

## CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN METALES, SEMICONDUCTORES, DIELÉCTRICOS Y MATERIALES AMORFOS

FREDDY FERNÁNDEZ-ROJAS<sup>1</sup>, CARLOS J. FERNÁNDEZ-ROJAS<sup>1</sup>, KEYFFER J. SALAS P.<sup>1</sup>, VÍCTOR J. GARCÍA<sup>1</sup>, ERNESTO E. MARINERO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Grupo de Física de la Materia Condensada.  
La Hechicera, Mérida 5101 Venezuela. e-mail: freddyf@ula.ve

<sup>2</sup> San Jose Research Center 3403 Yerba Buena Road San Jose CA 95135.

Recibido: noviembre de 2007

Recibido en forma final revisado: abril de 2008

### RESUMEN

Se estudia la física de la conductividad térmica y sus aspectos más importantes en una variedad de materiales. La conductividad térmica es influenciada por diferentes mecanismos de dispersión de fonones o electrones, los cuales limitan el transporte de energía térmica en el sólido. La conductividad térmica a una temperatura cercana al 80% de la temperatura de fundición es elevada en metales (~300 W/mK) y en semiconductores (~22 W/mK); es baja en dieléctricos (~6 W/mK) y es muy baja en materiales amorfos (~1,5 W/mK). En particular, en materiales amorfos la muy baja conductividad térmica es consecuencia del desorden atómico y de la ocurrencia de procesos de dispersión asociados a la existencia de potenciales de pozo doble asimétricos y a la presencia de modos vibracionales localizados. El propósito de este estudio es revisar las teorías existentes para explicar la conductividad térmica en sólidos y así identificar aspectos o procesos físicos relevantes en el régimen de muy altas temperaturas y antes de la temperatura de fundición, que nos permita articular las conclusiones en un referencial que nos sirva de guía para la especificación y preparación de materiales que puedan ser usados en la elaboración de la nueva generación de barreras térmicas. Nuestro interés se restringe al estudio de la conductividad térmica en sólidos dieléctricos a muy altas temperaturas, en donde hemos encontrado que la contribución de los fonones con un camino libre medio del orden de las dimensiones de las constantes de la red es muy importante y en algunos casos también se logra identificar una contribución relevante por parte de los electrones y/o fonones localizados (fractones localizados).

*Palabras clave:* Conductividad térmica, Fonones, Electrones, Fractones, Fonones localizados, Barreras térmicas.

## THERMAL CONDUCTIVITY IN METALS, SEMICONDUCTORS, DIELECTRICS AND AMORPHOUS MATERIALS

### ABSTRACT

We studied the physics underlying thermal conductivity and the most important thermal properties in a myriad of materials. Thermal conductivity is determined by different phonons or electron scattering mechanisms that limit the transport of thermal energy inside the solid. For the sake of the analysis, thermal conductivity close to 80% of melting point in metals is elevated (~300 W/mK) and low in semiconductors (~22 W/mK); is lower in dielectrics (~6 W/mK) and is very low in amorphous materials (~1,5 W/mK). The very low thermal conductivity in amorphous materials is a consequence of the atomic disorder, the occurrence of scattering processes associated with the existence of asymmetric double-well potential and localized vibrational modes. The purpose of this study is to review existing theories explaining the thermal conductivity of solids and so identify issues or relevant physical processes with regard to conditions of very high temperature and near to the melting point that could be important when studying thermal conductivity. This would allow us to place the findings in a framework that could guide the functionalization and preparation of materials that can be used in the elaboration of the new generation of thermal barrier coatings. Our interest is restricted to the study of thermal conductivity at very high temperatures in dielectric solids, where we found that the contribution of phonons with a free path of the order of an interatomic spacing is very important and in some cases we also found relevant the contribution of electrons and/or localized phonons (fractons).

*Keywords:* Thermal conductivity, Phonons, Electrons, Fractons, Localized phonons, Thermal barriers coating.

## INTRODUCCIÓN

La teoría cinética elemental de los gases conduce a la siguiente ecuación para la conductividad térmica,  $\kappa = (1/3)C_V^{SP}v_l$ , donde  $v$  es la velocidad promedio de los portadores de energía térmica,  $l$  es el camino libre medio de dichas partículas (distancia promedio recorrida entre colisiones sucesivas) y  $C_V^{SP}$  es el calor específico a volumen constante. En un sólido existen diferentes portadores de energía térmica, siendo los electrones y fonones o paquetes de ondas elásticas los más representativos. Hay algunos casos en los cuales las ondas electromagnéticas (radiación térmica), ondas de spin y otras son consideradas como portadores de energía térmica, lo que nos permite generalizar la expresión anterior a:  $\kappa = \sum_i C_i^{SP} v_i l_i$ , el subíndice  $i$  denota el tipo de portador y la sumatoria está dada sobre un conjunto de portadores.

La conductividad térmica es afectada por una variedad de mecanismos de dispersión de los portadores de energía térmica. La frecuencia de ocurrencia de eventos de dispersión determina en buena medida la conductividad térmica. El camino libre medio de los portadores es limitado por la naturaleza del elemento dispersante, tales como: impurezas, imperfecciones de la red, interacción fonón-fonón, interacción electrón-fonón, etc.

Basado en las teorías propuestas por Debye (1914); Peierls (1929); Klemens (1951), para explicar la conductividad térmica de los sólidos cristalinos Callaway (1959) desarrolló un modelo fenomenológico que facilita el cálculo de la conductividad térmica de la red a bajas temperaturas. Para ello consideró los siguientes mecanismos de dispersión:

- Impurezas (isótopos)
- Proceso normal de tres fonones
- Procesos «umklapp»
- Dispersión por la frontera de la muestra

En el modelo de Callaway (1959), no existe distinción entre un fonón longitudinal y un fonón transversal, el tiempo de relajación para procesos normal y umklapp es equivalente ( $\tau_N^{-1} \cong \tau_U^{-1}$ ) y proporcional a  $\omega^2 T^3$ , expresión sólo válida para fonones longitudinales de baja frecuencia. Un modelo más completo de la conductividad térmica fue propuesto por Holland (1963), este modelo considera además de las contribuciones señaladas por Callaway (1959) la contribución de fonones longitudinales y transversales (diferentes fonones polarizados).

No fue sino hasta comienzos del siglo XXI cuando Srivastava (2001) partiendo del modelo de Callaway (1959) y Holland

(1963) conceptualizó un modelo, suficientemente general como para explicar la conductividad térmica en sólidos cristalinos en todo el rango de temperaturas desde 0 K hasta aproximadamente la temperatura de fundición. En este modelo se expresa la conductividad térmica como una función de la dinámica de los fonones, la cual es influenciada por los diferentes mecanismos de dispersión que se manifiestan entre fonones durante el transporte de energía térmica. El modelo propuesto por Srivastava (2001) usa conceptos propios de la física estadística y toma en consideración cuatro elementos esenciales: a) la relación de dispersión de los fonones  $\omega = \omega(\mathbf{q}_s)$ , la cual relaciona la frecuencia de vibración  $\omega$  y el vector de onda  $\mathbf{q}$ ; b) el tiempo de relajación  $\tau(\mathbf{q}_s) = l(\mathbf{q}_s)/v_s(\mathbf{q}_s)$ , el cual incluye el camino libre medio para los fonones en todos sus posibles modos o mecanismos de interacción y a diferente temperatura; c) la estadística de Bose-Einstein y d) un método numérico confiable para ejecutar la suma de la expresión.

El propósito de este estudio es revisar las teorías existentes para explicar la conductividad térmica en sólidos y así identificar aspectos o procesos físicos relevantes en el régimen de muy altas temperaturas y antes de la temperatura de fundición, que nos permita articular las conclusiones en un referencial que nos sirva de guía para la especificación y preparación de materiales que puedan ser usados en la elaboración de la nueva generación de barreras térmicas.

## CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN SÓLIDOS

En un sólido varios portadores de energía contribuyen a la conductividad térmica, estos son fonones, electrones, fractones, fotones, par electrón-hueco, y electrones y huecos. Si consideramos que cada portador contribuye en forma independiente a la conductividad térmica, la expresión más general de la conductividad térmica para los sólidos se define entonces como la sumatoria de todas las contribuciones:

$$\kappa = \kappa_{\text{fonón}} + \kappa_{\text{electrón}} + \kappa_{\text{fractón}} + \kappa_{\text{fotón}} + \dots \quad (1)$$

donde:

$$\kappa_{\text{fonón}} = \frac{h^2}{3Vk_B T^2} \sum_{\mathbf{q}_s} c_s^2(\mathbf{q}) \omega^2(\mathbf{q}_s) \dots \quad (\text{fonones}) \quad (2)$$

$$\dots \tau(\mathbf{q}_s) \bar{n}(\mathbf{q}_s) (\bar{n}(\mathbf{q}_s) + 1)$$

$$\kappa_{\text{electrón}} = \frac{\pi^2}{3} \frac{Nk_B^2}{mv_e} \tau_e T \quad (\text{electrones libres en metales}) \quad (3)$$

$$\kappa_{\text{electrón}} = 2 \frac{T}{\rho} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 + \frac{b}{(1+b)^2} \left( 4 + \frac{E_G}{k_B T} \right)^2 \frac{T}{\rho} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2$$

(electrones libres en semiconductores) (4)



El primer término del lado derecho de la ecuación (4) representa la contribución de los portadores de carga llamado a veces término polar y el segundo término representa la contribución del par electrón-hueco o termino bipolar:

$$\kappa_{\text{fractón}} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} C_{\alpha}(T) D_{\alpha}(T) \quad (5)$$

(fractones en materiales amorfos)

con  $D_{\alpha}(T) \cong \tau_{\text{fractón}}^{-1}(\omega_{\alpha}, T) R^2(\omega_{\alpha}) \quad (6)$

$$\kappa_{\text{fotón}} = \frac{16}{3} \sigma_R n^2 T^3 l_{\text{fotón}} \quad (\text{fotones}) \quad (7)$$

En las ecuaciones de la (2) a la (7);  $\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $V$  representa el volumen del cristal,  $T$  es la temperatura,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $\omega(\mathbf{q}s)$  es la frecuencia,  $c_s(\mathbf{q}) = \nabla \omega(\mathbf{q}s)$  es la velocidad de grupo del paquete de ondas elásticas,  $\bar{n}(\mathbf{q}s)$  es el número promedio de fonones en el  $\mathbf{q}$ -ésimo modo, dada por la función distribución de Bose-Einstein,  $\tau(\mathbf{q}s)$ ,  $\tau_e$ ,  $\tau_{\text{fractón}}$  son el tiempo de relajación efectivo para fonones con vector de onda  $\mathbf{q}$  e índice de polarización  $s$ , y el tiempo de relajación de electrones y fractones, respectivamente;  $m$  es la masa del electrón,  $v_e$  es la velocidad del electrón,  $N$  es el número de electrones,  $\rho$  es la resistividad eléctrica,

carga del electrón,  $b$  tasa de movilidad del par electrón-hueco,  $E_G$  es la brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción y,  $D_{\alpha}(T)$  es la constante de difusión asociada a el movimiento o viajes cortos «hopping» «salto» de los fractones o modos localizados,  $C_{\alpha}(T)$  es el calor específico a volumen constante del fractón en el modo  $\alpha$  y  $R(\omega_{\alpha})$  es la distancia entre la posición espacial de los estados inicial y final del fractón,  $\sigma_R$  es la constante de Stefan-Boltzmann,  $n$  es el índice de refracción y  $l_{\text{fotón}}$  es el camino libre medio del fotón.

El principal problema que se presenta al estudiar la conductividad térmica es determinar el comportamiento del camino libre medio de los portadores de energía térmica, debido a los diferentes mecanismos de dispersión que pueden ocurrir en el sólido. A continuación, identificamos los mecanismos de dispersión que consideramos más relevantes.

Existen varios mecanismos de dispersión que limitan el valor del camino libre medio  $l$  del portador. No trataremos todos ellos con detalles, pero incluiremos los más frecuentes en el proceso de conducción de energía térmica en la tabla 1.

Los tiempos de relajación se combinan usando el promedio geométrico para dar un valor efectivo total  $\tau$  de los diferentes procesos de dispersión:

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (8)$$

**Tabla 1.** Mecanismos de dispersión que limitan el valor del camino libre medio  $l$  del portador.

| Proceso de dispersión   | Tiempo de relajación   | Comentario   |
|---|--|--|
| Frontera<br>(dimensión de la muestra)<br>(Ziman, 1960)                              | $\tau_f^{-1}(s) = \frac{c_s}{L} \quad l \rightarrow L$   | $c_s$ velocidad del fonón en el modo de polarización $s$ , $L$ camino libre medio efectivo en la frontera (= diámetro del cristal), $l$ camino libre medio del fonón.  |
| Átomos de diferente masa<br>(Parrot y Stuckes, 1975)                                | $\tau_{dm}^{-1}(\mathbf{q}s) = \frac{w}{4\pi N} \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2 \frac{\omega^2(\mathbf{q}s)}{\bar{c}^3 \Pi}$   | $w$ es la concentración de átomos foráneos de masa $M + \Delta M$ , $\bar{c}$ es la velocidad promedio del sonido, $(1/\Pi) \sim (\omega/\omega_D)$ efecto de resonancia y $N$ número de partículas por unidad de volumen.   |
| Dislocaciones<br>(Srivastava, 1990)   | $\tau_{\text{dislocación}}^{-1} = D_1 N_d b^2 \omega$<br>$\tau_{\text{núcleo}}^{-1} = D_2 N_d \omega^2$  | $D_1$ y $D_2$ constante que dependen del número de dislocaciones, $N_d$ número de dislocaciones por unidad de área, $b$ módulo del vector de Burgers.  |
| Fronteras de grano<br>(Srivastava, 1990; Omini y Sparavigna, 2000)                  | $\tau_{\text{fg}}^{-1} \propto \omega^2 \quad \text{y} \quad \tau_{\text{fg}}^{-1} \propto \omega^n$   | La dispersión varía con la frecuencia del fonón $\omega$ en la forma de $\omega^n$ , $n$ entre 0 y 1.  |
| Interacción Fonón-Fonón<br>(Srivastava, 2001);<br>(Fernández <i>et al.</i> 2006)    | $\tau_{3\text{fon}}^{-1} = (A_1 \omega + A_2 \omega^2) \gamma^2 T$<br>$\tau_{4\text{fon}}^{-1} = B (5\gamma^4 + \gamma'^2 - 2\gamma^2 \gamma') \omega^2 T^2$   | $A_1$ , $A_2$ y $B$ son constantes, $\gamma$ es el parámetro de Grüneisen.   |
| Impurezas magnéticas<br>(Srivastava y Verma, 1974)<br>(Spavieri <i>et al.</i> 1980) | $\tau_{\text{im}}^{-1} = C \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar \delta \omega + \hbar \Gamma(T)}{(\Delta - \hbar \omega)^2 + \frac{1}{4} [\hbar \delta \omega + \hbar \Gamma(T)]^2}$<br>$C = \frac{\pi \omega_0}{dv^2} \langle b U a \rangle^2 F(\omega_0, T) n_s$ | $\Gamma(T)$ ancho entre dos niveles de energía, $\hbar \delta \omega$ frecuencia de propagación del paquete de onda, $\Delta$ separación entre niveles de energía, $\langle b U a \rangle^2$ fortaleza «strength» de acoplamiento spin-fonón, $F(\omega_0, T)$ fracción de la diferencia de población de electrones entre los niveles involucrados en la transición electrónica, $n_s$ concentración de spines, densidad del cristal, $\bar{c}$ velocidad promedio del sonido. |

## CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN METALES

La conductividad térmica en metales es modelada considerando que las contribuciones más importantes son debidas a los electrones libres (ecuación 3) y a los fonones (ecuación 2). En general, la energía térmica es transportada en mayor cantidad por electrones y en menor cantidad por fonones, aunque a altas temperaturas se hace más relevante la contribución debida a los fonones.

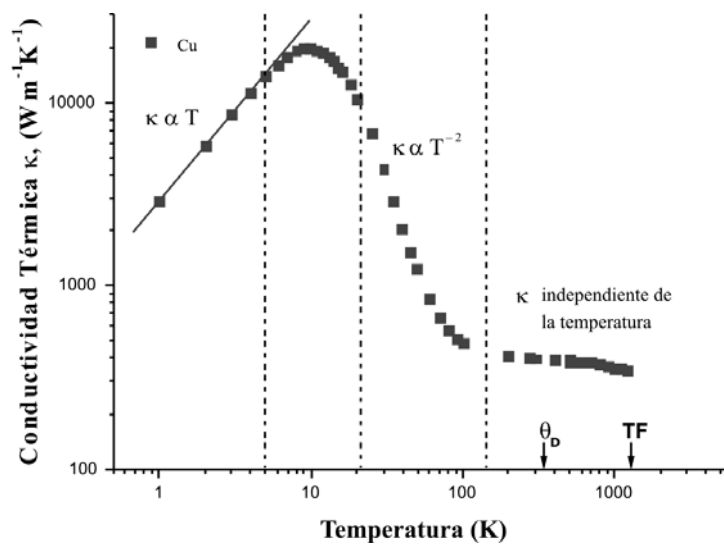
Existen varios mecanismos de dispersión de electrones y fonones que limitan el valor del camino libre medio de los portadores de energía térmica en los metales; a continuación, trataremos los mecanismos de dispersión más relevantes, para ello dividiremos la gráfica de  $\kappa$  vs.  $T$  en cuatro regiones, dependiendo del patrón de variación de la conductividad con la temperatura.

La figura 1 muestra la conductividad térmica como función de la temperatura de un metal puro, en este caso particular la del cobre. La gráfica está dividida en cuatro regiones con la intención de identificar y mostrar los diferentes mecanismos de dispersión en todo el rango de temperatura desde 0 K hasta la temperatura de fundición. En la región I, con temperaturas entre 0 y 5 K, domina la dispersión de electrones por impurezas, defectos de la red y frontera o dimensiones del metal. El camino libre medio de los electrones es inversamente proporcional a la concentración de impurezas, es decir,  $l_e \propto 1/n_i$  y la conductividad se incrementa en

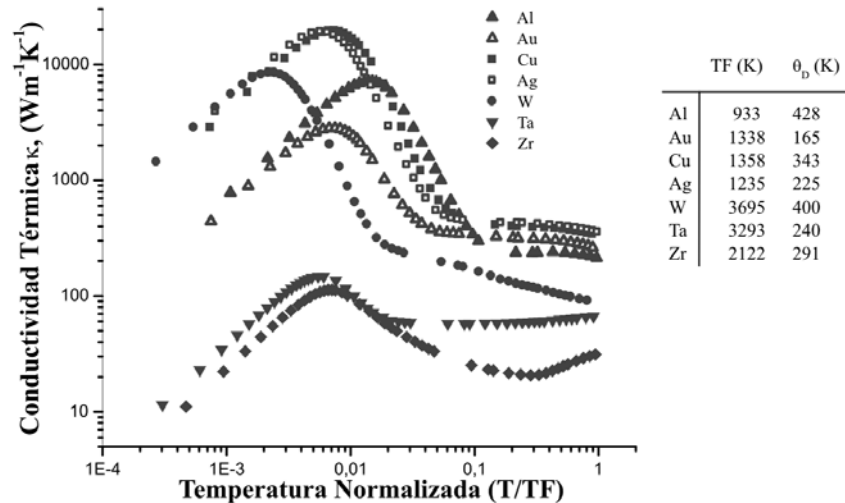
proporción a la temperatura ( $\kappa \propto T$ ). La región II, donde la conductividad térmica alcanza un máximo, es influenciada por el efecto del tamaño de los granos, dislocaciones y la anarmonicidad en la red. Esta región define una transición entre la región I y la región III.

En la región III, la influencia de las anarmonicidades de la red son significativas, lo que conduce a una disminución de la conductividad térmica, en este caso, la concentración de fonones se incrementa con la temperatura elevada al cubo ( $n_{\text{fonones}} \propto T^3$ ) y  $l_{\text{fonón}} \propto T^{-3}$ , así la conductividad térmica se hace proporcional al inverso de la temperatura elevada al cuadrado ( $\kappa \propto T^{-2}$ ). Finalmente en la región IV, la concentración de fonones se incrementa con la temperatura ( $n_{\text{fonones}} \propto T$ ), el camino libre medio del fonón es inversamente proporcional a la temperatura ( $l_{\text{fonón}} \propto T^{-1}$ ) y la conductividad térmica se hace independiente de la temperatura. Así, en la región IV el comportamiento de la conductividad térmica es debido a electrones y fonones cuyo camino libre medio es del orden del espaciamento interatómico (Auerbach y Allen, 1984).

En la figura 2, se puede observar la dependencia de la conductividad térmica en función de la temperatura normalizada con respecto al punto de fundición para varios metales, desde metales con un punto de fundición elevado como el W, Ta y Zr, hasta metales con un menor punto de fundición (Cu, Ag, Al, Au).



**Figura 1.** Dependencia de la conductividad térmica con la temperatura para el cobre, en donde, TF es la temperatura de fundición ( $\sim 1348$ ) y  $\theta_D$  ( $\sim 343$  K) es la temperatura de Debye (Shackelford & Alexander, 2001).



**Figura 2.** Conductividad térmica en función de la temperatura normalizada con respecto al punto de fundición. Datos tomados de (Shackelford & Alexander, 2001).

La conductividad térmica en cada metal, tiene un máximo en la región intermedia a bajas temperaturas. Cuanto más pura es la muestra mayor y mejor definido es este máximo, de acuerdo a la figura 2. Por debajo de este máximo la conductividad es proporcional a la temperatura y esta dependencia lineal se puede observar en la figura 2.

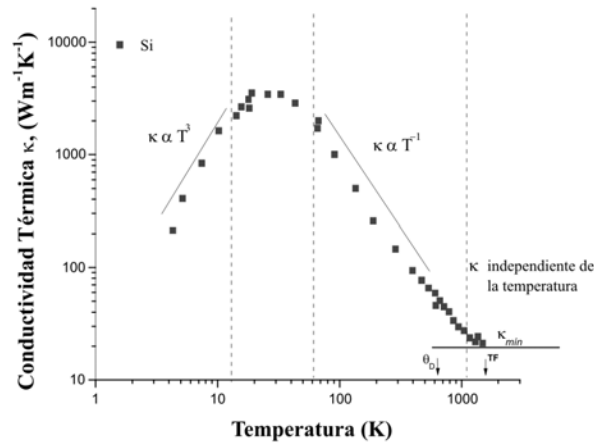
La conductividad térmica en semiconductores y dieléctricos es más complicada que la de los metales porque, además de que los procesos de dispersión de electrones dependen significativamente de la temperatura (a altas temperaturas en dieléctricos), como en el caso de un metal, el número real de portadores de energía térmica varía con la temperatura. Hemos visto que en los metales, la dispersión de electrones libres ocurre por la interacción con los fonones y átomos de impurezas. En los semiconductores y dieléctricos ocurren estos dos tipos de interacción, pero su dependencia con la temperatura es diferente. A continuación, se discute el comportamiento de la conductividad térmica en semiconductores y dieléctricos.

### CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN SEMICONDUCTORES Y DIELECTRICOS

Los fonones son los principales contribuyentes a la conductividad térmica en los sólidos no metálicos. Es importante conocer la relación de dispersión ( $\omega = \omega(\mathbf{q})$ ) que relaciona la frecuencia de vibración  $\omega$  y el vector de onda  $\mathbf{q}$ , y el camino libre medio del fonón, el cual puede ser obtenido resolviendo la ecuación de transporte de Boltzmann (Srivastava, 1990).

A medida que la temperatura en el sólido cambia, el espectro de vibraciones de la red cambia: a bajas temperaturas dominan modos vibracionales de baja frecuencia (longitud de onda larga) y la conductividad térmica depende del tamaño y forma del cristal, si se incrementa la temperatura dominan modos de alta frecuencia (longitud de onda corta) y la conductividad aumenta hasta alcanzar un máximo, a temperatura por arriba de este máximo la conductividad térmica es limitada por la interacción fonón-fonón. Cerca del máximo,  $\kappa$  es afectado por las imperfecciones e impurezas en el sólido. Finalmente a muy altas temperaturas  $\kappa$  se hace independiente de la temperatura y su magnitud se reduce a un valor pequeño (Clarke, 2003; Fernández *et al.* 2006). En semiconductores a muy altas temperaturas (temperaturas mucho más elevadas que la temperatura de Debye,  $T \gg \theta_D$ ), la contribución a la conductividad por parte de los electrones resulta ser importante (~40%) (Glassbrenner & Slack, 1964; Fulkerson *et al.* 1968). En semiconductores la conductividad térmica total resulta de sumar la contribución de los fonones, (ecuación (2)), la contribución de los electrones, (ecuación (4)), y la contribución de la radiación térmica (Parrot, 1975; Kelly *et al.* 2006), (ecuación 1), en el caso de dieléctricos corresponde a las ecuaciones (2) y (7).

En la figura 3, se muestra la conductividad térmica en función de la temperatura para un semiconductor típico, como el silicio. También se resaltan las cuatro regiones características de diferentes regímenes de conductividad térmica, que a su vez y a diferencia de los metales, son caracterizados por diferentes mecanismos de dispersión, los cuales se muestran en la tabla 1.

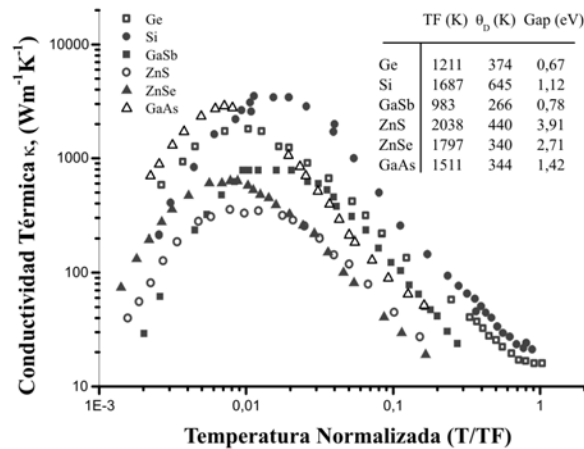


**Figura 3.** Dependencia de la conductividad térmica con la temperatura en el silicio.  $TF$  ( $\sim 1687$  K),  $\theta_D$  ( $\sim 645$  K) y  $\kappa_{\min}$  son la temperatura de fundición, la temperatura de Debye y el valor mínimo de la conductividad térmica, respectivamente (Fernández *et al.* 2006).

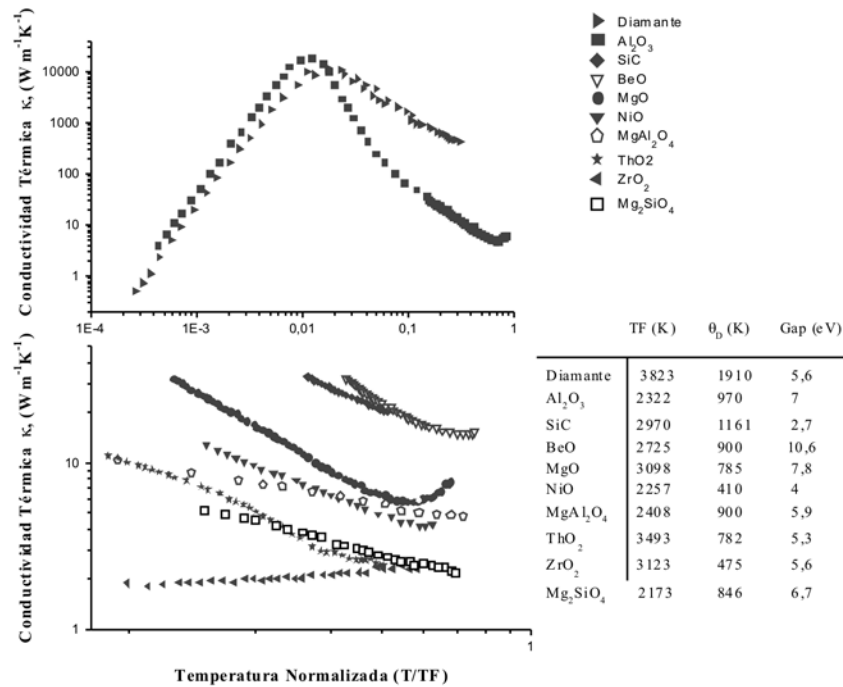
En la región I, la conductividad térmica es determinada por las dimensiones físicas del material, el tamaño del grano y el espaciamiento entre dislocaciones. En la región II se reducen las contribuciones por efecto del tamaño de los granos, dislocaciones y por falta de armonía (anarmonía) en la red. El pico en la región II usualmente ocurre a una temperatura  $\sim \theta_D/20$ . A temperaturas por encima de este pico, en la región III, la falta de armonía (anarmonía) de los fonones comienza a ser significativa disminuyendo la conductividad térmica de forma tal que  $\kappa$  se hace proporcional al inverso de  $T$  ( $\kappa \propto T^{-1}$ ). Finalmente, en la región IV el comportamiento de la conductividad térmica es debido a fonones cuyo camino libre medio es del orden de un espaciamiento interatómico y la conductividad se hace independiente de la temperatura (Fernández *et al.* 2006).

En la figura 4, se observa la dependencia de la conductividad térmica en función de la temperatura normalizada con respecto a la temperatura de fundición para varios semiconductores.

En semiconductores y dieléctricos la principal contribución a la conductividad térmica es debido a fonones. A altas temperaturas se observa que la conductividad disminuye debido a la interacción fonón-fonón y procesos de múltiples fonones. La figura 5 muestra la dependencia de la conductividad térmica en función de la temperatura normalizada con respecto al punto de fundición para el diamante y varias muestras policristalinas de óxidos.



**Figura 4.** Conductividad térmica en función de la temperatura normalizada con respecto al punto de fundición de algunos semiconductores. Datos tomados de: Ge, Si, (Glassbrenner & Slack, 1964); GaSb, GaAs (Srivastava, 1990); ZnS, ZnSe, (Slack, 1972).



**Figura 5.** Conductividad térmica en función de la temperatura normalizada con respecto al punto de fundición. Datos tomados de: diamante (Olson *et al.* 1993; Phillpot & McGaughey, 2005); muestras policristalinas de óxidos (Clarke, 2003; Phillpot & McGaughey, 2005).

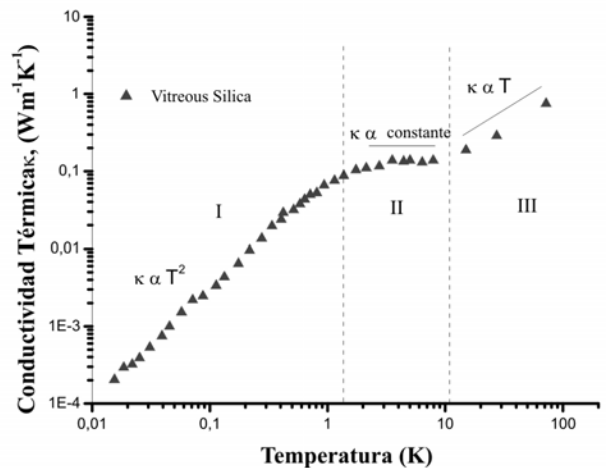
Mientras que los materiales cristalinos y, en menor medida, los semicristalinos presentan un patrón regular y repetitivo de átomos o iones formado de estructuras tridimensionales periódicas, los materiales amorfos no tienen orden de largo alcance o estructura cristalina, es decir, no tienen un ordenamiento periódico.

Nuestra preocupación principal es describir y explicar algunas propiedades importantes de los sólidos amorfos, actualmente el interés en este campo es la búsqueda de nuevos materiales para la elaboración de barreras térmicas. A continuación se discute el comportamiento de la conductividad térmica en estos materiales.

### CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN SÓLIDOS AMORFOS

En los sólidos amorfos en general, la conductividad térmica tiene un valor muy pequeño a temperatura ambiente, cuando se compara con otros materiales y se reduce aún más al disminuir la temperatura. Esta baja conductividad es consecuencia del desorden atómico, que es responsable del camino libre medio tan pequeño,  $l$ , de los fonones. La diferencia en la conductividad térmica en un sólido amorfo y en su fase cristalina se resume en tres características principales: i) a temperaturas entre 0 y 3 K, la conductividad

térmica es proporcional al cuadrado de la temperatura ( $\kappa \propto T^2$ ), ii) los sólidos amorfos no exhiben un pico en la curva  $\kappa$  vs.  $T$ , el cual es característico de todos los sólidos cristalinos, así, para los amorfos la conductividad se hace constante entre 3 y 15 K y iii) por arriba de 15 K, hay un incremento de la conductividad con el aumento de la temperatura (Jagannathan *et al.* 1989; Srivastava, 1990). Estas tres características son mostradas por las regiones I, II, III en la figura 6.



**Figura 6.** Dependencia de la conductividad térmica con la temperatura en sólido amorfo.



En la región I o temperatura por debajo del «plateau» ( $< 3$  K), dominan fonones de baja energía, la fuente principal de dispersión de fonones en este rango de temperatura se debe a la presencia de estados de tunelamiento. La dispersión resonante ocurre entre dos niveles de baja energía del potencial de pozo doble asimétrico. El camino libre medio de los fonones en cada evento de dispersión varía con la temperatura de acuerdo a la siguiente expresión,  $l \propto \coth(\hbar\omega/2k_B T)$ , para fonones de bajas frecuencias, el camino libre medio es proporcional a la temperatura ( $l \propto T$ ) y la conductividad térmica es proporcional a  $T^2$ . En la región II a temperaturas entre 3 y 15 K, la conductividad se hace constante. Orbach *et al.* (1986) sugieren un modelo para explicar este comportamiento basado en las interacciones anarmónicas entre fractones (longitud de onda corta) y fonones (longitud de onda larga). El modelo de Orbach introduce la idea de fonones propagándose a baja frecuencia ( $\hbar\omega < k_B T$ ) y fractones localizados espacialmente a alta frecuencia con temperatura  $T \approx \hbar\omega_c/k_B$ , donde;  $\omega_c$  es la frecuencia umbral de separación entre un fonón y un fractón. Los fractones no portan energía térmica debido a que representan modos vibracionales localizados. Por lo tanto, los fonones de muy corto camino libre medio ( $l_{\text{fonón}}$ ) son el único medio de transporte de energía térmica. Considerando que el camino libre medio del fonón es independiente de la temperatura, la conductividad térmica se hace constante (Alexander *et al.* 1986). En esta región el principal proceso de dispersión del fonón es la interacción entre fractones y fonones del tipo:



A temperaturas por arriba del «plateau» o región III, la conducción de energía térmica es debido a fonones inducidos y mecanismos de salto «hopping» del fractón, conduciendo a una conductividad térmica que se incrementa con la temperatura. Las interacciones anarmónicas en esta región son del tipo:

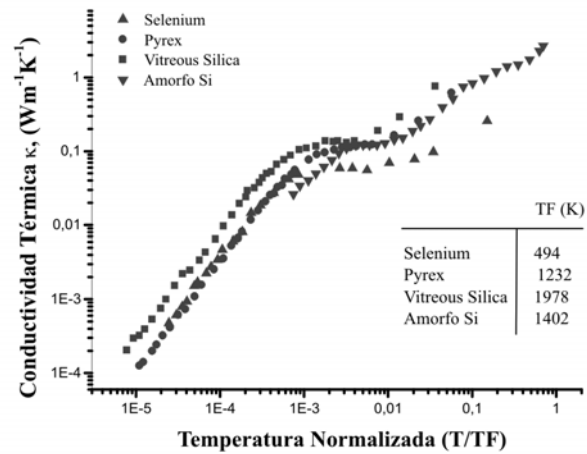


La conservación de la energía puede ser satisfecha considerando  $\omega_{\text{fonón}} \ll \omega_{\text{fractón}}$ . En la región III, el inverso del tiempo de vida del fractón (mecanismo de salto «hopping») se incrementa linealmente con la temperatura  $\tau_{\text{fractón}}^{-1} \propto T$  y el calor específico ( $C_\alpha(T)$ ) a temperaturas por arriba de la región de «plateau» es constante. Así, la conductividad térmica representada por la ecuación (5) es proporcional a T.

Considerando el mecanismo de salto del fractón como un mecanismo extra para la conducción de energía térmica, podemos expresar a temperaturas por arriba de la región de «plateau», a la conductividad térmica como proporcional a la temperatura ( $\kappa_{\text{fractón}} \propto T$ ).

La figura 7 muestra la conductividad térmica en función de la temperatura normalizada con respecto al punto de fundición para algunos sólidos amorfos.

De lo anteriormente expuesto surge una estrecha relación entre los principales procesos físicos que se manifiestan en los materiales estudiados a muy altas temperaturas. A continuación se menciona este comportamiento y se analiza la conductividad térmica a muy altas temperaturas para varios sólidos, en especial, para dieléctricos y amorfos.



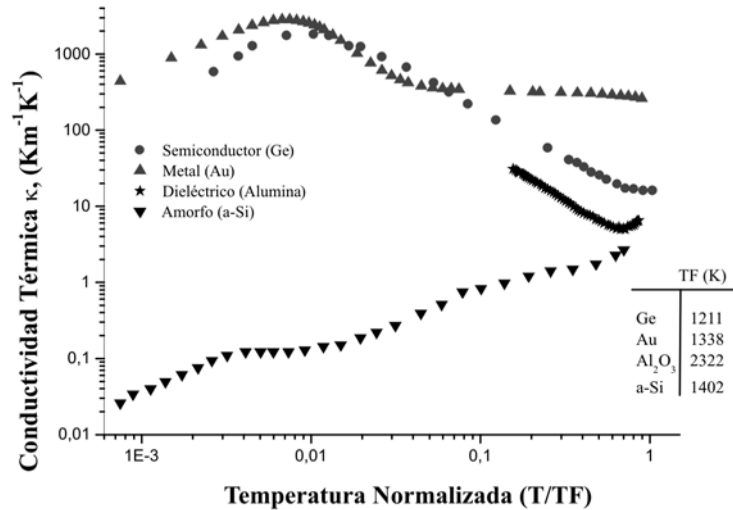
**Figura 7.** Conductividad térmica en función de la temperatura normalizada con respecto al punto de fundición. Datos tomados de: selenium, pirex, vitreous silica, (Zeller y Pohl, 1971; Srivastava, 1990); a-Si, (Phillpot & McGaughey, 2005).

## INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES A ALTAS TEMPERATURAS

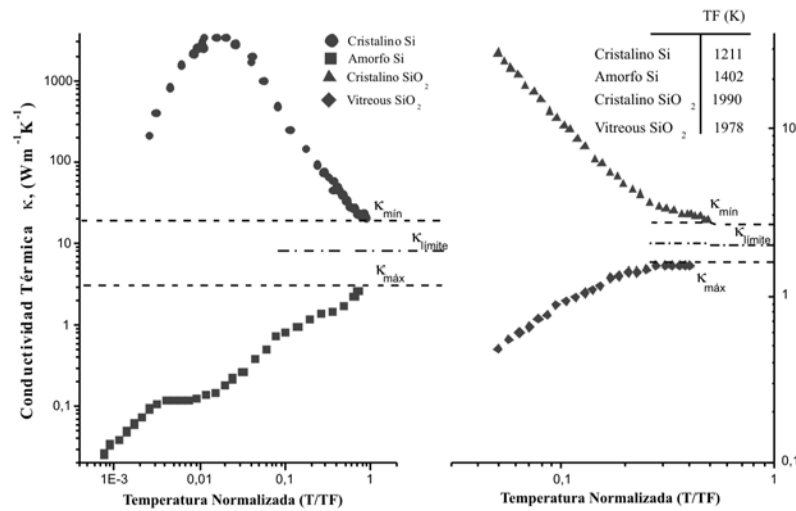
En la región de altas temperaturas ( $T > \theta_D$ ) y antes de la temperatura de fundición, los principales portadores que contribuyen a la conductividad térmica son; fonones y electrones (interacción electrón-fonón) en metales; fonones, electrones (par electrón-hueco, electrones, huecos) y fotones 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. Fractones y fonones en sólidos amorfos.

En la figura 8 se observa que la conductividad térmica a una temperatura cercana al 80% de la temperatura de fundición es elevada en metales ( $\sim 300$  W/mK) y en semiconductores ( $\sim 22$  W/mK); es baja en dieléctricos ( $\sim 6$  W/mK) y es muy baja en materiales amorfos ( $\sim 1,5$  W/mK).

La figura 9 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,



**Figura 8.** Conductividad térmica en función de la temperatura normalizada con respecto al punto de fundición, para el metal oro, semiconductor germanio, dieléctrico alúmina y silicio amorfo (a-Si). Datos tomados de: Ge (Glassbrenner & Slack, 1964); Au (Shackelford & Alexander, 2001); Alúmina (Clarke, 2003); a-Si (Phillpot & McGaughey, 2005).



**Figura 9.** Conductividad térmica en función de la temperatura normalizada con respecto al punto de fundición, para el Si cristalino, SiO<sub>2</sub> cristalino, Silicio amorfo (a-Si) y Vitreous SiO<sub>2</sub>. Datos tomados de: Si (Glassbrenner & Slack, 1964); SiO<sub>2</sub> Vitreous SiO<sub>2</sub> (Auerbach & Allen, 1984); a-Si (Phillpot & McGaughey, 2005).

en el caso de los dieléctricos hablamos de un valor mínimo de conductividad térmica antes del punto de fundición y en el caso de los materiales amorfos se habla de un valor máximo para la conductividad antes del punto de fundición. Este valor límite de la conductividad térmica a muy altas temperaturas es intrínseco al material y debe ser muy similar al valor de la conductividad térmica del sólido en su fase líquida.

Aunque los materiales amorfos muestran una conductividad térmica a temperatura ambiente mucho menor que la de los sólidos cristalinos (~1 W/mK), (figura 8), los datos sugieren que la diferencia en conductividad térmica entre un material

amorfo y un dieléctrico no es relevante a temperaturas muy por encima de la temperatura de Debye (Clarke y Phillpot, 2005), lo que nos 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 registrado a muy altas temperaturas (figura 9). Esta observación nos presenta la posibilidad del uso de materiales amorfos en la elaboración de barreras térmicas. Considerando que: 1) los sólidos amorfos muestran estabilidad a temperaturas elevadas (Majundar y Jana, 2001); 2) el muy bajo valor de  $\kappa$  a  $T \gg \theta_D$  debido a procesos de transporte

de energía térmica no convencionales, tales como el salto de fonones localizados.

## CONCLUSIONES

La conductividad térmica a una temperatura cercana al 80% de la temperatura de fundición es elevada en metales (~300 W/mK) y en semiconductores (~22 W/mK); es baja en dieléctricos (~6 W/mK) y es muy baja en materiales amorfos (~1,5 W/mK).

En metales puros la contribución más dominante es la de los electrones, siendo equivalente a unas veinte veces la contribución de los fonones. La conductividad térmica se hace constante a temperaturas por debajo de la temperatura de Debye y la contribución de fonones es importante a altas temperaturas.

Para metales la conductividad térmica comienza a ser constante a una temperatura entre 2 y 5% del punto de fusión (efecto de los fonones), mientras que para semiconductores y dieléctricos la conductividad se hace constante entre un 60 y 80% del punto de fusión (efecto de los electrones y otros portadores, como fonones localizados).

En semiconductores la contribución de electrones a bajas temperaturas es de un 3% y a muy altas temperaturas corresponde aproximadamente a un 60% (Glassbrenner y Slack, 1964).

En dieléctricos domina la contribución por fonones, la conductividad térmica se hace constante a muy altas temperatura. Los procesos de interacción fonón-fonón de alto orden que pueden ocurrir incluyen procesos de tres, cuatro y más fonones, los procesos de tres fonones y más, contribuyen a la dependencia de  $\kappa$  con  $T^{-1}$  siendo significativa la contribución de los procesos donde participan tres fonones, los procesos de cuatro fonones y más, los cuales juegan un rol relevante cuando la temperatura alcanza valores muy altos ( $T \gg \theta_D$ ) y la conductividad térmica alcanza su valor mínimo, sin embargo, se espera que exista contribución de otros portadores tales como electrones libres a muy altas temperaturas y antes de la temperatura de fundición, cuya naturaleza desconocemos y una contribución por mecanismos de salto «hopping» de modos vibracionales localizados. Es importante mencionar que el transporte de energía térmica por radiación es relevante a muy altas temperaturas.

Procesos físicos como los modos vibracionales localizados que se manifiestan en los materiales amorfos pueden jugar un rol muy importante en los materiales dieléctricos a muy

altas temperaturas y antes de la temperatura de fundición, ya que en ambos casos sus conductividades térmicas tienden a «converger» a un valor límite y la relación entre el valor máximo de la conductividad térmica en materiales amorfos y el valor mínimo de la conductividad en materiales cristalinos, podría servir para explicar en parte el valor de la mínima conductividad térmica a muy altas temperaturas para los sólidos cristalinos dieléctricos.

## REFERENCIAS

- AUERBACH, A. & ALLEN, P. B. (1984). *Physical Review B*, 29 (6); 2884-2890.
- ALEXANDER, S., ENTIN-WOHLMAN, O., ORBACH, R. (1986). *Physical Review B*, 34 (4); 2726-2734.
- CALLAWAY, J. (1959). *Physical Review*, 113 (4); 1046-1051.
- CLARKE, D.R. (2003). *Surface and Coatings Technology*, 163 (164); 67-74.
- CLARKE, D.R. & PHILLIPOT, S.R. (2005). *MaterialsToday*, 22-29.
- DEBYE, P. (1914). *Vortrage uber die kinetische theorie der materie und der elektrizitat*, Teubner, Berlin.
- FERNÁNDEZ, F., RONDÓN, E., SANCHEZ, F., SALAS, K., GARCÍA, V., MAURO, J. (2006). *Revista de la Facultad de Ingeniería (UCV, Caracas)*, 21 (2); 21-27.
- FULKERSON, W., MOORE, J.P., WILLIAMS, R.K., GRAVES, R. S., McELROY, D. L. (1968). *Physical Review*, 167 (3); 765-782.
- GLASSBRENNER, C.J., & SLACK, G.A. (1964). *Physical Review*, 134 (4A); A1058-A1069.
- HOLLAND, M.G. (1963). *Physical Review*, 132 (6); 2461-2471.
- JAGANNATHAN, A., ORBACH, R., ENTIN-WOHLMAN, O. (1989). *Physical Review B*, 39 (18); 13465-13477.
- JAMES, F. S., & WILLIAM, A. (2001). *Materials Science and Engineering Handbook. Third Edition*. Crs Press.
- KLEMENS, P.G. (1951). *Proc. R. Soc.* A208; 108.
- MAJUNDAR, A. & JANA, S. (2001). *Bull. Mater. Sci*, 24 (1); 69-77.
- MATTHEW, J.K., WOLFE, D.E., SINGH, J. (2006). *Applied Ceramic Technology*, 3 (2); 81-93.

- OLSON, J. R., & POHL, R. O. (1993). *Physical Review B*, 47 (22); 14850-14856.
- OLSON, J.R., POHL, R.O., VANDERSANDE, J.W., ZOLTAN, A., ANTHONY, T.R., BANHOLZER, W.F. (1993). *Physical Review B*, 47 (22); 14850-14856.
- OMINI, M., & SPARAVIGNA, A. (2000). *Physical Review B*, 61 (10); 6677-6688.
- PARROT, J.E., & STUCKES, A.D. (1975). *Thermal Conductivity of Solids*. London: Pion Ltd.
- PHILLPOT, S.R., & MCGAUGHEY, J.H. (2005). *Materialstoday*; 18-20.
- PIERLS, R. (1929). *Ann. der Phys*, 3; 1055.
- SRIVASTAVA, G. P. & VERMA, G.S. (1974). *Physical Review B*, 10(1); 219-225.
- SPAVIERI, G., CABREA, F., MARCANO, G., ROMERO, H. (1980). *Physical Review B*, 21 (4); 1610-1616.
- SLACK, G.A. (1972). *Physical Review B*, 6 (10); 3791-3800.
- SRIVASTAVA, G.P. (2001). *Materials Research Society Bulletin*, 26 (6); 445-450.
- SRIVASTAVA, G.P. (1990). *The Physics of Phonons*. Bristol: Adam Hilger.
- ZELLER, R. C., & POHL, R.O. (1971). *Physical Review B*, 4 (6); 2029-2041.
- ZIMAN, J.M. (1960). *Electrons and Phonons* (First Edition ed.). Clarendon: Oxford.