

BARRERAS TÉRMICAS Y NUEVOS MATERIALES

FREDDY FERNÁNDEZ-ROJAS, EDUARDO RONDÓN,
CARLOS J. FERNÁNDEZ-ROJAS, KEYFFER J. SALAS P., VÍCTOR J. GARCÍA

Grupo de Física de la Materia Condensada, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. La Hechicera, Mérida 5101 Venezuela. e-mail: freddyf@ula.ve

Recibido: enero 2010

Recibido en forma final revisado: abril 2012

RESUMEN

Las barreras térmicas limitan la transferencia de energía térmica “calor” y protegen contra la oxidación y corrosión en ambientes químicamente agresivos que se encuentran a altas temperaturas. Estas barreras se construyen como un sistema de tres capas. La capa externa es de baja conductividad térmica, la capa intermedia protege al sustrato contra la oxidación y corrosión a altas temperaturas y la capa interior provee una superficie adherente. La idea principal es remplazar las capas de zirconio estabilizado con itrio, usadas comúnmente, por capas de nuevos materiales. Tres líneas de estudio se han identificado: 1) El desarrollo de materiales que muestren un valor para la conductividad térmica (κ) que resulte significativamente menor que la mínima conductividad térmica del zirconio estabilizado con itrio ($\kappa \sim 1$ W/mK), 2) El desarrollo de materiales nanoestructurados con estructura desordenada y nanocapas individuales de unos pocos nanómetros de espesor que reducen la conductividad térmica y 3) El estudio de la conductividad térmica a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión en materiales amorfos. En el primer caso, los estudios se focalizan en el efecto de átomos de tierras raras capaces de introducir una significativa falta de armonía en los fonones, tierras raras tales como $Gd_2Zr_2O_7$ y $Sm_2Zr_2O_7$ han conducido a resultados interesantes. En el segundo caso, si el tamaño del grano es muy pequeño, el comportamiento de la conductividad es parecido al de los materiales amorfos y nanocapas de W y Al_2O_3 con alta densidad en la interfaz. En el tercer y último caso, los diferentes procesos físicos que se manifiestan en los materiales amorfos pueden ser relevantes en la comprensión del valor mínimo de conductividad térmica de sólidos cristalinos dieléctricos registrado a muy altas temperaturas. Esta observación sugiere la posibilidad del uso de materiales amorfos en la elaboración de barreras térmicas.

Palabras clave: Barreras térmicas, conductividad térmica, zirconio estabilizado con itrio, materiales nanoestructurados, fonones

THERMAL BARRIER COATING AND NEW MATERIALS

ABSTRACT

Thermal barrier coating limits heat transfer and protect again oxidation and corrosion in chemically aggressive environment at high temperature. Nowadays, thermal barrier coating are made of three layers. The first layer is the layer with the lowest thermal conductivity. The second layer protects the substrate again oxidation and corrosion at high temperature. The last layer provides adherence. The main idea is to replace the Ytria-stabilized zirconia layer, often used, by a layer of a new material. Three lines of research have been identified: 1) Development of material with a thermal conductivity (κ) lower than the thermal conductivity shown by Ytria-stabilized zirconia ($\kappa \sim 1$ W/mK), 2) The development of nanostructured materials with disordered structure and of individual nanocapas a few nanometers thick that reduce the thermal conductivity and 3) The study of the thermal conductivity at temperatures near the melting temperature in amorphous materials. At the former case, the focus is on the effect of rare earth atoms that can introduce a significant anharmonic effect. In this way, zirconates of rare earth such us $Gd_2Zr_2O_7$ and $Sm_2Zr_2O_7$ have lead to interesting results. In the second case At, if the grain size is very small, the behavior of the thermal conductivity is similar to that of amorphous materials and nano layers of W and Al_2O_3 with high density at the interface. In the third and the last case, the different physical processes that occur in the amorphous material may be relevant in understanding the minimum value of thermal conductivity of solid crystalline dielectrics recorded at very high temperatures. This observation suggests the possibility of using amorphous materials in the development of Thermal barrier coating.

Keywords: Thermal thermal barriers coating, thermal conductivity, yttria-stabilized zirconia, nanostructured materials, phonons

INTRODUCCIÓN

Las barreras térmicas son un sistema de capas que revisten una superficie con el propósito de aislarla térmicamente y de proteger al material contra la oxidación y la corrosión en ambientes químicamente agresivos y que se encuentran operando a altas temperaturas, preservando así la integridad física del material revestido.

Cuando un sustrato no ha sido recubierto por una barrera térmica y se le suministra energía térmica a una de las caras del sustrato, la temperatura es prácticamente constante entre una y otra cara del sustrato, en la Figura 1a, se observa que la temperatura es de 150° C en una de las caras, mientras que en la cara opuesta es de 130° C. Si luego se cubre la superficie del mismo sustrato con una barrera térmica, la temperatura decaerá drásticamente dentro del espesor que tiene dicha barrera, manteniéndose, luego, prácticamente constante (Figura 1b).

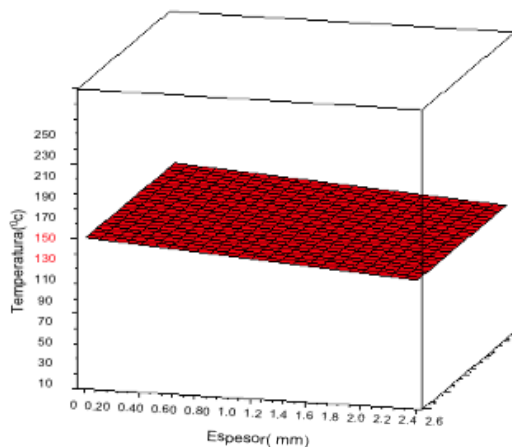


Figura 1a. Gráfica de temperatura como función del espesor de un sustrato. La superficie del sustrato no ha sido recubierta por una barrera térmica

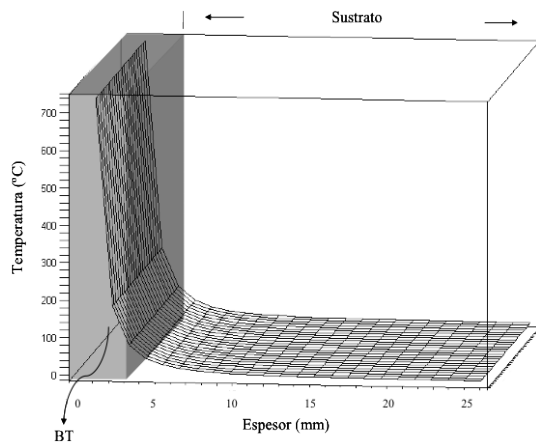


Figura 1b. Gráfica de temperatura como función del espesor de un sustrato. La superficie del sustrato ha sido recubierta con una barrera térmica

Las barreras térmicas como sistema de protección térmico, están constituidas por cuatro capas principales que se encuentran interrelacionadas mecánicamente para lograr mantener su efectividad a altas temperaturas. Se muestran a continuación en la Figura 2:

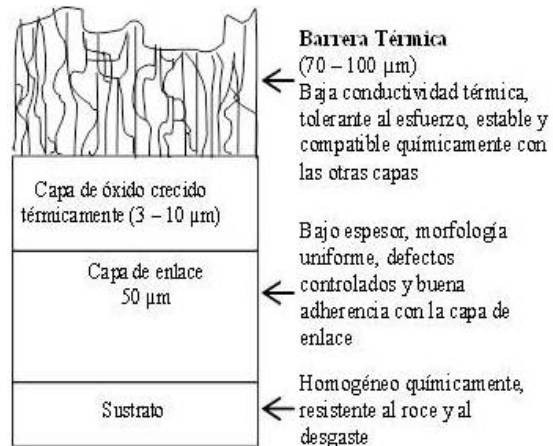


Figura 2. Sistema de capas de una barrera térmica

1. Barrera Térmica (BT)
2. Una capa de oxido crecido térmicamente (formada entre la barrera térmica y la capa de enlace)
3. Una capa de enlace o de adherencia
4. El sustrato (superaleación)

Estas barreras térmicas con frecuencia tienen un espesor de ~ 0,20 mm y una morfología porosa.

Capa de barrera térmica (BT)

Es un aislante térmico tolerante al óxido y a la tensión. Es la capa más externa del sistema con una baja conductividad térmica, generalmente, se prefiere para esta capa zirconio estabilizado con itrio con una estructura porosa y columnar y de espesor entre 70 µm y 100 µm aproximadamente (Figura 2).

Capa de óxido crecido térmicamente

Esta capa tiene una gran influencia sobre la vida útil de las barreras térmicas. La capa de enlace es un reservorio de aluminio, permitiendo así la formación de α -alúmina, debido a que el oxígeno ingresa a través de la barrera térmica, el cual es transparente al oxígeno.

La alúmina es el óxido que más se utiliza para esta

capa. Debido a la baja difusividad del oxígeno y su gran adherencia. Estas capas desarrollan una gran compresión residual (3-6GPa) (Evans et al. 2001), debido a que el sistema se enfría a temperatura ambiente, además esta capa debe presentar un valor de expansión térmica similar al sustrato, como se muestra en la Figura 3.

Capa de enlace

Es la capa interior del sistema de capas. Provee una superficie adherente y permite adaptar el esfuerzo producido por la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y la barrera térmica. Es uno de los componentes más importantes para el sistema de protección, debido a su estructura y composición química influyen en la durabilidad del sustrato a través de la estructura y morfología de la capa de óxido crecido térmicamente.

Entre la capa de enlace y la capa de óxido crecido térmicamente, se forma una interfaz debido a la presencia de azufre. Durante la expansión térmica, el azufre migra de

la aleación a la interfaz. Esta capa puede estar compuesta por materiales como NiCoCrAl y Pt-aluminuro.

El propósito de este estudio es revisar los aspectos fundamentales de las barreras térmicas y prestar atención en las propiedades que deben poseer materiales que puedan ser usados en la elaboración de la próxima generación de barreras térmicas.

SELECCIÓN DE NUEVOS MATERIALES

En la búsqueda de la próxima generación de barreras térmicas, tres líneas de estudio se han identificado: 1) El desarrollo de materiales que muestren un valor para la conductividad térmica (κ) que resulta ser significativamente menor que la mínima conductividad térmica del zirconio estabilizado con itrio (YSZ por sus siglas en inglés) ($\kappa \sim 1$ W/mK), 2) El desarrollo de materiales nanoestructurados con reducida conductividad térmica y 3) El estudio de los aspectos físicos de la conductividad térmica a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión en materiales amorfos.

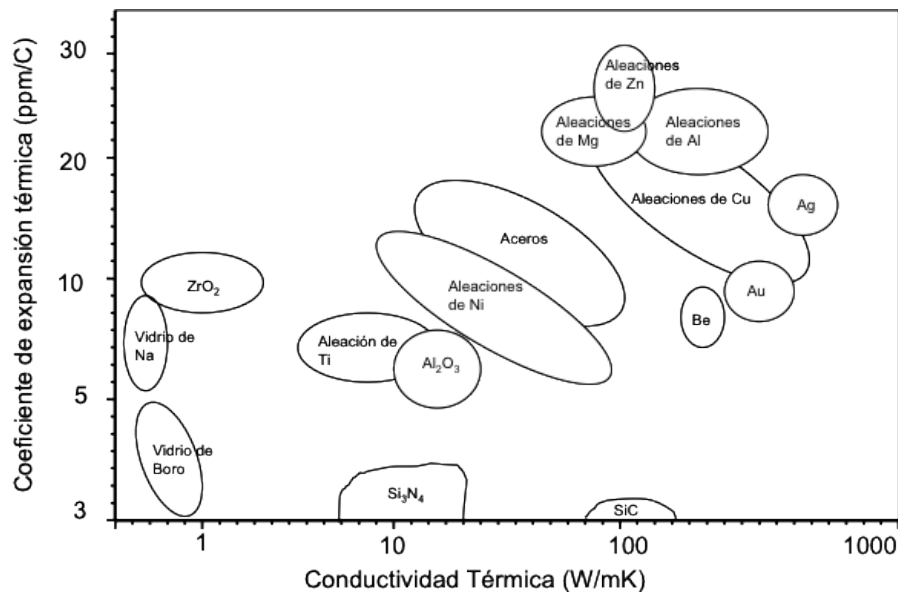


Figura 3. Coeficientes de expansión térmica como función de la conductividad térmica para materiales utilizados en sistemas de BT (Evans et al. 2001)

Las investigaciones actuales orientadas a la búsqueda de nuevos materiales para las barreras térmicas, se restringen a materiales que cumplen con uno o más de los siguientes requisitos:

1. Alto punto de fusión
2. Que no hallan transiciones de fase entre la temperatura ambiente y la temperatura operacional
3. Baja conductividad térmica
4. Químicamente inerte
5. Expansión térmica similar a la del sustrato metálico
6. Buena adherencia al sustrato
7. Baja tasa de sinterización de la microestructura porosa

En la Tabla 1 se resumen las propiedades de algunos materiales que pueden ser utilizados como barreras térmicas.

NUEVOS MATERIALES

La búsqueda de los nuevos materiales para la próxima generación de barreras térmicas, se ha reducido a materiales que tengan muy baja conductividad térmica a altas temperaturas (Fernández et al. 2006), así como un alto grado de estabilidad fisicoquímica. En la actualidad se utilizan capas de zirconio estabilizado con itrio debido a

que éstas presentan una baja conductividad térmica (Figura 4); sin embargo, las capas de zirconio estabilizado con itrio son inestables a muy altas temperaturas y se puede descomponer en una mezcla de zirconio cúbico y tetragonal. Durante el enfriamiento la fase tetragonal se transforma en zirconio monoclinico reduciendo sustancialmente el tiempo de utilidad.

El zirconio ha surgido como el material preferido debido a su microestructura porosa y columnar que posee un espesor entre 100 y 200 μm .

Tabla 1. Propiedades de algunos materiales normalmente usados como barreras térmicas (Cao et al. 2004)

Materiales	Conductividad Térmica (W/mK)	Difusividad Térmica (m^2/s)	Temperatura de Fusión (K)	Módulo de Young (Gpa)	Coefficiente de Expansión Térmica (K^{-1})
ZrO ₂	2,17 (1273K)	0,43x10 ⁻⁶	2973	21 (1373K)	15,3x10 ⁻⁶ (1273 K)
3YSZ	2,12 (1273K)	0,58x10 ⁻⁶	2973	-----	11,5x10 ⁻⁶ (293-1273 K)
Mullita	3,3 (1400K)	-----	2123	30 (293K)	5,3x10 ⁻⁶ (293-1273 K)
Al ₂ O ₃	5,8 (1400K)	0,47x10 ⁻⁶	2323	30 (293K)	9,6x10 ⁻⁶ (1273 K)
CeO ₂	2,77 (1273K)	0,86x10 ⁻⁶	2873	172 (293K)	13x10 ⁻⁶ (293-1273 K)
La ₂ Zr ₂ O ₇	1,56 (1273K)	0,54x10 ⁻⁶	2573	175 (293K)	9,1x10 ⁻⁶ (293-1273 K)
BaZrO ₃	3,42 (1273K)	1,25x10 ⁻⁶	2963	181 (293K)	8,1x10 ⁻⁶ (293-1273 K)
TiO ₂	3,3 (1400K)	0,52x10 ⁻⁶	2098	283 (293K)	9,4x10 ⁻⁶ (293-1500 K)
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	3,0 (1273K)	-----	2243	-----	-----
LaMgAl ₁₁ O ₁₉	1,7 (1273K)	-----	-----	-----	10,1x10 ⁻⁶ (298-1473 K)
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	1,14	-----	-----	-----	-----
ThO ₂	0,98	-----	-----	-----	-----

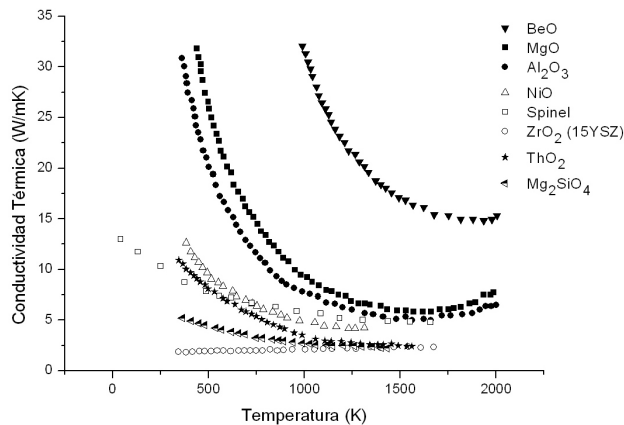


Figura 4. Conductividad térmica de distintos óxidos aislantes como función de la temperatura (Evans et al. 2001; Clarke, 2003; Phillpot & McGaughey, 2005)

La morfología porosa del material utilizado como barrera térmica, es de gran importancia en el desempeño de éstas. La fracción de volumen ocupado por los poros y su distribución espacial, influyen en la disminución de la conductividad térmica debido a que los contactos mecánicos disminuyen al aumentar la cantidad de poros y también porque los contactos permiten la conducción de energía térmica a través del cristal debido a los modos de vibración de la red o fonones.

Recientemente se ha estudiado el efecto de las impurezas sobre la conductividad térmica en cristales metálicos en el cual se demuestra que en el sistema hay una fuerte correlación entre la concentración de oxígeno en la red y la conductividad térmica (Costescu et al. 2004). También

se ha demostrado que ciertos zirconatos de tierras raras tales como $GdZr_2O_7$ y el $Sm_2Zr_2O_7$ pueden tener más baja conductividad térmica que el YSZ (Clarke, 2003).

Esto puede deberse al hecho de que los átomos de tierras raras son altamente masivos y además tienen un radio atómico grande el cual provocaría anarmonicidades en la red induciendo de esta manera una muy baja conductividad térmica en el material; adicionalmente a esto, si se toma en cuenta la cantidad de oxígeno que se encuentra en la red debido a que el material es un óxido, se tendría una disminución extra en la conductividad térmica. A pesar de esto, es difícil llegar a reemplazar el zirconio estabilizado con itrio ya que éste es termodinámicamente estable con la capa de alúmina, el óxido formado a altas temperaturas, sobre todo en presencia de aleaciones de capa de enlaces.

En general, el valor límite de la conductividad térmica a altas temperaturas será muy pequeño si los nuevos materiales cumplen una o más de las siguientes condiciones:

- Peso molecular grande
- Estructura cristalina compleja
- Sin enlaces direccionales
- Gran número de átomos por molécula

Es importante mencionar que la mezcla con iones de diferente masa atómica disminuirá el valor de la mínima conductividad térmica si la misma conduce a un incremento en la masa atómica promedio.

MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

La alta densidad de interfaz entre capas alternas de materiales diferentes tales como W y Al_2O_3 de unos pocos nanómetros de espesor produce un fuerte impedimento en la transferencia de energía térmica, debido a que el desorden en la interfaz dispersa los fonones en la frontera de grano, (Figura 5).

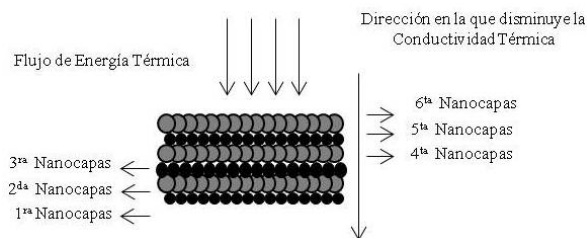


Figura 5. Nanocapas con diferentes tipos de átomos, induciendo de esta manera anarmonicidad en la estructura produciendo una disminución de la conductividad térmica (Costescu, et al. 2004; Wang & Baowen, 2006)

La interfaz entre materiales desiguales, la diferencia entre las propiedades elásticas y la densidad de estados de vibración impiden la transferencia de energía vibracional a través de la interfaz entre materiales diferentes. Los sistemas con una alta densidad de interfaces entre materiales diferentes debieran reducir la conductividad térmica y mejorar el funcionamiento de las barreras térmicas.

Las nanocapas de W y Al_2O_3 ayudan en la reducción de la conductividad térmica de materiales nanoestructurados, pero la relativa alta energía en la interfaz limitaría la estabilidad de este material para ser utilizado a altas temperaturas, lo cual se requiere en el funcionamiento como barrera térmica (Costescu et al. 2004; Wang & Baowen, 2006).

Fonones en materiales nanoestructurados con estructura desordenada a altas temperaturas

La dispersión en la frontera del grano (fronteras intergrano) reduce el camino libre medio de los fonones, mientras que la propagación de fonones de corta longitud de onda representa el mecanismo principal que restringe la conducción de energía térmica en dieléctricos a altas temperaturas.

Así, el problema del transporte de fonones de longitud de onda corta en materiales granulares resulta interesante, debido a su posible aplicación para la producción de la próxima generación de barreras térmicas. En este caso, el modo de vibración o fonón está localizado en un grano individual y se considera el transporte de energía térmica por saltos (hopping) de fonones.

Un modelo fenomenológico de la conductividad térmica en materiales granulares a altas temperaturas, fue propuesto por Braginski et al. (2002) basado en el transporte de energía térmica por saltos de fonones.

La Figura 6 muestra la conductividad térmica para el GaN en función de la temperatura para tres valores diferentes del tamaño del grano (Balandin & Kotchetkov, Comunicación Privada). Así, cuando el tamaño del grano es muy grande, no permite que ocurra la localización del fonón. En este caso hay dispersión del fonón, debido a los procesos ya conocidos en sólidos cristalinos. Si el tamaño del grano es muy pequeño, ocurre la localización de fonones.

Cuando el tamaño del grano es grande, la curva que se observa es parecida a la que muestran los sólidos cristalinos (por ejemplo, semiconductores) con un pico de máxima conductividad térmica a bajas temperaturas y con una disminución de la conductividad térmica proporcional al inverso de la temperatura ($\propto 1/T$). Si el tamaño del grano

es muy pequeño, desaparece el pico y el comportamiento de la curva es parecido al de los materiales amorfos.

MATERIALES AMORFOS

En un sólido cristalino, los procesos de transporte de energía térmica convencionales que contribuyen a la conductividad térmica a altas temperaturas, se deben a fonones, electrones, fotones, par electrón-hueco y electrones y huecos.

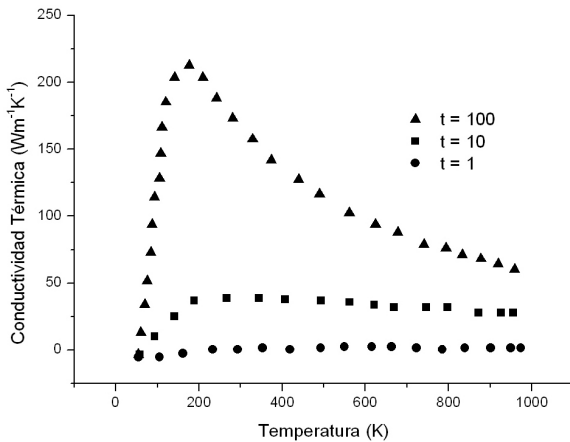


Figura 6. Conductividad térmica de películas policristalinas de GaN en función de la temperatura para tres valores diferentes del tamaño del grano (t es un parámetro adimensional) (Balandin & Kotchetkov, Comunicación Privada)

En los sólidos amorfos en general la conductividad térmica tiene un valor muy pequeño en todo el intervalo de temperaturas cuando se compara con otros materiales, en especial con los materiales dieléctricos. Esta baja conductividad térmica es consecuencia del desorden atómico que limita a valores muy pequeños el camino libre medio de los fonones.

En el caso de los sólidos amorfos, la falta de periodicidad hace que los métodos clásicos del estado cristalino sean poco adecuados para describir las vibraciones de los átomos. Sin embargo, la existencia de un orden a corto alcance similar al del cristal y de una cierta estructura a medio alcance, hace que se pueda mantener un lenguaje parecido para describir las propiedades vibracionales del material amorfo. Así, se puede considerar que los modos de vibración en el material amorfo están localizados y, en consecuencia, cada modo se podría describir como una superposición de fonones (paquetes de ondas) con frecuencias parecidas.

Interacciones anarmónicas entre modos de vibración localizados (fonones localizados) y fonones de baja

energía, pueden generar mecanismos de saltos (hopping) en estos modos localizados. Este mecanismo de transporte de energía térmica no convencional, es propuesto para explicar el comportamiento de la conductividad térmica en los dieléctricos a muy altas temperaturas.

A continuación se analiza la conductividad térmica a muy altas temperaturas en sólidos dieléctricos y amorfos. En la región de altas temperaturas ($T > \theta_D$) y antes de la temperatura de fusión, los principales portadores de energía térmica que contribuyen a la conductividad térmica son: fonones, electrones (par electrón-hueco, electrones, huecos) y fotones en semiconductores y para el caso de dieléctricos, los fonones (procesos de tres, cuatro y más fonones), la radiación térmica y posiblemente los electrones en un muy bajo porcentaje, fonones y mecanismos de salto (hopping) de modos vibracionales localizados en sólidos amorfos.

Aunque los materiales amorfos muestran una conductividad térmica a temperatura ambiente mucho menor que la de los sólidos cristalinos (~ 1 W/mK), los datos sugieren que la diferencia en conductividad térmica entre un material amorfo y un dieléctrico no es significativa a temperaturas muy por encima de la temperatura de Debye (Clarke & Phillpot, 2005), lo que conduce a pensar que los diferentes procesos físicos (presencia de modos vibracionales localizados) que se manifiestan en los materiales amorfos pueden ser relevantes en la comprensión del valor mínimo de conductividad térmica de sólidos cristalinos dieléctricos a muy altas temperaturas.

La Figura 7 muestra que el valor de la conductividad térmica a muy altas temperaturas en sólidos dieléctricos y materiales amorfos parece “converger” o se aproxima a un valor límite. En el caso de los dieléctricos se habla de un valor mínimo de conductividad térmica antes del punto de fusión y en el caso de los materiales amorfos se habla de un valor máximo para la conductividad antes del punto de fusión. Este valor límite de la conductividad térmica a muy altas temperaturas es intrínseco al material y deber ser muy similar al valor de la conductividad térmica del sólido en su fase líquida (Fernández et al. 2008).

Esta observación presenta la posibilidad del uso de materiales amorfos en la elaboración de barreras térmicas, considerando lo siguiente: 1) los sólidos amorfos muestran estabilidad a temperaturas elevadas (Majundar & Jana, 2001), 2) el muy bajo valor de κ debido a procesos de transporte de energía térmica no convencionales, tales como el salto de fonones localizados.

Conductividad térmica en algunos sólidos cristalinos al ser dopados con portadores de carga tipo-p y tipo-n

Entre los materiales amorfos y los sólidos cristalinos, el comportamiento de la conductividad térmica es completamente diferente, de acuerdo con la Figura 7.

Algunos compuestos como el $Ba_8Ga_{16}X_{30}$ con $X = Ge$ y Sn , muestran un comportamiento no usual en su conductividad

térmica al ser dopados. Su comportamiento se asemeja al de los materiales amorfos, es decir, el pico de máxima conductividad térmica que se observa en los sólidos cristalinos (Figura 7) desaparece cuando se dopa con portadores tipo-p (Ge) o tipo-n (Sn), y, por tanto, éstos manifiestan un comportamiento similar al de los materiales amorfos (Avila et al. 2006).

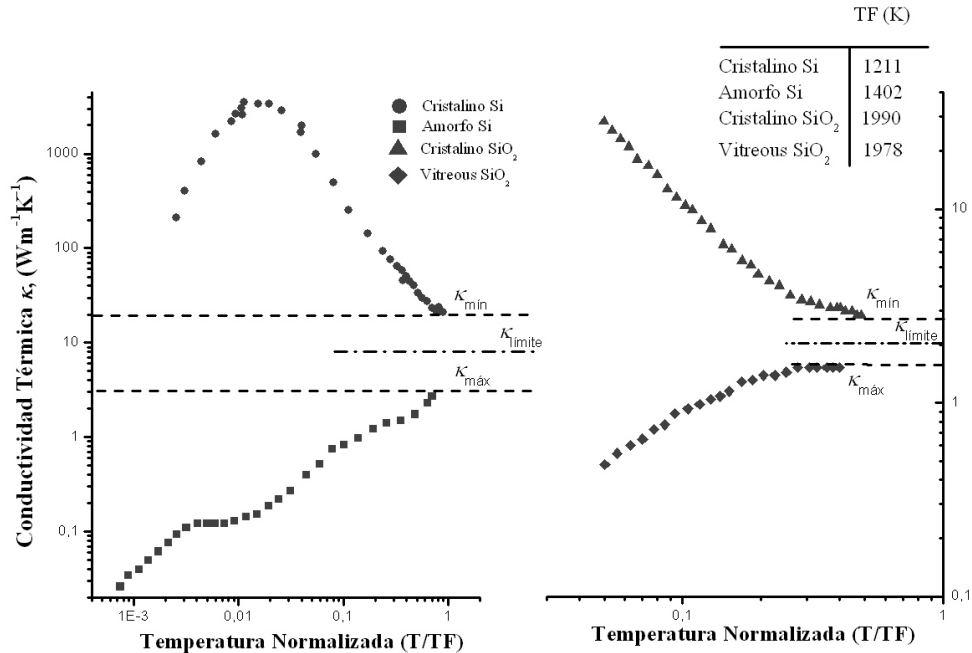


Figura 7. Conductividad térmica en función de la temperatura normalizada con respecto al punto de fusión, para el Si cristalino, SiO₂ cristalino, Silicio amorfo (a-Si) y Vítreo SiO₂. Datos tomados de: Si, (Glassbrenner & Slack, 1964); SiO₂, Vítreo SiO₂, (Auerbach & Allen, 1984); a-Si, (Phillpot & McGaughey, 2005).

Es importante mencionar que en estos materiales los portadores tipo-p, son los que generan esta similitud, es decir, se observa una meseta (plateau) en la conductividad térmica. Por lo tanto, los portadores tipo-p o huecos crean las condiciones para que ocurran los procesos físicos que se presentan en los amorfos: dominan fonones de baja energía. La fuente principal de dispersión de fonones es la presencia de estados de tunelamiento. La dispersión resonante ocurre entre dos niveles de baja energía del potencial de pozo doble asimétrico (Rosenberg, 2000).

Así, el cambio ocurre si hay un incremento en la dispersión resonante y en la dispersión por tunelamiento. Esto sugiere que el factor más relevante que determina el comportamiento en el sólido cristalino o el vidrio es el fuerte acoplamiento entre los modos de vibración de las impurezas y la estructura con diferentes portadores de carga.

CONCLUSIONES

En la búsqueda de materiales alternativos al zirconio estabilizado con itrio, se encuentran los zirconatos de tierras raras como GdZr₂O₇ y el Sm₂Zr₂O₇, ya que estos materiales muestran un valor en la conductividad térmica que resulta ser significativamente menor que la mínima conductividad térmica debido a los efectos de tierras raras cuya baja conductividad depende de las masa atómica que estos elementos contienen y debido a una significativa falta de armonía en los fonones.

La propagación de fonones cuya longitud de onda es similar a la constante de red es un mecanismo muy importante en el transporte de energía térmica a altas, y muy altas temperaturas en materiales dieléctricos y en sólidos amorfos. Sin embargo, cuando las dimensiones

del dominio de confinamiento de modos vibracionales localizados son comparables a la constante de red, surge un modo de transporte de energía térmica no convencional que está asociado con el salto o hopping de fonones y que es fuertemente influenciado por la dispersión en las fronteras del dominio.

Las dimensiones del dominio de confinamiento pueden corresponder con las dimensiones del grano, como en el de partículas, o con el valor de la longitud de correlación, como ocurre en los sólidos amorfos. En el caso de materiales granulares con dimensiones de unos pocos nanómetros, se ha reportado un modelo fenomenológico basado en el transporte de energía térmica por saltos (hopping) de fonones que conduce a valores estimados de conductividad térmica comparables a los datos experimentales reportados en la literatura.

Los datos indican que la diferencia en conductividad térmica entre la fase amorfa de un material y su fase cristalina, no es significativa a temperaturas muy por encima de la temperatura de Debye, lo que conduce a sugerir que los diferentes procesos físicos que se manifiestan en el transporte de energía térmica en los materiales amorfos, pueden ser de particular importancia en el entendimiento y estudio de los diferentes procesos físicos que puedan conducir a una posible explicación del porqué del valor mínimo de conductividad térmica en sólidos cristalinos dieléctricos a muy altas temperaturas.

Estas observaciones sugieren la posibilidad del uso de materiales amorfos en la elaboración de barreras térmicas. Además, resulta interesante resaltar que el comportamiento de la conductividad térmica con la temperatura, que es característico de los sólidos amorfos, se puede replicar en compuestos como el $Ba_8Ga_{16}X_{30}$ con $X = Ge$ y Sn . Su comportamiento se asemeja al de los materiales amorfos, es decir, el pico de máxima conductividad térmica que se observa en los sólidos cristalinos desaparece cuando se dopa con portadores tipo-p. Por lo tanto, los portadores tipo-p o huecos crean las condiciones para que ocurran los procesos físicos que se presentan en los amorfos, en los cuales dominan fonones de baja energía en las regiones de temperaturas intermedias. Esto sugiere que el factor más relevante que determina el comportamiento de la conductividad térmica en el sólido cristalino, es el fuerte acoplamiento entre los modos de vibración de las impurezas y la estructura con diferentes portadores de carga.

REFERENCIAS

- AUERBACH, A. & ALLEN, P. (1984). Universal High-Temperature Saturation in Phonon and Electron Transport, *Physical Review B*, 29(6); pp. 2884-2890.
- AVILA, M. A., SUEKUNI, K., UMEMO, K., FUKUOKA, H., YAMANAKA, S., TAKABATAKE, T. (2006). Glasslike vs. Crystalline Thermal Conductivity in Carrier-Tuned $Ba_8Ga_{16}X_{30}$ Clathrates ($X = Ge, Sn$), *Physical Review B*, p. 125109.
- BALANDIN, A. & KOTCHETKOV, D. Modeling of Thermal Conductivity of Polycrystalline GaN Films, Comunicación Privada.
- BRAGINSKI, L., LUKZEN, N., SHKLOVER, V., HOFMANN, H. (2002). High-Temperature Phonon Thermal Conductivity of Nanostructures. *Physical Review B*, p. 134203.
- CAO, X. Q., VANSSEN, R., STOEVEER, D. (2004). *Journal the European Ceramic Ceramics Society*, 24(1), 505.
- CLARKE, D. R. (2003). *Surface and Coatings Technology*, 163 (164); 67-74.
- CLARKE, D. R. & PHILLPOT, S. R. (2005). Thermal Barrier Coating Materials, *MaterialsToday*, pp. 22-29.
- COSTESCU, R. M., CAHILL, D. G., FABREGUETTE, F. H., SECHRIST, Z. A., GEORGE, S. M. (2004). Ultra-Low Thermal Conductivity in W/Al_2O_3 Nanolaminates, *Science*, pp. 989-990.
- EVANS, A. G., MUMM, D. R., HUTCHINSON, J. W., MEIER, G. H., PETTIT, F. S. (2001). Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coating, *Progress in Materials Science*, 46(5), 505-553.
- FERNÁNDEZ, F., FERNÁNDEZ, C., SALAS, K., GARCÍA, V. J., MARINERO, E., (2008). Conductividad Térmica en Metales, Semiconductores, Dieléctricos y Materiales Amorfos, *Revista de la Facultad de Ingeniería (U.C.V, Caracas)*, 23(3); pp. 5-15.
- FERNÁNDEZ, F., RONDÓN, E., SANCHEZ, F., SALAS, K., GARCÍA, V., BRICEÑO, J. (2006). Conductividad Térmica en Sólidos a Altas Temperaturas, *Revista de la Facultad de Ingeniería (U.C.V, Caracas)*, 21(2); pp. 21-27.
- GLASSBRENNER, C. J. & SLACK, G. A. (1964). Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3 K to the Melting Point, *Physical Review*, 134(4A); pp. A1058-A1069.

MAJUMDAR, A. & JANA, S. (2001). Glass and Glass-Ceramic Coatings, Versatile Materials for Industrial and Engineering Applications, Bulletin of Materials Science, 24(1); pp. 69-77.

PHILLPOT, S. R. & MCGAUGHEY, A. J. (2005). Introduction to Thermal Transport, MaterialsToday, pp. 18-20.

ROSENBERG H. M. (2000). The solid state, Oxford University Press, London.

WANG, L. & BAOWEN, L. (2006). Reduction of Thermal Conductivity of Anharmonic Lattices, Physical Review B, p. 134-204.

