1,958	1,87
1,387	1,34
1,118	1,15
1,137	1,15
0,983	0,97

Se ha elegido entonces el óxido de platino  $\text{PtO}_{1,33}$  con el objeto de estudiarlo desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas conductividad y poder termoelectrícas. Con ese fin, las mediciones de estas propiedades se realizaron a diversas temperaturas y sometiendo al material a atmósferas conteniendo



diferentes presiones parciales de oxígeno.

Debido a que este óxido se obtiene en forma de polvo finamente dividido, las mediciones fueron efectuadas sobre pastillas del polvo compactado, preparadas de acuerdo con la técnica que se detallará más adelante.

El uso de pastillas de materiales pulverulentos para realizar mediciones de propiedades eléctricas en general, ha sido criticado por varios autores (43)(44). En el caso de la conductividad se han encontrado valores erróneos debido a la generación de resistencias de contacto entre las partículas. Sin embargo, en el caso de mediciones de poder termoelectrónico, ha sido recientemente establecido por Hamisch (45) que esta propiedad es notablemente menos afectada por el estado de agregación de las partículas que la conductividad. Este es posible debido a que cuando se mide esta propiedad, no hay pasaje de corriente eléctrica a través del sistema, que pueda ser modificada por las resistencias intergranulares.

Por esta razón se han dado mayor énfasis a las mediciones de propiedades termoelectrónicas cuando se trata de arribar a conclusiones de tipo cuantitativo.

Como experiencia exploratoria para decidir si el óxido de platino PtO<sub>1,33</sub> presentaba propiedades de este tipo, se llevó a cabo el siguiente ensayo: a los bornes de un galvanómetro se conectaron una base de metal (cobre) y una "punta caliente" respectivamente, como se indica en la figura 1. Se colocó luego una pastilla del óxido en cuestión sobre la base de metal,

y se cerró el circuito a través de ella, presionadela con la punta caliente. Inmediatamente se pudo observar que el galvanómetro acusaba pasaje de corriente, lo que indicaba que el material ensayado presentaba propiedades termoelectricas.

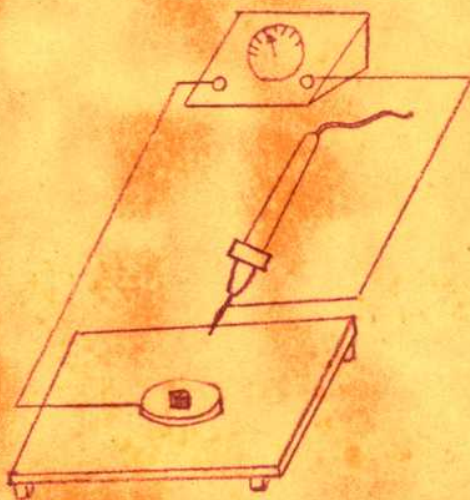


figura 1

## EXPERIMENTAL

### PURIFICACION DEL PLATINO.-

El platino se presenta generalmente acompañada por impurezas que consisten principalmente en iridio, rodio y paladio. La purificación del metal se llevó a cabo de acuerdo con la técnica recomendada por Gilchrist (46), modificada.

El platino acompañado por sus impurezas, se disuelve en agua regia, formándose los correspondientes cloruros. Si luego se alcaliniza la solución resultante con bicarbonato de sodio, precipitan los hidróxidos hidratados correspondientes a las impurezas, pero la sedimentación y posterior filtración de los mismos presentan dificultades. En cambio, si a la solución caliente de los cloruros se le agrega un oxidante como el bromato de sodio, se produce la oxidación de los cloruros correspondientes a iridio, rodio y paladio, que precipitan como óxidos hidratados, que resultan fácilmente filtrables.

Una vez eliminadas las impurezas, se previene la precipitación del platino en solución en forma de hexacloroplatinato de amonio, que luego se calcina a 350 °C en presencia de hidrógeno,

obteniéndose de esta manera platino finamente dividido (masa de platino) . Este procedimiento de purificación y posterior obtención del masa de platino se repite varias veces, consiguiéndose en esta forma un alto grado de pureza.

La pureza del platino obtenido después de este proceso, se controló espectroscópicamente.

### OXIDACION DEL PLATINO.-

#### APARATOS.-

El masa de platino puro se colocó en un tubo de reacción de vidrio Pyrex que poseía dos llaves esmeriladas del mismo material, con cierre de mercurio, por donde era posible evacuar el aparato y admitir el oxígeno requerido para la reacción. Un manómetro de mercurio de rama abierta, soldado al tubo de reacción permitía vigilar la presión del sistema en todo momento. El calentamiento se efectuó mediante un horno a resistencia de alambre Kanthal B, controlándose la temperatura con una termocupla de hierro-constantan que estaba conectada a un potenciómetro registrador del tipo Brown. La disposición de los elementos descritos puede verse en la figura 2. La tensión aplicada al horno fué previamente estabilizada mediante un estabilizador autorrregulable y la intensidad de la corriente neces-

ria se obtenía conectando un autotransformador de salida variable. Con estas precauciones se aseguraba la constancia de la temperatura.

### PREPARACIÓN.-

Una vez colocada el mazo de platino en el tubo de reacción, se evacuaba el sistema manteniéndolo durante varias horas a una presión de  $10^{-5}$  mm de mercurio y a una temperatura de 300 C aproximadamente con el fin de degasarlo perfectamente (47). Inmediatamente se admitía oxígeno puro y seco hasta llegar a equilibrar la presión atmosférica, es decir 760 mm de mercurio aproximadamente. El oxígeno se obtenía haciendo reaccionar agua oxigenada con una solución saturada de permanganato de potasio convenientemente acidulada con ácido sulfúrico.

La oxidación se realizó calentando el mazo de platino en contacto con el oxígeno a 515 C durante 20 días. El proceso se controló manométricamente. El óxido de platino  $PtO_{1,33}$  obtenido se trató luego con agua regia a los efectos de eliminar todo vestigio de platino sin reaccionar que pudiera haber quedado.

El  $PtO_{1,33}$  insoluble en agua regia, se lavó y secó perfectamente, controlándose la pureza del mismo por medio de diagramas de rayos X.

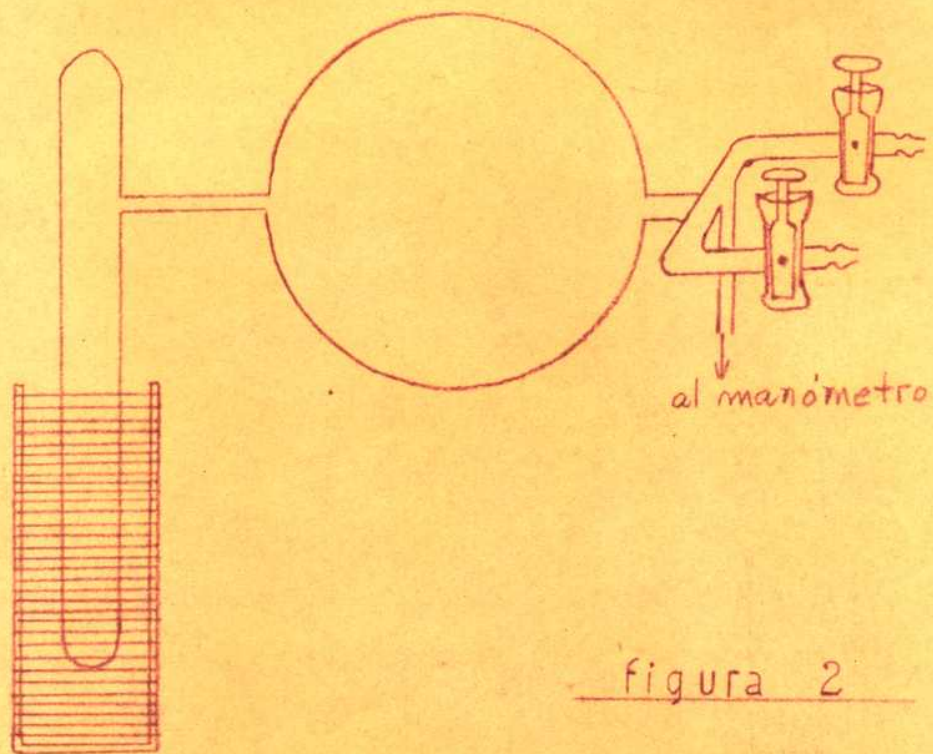


figura 2

### PREPARACION DE LAS PASTILLAS DE $PtO_{1,33}$ .-

Las pastillas policristalinas del óxido de platino, fueron preparadas por compresión del material pulverulento en una matriz cilíndrica. La presión aplicada se obtenía por medio de una prensa a tornillo (  $2 \text{ ton/cm}^2$  ). La matriz y los vástagos correspondientes fueron fabricados con acero duro tipo K, siendo los extremos de estos últimos perfectamente planos, pulidos y perpendiculares al eje según el cual se aplicaba la presión. La matriz fué diseñada de tal forma que era posible hacer vacío al mismo tiempo que se realizaba la compresión del material, con lo que se consiguió reducir al máximo la existencia de aire oculto.

Estas precauciones aseguraban la reducción de espacios intergranulares que luego pudieran redundar en perjuicio de las mediciones y además causar la rotura de la pastilla cuando se la sometiera a altas temperaturas.

Las pastillas fueron luego calentadas en atmósfera de oxígeno durante varias horas, consiguiéndose que fueran lustrosas y duras, haciendo posible su manipuleo sin pérdida detectable de material.

Las dimensiones de las pastillas eran las siguientes : 0,5 cm de diámetro y su longitud variaba entre 1 y 3 cm. aproximadamente.

En la figura 3 es posible apreciar el modelo de la matriz que se utilizó para la preparación de todas las pastillas.



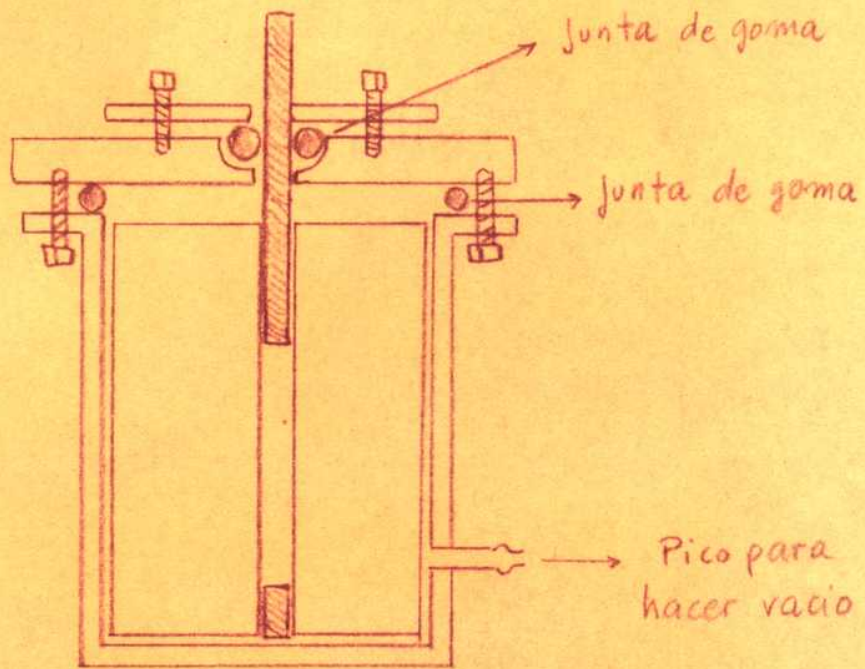


figura 3

### CONTACTOS.-

Los contactos en el caso de realizar mediciones de propiedades eléctricas, revisten una especial importancia cuando se trata de materiales semiconductores. El problema se complica cuando se trabaja con materiales relativamente puros como el caso que nos ocupa.

Las soldaduras realizadas con metales e con aleaciones, presentan el inconveniente de que no es posible asegurarse de que no interfieran al modificar las condiciones del sistema por impurificación del mismo. Otro tanto puede decirse de las técnicas que utilizan pinturas a base de polvos metálicos con ligantes e de los métodos que mediante evaporación e chispeo depositan una capa de metal sobre la superficie del espécimen, con el agravante de que en algunos casos se debe trabajar a temperaturas elevadas y en atmósferas reductoras, lo que produciría la descomposición del óxido de platino.

Para evitar todos estos inconvenientes, se eligió el método de contactos por presión, que consistió sencillamente en lo siguiente: la pastilla y los correspondientes electrodos se colocaron en una pequeña prensa de acero inoxidable, aislándolos de la misma interponiendo sendas laminillas de mica. Se ajustaba el tornillo de la prensa progresivamente, hasta que se comprobaba que la resistencia total del sistema electrodo-

pastilla-electrodo permanecía estacionaria a pesar de un posterior ajuste del tornillo (48) . Este procedimiento aseguraba la eliminación de las resistencias de contacto que pudieran generarse entre los electrodos y la pastilla. Luego se desmontaba el conjunto completamente, se le armaba nuevamente y se repetían las operaciones anteriores, verificando que el valor final de la resistencia coincidiera con el encontrado antes, con lo que se aseguraba que no hubiese falsos contactos.

La disposición de los elementos mencionados, puede verse en la figura 4.

#### TEMPERATURA.-

Las diferentes temperaturas de trabajo se obtenían por medio de un horno eléctrico tubular de alambre Kanthal D. La tensión aplicada al horno se estabilizaba con un auterregulador del tipo núcleo saturado y la intensidad de corriente se variaba con un autotransformador de salida variable. Estas precauciones permitieron asegurar la constancia de la temperatura durante todo el período de la experiencia. En las determinaciones del poder termoelectrónico, se colocó un pequeño horno de idénticas características en el interior del tubo de reacción, de tal manera que mediante el mismo era posible establecer una diferencia de temperatura regulable, entre los extremos de la muestra. Las conexiones de este horno auxiliar se hicieron con alambre

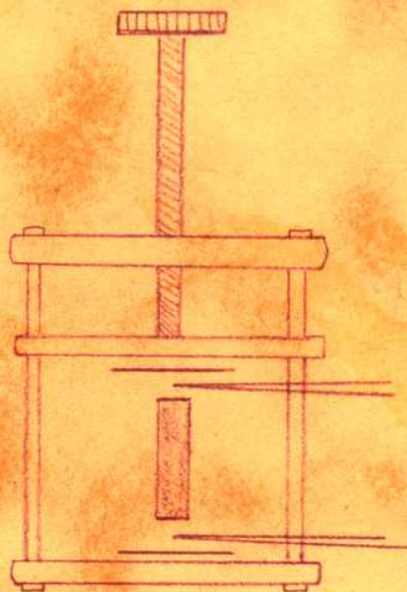
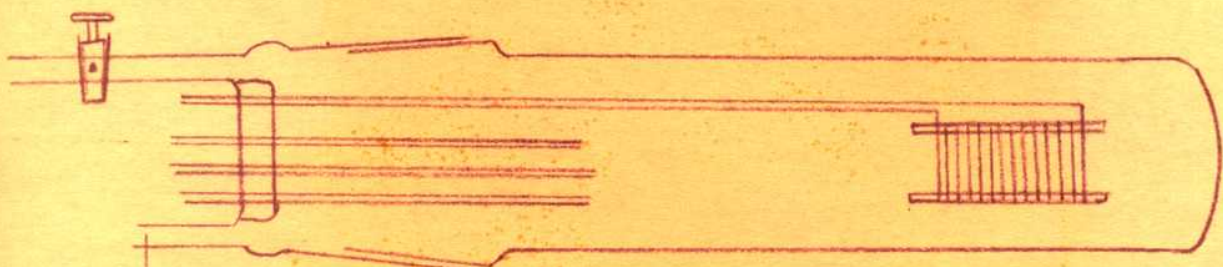


figura 4



al manómetro

figura 5

de níquel.

#### APARATO DE REACCION.-

El tubo de reacción donde se colocaba la muestra, munida de los electrodos correspondientes, puede verse en la figura 5.

Estaba fabricado con vidrio Pyrex y poseía una unión conerilada del mismo material por donde pasaban, soldadas al vidrio, los alambres de los electrodos, las conexiones al pequeño horno interior y las termocuplas para las mediciones de poder termoeléctrico. Una salida prevista de una llave conerilada para alto vacío permitía evacuar el aparato e incorporar en el mismo los gases requeridos para cada experiencia.

Mediante un manómetro de mercurio conectado por medio de una unión conerilada, era posible verificar la presión en el interior del aparato en todo momento.

#### VARIACION DE LA PRESION DE OXIGENO.-

Una vez instalado el espécimen en el aparato de reacción, se procedía a su degasado, manteniéndole durante varias horas evacuado. La evacuación se realizó utilizando una bomba difusora a aceite acoplada a una bomba mecánica de vacío, midiéndose el vacío

obtenido con una válvula de Mas Leed.

Para asegurarse de que no hubiera modificaciones mecánicas en la pastilla en el momento de realizar las mediciones, debida a la variación total de la presión, la cantidad de gas admitido era tal que equilibraba a la presión normal 760 mm de mercurio, variándose la presión parcial del oxígeno en las mezclas de gases utilizadas. Los gases que se utilizaron, fueron previamente lavados y secados. Consistieron en oxígeno puro, obtenido de acuerdo con la técnica mencionada anteriormente; aire, con un contenido de oxígeno equivalente a 0,31 atmósferas; nitrógeno de tubo, conteniendo 0,01 atm. de oxígeno y mezclas de los mismos (33)(49). Antes de realizar las mediciones se esperaba el tiempo suficiente como para que el sistema llegara a su estado de equilibrio.

#### PODER TERMOELECTRICO.-

Las observaciones de esta propiedad consistieron en mediciones de la diferencia de potencial que desarrolla la muestra cuando se establece entre los extremos de la misma una diferencia de temperatura  $dT$ . El cociente  $dE/dT$  es el valor del poder termoeléctrico. Los electrodos utilizados en este caso eran directamente una rama de cada termocupla aplicada a los extremos de la pastilla para determinar las respectivas tem-

peraturas a que se encontraban y de esa manera poder calcular  $dE$  (50). Se utilizaron termocuplas de hierro - constantan que fueron calibradas antes y despues de cada experiencia con el objeto de verificar que no hubiera variado su comportamiento a lo largo de la experiencia.

El poder termoeléctrico es independiente de la naturaleza del metal utilizado para los electrodos (51) y los resultados obtenidos para el termopar constantan - óxido - constantan resultaran idénticas a los correspondientes al termopar hierro - óxido - hierro. Los extremos de las termocuplas se conectaban a una llave selectora de tal manera que era posible realizar mediciones prácticamente simultáneas de  $dE$  y de las temperaturas a que se encontraban los extremos de la pastilla de  $PtO_{1,33}$ . La disposición de todos estos elementos está esquematizada en la figura 6.

Una vez montada la muestra se admitía la cantidad de oxígeno necesaria y luego se aplicaba mediante el pequeño horno interior una diferencia de temperatura entre sus extremos, generandose a través de la misma una diferencia de potencial  $dE$ .

Para cada temperatura media de superficie, suministrada por el horno exterior, se aplicaban a la pastilla diversos gradientes de temperatura. Este procedimiento permitió obtener valores del poder termoeléctrico con una precisión muy alta, ya que se lo determinaba mediante el promedio de un gran número de observaciones.



Los datos que se obtuvieron resultaron perfectamente reproducibles al 0,01 mV/grade en sucesivas experiencias realizadas a la misma temperatura media.

Se trabajó con atmosferas conteniendo diferentes cantidades de oxígeno y las mediciones de  $dE$  y  $dF$  se llevaron a cabo potenciométricamente utilizando para ese fin, un potenciómetro Leeds & Northrup K Type.

#### CONDUCTIVIDAD.-

En el caso de observaciones de la conductividad de pastillas de óxido de platino  $PtO_{1,33}$  el montaje de los aparatos fué análogo al descrito anteriormente, con la diferencia de que los electrodos utilizados, eran de grafito espectrográfico, de caras perfectamente paralelas y pulidas. Las conexiones de las mismas eran de alambre de níquel. Las medidas de resistencia se realizaron con un puente Omega III.

Como se ha mencionado antes, la conductividad es fácilmente afectada por las condiciones experimentales, sobre todo por el estado de compactación de la muestra y por la forma de realizar los contactos a la misma, por lo que fúe necesario extremar las precauciones en ese sentido.

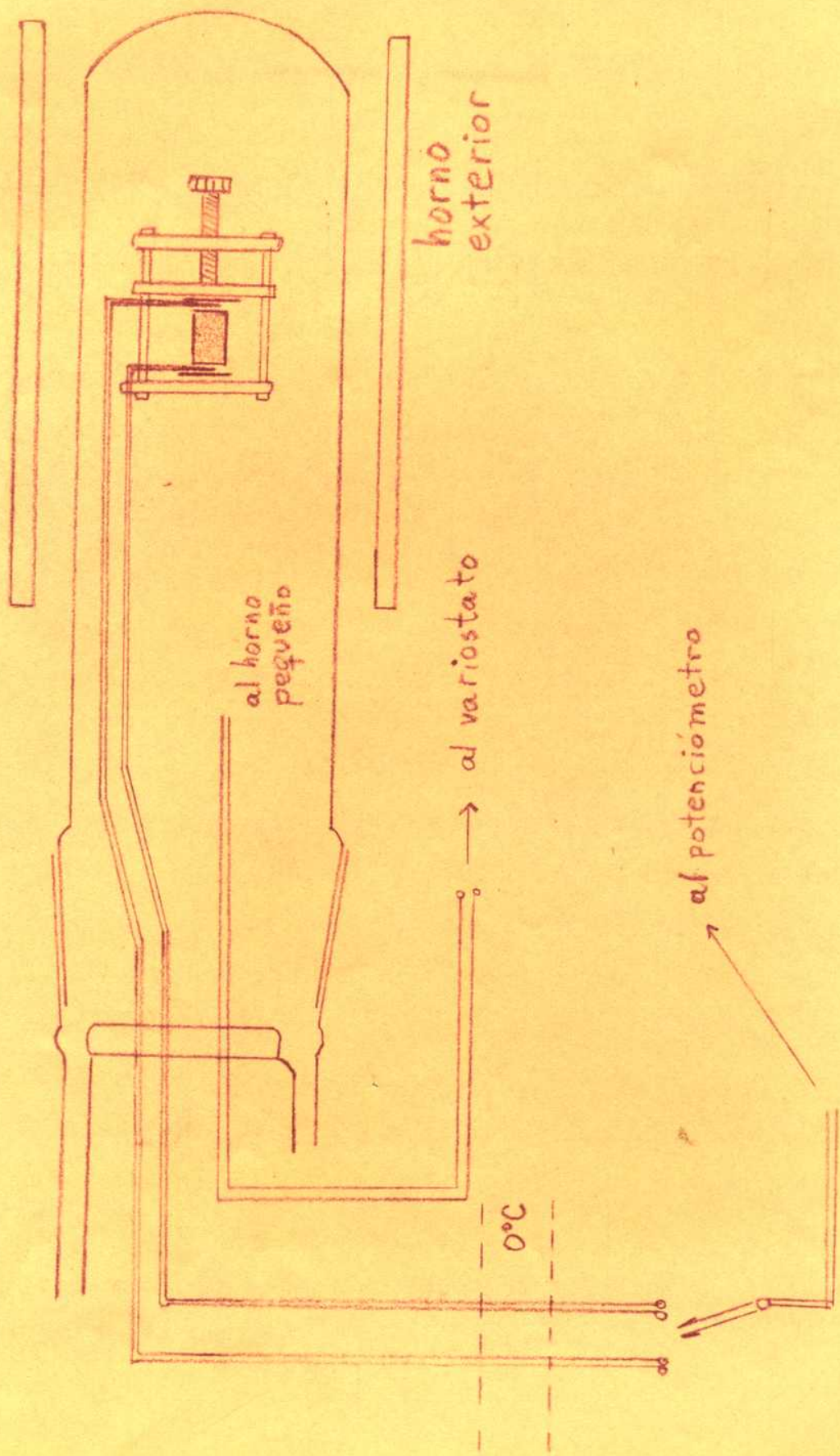


figura 6

## RESULTADOS

Se dan a continuación algunos resultados de las mediciones realizadas sobre muestras de  $PtO_{1,33}$  compactado. Si bien para las diferentes muestras existían pequeñas diferencias en los valores del poder termoelectrico, el comportamiento fué análogo en todas las cases, frente a variaciones de temperatura y de la presión de oxígeno, por lo que los resultados aquí expuestos, son perfectamente representativos, permitiendo por lo tanto que se trabaje en virtud de ellos. Los gráficos que se dan mas adelante están basados en estos datos .

Es posible observar que los valores de la diferencia de potencial  $\mathcal{E}$  resultan ser una función lineal de las diferencias de temperatura  $\Delta T$  aplicadas entre los extremos de la muestra.

En todas las cases, el poder termoelectrico disminuye a medida que se eleva la temperatura de trabajo. Por otra parte el valor de esta propiedad cuando se varía la presión de oxígeno no permanece constante, sino que presenta un aumento inversamente proporcional a esta.

Los resultados de las mediciones de resistencia y conductividad se presentan en forma de gráficos y deben ser considerados en forma cualitativa ya que por las causas mencionadas anteriormente, no tiene sentido utilizar estos datos para consideraciones de tipo cuantitativo.

De todas maneras, es interesante hacer notar que los valores encontrados son del mismo orden que los que citan Ariya, Horowitz, Reinhardt y Markovich (16).

**FORA TERMOELECTRICO**

Presión del oxígeno en equilibrio: 1 atm.

<u>Temperatura: 100 C</u>		<u>Temperatura: 200 C</u>	
$\alpha E$ (mV)	$\alpha T$ (C)	$\alpha E$ (mV)	$\alpha T$ (C)
1,85	11,10	1,70	11,11
1,92	11,50	1,73	11,30
1,97	11,80	1,78	11,63
2,06	12,33	1,83	11,94
2,12	12,70	1,90	12,40
2,18	13,05	1,95	12,72
2,26	13,53	1,99	13,00
2,34	14,00	2,04	13,33
2,42	14,50	2,10	13,70
2,50	14,94	2,14	14,00
2,58	15,45	2,20	14,38
2,62	15,70	2,26	14,80
2,68	16,05	2,34	15,30
2,74	16,41	2,40	15,70
2,80	16,80	2,46	16,02
2,84	17,00	2,52	16,50
2,92	17,48	2,60	17,00
3,00	17,99	2,68	17,50
3,08	18,45	2,74	18,00
3,14	18,80	2,80	18,30
3,20	19,10	2,90	19,00
3,26	19,50	3,12	20,40

Temperatura: 330 C

$\Delta X(\text{mV})$	$\Delta T (\text{C})$
1,50	11,30
1,55	11,60
1,60	12,00
1,65	12,40
1,71	12,84
1,76	13,20
1,79	13,49
1,84	13,80
1,89	14,20
1,93	14,50
1,97	14,81
2,04	15,31
2,10	15,80
2,18	16,41
2,24	16,90
2,30	17,30
2,38	17,90
2,50	18,80
2,58	19,41
2,66	20,00
2,78	20,90
2,90	21,80

Temperatura: 400 C

$\Delta X(\text{mV})$	$\Delta T (\text{C})$
1,29	10,40
1,34	10,80
1,40	11,30
1,46	11,72
1,50	12,11
1,55	12,50
1,61	12,91
1,69	13,60
1,74	14,02
1,78	14,38
1,83	14,75
1,86	15,00
1,90	15,30
1,96	15,80
2,02	16,30
2,10	16,91
2,16	17,40
2,24	17,91
2,30	18,50
2,38	19,20
2,48	20,01
2,60	21,00

Temperature: 450 G

$dR(mV)$	$dT (C)$
1,21	10,01
1,31	10,90
1,36	11,30
1,41	11,75
1,47	12,21
1,53	12,72
1,60	13,30
1,68	14,00
1,76	14,81
1,80	15,01
1,88	15,70
1,96	16,30
2,00	16,70
2,04	17,00
2,10	17,50
2,18	18,12
2,26	18,80
2,34	19,50
2,40	20,00
2,52	21,00
2,62	21,80
2,76	23,00

Temperature: 500 G

$dR(mV)$	$dT (C)$
1,22	10,50
1,26	10,90
1,34	11,53
1,40	12,10
1,49	12,82
1,56	13,45
1,62	14,00
1,68	14,50
1,74	15,00
1,79	15,40
1,85	16,00
1,91	16,50
1,96	16,91
2,04	17,61
2,10	18,10
2,18	18,80
2,28	19,63
2,40	20,70
2,46	21,20
2,58	22,43
2,70	23,30
2,90	25,00

**Presión del sistema en equilibrio: 0.21 atm.**

<b><u>Temperatura: 100 C</u></b>		<b><u>Temperatura: 200 C</u></b>	
<b><u>dE(mV)</u></b>	<b><u>dE( C)</u></b>	<b><u>dE(mV)</u></b>	<b><u>dE( C)</u></b>
1,95	10,30	1,86	10,70
2,02	10,70	1,90	10,90
2,12	11,20	1,92	11,05
2,20	11,65	1,95	11,20
2,24	11,85	2,00	11,50
2,30	12,20	2,04	12,73
2,36	12,50	2,10	12,06
2,46	13,00	2,14	12,30
2,50	13,25	2,20	12,65
2,54	13,50	2,32	13,35
2,60	13,75	2,36	13,60
2,72	14,40	2,40	13,70
2,80	14,80	2,45	14,10
2,86	15,10	2,50	14,36
2,90	15,35	2,54	14,60
3,02	16,00	2,60	14,90
3,10	16,40	2,72	15,65
3,14	16,60	2,80	16,10
3,20	16,95	2,84	16,84
3,35	17,65	2,88	16,50
3,40	17,95	3,00	17,20



Temperature: 330 G

$\Delta R(\text{mV})$	$\Delta T(\text{ }^\circ\text{C})$
1,60	10,40
1,71	11,10
1,75	11,38
1,80	11,67
1,84	11,95
1,90	12,35
1,93	12,55
2,00	13,00
2,06	13,40
2,10	13,65
2,16	14,00
2,20	14,30
2,30	14,90
2,38	15,50
2,40	15,60
2,46	16,00
2,50	16,25
2,62	17,00
2,65	17,20
2,72	17,70
2,85	18,51

Temperature: 400 G

$\Delta R(\text{mV})$	$\Delta T(\text{ }^\circ\text{C})$
1,60	11,01
1,69	11,65
1,80	12,40
1,87	12,90
1,95	13,45
2,02	13,92
2,10	14,50
2,18	15,05
2,26	15,60
2,30	15,86
2,32	16,00
2,40	16,55
2,50	17,25
2,54	17,50
2,60	17,91
2,68	18,50
2,76	19,03
2,85	19,67
2,90	20,00
3,00	20,70
3,04	20,95

Temperature: 450 C

$\Delta E$ (mV)	$\Delta T$ ( C)
1,86	10,35
1,91	10,62
1,98	11,00
2,09	11,61
2,18	12,00
2,27	12,68
2,34	13,00
2,40	13,31
2,48	13,80
2,52	14,00
2,61	14,50
2,70	15,00
2,80	15,54
2,88	16,00
2,95	16,40
3,04	16,90
3,19	17,71
3,29	18,30
3,38	18,81
3,48	19,30
3,60	20,00

Temperature: 500 C

$\Delta E$ (mV)	$\Delta T$ ( C)
1,79	10,35
1,85	10,70
1,90	11,00
1,97	11,40
2,08	12,00
2,19	12,63
2,25	13,00
2,36	13,61
2,43	14,06
2,52	14,56
2,60	15,00
2,70	15,61
2,81	16,27
2,88	16,65
2,96	17,20
3,02	17,50
3,10	17,91
3,20	18,50
3,28	18,93
3,37	19,50
3,50	20,20

Presión del oxígeno en equilibrio: 0,01 atm.

<u>Temperatura: 100 C</u>		<u>Temperatura: 200 C</u>	
$\alpha\text{R}(\text{mV})$	$\alpha\text{R}(\text{C})$	$\alpha\text{R}(\text{mV})$	$\alpha\text{R}(\text{C})$
2,34	10,20	2,16	10,10
2,40	10,41	2,33	10,41
2,48	10,80	2,30	10,74
2,60	11,30	2,41	11,28
2,68	11,65	2,46	11,50
2,76	12,00	2,50	11,70
2,87	12,50	2,57	12,01
2,94	12,78	2,63	12,30
3,00	13,05	2,69	12,59
3,10	13,45	2,78	13,00
3,19	13,90	2,85	13,31
3,31	14,40	2,91	13,60
3,38	14,70	3,00	14,00
3,47	15,10	3,07	14,31
3,56	15,49	3,21	15,00
3,68	16,00	3,29	15,39
3,79	16,50	3,38	15,80
3,91	17,01	3,52	16,46
4,00	17,38	3,64	17,00
4,15	18,06	3,80	17,74
4,25	18,50	3,94	18,41

Temperature: 330 G

$dR(mV)$	$dT(C)$
1,94	10,00
2,03	10,96
2,13	11,00
2,19	11,30
2,25	11,61
2,31	11,93
2,40	12,36
2,48	12,80
2,50	12,90
2,59	13,36
2,69	13,80
2,75	14,17
2,83	14,60
2,88	14,82
2,97	15,30
3,00	15,50
3,10	16,00
3,20	16,50
3,31	17,00
3,42	17,61
3,55	18,30

Temperature: 400 G

$dR(mV)$	$dT(C)$
1,95	10,50
2,04	11,00
2,08	11,20
2,20	11,85
2,34	12,00
2,31	12,40
2,38	12,80
2,42	13,00
2,51	13,50
2,59	13,95
2,70	14,50
2,77	14,90
2,83	15,20
2,92	15,70
2,98	16,00
3,08	16,55
3,19	17,16
3,30	17,72
3,41	18,33
3,50	18,80
3,63	19,50

Temperature: 450 C

dE (mV)	dT ( C)
1,86	10,35
1,91	10,62
1,98	11,00
2,09	11,61
2,18	12,00
2,27	12,62
2,34	13,00
2,40	13,31
2,46	13,80
2,52	14,00
2,61	14,50
2,70	15,00
2,80	15,54
2,88	16,00
2,95	16,40
3,04	16,90
3,19	17,71
3,29	18,30
3,38	18,81
3,48	19,30
3,60	20,00

Temperature: 500 C

dE (mV)	dT ( C)
1,79	10,35
1,85	10,70
1,90	11,00
1,97	11,40
2,08	12,00
2,19	12,63
2,25	13,00
2,36	13,62
2,48	14,06
2,52	14,56
2,60	15,00
2,70	15,61
2,81	16,27
2,88	16,65
2,96	17,20
3,02	17,50
3,10	17,91
3,20	18,50
3,28	18,93
3,37	19,50
3,50	20,20

**VALORES DEL PODER TERMOELECTRICO**

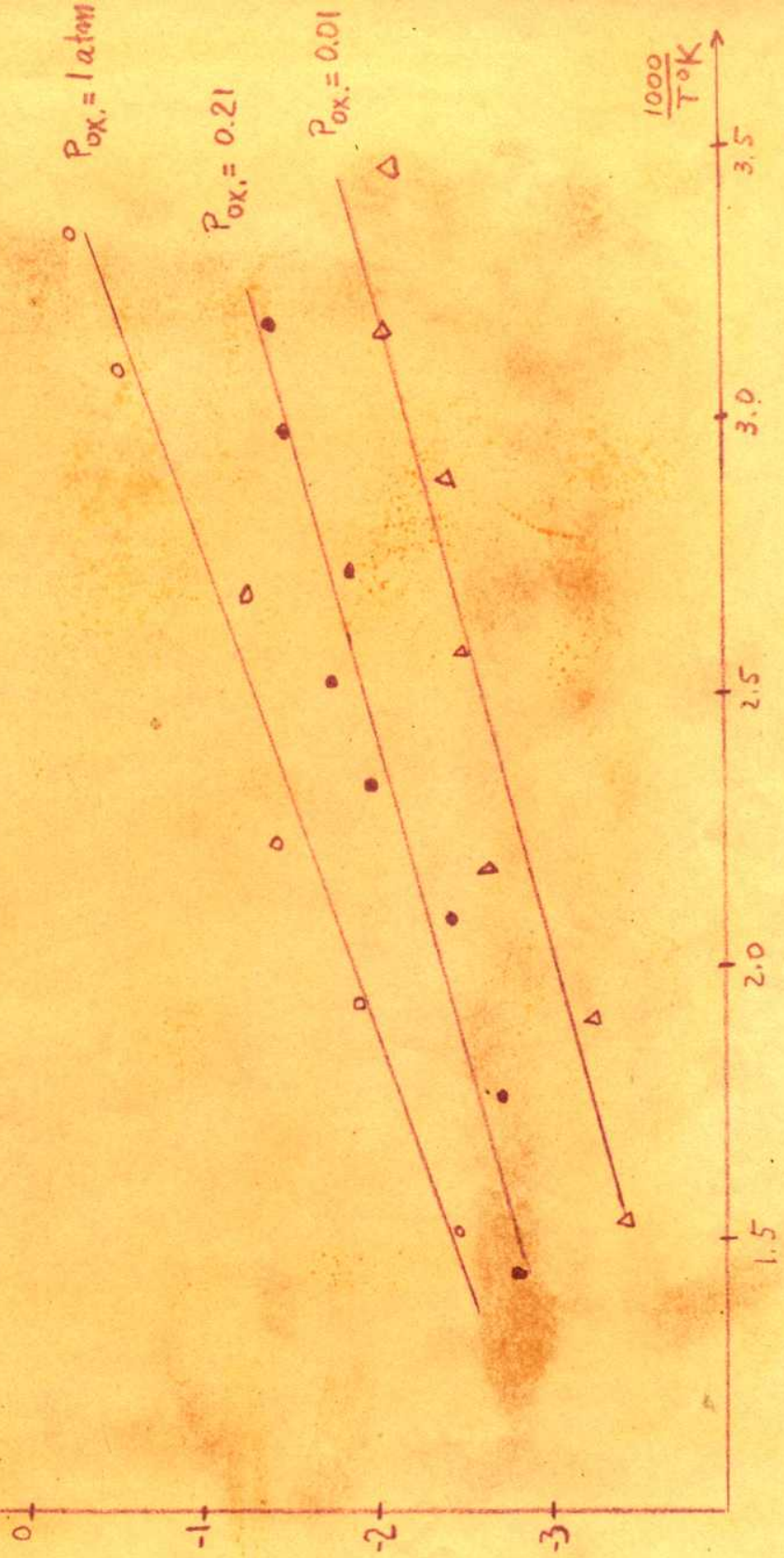
Temperatura	Presión parcial del oxígeno		
	1 atm.	0,21 atm.	0,01 atm.
100 C	0,167	0,189	0,230
200 C	0,153	0,174	0,214
330 C	0,133	0,154	0,194
400 C	0,124	0,145	0,186
450 C	0,120	0,140	0,180
500 C	0,116	0,135	0,173

Resistencia

temp.



$\lg \sigma$   
 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$





## DISCUSION

Las propiedades eléctricas de los semiconductores electrónicos dependen de la cantidad de impurezas presentes en un espécimen dado. Para la mayoría de estas sustancias, las propiedades eléctricas se deben a un exceso estequiométrico de alguno de sus componentes. Es posible entonces, obtener información acerca de la naturaleza interna de una sustancia a partir de mediciones de estas propiedades, teniendo en cuenta las variaciones que tienen lugar cuando se producen cambios de temperatura y de la presión del vapor circundante, correspondiendo este último a uno de los constituyentes de la muestra.

### PODER TERMOLÉCTRICO.-

#### Signo.-

El comportamiento de los efectos termoelectrónicos en los semiconductores, se deduce a partir de las expresiones del coeficiente de Peltier y del coeficiente de Thomson. De cualquiera de estos coeficientes y aplicando las relaciones de Thomson:

$$P = Q \cdot T \quad -1-$$

$$T_h = T \cdot \frac{dQ}{dT} \quad -2-$$

puede ser calculado el poder termoeléctrico  $Q$ , que será:

$$Q = \left( \frac{f}{eT} \right) - \left( \frac{2k}{e} \right) \quad -3-$$

donde  $f$  representa su nivel de Fermi;  $e$  la magnitud de la carga electrónica;  $T$  la temperatura absoluta y  $k$  la constante de Boltzmann.

La convención de signos en las expresiones expuestas es tal que el poder termoeléctrico es positivo cuando la corriente convencional fluye desde el interior del semiconductor hacia el metal en la unión fría de la termocupla metal - semiconductor. Esta convención de signos, confiere signo negativo para el poder termoeléctrico de un semiconductor tipo N y signo positivo para un semiconductor tipo P. De acuerdo con ella y con los resultados obtenidos en las mediciones de esta propiedad en el óxido de platino  $PtO_{1,33}$ , donde el extremo caliente del espécimen se comporta como el polo negativo de una batería, se infiere que este material es un semiconductor de tipo P e por defecto.

#### Variación con la temperatura.-

Como puede observarse en los gráficos 1, 2 y 3, los valores de la fuerza electromotriz del resultado son ser una función

de las diferencias de temperatura aplicadas  $\Delta T$  entre los extremos de la muestra, siendo las pendientes de las rectas así determinadas, el valor de la propiedad estudiada (52). Es posible también observar que el valor del poder termoeléctrico disminuye en todos los casos a medida que se aumenta la temperatura de trabajo, no llegando sin embargo a observarse un cambio de signo. Esto indica, por lo tanto, el carácter del material, (conducción tipo P), en todo el rango de temperatura considerado, pero para explicar completamente el comportamiento de esta propiedad, se hace necesario considerar la existencia de más de un proceso de conducción simultáneamente, e sea que la conducción se realiza en dos o más bandas.

Cuando se eleva la temperatura de un semiconductor, un número considerable de electrones es excitado de la banda de valencia a la banda de conducción, de manera que es necesario considerar la presencia de electrones y de agujeros positivos en el estudio de las propiedades eléctricas. Para un estudio exhaustivo del problema, habría que distinguir entre el "rango de transición" y el "rango intrínseco". El primer término se aplica a aquellas temperaturas de trabajo en las cuales se deben tener en cuenta los transportadores de cargas intrínsecos y los provenientes de los niveles de impurezas. En este rango existen transportadores de cargas de ambos signos, pero la densidad de ambos no puede ser considerada igual. El segun-

de término se reserva para aquellas temperaturas en que los electrones y los agujeros positivos "intrínsecos" son prácticamente los únicos que contribuyen a la conducción. En estas condiciones las densidades de electrones y de agujeros resultan ser iguales. Las experiencias realizadas no permiten establecer los dominios de estos rangos, ya que hubiera sido necesario trabajar también a bajas temperaturas (50 - 100 K), pero de todas maneras, el tratamiento matemático es similar para ambos casos.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, puede obtenerse la expresión correspondiente siguiendo los desarrollos sugeridos por Fowler (41) (53). Si se supone que se puede aplicar la mecánica clásica y que el camino libre medio es independiente de la energía cinética de los entes transportadores de cargas eléctricas, resulta que para un proceso de conducción en dos bandas:

$$\alpha_z = \left( \frac{K}{e} \right) \cdot \frac{e \cdot l_n \cdot d/dT (n \cdot \bar{v}_n) - e \cdot l_p \cdot d/dT (p \cdot \bar{v}_p)}{n \cdot e \cdot l_n \cdot \bar{v}_n + p \cdot e \cdot l_p \cdot \bar{v}_p}$$

donde  $\bar{v}$  representa la velocidad media.

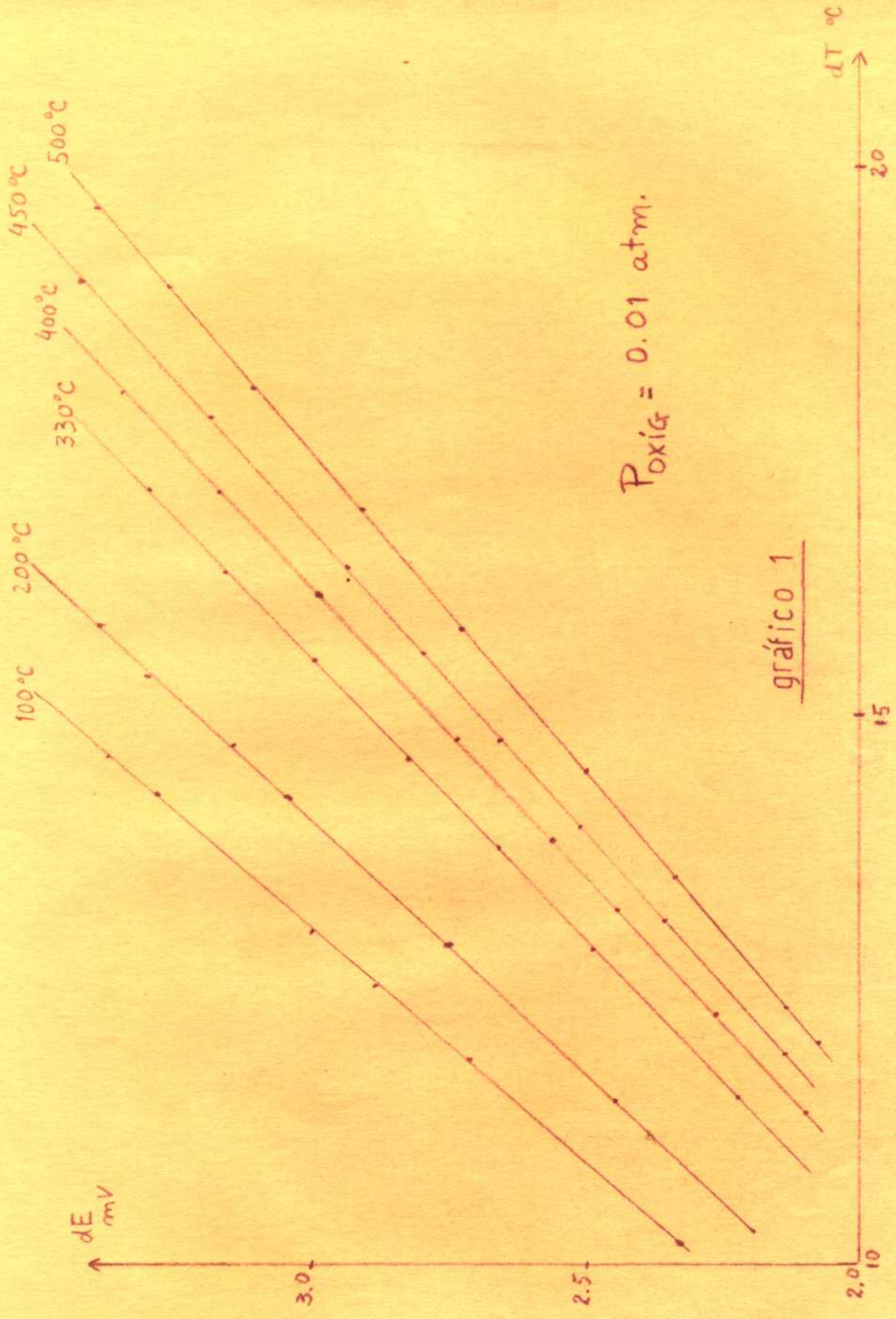
Esta expresión puede obtenerse a partir de las correspondientes expresiones para semiconductores tipo P o tipo N por razonamientos mediante los cuales los coeficientes galvanomagnéticos, termomagnéticos y termoelectrónicos para un conductor en dos bandas

dos bandas pueden ser deducidos a partir de los coeficientes correspondientes a las bandas individuales (54). Las corrientes térmicas y eléctricas en un conductor de este tipo son la suma de los vectores de las bandas individuales, de manera que si la corriente total es cero, las corrientes que atraviesan las bandas individuales no serán iguales a cero, sino que serán iguales y opuestas. Este tipo de análisis lleva a establecer que el poder termoeléctrico asociado con la conducción en dos bandas, se expresará de acuerdo con la ecuación:

$$Q = \frac{C_n Q_n + C_p Q_p}{C_n + C_p} \quad -5-$$

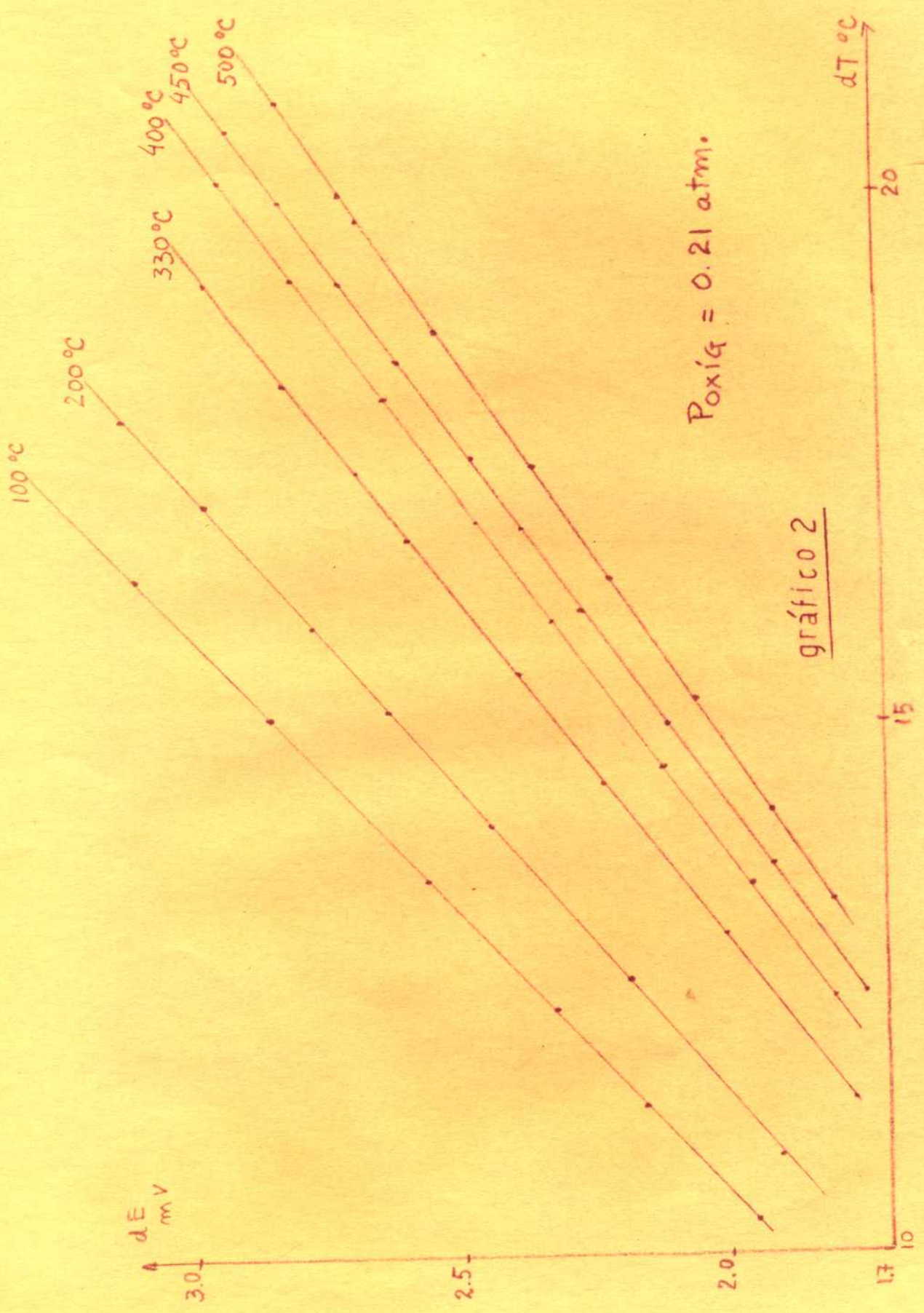
donde  $Q_n$  debe ser considerado con signo negativo y  $Q_p$  con signo positivo, siendo  $C_n$  y  $C_p$  las conductancias respectivas. Es entonces evidente que las ecuaciones -4- y -5- resultan equivalentes.

Si se supone entonces que ambos procesos son posibles simultáneamente, los efectos que tienen sobre el poder termoeléctrico son de sentido opuesto como se ha visto, y la expresión de éste deberá tener necesariamente, sin entrar a considerar el número de bandas en que se realiza la conducción, algún



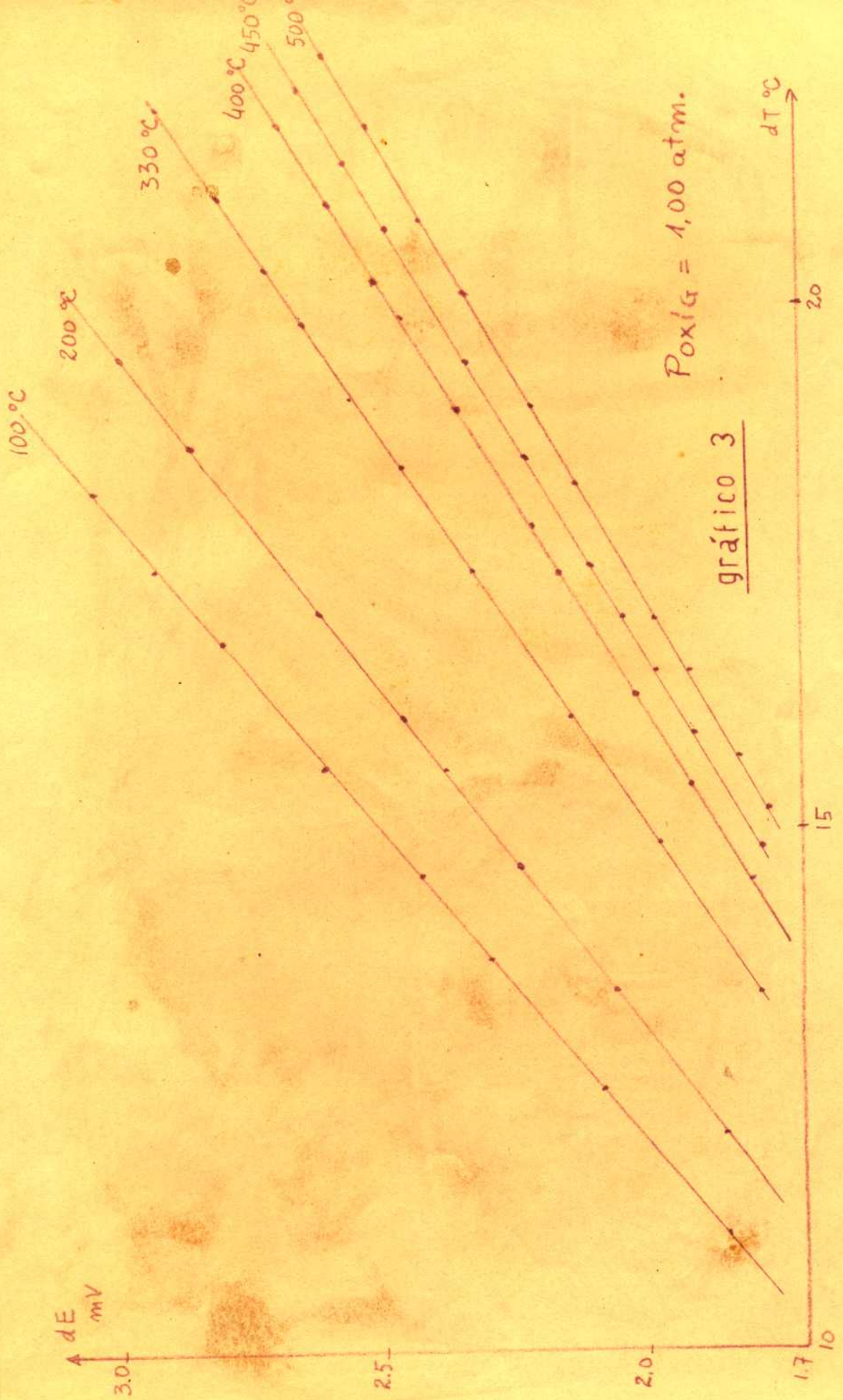
$P_{O_2} = 0.01 \text{ atm}$

gráfico 1



$P_{O_2} = 0.21 \text{ atm.}$

gráfico 2





término general de la forma:

$$Q = F (n^{\circ} \cdot v^{\circ} - n' \cdot v')$$

-6-

donde  $n^{\circ}$  y  $n'$  son las respectivas concentraciones de agujeros positivos y de electrones libres, mientras que  $v^{\circ}$  y  $v'$  son las movilidades correspondientes.

Los resultados obtenidos, entonces, implican la existencia de un gran número de defectos. En efecto, la movilidad de un electrón en la banda de conducción es sensiblemente mayor que la movilidad de un agujero positivo en la banda inferior. Entonces el poder termoeléctrico de un semiconductor tipo P debería cambiar de signo al elevarse la temperatura desde el rango de conducción debida principalmente a "impurezas" (donde  $n'$  vale cero o sea que  $F(n^{\circ}v^{\circ} - n'v')$  resulta positivo), hasta el rango de conducción intrínseca (donde  $n$  y  $n'$  resultan ser iguales o sea que de acuerdo con lo establecido antes  $F(n^{\circ}v^{\circ} - n'v')$  resulta negativo). Este cambio de signo no se observa en el caso del  $PtO_{1,33}$  y resulta justificable si se supone que la densidad de agujeros positivos es considerable en relación a la densidad de electrones libres.

#### Número de transportadores de cargas.-

Conociendo el valor del poder termoeléctrico a una temperatura determinada, es posible establecer la concentración de

los entes transportadores de cargas. Con ese objeto se utiliza la siguiente expresión:

$$Q = k/e \left\{ 2 \lg 2 \left( 2 \pi m k T / h^2 \right)^{3/2} - \lg n_T \right\} \quad -7-$$

a la que se llega desarrollando la teoría del poder termoeléctrico para un sistema metal-semiconductor-metal, donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $m$  la masa electrónica,  $h$  la constante de Planck,  $T$  la temperatura y  $n_T$  el número de entes transportadores de cargas. La ecuación es válida tanto para electrones libres como para agujeros positivos. El signo de  $Q$  sigue la convención mencionada mas arriba. (55).

Mediante el cálculo correspondiente, es posible observar que en el caso estudiado el número de transportadores de cargas es del orden de  $10^{21}$  por  $\text{cm}^3$  a 100 C, aumentando con la temperatura como era de esperarse, debido a que aparece la contribución de los electrones excitados térmicamente.

Es lícito suponer entonces, que la concentración de agujeros positivos es relativamente elevada.

#### Variación de la presión de oxígeno.-

Cuando a una misma temperatura de trabajo, se varía la presión de oxígeno en equilibrio con el óxido de platino estudiado, se observa que el valor del poder termoeléctrico dismi-

muye a medida que se aumenta la presión de oxígeno ( ver los gráficos 1, 2 y 3 y la tabla de valores del poder termoeléctrico).

Este comportamiento indica que el  $PtO_{1,33}$  es un semiconductor por defecto. Efectivamente, basandose en consideraciones termodinámicas y haciendo uso de la ley de acción de masas (57)(59) es posible determinar la dependencia de la concentración de partículas transportadoras de cargas eléctricas con la presión del gas activo circundante. En términos de la teoría de electrones libres en los metales y semiconductores (59) la conductividad se define según la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{4 n_f l_0 e^2}{3(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}}$$

donde  $\sigma$  es la conductividad,  $n_f$  la concentración de partículas transportadoras de cargas,  $l_0$  su paso libre medio considerado constante en el range de velocidades para el cual la función de distribución es integrable,  $e$  la carga electrónica,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $m$  la masa efectiva de la partícula transportadora de cargas, que tiene un valor aproximadamente igual al de la masa del electrón. Aplicando la ley de acción de masas como se vió en la intraducción, se establece que la concentración de transportadores de cargas

es proporcional a una potencia de la presión de la atmósfera activa circundante, según la expresión:

$$n_p = K \cdot P_v^{1/n} \quad -8-$$

donde K es una constante y n es otra constante característica para cada sistema. El signo de n es positivo para semiconductores por defecto y negativo para semiconductores por exceso.

Si el valor de  $n_p$  dado por la ecuación -8- se reemplaza en la ecuación -7- y se tiene en cuenta la convención de signos establecida para Q, se tiene :

Para Q negativo correspondiente a semiconductores por exceso

$$-(k/e) \lg (A/n_p) = -(k/e)(\lg A/K + 1/n \lg P_v) \quad -9-$$

$$Q + k/e \cdot \lg(A/K) = -(k/en \cdot \lg P_v) \quad -10-$$

donde A y K son constantes.

De la ecuación -10- se deduce que cuando se disminuye la presión del gas en equilibrio con la muestra, aumenta el valor de  $n_p$  y por lo tanto disminuye el valor del poder termoeléctrico.

Para Q positivo (semiconductores por defecto)

$$Q = (k/e) \lg \sqrt{K} = -(k/en \cdot \lg P_V) \quad -11-$$

En este caso, al disminuir el valor de  $P_V$  (y por lo tanto el de  $n_T$ ) el valor del poder termoeléctrico aumentará.

Los resultados obtenidos muestran que este aumento se realiza de acuerdo con una ley logarítmica, siendo posible expresarlos mediante la fórmula empírica:

$$Q = -(C_T \lg P_V + \text{constante}) \quad -12-$$

mediante la cual se ha construido el gráfico 4.

#### Coefficientes de Peltier y de Thomson.-

Las mediciones de poder termoeléctrico realizadas, dan los valores correspondientes a  $Q$  y a  $dQ/dT$  en un amplio rango de temperaturas, lo que permite calcular los coeficientes de Peltier y de Thomson. Efectivamente, la derivación de la expresión del poder termoeléctrico está basada en las ecuaciones de transporte dando las densidades de corriente eléctrica y térmica. Conociendo estas ecuaciones, el poder termoeléctrico puede ser calculado por alguno de los siguientes caminos:

a) Definiendo un campo eléctrico en presencia de un gradiente de temperatura:

$$E'_X = E_X + 1/e \cdot d\phi/dx$$

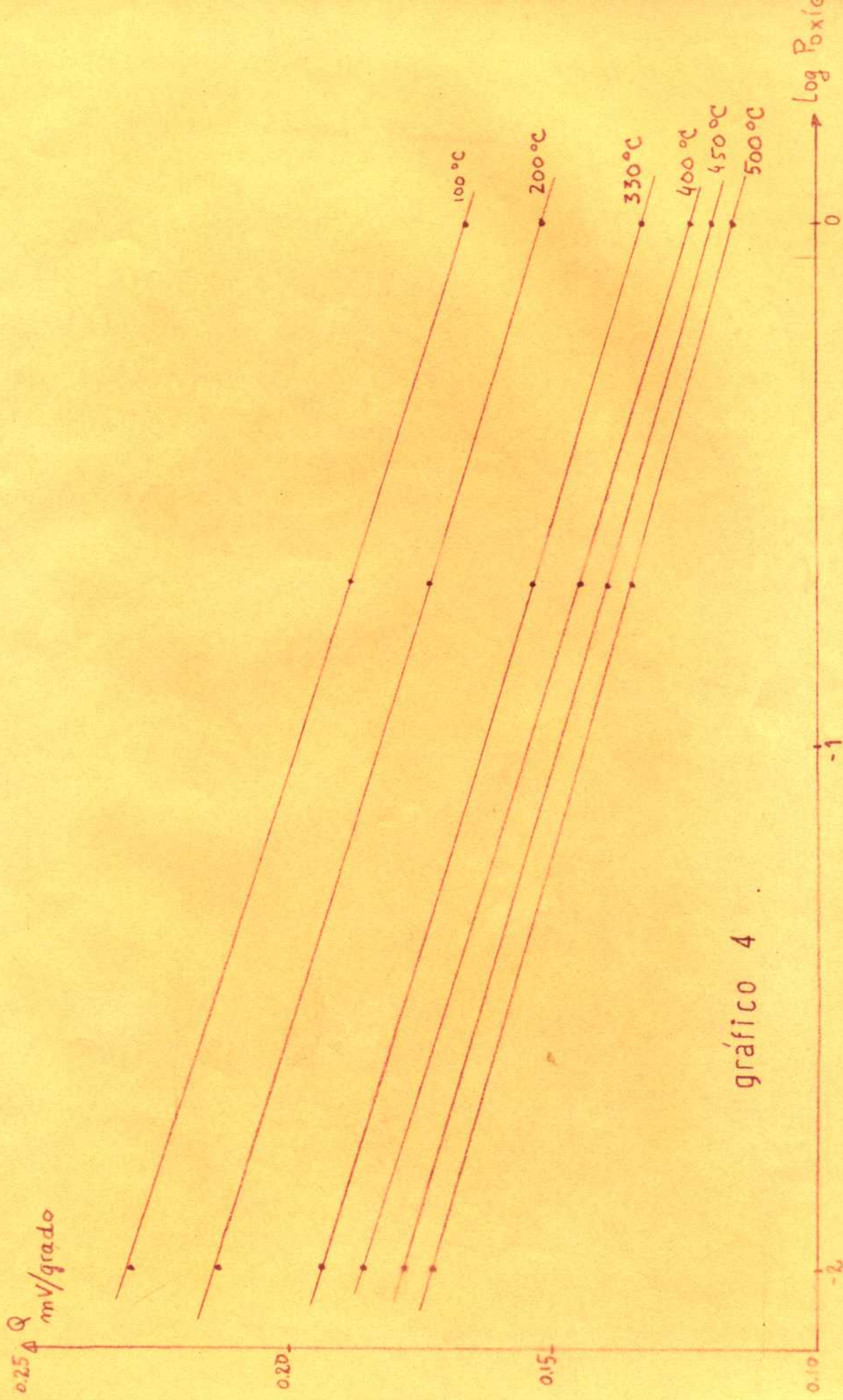


gráfico 4

$$= Q \cdot dT/dx \quad (i_x = 0)$$

b) Evaluando  $T_h$  y aplicando la segunda relación de Thomson (ecuación -2- )

c) Evaluando  $P$  y aplicando la primera relación de Thomson (ecuación -1- )

Estos tres caminos diferentes deben llevar a idénticos resultados finales para  $Q$ ,  $T_h$  y  $P$ , como es posible demostrar utilizando la termodinámica irreversible, en particular la de Onsager (60) (61).

Está entonces justificado el hecho de haber calculado valores de estos coeficientes basándose en los valores medidos del poder termoeléctrico.

La variación del coeficiente de Peltier con la temperatura puede apreciarse en el gráfico 5.

Los valores encontrados son del orden de 1  $\mu$ Wt, y como era de esperarse, resultan considerablemente mayores que los correspondientes a cuplas metal - metal, que son del orden de 1 mV.

Por otra parte, los valores del coeficiente de Thomson (calculados de acuerdo con la ec. -2-) resultan ser del orden de 0,05 mV/grado.

Es interesante hacer notar que algunos autores (52) han sugerido asociar esta magnitud del coeficiente de Thomson con la conducción por agujeros positivos en la banda llena, lo que estaría perfectamente de acuerdo con los demás resultados obtenidos en el presente trabajo.

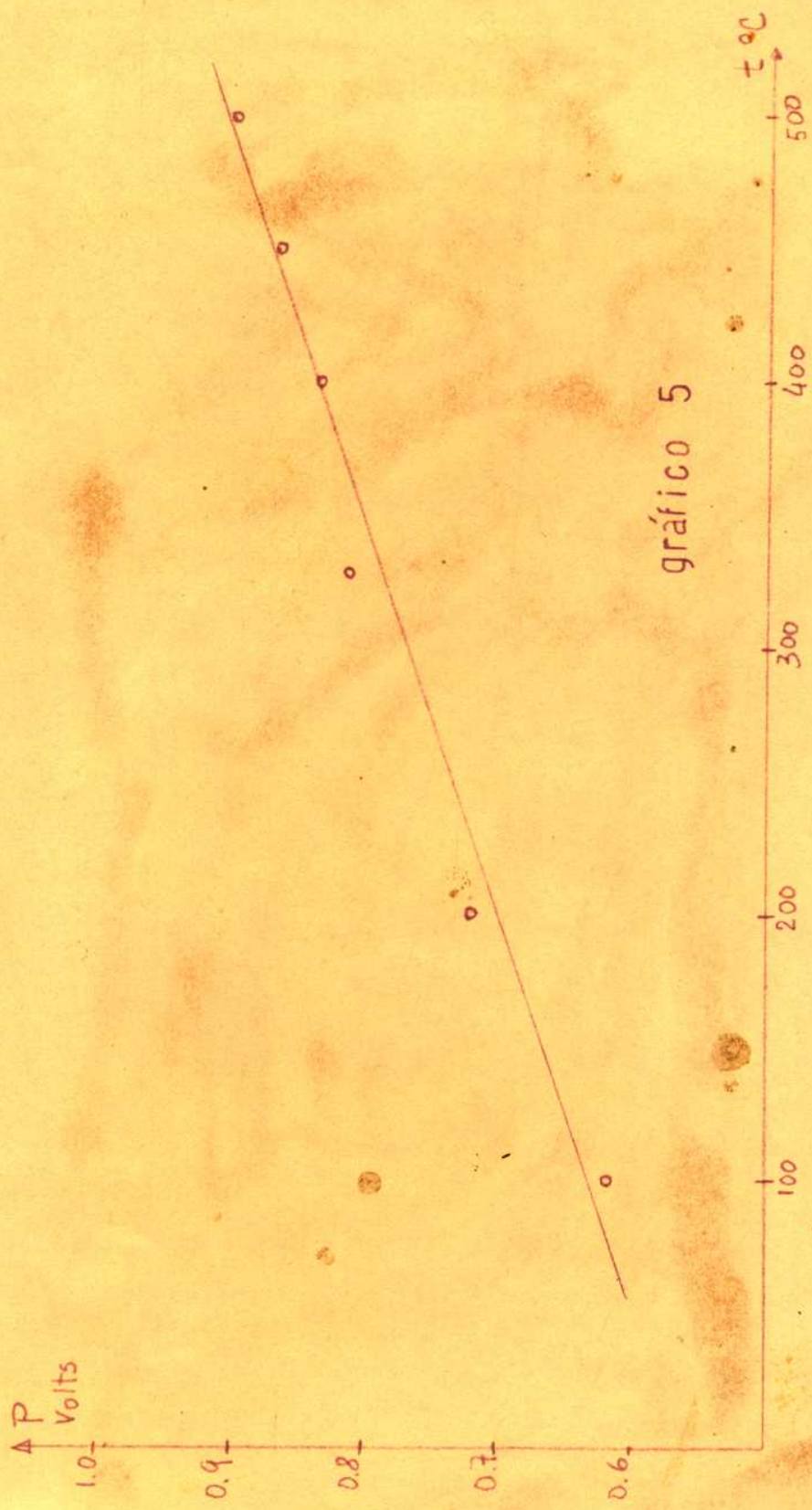


gráfico 5



### CONDUCTIVIDAD.-

De acuerdo con la expresión -8- y teniendo en cuenta la proporcionalidad existente entre la conductividad y la concentración de las partículas transportadoras de cargas, el valor de esta propiedad eléctrica debe aumentar cuando se disminuye la presión del gas activo si se trata de un semiconductor por exceso y debe disminuir junto con ella cuando se trata de un semiconductor por defecto. En ambos casos el proceso es reversible. En el caso del óxido estudiado, como se infiere de los correspondientes resultados, el comportamiento de la conductividad frente a la variación de la presión de oxígeno, responde al de los materiales semiconductores por defecto.

El valor de la constante  $l/n$ , de cuyo conocimiento puede inferirse el tipo de mecanismo que gobierna la variación de la conductividad, no puede ser hallado en este caso a partir de los datos de conductividad por las razones expuestas antes. Sin embargo, si se observa la ecuación -12- es fácil deducir que el valor de la constante  $C_t$  puede ser identificado con el valor  $k/e.n$  de las ecuaciones -10- y -11-, siendo entonces fácilmente calculable el valor de la constante  $n$ .

Los valores de  $n$  calculados por este procedimiento, (32) (35), son en general muy cercanos a los valores calculados teóricamente en virtud de que el poder termoeléctrico es una propiedad menos afectada por las condiciones experimentales que la conductividad. Los valores de  $n$  a diversas temperaturas se dan en la tabla que sigue.

Tabla de valores de  $n$  en la  
ecuación  $x = K \cdot P_{ox}^{1/n}$ .

Temperatura °C	$n$
100	6,1
200	6,4
330	6,4
400	6,4
450	6,7
500	7,0

### CONCLUSIONES

El hecho de que el óxido de platino  $PtO_{1,33}$  posea un coeficiente de temperatura negativo de resistencia, lo incluye entre los materiales semiconductores.

La generación de una diferencia de potencial  $\Delta E$  cuando se provoca una diferencia de temperatura entre los extremos de un semiconductor, es una propiedad inherente de aquellas sustancias en las cuales los fenómenos eléctricos tienen lugar a través de procesos electrónicos, lo que hace posible asegurar que la estructura del óxido de platino estudiado es de tipo eminentemente covalente. Esto confirma por otra parte, las suposiciones hechas en base a estudios magnetoquímicos (17).

No se trata de un compuesto estequiométrico, sino que en la red cristalina correspondiente al metal, existen lugares no ocupados por el mismo, perteneciendo entonces al grupo de semiconductores tipo P o por defecto, es decir que los fenómenos de conducción se realizan por medio de agujeros positivos. Esto surge de las siguientes evidencias experimentales: el extremo de la muestra que se encontraba a mayor temperatura en las experiencias de poder termoeléctrico, actuaba como el polo negativo de una batería; el valor de esta propiedad disminuye a medida que se aumenta la presión de oxígeno en equilibrio; y la conductividad aumenta cuando se incrementa la presión del gas activo.

La desviación de la relación estequiométrica ideal debe ser considerable, ya que la concentración de defectos también lo es. En efecto, los cálculos realizados en base a los datos de poder termoeléctrico, dan una concentración del orden de  $10^{21}$  por  $\text{cm}^3$ , y la densidad de agujeros positivos debe ser considerable, como lo evidencia el hecho de que el valor del poder termoeléctrico disminuya a medida que se eleva la temperatura de trabajo, pero sin que llegue a detectarse un cambio de signo, aún para temperaturas cercanas a la correspondiente a la de descomposición del compuesto; esto resulta justificable si se considera que la concentración de defectos es lo suficientemente elevada como para que la contribución del término electrónico de la ecuación -6- sea pequeña aún para temperaturas elevadas, donde la probabilidad de encontrar electrones excitados térmicamente es muy grande. También los valores encontrados para el coeficiente de Thomson avalan esta suposición.

El modelo que se propone para el óxido de platino  $\text{PtO}_{1,33}$  está esquemáticamente representado en la figura 7.

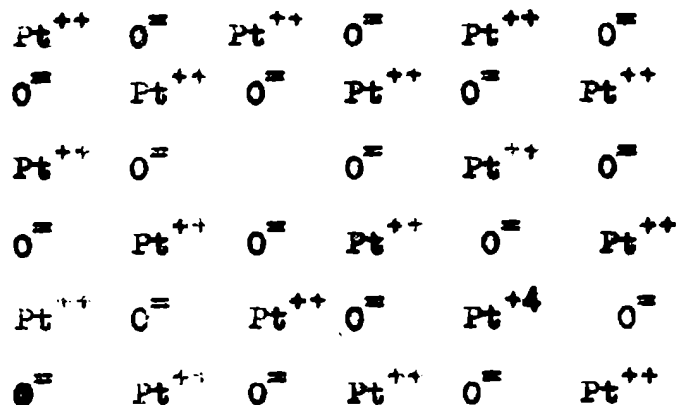


Figura 7

Se trataría en principio de monóxido de platino PtO en cuya red catiónica existen lugares vacantes, estableciéndose la neutralidad eléctrica del cristal, merced a la presencia de cationes de mayor valencia, siendo el número de estos equivalente al número de defectos. Estos últimos son los responsables de la conductividad eléctrica. El movimiento electrónico tiene lugar debido al intercambio que se realiza entre los cationes de diferente valencia, pudiendo asimismo participar en el transporte de cargas eléctricas, los demás iones metálicos, utilizando los lugares vacantes de la red para su desplazamiento en el interior del cristal.

Los resultados experimentales justifican la adopción de este modelo, no sólo cualitativamente, sino también desde el punto de vista cuantitativo.

En efecto, cuando se aumenta la presión de oxígeno en equilibrio con el óxido de platino, el exceso de oxígeno suministrado provoca la adsorción del mismo sobre la interfase oxígeno-óxido de platino, formándose nuevas vacantes en la red catiónica del cristal, promoviéndose de esta manera la migración de iones  $Pt^{++}$  y de electrones desde su interior, con la consiguiente formación de nuevos defectos, lo que se manifiesta en un aumento de la conductividad. Los datos obtenidos muestran ese comportamiento.

Cuantitativamente considerado, el comportamiento del óxido de platino sería el siguiente: una molécula del gas activo en contacto con el óxido, provocará la migración de dos iones  $Pt^{++}$  y de cuatro electrones, con la inmediata aparición de dos lugares vacantes de  $Pt^{++}$  y de cuatro vacantes de electrones en el interior del cristal, lo que puede simbolizarse de la

siguiente manera:



Considerando el sistema en estado de equilibrio, las concentraciones de los defectos de los iones y de electrones deberán ser iguales:

$$C_{\square\text{Pt}^{++}} = C_{\square e^-}$$

Y aplicando la ley de acción de masas:

$$\frac{P_{\text{oxígeno}}}{C_{\square\text{Pt}^{++}}^2 C_{\square e^-}^4} = \text{constante}$$

$$\therefore C_{\square\text{Pt}^{++}} = C_{\square e^-} = (\text{const. } P_{\text{ox.}})^{1/6}$$

y teniendo en cuenta la proporcionalidad existente entre las concentraciones de defectos y la conductividad:

$$x = K \cdot P_{\text{ox.}}^{1/6} \quad (\text{siendo } K \text{ una constante})$$

Entonces, de acuerdo con el modelo propuesto, la conductividad deberá aumentar según la raíz sexta de la presión de oxígeno en equilibrio. Los valores calculados en base al comportamiento del poder termoeléctrico frente a las variaciones

de la presión de oxígeno, son muy cercanos a seis, lo que confirma la validez del modelo.

Por otra parte, los esfuerzos infructuosos hasta el presente, tendientes a la obtención del  $PtO$  anhidro, y los resultados del presente trabajo, son hechos congruentes si se los analiza desde el punto de vista de las condiciones de equilibrio de los compuestos no estequiométricos, para grandes desviaciones de la estequiometría, desarrolladas por Anderson (58). En uno de los casos posibles, la concentración de un defecto en la fase estequiométrica resulta ser mayor que la concentración máxima permitida a cualquier temperatura y entonces la composición ideal se halla en la región que corresponde a la formación de dos fases y por consiguiente el compuesto ideal estequiométrico es metaestable o inexistente.

Es de hacer notar que los pocos casos en que ha sido perfectamente establecida la inexistencia de la fase estequiométrica, estos pertenecen a compuestos de metales con alto punto de fusión y que en todos los casos, la composición está desplazada hacia el lado del no-metal involucrado.

La existencia de un óxido del tipo propuesto, con una gran concentración de defectos en la red cristalina correspondiente al platino, explicaría los resultados al parecer contradictorios en la asignación de una estructura cristalina del mismo.

En la mayoría de los óxidos metálicos, los átomos de oxígeno forman el marco principal de la estructura, mientras que los iones metálicos, mas pequeños, ocupan lugares intersticiales. La estabilidad de una estructura determinada, normalmente inestable, puede obtenerse por introducción de vacancias o por

trazas de determinadas impurezas que son capaces de estabilizar una fase particular. Esto justificaría los distintos resultados obtenidos para las dimensiones de la celda elemental del  $\text{PtO}_{1,33}$  y las distintas estructuras determinadas para la fase conocida como  $\text{Pt}_3\text{O}_4$ .



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1- L. Vöhler Ber. 16 3475 (1903)
- 2- L. Vöhler y F. Martin Z. Elek. 15 771 (1909)
- 3- H. Ruer Z. Elek. 11 10 (1905)
- 4- G. Hanning y G. Leno Z. Phys. Chem. A 178 1 (1937)
- 5- S. Altman y E. H. Busch Trans. Far. Soc. 45 720 (1949)
- 6- L. Vöhler Z. Anorg. Chem. 40 434 (1904)
- 7- G. Finch, G. Harrison, H. Stuart y G. Thomson Proc. Roy. Soc. A 151 424 (1933)
- 8- I. Langmuir J. Am. Soc. 40 1398 (1918)
- 9- E. Laffitte y P. Grandjean C. R. 202 1935 (1934)
- 10 - E. Laffitte y P. Grandjean C. R. 202 456 (1935)
- 11- E. Busch, A. Cairo, E. E. Galloni y J. Rocca J. Quim. 14a. Reunión A.F.A. La Plata 1949
- 12- S. H. Ferguson J. Prakt. Chem. 16 344 (1877)
- 13- E. E. Galloni y A. Roffo J. Chem. Phys. 2 875 (1941)
- 14- E. H. Busch Z. Naturf. 5 130 (1950)
- 15- J. Wassner y H. No Lanchon J. Chem. Phys. 19 423 (1951)
- 16- Ariya, Morosawa, Reinhardt y Markovich Sbornik Statei Obs. K. Sov. Un. 17 6 (1953)
- 17- R. Levitus Tesis FUE y H. UBA Buenos Aires, 1959
- 18- W. J. Moore y L. Pauling J. Am. Chem. Soc. 63 1392 (1941)
- 19- F. Shriner y A. Adams J. Am. Chem. Soc. 44 1684 (1924)

- 20- L.E.Price J. Chem Ind. London 56 769 (1937)
- 21- H.A.Miley Trans. Elec. Soc. 51 391 (1942)
- 22- H.Mott y H.Gabreara Rep. Prog. Phys. 12 263 (1948-49)
- 23- G.Vagner Z. Phys. Chem. 222 181 (1933)
- 24- G.Higg y I.Schickoff Z. Phys. Chem. 222 444 (1933)
- 25- P.Hurlich Z. Elek. 45 362 (1939)
- 26- J.S.Anderson Ann. Rep. Chem. Soc. 42 104 (1946)
- 27- G.Vagner y K.Hansen Z. Phys. Chem. 240 197 (1938)
- 28- H. Murrell y G.Vagner Z. Phys. Chem. 222 212 (1933)
- 29- J.Gunderson, J.Huffe y G.Vagner Z. Phys. Chem. 237 148 (1937)
- 30- G.Hüttner Ann. Phys. 10 232 (1952)
- 31- G.Vagner y K. Grönewald Z. Phys. Chem. 240 455 (1938)
- 32- G.A.Hegarth Phil. Mag. 39 260 (1948)
- 33- H.Dombach y G.Vagner Z. Phys. Chem. 221 199 (1933)
- 34- E. Haller y F. Stöckmann Ann. Phys. (6) 3 240 (1948)
- 35- G.A.Hegarth Z. Phys. Chem. 192 30 (1951)
- 36- D.J.Devon y J.S.Anderson Far. Soc. Disc. 17 238 (1950)
- 37- K.Huffe y J.Hock Z. Phys. Chem. 196 438 (1951)
- 38- W.Meyer Z. Elek. 50 274 (1944)
- 39- A.H.Wilson The Theory of Metals Camb. 1936
- 40- A.H.Wilson Semiconductors and Metals Camb. 1939
- 41- R.K.Fowler Statistical Mechanics Camb. 1936
- A.H.Wilson Proc. Roy. Soc. London 131 458 (1931)
- 42- W.Hall Phys. Rev. 17 571 (1921)

- 43- A. Strecht Ann. Phys. Lps. (4) 2 854 (1902)
- 44- F. Fritsch Ann. Phys. Lps. (5) 22 375 (1935)
- 45- H.K. Henisch Z. Phys. Chem. 198 41 (1951)
- 46- P. Gilchrist Chem. Rev. 32 306 (1943)
- 47- H. Gullbransen Trans. Elec. Soc. 51 327 (1942)
- 48- J.S. Anderson y H.C. Morton Proc. Roy. Soc. A 215 83 (1944)
- 49- H. Bumbach y G. Wagner Z. Phys. Chem. 224 59 (1934)
- 50- L. Frits Phys. Rev. 92 219 (1953)
- 51- W.C. Doolap Introduction to Semiconductors J. Wiley & Sons 1957
- 52- J.S. Anderson y H. Greenwood Proc. Roy. Soc. A 215 353 (1952)
- 53- R.H. Fowler Proc. Camb. Phil. Soc. 32 144 (1936)
- 54- R. Chambers Proc. Phys. Soc. London A 65 903 (1952)
- 55- K.V. Plummer Proc. Phys. Soc. London 21(2) 671 (1951)
- 56- K. Nagai y G. Wagner Z. Phys. Chem. 225 71 (1934)
- 57- G. Wagner y W. Schottky Z. Phys. Chem. 211 163 (1930)
- 58- J.S. Anderson Proc. Roy. Soc. London A 185 69 (1946)
- 59- F. Seitz Modern Theory of Solids Mc Graw Hill Co. N.Y. 1940
- 60- L. Onsager Phys. Rev. 37 405 (1931); 38 2265 (1931)
- 61- S.R. de Groot Thermodynamics of Irreversible Processes,  
Interscience Pub. N.Y. 1951

Print

W. V. ...