



Departament d'Enginyeria Electrònica



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA**  
**DEPARTAMENT D'ENGINYERIA ELECTRÒNICA**

**“CARACTERIZACIÓN DE SKUTTERUDITES  
COMO MATERIAL TERMOELÉCTRICO  
DESARROLLADO CON NANOTECNOLOGÍA”**

Tesi doctoral presentada per a  
l'obtenció del títol de doctor

Antonio Miguel López Martínez  
Director: Rafael Pindado Rico

# ÍNDICE

## 1. INTRODUCCIÓN

1.1. GENERALIDADES	1
1.2. MATERIALES TERMOELÉCTRICOS	2
1.3. CARACTERIZACIÓN BÁSICA DEL MONOMÓDULO TERMOELÉCTRICO	6
1.3.1. Balance energético en el material termoeléctrico	8
1.4. GENERALIZACIÓN A VARIOS NIVELES DE CÉLULA	9
1.5. HERRAMIENTAS DESARROLLADAS PARA LA MEDIDA DE PARÁMETROS	10
1.6. OBJETIVOS DE LA TESIS	12

## 2. MODELOS DE LA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA

2.1. INTRODUCCIÓN	14
2.2. RENDIMIENTO ÓPTIMO EN FUNCIÓN DE LA FIGURA DE MERITO	14
2.3. SIMULACIÓN BÁSICA DE UN MONOMÓDULO TERMOELÉCTRICO	16
2.4. MODELO DE LA ESTRUCTURA COMPLETA DE UNA CÉLULA TERMOELÉCTRICA	21
2.4.1. El efecto Thomson en un medio isotrópico	24
2.4.2. Acción convectiva en la superficie de la estructura termoeléctrica	25
2.5. DETERMINACIÓN MACROSCOPICA DEL FLUJO DE CALOR MEDIANTE SOLUCIONES LINEALES	27
2.5.1. Introducción	27
2.5.2. Solución al modelo propuesto	28
2.5.3. Evolución gráfica	31

2.6. MODELO EN ELEMENTOS FINITOS	34
2.6.1. Consideraciones prácticas	39
2.7. PROPIEDADES GEOMETRICAS DEL PEL	45
2.8. MODELO ELÉCTRICO EN FRECUENCIA	48
2.8.1. La impedancia compleja equivalente	50
2.8.2. Evolución de las temperaturas	52
2.9. CONCLUSIONES	58
<b>3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES TERMOELÉCTRICOS BASADOS EN BiTe</b>	
3.1. INTRODUCCIÓN	60
3.2. LA FIGURA DE MERITO Z	63
3.2.1. Modelo teórico	65
3.2.1.1. Conductividad térmica	68
3.2.1.2. Dependencia térmica	70
3.3. OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES TERMOELECTRICAS EN COMPUESTOS DE $Sb_2Te_3$	73
3.4. UTILIZACIÓN DE $Ge_{1-x}Si_x$ COMO MATERIAL TERMOELÉCTRICO	78
3.5. CONSIDERACIONES GEOMÉTRICAS	80
3.6. DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS MEDIAS COMO MONOMÓDULO TEC	82
3.6.1. Introducción	82
3.6.2. Relación con el rendimiento	85
3.7. REALIZACIÓN PRÁCTICA	86
3.7.1. Obtención del coeficiente de seebeck con microprobe sobre una muestra de $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15} + Sb_3$	93
3.7.2. Características de un monomódulo n-p	96
3.8. CONCLUSIONES	98

## **4. EL MATERIAL SKUTTERUDITE**

4.1. INTRODUCCIÓN	101
4.2. EL SISTEMA FORMADO POR EL MATERIAL SKUTTERUDITE	102
4.2.1. Estructura del cristal	103
4.2.2. Conductividad térmica	108
4.2.3. Skutterudites rellenas	109
4.3. SOLUCIONES DEL TIPO $\text{CoSb}_{3-x}\text{As}_x$	111
4.3.1. Introducción	111
4.3.2. Evaluación de las propiedades termoeléctricas	112
4.4. CONCLUSIONES	117

## **5. REALIZACIÓN PRÁCTICA**

5.1. INTRODUCCIÓN	119
5.2. EXPERIMENTO 1	120
5.2.1. Evaluación de las propiedades termoeléctricas	121
5.2.2. Consideraciones finales	131
5.3. EXPERIMENTO 2	132
5.3.1. Evaluación termoeléctrica	136
5.4. EXPERIMENTO 3	143
5.4.1. Evaluación termoeléctrica	145
5.4.2. Detección de la anisotropía mediante microprobe	147
5.5. CONSIDERACIONES SOBRE LOS EXPERIMENTOS 2 Y 3	148
5.6. IMPLEMENTACIÓN DE UN MONOMÓDULO CON MATERIAL SKUTTERUDITE NANOESTRUCTURADO	149
5.6.1. Experimento	150
5.7. CONCLUSIONES	154

## **6. CONCLUSIONES**

6.1. INTRODUCCIÓN	156
6.2. ANTECEDENTES	156
6.3. CONCLUSIONES GENERALES	157
6.4. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO	161
6.4.1. Nuevos materiales nanoestructurados	162
6.4.2. Estructuras termoeléctricas	162
6.4.3 “Microprobe” como instrumento termoeléctrico	168

# CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1. GENERALIDADES.

Los módulos termoeléctricos han sido usados de forma extensiva tanto en modo Peltier como en modo Seebeck. Los desarrollos sufridos en dichos módulos termoeléctricos dependen esencialmente de dos factores, por una parte las propiedades termoeléctricas de los materiales que lo constituyen, principalmente los semiconductores y por otra parte la estructura externa a los semiconductores. La figura de mérito  $Z$  es actualmente la mejor manera de medir el rendimiento del semiconductor ya que relaciona parámetros intrínsecos del propio semiconductor como son el coeficiente de Seebeck, resistencia eléctrica y conductividad térmica. Cuando se trata de evaluar la estructura completa se utiliza el coeficiente de rendimiento COP (Coefficient Of Performance) que relaciona la potencia eléctrica con la potencia calorífica del módulo.

La gran mayoría de módulos termoeléctricos consiste en el ensamblaje de pares semiconductores de diferente dopaje unidos por un conductor que normalmente es cobre, entre dos cerámicas como soporte que deben ser un buen dieléctrico con mucha dureza mecánica. El rango de temperatura al cual deben trabajar los semiconductores es precisamente el principal factor para la elección de un tipo u otro. Generalmente es utilizado el Bismuto-Telurio que consigue  $Z$  elevadas hasta los  $250^{\circ}\text{C}$ . Actualmente se estudian muchos tipos de materiales entre ellos los llamados "Skutterudites" que es una combinación de tierras raras, conductores y semiconductores que intentan mejorar la figura de mérito. Para la cerámica es utilizado alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que tiene una buena conductividad térmica [1] [2] [3].

Las aplicaciones se pueden dividir en dos categorías, por el poder de enfriamiento y el rango de temperatura. La estructura termoeléctrica puede formar parte de la refrigeración interna de un chip como por ejemplo en una CPU, aplicaciones biológicas, estabilización de temperatura, etc. Las aplicaciones más extendidas están en un rango de hasta 50W donde el mercado se nutre de forma muy satisfactoria. En general el rendimiento (COP) es precisamente un factor que se debe mejorar. Cuando se utiliza la célula termoeléctrica como generador, es decir, en modo Seebeck, el área de utilización es más restringida. Es muy importante maximizar la contribución de cada termoelemento, es decir, una alta densidad de generación termoeléctrica. Para conseguir un aumento en el rendimiento entre otros factores es interesante el conocimiento de la geometría del semiconductor y su figura de mérito.

La caracterización de una célula termoeléctrica con precisión, ya funcione en modo Peltier o en modo Seebeck, es importante. Cuando se trata de modelar el semiconductor es necesario conocer la figura de mérito. Son variados los métodos desarrollados para realizar estas medidas, pero deben ser considerados con cierto grado de precaución [10][30][44]. El conocimiento de un material desde su fabricación hasta su caracterización es fundamental en el proceso de optimización de la estructura termoeléctrica.

Varios son los grupos de investigación en Europa que centran su atención en encontrar la mejor aleación que, en un margen de temperaturas determinada, preste el máximo rendimiento.

Existe actualmente, la necesidad de desarrollar nuevos métodos para la fabricación de materiales termoeléctricos para multitud de dispositivos y sistemas térmicos. La consecución de materiales apropiados puede conseguirse mediante métodos de “nanoestructuras” introduciendo así modificaciones estructurales en los materiales termoeléctricos [36]. Esto incluye el desarrollo de tecnologías para los diferentes pasos en la obtención de dicho material y su transformación en función de los parámetros requeridos ( compactación, forma, síntesis, contactos eléctricos, etc...). En este contexto la tesis que aquí se plantea aborda una parte fundamental del proceso como es la obtención y caracterización de nuevos materiales realizados mediante nanoestructura, así como el desarrollo de instrumentación para la obtención de los parámetros termoeléctricos requeridos.

En esta tesis doctoral se centra el esfuerzo en el desarrollo de varios compuestos del tipo Skutterudite no rellenada y su caracterización a partir de los parámetros usuales en el ámbito termoeléctrico, así como el desarrollo de instrumentación específica (Termo-microprobe). El trabajo se desarrolla en un entorno de investigación europea en donde se encuentra instituciones y empresas como el DLR (German Aerospace Centre) y PANCO (Physics Technology Development).

## 1.2. MATERIALES TERMOELÉCTRICOS.

El mejor avance en los materiales termoeléctricos basados en el bismuto-telurio se produce cuando se añaden compuestos con antimonio-telurio y bismuto-selenio. El uso de estos compuestos sólidos fue propuesto inicialmente por Ioffe y alt. [9]. Ellos sugieren una metodología para controlar el “scatering” de las cargas y la movilidad de los portadores.

Los mejores resultados se han obtenidos para compuestos de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  en materiales tipo p y n respectivamente y se sugiere que pueden existir mejoras en el uso de soluciones sólidas ternarias en vez de binarias. Por otro lado, durante muchos años no se encuentran materiales termoeléctricos basados en semiconductores que sean útiles a temperaturas elevadas superiores a la temperatura ambiente. Aparece entonces, el concepto de “phonon-glass electrón-crystal (PGEC), basado en la idea de Slack [41] de conseguir una mínima conductividad térmica del material mediante lo que llama una “guía hacía la ruptura” que en realidad es aprovechar adecuadamente los espacios intersticiales del cristal para añadir sólidos que controlen sus características entre ellas la conductividad térmica; esto sólo se consigue con rendimiento a elevadas temperatura.

Por otro lado, compuestos como el  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$  consiguen figuras de mérito de 0,82 a 225K [81]. A estas temperaturas la figura de mérito del  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  no es mayor de 0,7. A lo largo del tiempo se han realizado esfuerzos no solamente en el aumento de la figura de mérito sino también en las propiedades mecánicas de los semiconductores. Un ejemplo es la producción de material sintetizado. Los materiales sintetizados son más robustos que cuando se hacen crecer en forma de lingotes usando por ejemplo, el

proceso de Bridgman. Además, el bismuto-telurio es anisotrópico y particularmente para el material n la figura de mérito es inferior en policristalinos cuya orientación cristalina es más caótica que en los que la orientación de estos cristales está alineada.

Algunos experimentos han sido realizados en la línea del bismuto-telurio sintetizado con una orientación preferencial de sus grano[82]. El uso de un proceso de extrusión parece ser efectiva en la fabricación del material en relación con la alineación cristalina y sus propiedades mecánicas.

Aunque teóricamente se haya podido indicar valores de ZT alrededor de 4 [83], difícilmente experimentalmente se supera un ZT de 3. Un experimento interesante es la obtención de ZT a alta presión. Polvani et al. [84] observaron valores de ZT de 2,2 bajo presiones de 9 GPa. En compuestos de bismuto-telurio tipo p ( $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ).

Otra cuestión es el uso de estructuras de baja dimensión (low-dimensional structures). La idea del uso de estas estructuras fue concebida a partir de las teorías de Hicks y Dresselhaus [76] quienes calcularon los beneficios que se obtienen cuando una de las dimensiones se reducen a espacios interatómicos. El concepto fue verificado experimentalmente por Harman y al. [55] usando un sistema basado en compuestos de PbTe. Ellos encontraron que el coeficiente de Seebeck para una determinada conductividad eléctrica del material en una muestra “low-dimensional” era mayor que una muestra en volumen (bulk dimensional). Más tarde, usando una configuración de “quantum dot” basada en PbTe-PbSe, Harman et al. encontraron valores de 1,6.

El uso de nanoestructuras ha servido para dar un salto en el desarrollo de los materiales térmicos basados en semiconductores. Venkatasubramanian et al. [56] fabricaron compuestos de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  con resultados que daban ZT de 2,4 para material tipo p y 1,6 para el tipo n. Este bajo valor en el material tipo n es debido a que la corriente fluye en la dirección *c* del cristal y la movilidad del electrón es sustancialmente más pequeña que en la dirección *a* del cristal. Estos resultados positivos se atribuyen básicamente a la reducción de la conductividad térmica del cristal a valores de 0,22W/mK, unos valores que se aproximan al Slack mínimo.

Estos y otros trabajos indican que existe una rápida aproximación al límite de 4 en ZT sugerido teóricamente. Otros trabajos teóricos basados en el desarrollo de nanohilos (Lin et al. [85]) para el bismuto y por Rabin et al. para el Bi-Sb sugieren que el límite de ZT es posible incrementarlo incluso a valores de 20 [86].

Antes de que el bismuto-telurio apareciese en escena, el bismuto era el material más utilizado en termoelectricidad. De hecho el Bi tiene un valor superior del factor  $\mu(m^*/m)^{3/2}$  que está relacionado de forma directa con el coeficiente Seebeck, sin embargo, a temperatura ambiente esto no es así debido a la energía negativa del gap. En semiconductores de Bi-Sb, la energía positiva del gap es demasiado pequeña para que trabaje adecuadamente a temperatura ambiente. Es posible demostrar que la energía del gap puede aumentarse tanto como las dimensiones físicas se reducen. Heremans y al. [87] han medido valores extraordinarios del coeficiente de Seebeck en nanohilos de Bi. De todas formas, todavía es pronto para desechar la utilización de compuestos de bismuto-telurio, debido básicamente a tres factores:



- a) En el Bi y Bi-Sb la movilidad de los portadores no es afectada por un proceso de scattering igual que para el Bi-Te, el cual tiene una movilidad inferior de portadores.
- b) El Bi-Te tiene una menor conductividad térmica que el Bi-Sb en volumen.
- c) Ha sido demostrado prácticamente que en estructuras del tipo “low-dimensional” el Bi-Te consigue tener valores de ZT apreciablemente mayores que la unidad.

Evidentemente como el Bi-Te es un compuesto y no un elemento en consecuencia es más difícil de preparar y manipular entre otras cosas porque la masa efectiva de portadores en el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es mucho mayor en comparación con el elemento Bi y en consecuencia las impurezas químicas son mayores.

Es de destacar los cálculos realizados para el Bi [85] en referencia a estructuras unidimensionales y los trabajos de Venkatasubramanian [56] en materiales “casi dos dimensiones”. Parece posible que los efectos derivados de la estructuras de bandas de energía en el Bi-Te ayuden a una disminución en el espesor de la red o bien a un cambio a “quantum wire” o a “quantum dots”. La conductividad térmica es mayor en el eje cristalográfico  $a$ , hecho que puede ser comprobado ya la velocidad del sonido es mayor en esta dirección. En resumen, la conductividad térmica es mayor en el eje  $a$  que en el eje  $c$  que será precisamente la relación anisotrópica entre ejes.

La necesidad de obtener una mayor eficiencia termoeléctrica ha desarrollado estudios en nuevos semiconductores y materiales semimetálicos. Mientras que en el rango de temperatura ambiente los compuestos de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  han destacado por su rendimiento (Fig. 1.1.) en temperaturas entre 200 y 1000°C este rendimiento baja muchísimo. En los últimos años se han realizado esfuerzos en el estudio de materiales semiconductores llamados Skutterudites por sus particulares propiedades eléctricas y térmicas en rango de temperatura alto que consigue obtener elevadas figuras de mérito.

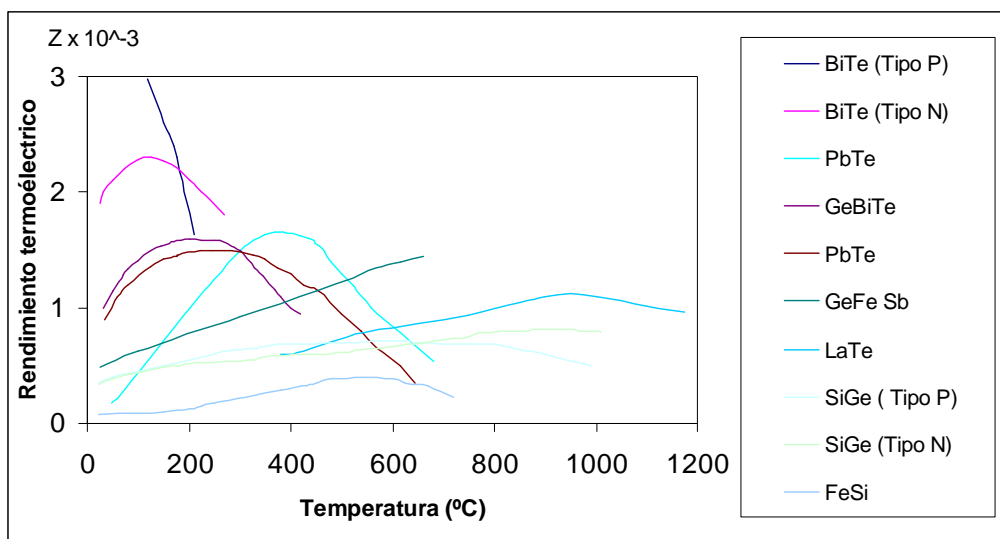


Fig. 1.1. Comparación entre diferentes compuestos termoeléctricos en función del rango de temperatura

El material Skutterudite prototipo es el CoAs que tiene una estructura cristalina cúbica [16][21]. Este compuesto tiene una estructura (bcc) con 34 átomos en la celda unitaria convencional. La estructura de estos compuestos puede ser descrita por medio de anillos cuadrados de cuatro átomos (pnicogen) de As ( $[As_4]^{4-}$ ) orientados en las direcciones cristalográficas (100), (010) y (001). Este anión situado en el centro del cubo es rodeado por ocho cationes de Co ( $Co^{3+}$ ). La celda unitaria resultante está compuesta por ocho cubos como los descritos anteriormente (octanos), pero dos de ellos no tienen aniones en el centro. Es necesario mantener la relación  $\frac{Co^{3+}}{[As_4]^{4-}} = \frac{4}{3}$  que resulta en el compuesto  $Co_8[As_4]_6 = 2Co_4[As_4]_3$ . Si se toma únicamente la mitad de la celda unitaria y considerando el espacio que no ocupa ningún anión, es posible representar el Skutterudite de la siguiente forma:  $XT_4Pn_{12}$ , donde X es el octano vacío, T es el metal de transición y Pn es el átomo pnicogen. En el enlace covalente cada metal de transición contribuye con 9 electrones y cada pnicogen contribuye con 3 electrones, esto da lugar a un total de 72 electrones de valencia (VEC (valence electron count)) por cada  $XT_4Pn_{12}$ . El VEC es un número utilizado para determinar el carácter semiconductor de los compuestos Skutterudites. Una Skutterudite rellena se deriva de la estructura anterior insertando átomos de otros elementos en los octanos vacíos de la estructura general.

Algunos compuestos binarios Skutterudites son:  $CoP_3$ ,  $CoAs_3$ ,  $CoSb_3$ ,  $RhP_3$ ,  $RhAs_3$ ,  $RhSb_3$ ,  $IrP_3$ ,  $IrAs_3$ ,  $IrSb_3$ ,  $NiP_3$ . También se ha determinado muchos compuestos ternarios como son,  $CoGe_{1.5}S_{1.5}$ ,  $CoGe_{1.5}Se_{1.5}$ ,  $CoGe_{1.5}Te_{1.5}$ ,  $CoSn_{1.5}Se_{1.5}$ ,  $RhGe_{1.5}S_{1.5}$ , etc... Los compuestos ternarios que forman Skutterudites se derivan de los compuestos binarios manteniendo un VEC de 72. Por ejemplo, utilizando el  $XCo_4Sb_{12}$  si se sustituye el elemento trivalente  $Co^{3+}$  (metal de transición) por el divalente  $Fe^{2+}$  y el tetravalente  $Ni^{4+}$  resulta el compuesto  $XFe_2Ni_2Sb_{12}$ . Si ahora es el pnicogen (Sb) el sustituido por Sn y Te entonces se puede obtener el compuesto  $XCo_4Sn_6Te_6$ . También se pueden sustituir tanto el metal de transición como el pnicogen dando lugar a compuestos como  $XFe_4Sb_8Te_4$ . Muchos de estos compuestos ternarios están constituidos por elementos del grupo de los fosfatos y arsénicos.

Muchas Skutterudites tienen en su compuesto un relleno de elementos que forman parte del grupo de las tierras raras como lantánidos y actínidos (La, Th, U) y también alcalinos como el Ca, Sr o Ba. Un ejemplo es el compuesto  $LaFe_4P_{12}$ , en donde La contribuye con tres electrones, pero debido a que el Fe es divalente el VEC total es de 71. Este relleno favorece las características termoeléctricas deseadas. En general si se utiliza el La o el Ce como relleno de la Skutterudite se obtienen VEC de 71 o 72 dependiendo de la valencia del átomo de relleno.

Esta tesis tiene como principal objetivo la caracterización de estructuras del tipo Co-Ni-Sb. A partir de polvo nanoestructurado de Skutterudites no rellena de  $CoSb_3$  con una sustitución parcial de Co por Ni se ha desarrollado varias muestras a alta presión y temperatura para realizar una caracterización de éstas. El coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica se miden en función de la temperatura utilizando instrumental específico.

La figura Fig. 1.2. muestra la figura de mérito en función de la temperatura para varios materiales termoeléctricos,

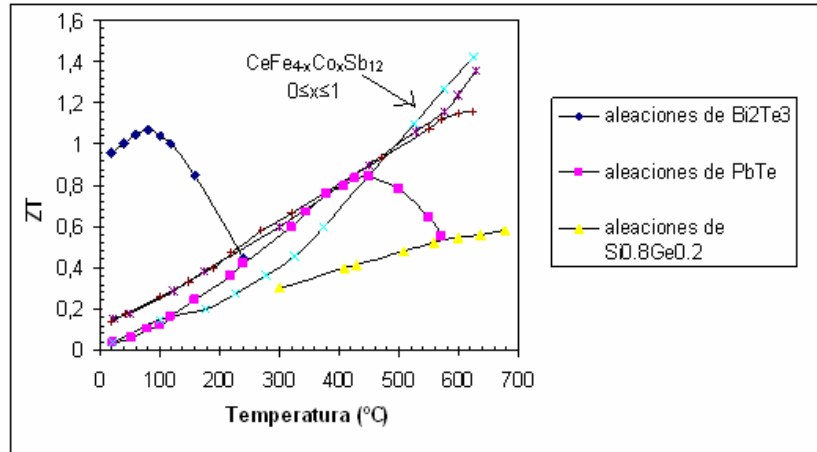


Fig. 1.2. Figura de mérito en función de la temperatura para varios materiales termoeléctricos

### 1.3. CARACTERIZACIÓN BÁSICA DEL MONOMÓDULO TERMOELÉCTRICO.

La importancia de obtener un modelo real del funcionamiento de la célula termoeléctrica es la base de la utilización de este tipo de estructuras y es el eslabón que une adecuadamente con una elección adecuada de la célula real con el entorno de trabajo al cual vaya destinada. El problema del modelado ha sido estudiado desde diferentes puntos de vista por muchos autores [3][4][5][6]. De forma muy general se podría decir que el modelado es tratado o bien desde un punto de vista en el cual las propiedades de los materiales utilizados en la estructura de la célula tienen un valor medio en función de las condiciones de trabajo (normalmente la diferencia de temperatura entre caras) o bien modelos de elementos finitos que conlleva la división de la estructura analizada en un número de partes finitas considerando por separado que cada parte tiene unas propiedades determinadas.

Un modelo básico que es utilizado en la descripción de la célula termoeléctrica es el siguiente:

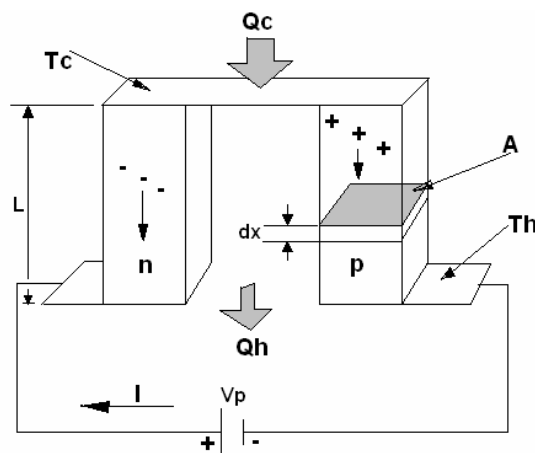


Fig. 1.3. Descripción básica de la célula unitaria

En general el flujo de calor en un semiconductor se puede expresar según la ley general de calor para las tres dimensiones como:

$$\nabla(k\nabla T) - T(I\nabla\alpha) + I^2\rho = 0 \quad (1.1)$$

en donde :     k     es la conductividad térmica  
                    $\alpha$     es el coeficiente de Peltier  
                    $\rho$     es la resistividad eléctrica  
                    $\nabla T$  es el Laplaciano de la temperatura

que en una sola dimensión queda según la siguiente expresión:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( kA \frac{\partial T}{\partial x} \right) - IT \frac{\partial \alpha}{\partial x} + I^2 \rho = 0 \quad (1.2)$$

Cuando se considera el sistema estacionario de forma que la energía interna del sistema vale cero la solución de la expresión anterior se puede determinar en función del calor absorbido o cedido en las caras extremas del semiconductor, es decir,

$$\begin{bmatrix} (\alpha \cdot I - k) & k \\ -k & (\alpha \cdot I + k) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} T_h \\ T_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_h - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R \\ Q_c + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

en donde:      $Q_h$  es el flujo de calor cedido  
                    $Q_c$  es el flujo de calor absorbido  
                   R     es la resistencia eléctrica  
                    $T_h$  es la temperatura en el lado caliente  
                    $T_c$  es la temperatura en el lado frío

El modelo simple anterior, aunque no define otros fenómenos que se dan en la estructura termoelectrica como son el efecto Thomson, el efecto Nernst dentro de un campo magnético, etc., ni tampoco los diferentes fenómenos debido a la estructura que acoge y sirve como soporte a los semiconductores, sí deja entrever la importancia del material semiconductor en la valoración de los coeficientes que lo forman esencial en el desarrollo de un módulo termoelectrico para obtener un mayor rendimiento. Las propiedades del termoelemento también dependen de la geometría, las propiedades de contacto con la estructura soporte y con la carga y también del régimen de temperatura o punto de trabajo esencialmente. Es importante en consecuencia determinar un modelo adecuado para conocer materiales y estructuras nuevas [6] [7] [8].

### 1.3.1. BALANCE ENERGETICO EN EL MATERIAL TERMOELECTRICO.

Las ecuaciones fundamentales que describen el comportamiento termoeléctrico y que relacionan los flujos eléctricos y térmicos, así como los gradientes de temperatura y tensión pueden desarrollarse del siguiente modo:

$$\begin{aligned} j &= -\gamma \nabla V - \alpha \gamma \nabla T \\ q &= -\alpha \gamma T \nabla V - (\kappa + \alpha^2 \gamma T) \nabla T \end{aligned} \quad (1.4)$$

expresión que puede ser escrita como:

$$q = -\kappa \nabla T + \alpha T j \quad (1.5)$$

en donde el flujo de calor  $q$  se obtiene de la suma de dos efectos: una conducción de calor descrita por la ecuación de Fourier y un flujo de corriente eléctrica  $j$  que hace aumentar el calor. El equilibrio en las ecuaciones anteriores se encuentra descrito por las siguientes leyes:

a)  $\nabla j = I$ , en donde  $I$  es el volumen de carga eléctrica. En el material termoeléctrico debe ser cero.

b) La ley de conservación de la energía. Si consideramos un volumen arbitrario  $\Omega$  de material termoeléctrico rodeado de una superficie cerrada  $\Gamma$  entonces la energía entrante por  $\Omega$  debe ser igual que la energía saliente. La entrada y salida de energía es debida básicamente a los siguientes factores:

- 1) Cuando se absorbe energía  $\int_{\Omega} Q d\Omega$  por unidad de tiempo.  $Q$  es el flujo de calor.
- 2) Pérdidas térmicas  $\oint_{\Gamma} q n d\Gamma$  debido al flujo calor por unidad de superficie saliente del volumen  $\Omega$  a través de  $\Gamma$ .
- 3) Pérdidas eléctricas  $\oint_{\Gamma} V j n d\Gamma$  debido al incremento de el potencial de las cargas que pasan a través del volumen. Es como una energía eléctrica producida por el volumen  $\Omega$  trabajando como un termogenerador.

El balance de energía es, considerando el teorema de la divergencia:

$$\int_{\Omega} \nabla q d\Omega + \int_{\Omega} j \nabla V d\Omega = \int_{\Omega} Q d\Omega \quad (1.6)$$

como  $\Omega$  es un volumen arbitrario la expresión anterior puede ser descrita como:

$$\nabla q + j \nabla V = Q \quad (1.7)$$

en esta expresión no se incluyen los efectos de Joule y de Seebeck que son transformaciones internas de energía.

Gráficamente quedaría del siguiente modo el balance de energía en un material termoeléctrico:

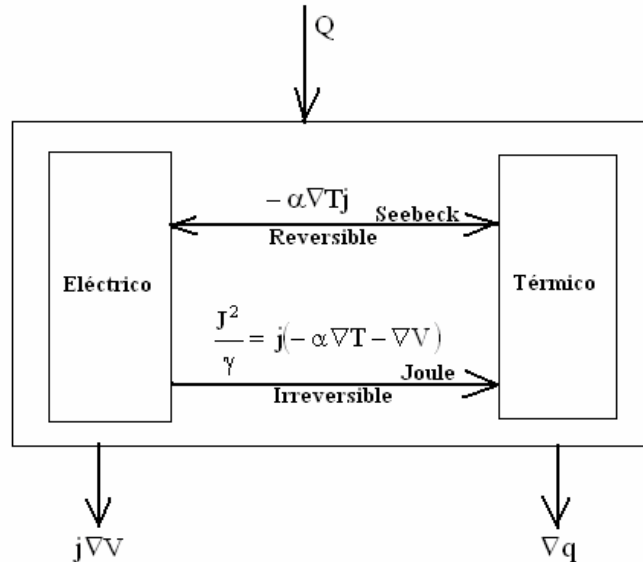


Fig. 1.4. Balance de energía del sistema termoeléctrico

El trabajo de investigación que aquí se presenta propone el estudio de la caracterización de nuevos pels basados en nuevas tecnologías de materiales como son las Skutterudites nanoestructuradas. Con este objetivo la tesis doctoral pretende aportar un estudio de la posible mejora de características físicas y eléctricas a nivel de material (pel) como de estructura termoeléctrica (desde el punto de vista de termoelemento) en un segundo plano. Con los materiales (Te, Bi , etc) es difícil mejorar características como la figura de mérito del propio material semiconductor y el COP de las estructuras termoeléctricas a temperaturas de rango elevado (superiores a 450 K aproximadamente).

#### 1.4. GENERALIZACIÓN A VARIOS NIVELES DE CÉLULA.

La aplicación de varias etapas de células termoeléctricas ha sido ampliamente considerada para obtener la máxima capacidad de bombeo térmico, es decir, una gran diferencia de temperatura. Tradicionalmente la resistencia eléctrica entre contactos y las condiciones térmicas del entorno han sido considerados como los problemas más importantes en el diseño y buen funcionamiento (alto rendimiento) de las estructuras térmicas en cascada. Las pérdidas entre cada elemento de la cascada con el siguiente debido a la resistencia térmica es el punto más débil en cuanto a pérdidas de la estructura. Cuando se utilizan semiconductores extremadamente cortos para compactar dicha estructura se corre el riesgo de tener una alta conductividad térmica entre caras de cada etapa. En el desarrollo de la tesis se propone la aplicación de nuevos materiales para los pels basados en aleaciones de  $\text{CoSb}_3$  que mejoran el comportamiento termoeléctrico en un rango de temperaturas mayores.

En la literatura [69][70] concerniente a varios niveles de célula como la que se observa en la siguiente estructura, se desarrollan expresiones que consideran el valor de los diferentes parámetros que caracterizan el semiconductor e incluso la superficie cerámica entre etapas, aunque no existe un estudio directo con la utilización de materiales nanoestructurados.

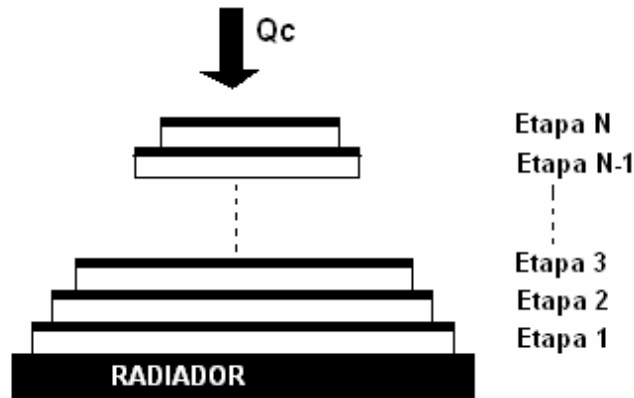


Fig. 1.5. Varios niveles de célula termoeléctrica

## 1.5. HERRAMIENTAS DESARROLLADAS PARA LA MEDIDA DE PARÁMETROS.

La medición física de los parámetros que constituyen la caracterización de los pels y de la estructura termoeléctrica es muy importante y en consecuencia la instrumentación usada es fundamental en esta tesis. En la literatura sobre el tema se encuentran diferentes métodos que permiten la obtención directa o indirecta de los diferentes parámetros. En base a los conocimientos aportados por dichos autores y para una correcta interpretación de los resultados teóricos en esta tesis se han desarrollado métodos para testear los diferentes módulos termoeléctricos. Para realizar las diferentes curvas de funcionamiento de los monomódulos se ha construido un sistema de sensado formado por un bloque de hardware utilizando dispositivos programables (microcontrolador) como elemento de interface con un ordenador y software de interpretación de datos para las diferentes gráficas. Además se ha construido un medidor portátil del coeficiente de Seebeck basado también en microcontrolador [11] [12][27].

Cuando se trata de obtener el coeficiente Seebeck es posible realizarlo de forma promediada mediante el estudio de la respuesta transitoria del sistema. El sistema de medición debe ser capaz de generar una serie de pulsos de tensión que puedan excitar adecuadamente el módulo termoeléctrico. Una vez creada la diferencia de temperatura adecuada entre caras en dicho módulo, la estructura debe conmutar para extraer la tensión de Seebeck que nos servirá como base en la medición del coeficiente de Seebeck. El diagrama funcional en bloques es el que se muestra en la Fig. 1.6.

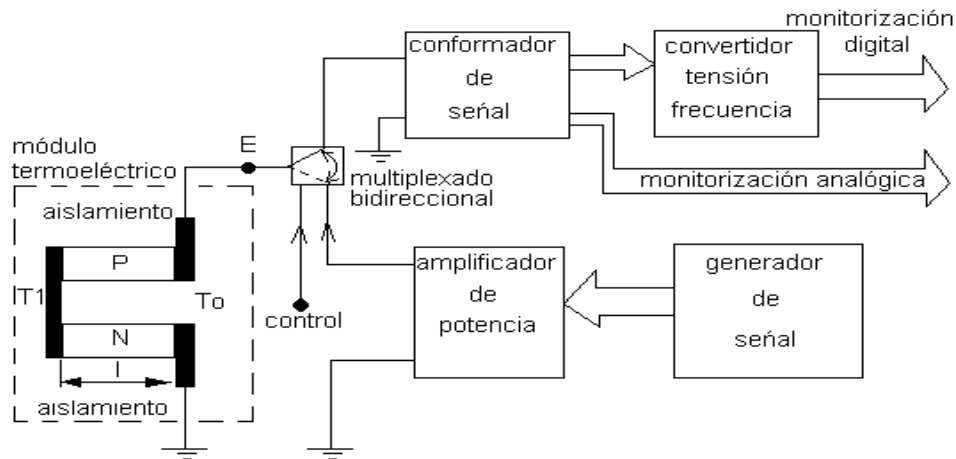


Fig. 1.6. Diagrama de bloques de un instrumento para medir coeficientes termoeléctricos

La conductividad térmica se obtiene también aprovechando las expresiones del régimen transitorio o bien de forma indirecta aplicando un flujo de calor adecuadamente en el material a medir en régimen estacionario.

En la tesis se desea obtener una caracterización de nuevos materiales utilizados en termoelectricidad. Las Skutterudites son materiales semiconductores que presentan características termoeléctricas a temperaturas incluso superiores a 300°C. Su caracterización lleva consigo la realización de instrumental adecuado para la obtención de parámetros como es el coeficiente de Seebeck de manera precisa. Para este estudio se desarrolla un “scanning Seebeck microprobe” que es una herramienta para la determinación de valores locales de un pel semiconductor en alguna posición sobre la superficie de muestra con resoluciones de  $\mu\text{m}$ .

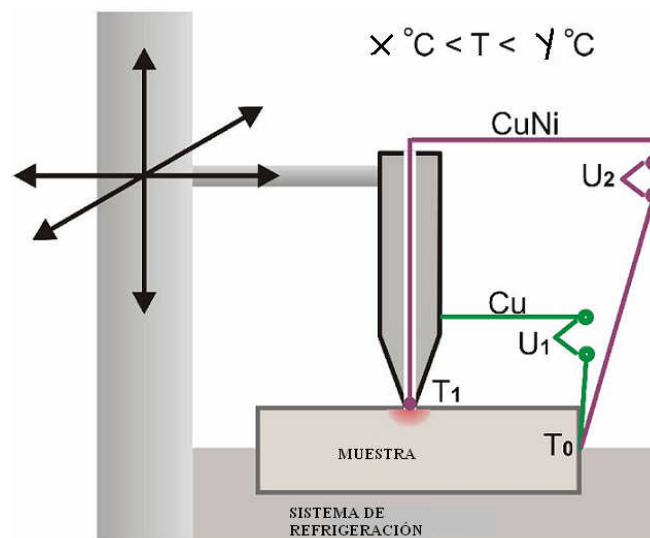


Figura 1.7. Ilustración del instrumento para medir parámetros



## 1.6. OBJETIVOS DE LA TESIS.

En este trabajo de investigación se pretende encontrar la caracterización del semiconductor en la que se basa la estructura termoeléctrica desarrollada con Skutterudites, en concreto estructuras del tipo Co-Ni-Sb, realizando un estudio de sus características intrínsecas relacionadas con las propiedades termoeléctricas como es la figura de mérito mediante herramientas diseñadas para ese propósito haciendo analogías con el comportamiento de materiales clásicos. También se muestra el desarrollo de instrumental específico.

Las características físicas de los semiconductores es diferente en función del rango de temperaturas de trabajo esencialmente y también de la función que deba realizar la estructura termoeléctrica (en modo Peltier, en modo Seebeck, alimentación continua o variable, etc.). El Capítulo 2 muestra diferentes modelos de la estructura termoeléctrica observando también los aspectos concernientes a la forma del semiconductor. Se presenta además, algunas variaciones realizadas en el modelo para incluir otras formas de funcionamiento de la célula no descritas en la literatura existente. En la tesis también se aporta la caracterización de monomódulos como célula unitaria térmica cuya estructura está basada en los modelos desarrollados en el capítulo 2.

El capítulo se inicia mostrando modelos que incluyen fenómenos físicos relacionados con el funcionamiento de la estructura termoeléctrica que utilizan diversas técnicas para definir el valor de los coeficientes que lo definen introduciendo en consecuencia comportamientos no lineales que son solucionados o bien promediando el valor con respecto a alguna variable (normalmente las temperaturas extremas) o utilizando técnicas de elementos finitos en la geometría del semiconductor. Seguidamente se presenta un modelo básico unidimensional para definir el comportamiento de la estructura térmica funcionando con alimentación variable dependiente de la frecuencia.

El capítulo 3 muestra el desarrollo de la tecnología termoeléctrica a nivel del material semiconductor basado en compuestos del BiTe como base utilizada en la constitución de compuestos ampliamente utilizados en la investigación clásica. El estudio actual y el futuro de los materiales termoeléctricos se hace en base a tecnología “film” y “bulk”.

La figura de mérito “Z” es el mejor indicador del avance tecnológico y sin duda esencial para una buena caracterización. Los materiales termoeléctricos semiconductores fueron descubiertos y desarrollados en los años cincuenta del siglo pasado. Para conseguir enfriamientos alrededor de los 300 K los compuestos basados en bismuto telurio siguen siendo la mejor opción. El avance desde entonces ha sido sobre todo en la mejora de la calidad en su fabricación y encontrar variaciones sobre ese compuesto. En este capítulo la tesis aporta la caracterización de compuestos con estructura  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)(\text{SbTe})(\text{SbSe})$  y el dopado que da el comportamiento tipo p o tipo n del semiconductor estudiado. Se realiza también un monoelemento térmico a partir de aquellos materiales y se estudia su comportamiento.

El capítulo 4 se dedica al estudio del material que va a ser el objetivo principal en la tesis, es decir, las Skutterudites y más concretamente las basadas en aleaciones de Co y Sb. En la última década ha aumentado sustancialmente el interés en la investigación de nuevos materiales termoeléctricos más eficientes para aplicaciones de refrigeración o en generación energética.

En el pasado, desde hace más de 30 años, aleaciones basadas en sistemas de Bismuto – Telurio y de Silicio – Germanio se han estudiado extensamente y se han optimizado para conseguir aplicaciones de refrigeración y generación energética. Sus limitaciones centradas en el bajo rendimiento, sobre todo a elevadas temperaturas, hace necesaria la aparición de un nuevo campo de investigación en relación con los materiales utilizados como semiconductores. Algunos de estos nuevos materiales incluye Skutterudites, materiales de pozo cuántico, estructuras de super-redes y sistemas de baja dimensión en desorden.

En el capítulo 5 se desarrolla y caracteriza el material llamado sistema Skutterudite con nanoestructura y se muestra recientes estudios llevados a cabo junto con el grupo de investigación Europeo donde se encuentra el DLR y PANCO en torno a estructuras específicas de Skutterudites nanoestructuradas que son base de esta tesis. A partir de polvo nanoestructurado de Skutterudites no rellena de  $\text{CoSb}_3$  con una sustitución parcial de Co por Ni se desarrollan varias muestras a alta presión y temperatura para realizar su caracterización. Se estudia las diferencias esenciales a nivel termoeléctrico entre los diversos escenarios a los que se han sometido los compuestos que se estudian.

Para concluir, en el capítulo 6 se muestran las conclusiones de este trabajo así como las perspectivas futuras encaminadas en la investigación de nuevos materiales semiconductores termoeléctricos basados en nanoestructuras y el desarrollo en su caracterización. Diversas líneas de investigación se podrían derivar a partir del estudio realizado en esta tesis tal como la realización de estructuras termoeléctricas (células termoeléctricas) basadas en el material estudiado además de la optimización del instrumental propio creado y que ha servido en buena parte para llevar a cabo los objetivos.

En cuanto a la estructura termoeléctrica, la flexibilidad de la que carece la cerámica tradicional puede ser un inconveniente. Los materiales semiconductores termoeléctricos que se estudian en esta tesis y futuros que se puedan desarrollar se pueden combinar con las características del Kapton como sustituto de la cerámica tradicional en el campo de las altas temperaturas. Esta idea junto con la fabricación en capas es una posible perspectiva de trabajo.

## CAPITULO 2 MODELOS DE LA ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA

### 2.1. INTRODUCCIÓN.

Este capítulo muestra diferentes modelos de la estructura termoeléctrica. El estudio unidireccional del flujo de calor permite establecer analogías eléctricas que definen el comportamiento de la estructura como termocélula unitaria o termomódulo y que permiten encontrar los parámetros termoeléctricos ya sea a nivel unitario o de sistema. La adición en el modelo de diferentes coeficientes que definen una serie de fenómenos físicos que se dan en el comportamiento de la célula real da lugar a un modelo más completo que conlleva un mayor grado de dificultad a la hora de su simulación. Los aspectos relacionados con la geometría del semiconductor y su interacción en un modelo inicialmente unidimensional es tratado en la literatura mediante formas básicas.

Los modelos continuos requieren en general la utilización de valores funcionales promediados de las características intrínsecas del material analizado, ya sea semiconductor, metal o cerámica. El coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica y térmica requieren un estudio en función de la temperatura básicamente y encontrar un promediado de sus valores lo que lleva a un error. Los métodos basados en elementos finitos necesitan que las condiciones de contorno de cada elemento con sus nodos sean encontradas con la mayor precisión. En este caso el número de elementos en que se divide el estudio suele marcar el grado de error del método.

El comportamiento en frecuencia es muy poco tratado en el modelado de las estructuras termoeléctricas, sin embargo hay aplicaciones que requieren un tratamiento en frecuencia y que están relacionadas con la miniaturización del termomódulo.

### 2.2. RENDIMIENTO ÓPTIMO EN FUNCIÓN DE LA FIGURA DE MERITO.

El flujo total de calor en una estructura básica termoeléctrica en una dimensión (cercano a la realidad debido al carácter anisotrópico de los semiconductores que definen la estructura termoeléctrica) es descrito de forma simple por las expresiones siguientes:

$$\begin{aligned} Q_H &= \kappa \cdot \Delta T - \frac{I^2 \cdot R}{2} + \alpha I T_H \\ Q_C &= \kappa \cdot \Delta T + \frac{I^2 \cdot R}{2} + \alpha I T_C \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde  $\alpha I T_H$  y  $\alpha I T_C$  es el flujo de calor en el lado caliente y frío respectivamente.

La figura Fig. 2.1. representa un método sencillo para la obtención del rendimiento en función de la figura de mérito  $Z$  de la estructura unitaria de la termocélula.

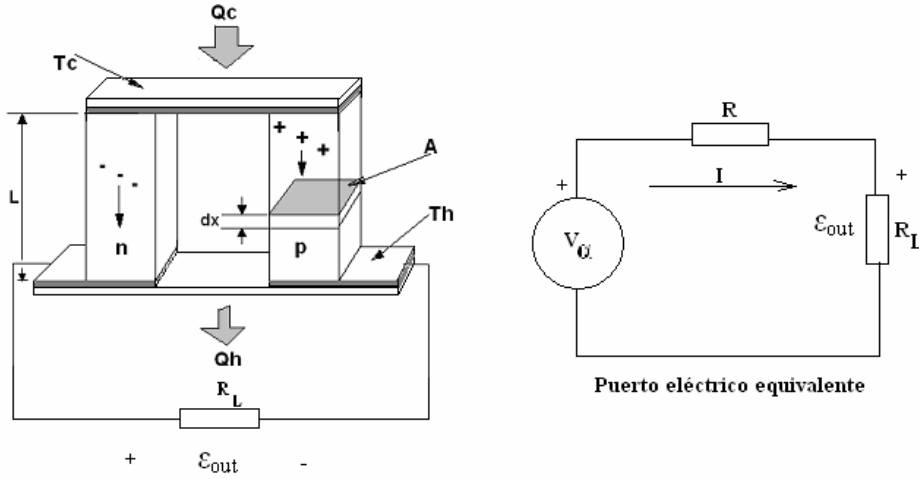


Fig. 2.1. Modelo básico de la célula termoeléctrica

La fuerza electromotriz es la tensión de Seebeck menos las pérdidas debido a la resistencia interna del convertidor.

$$\varepsilon_{out} = \alpha \cdot \Delta T - I \cdot R \quad (2.2)$$

entonces el rendimiento será el cociente entre la potencia eléctrica de salida y el flujo térmico de entrada que es  $Q_H$ , es decir:

$$\eta = \frac{P_e}{Q_H} = \frac{\alpha \cdot \Delta T - I \cdot R}{\frac{\kappa \cdot \Delta T}{L} - \frac{I \cdot R}{2} + \alpha T_H} = \frac{\Delta T}{T_H} \cdot \frac{m}{1 + m - \frac{\Delta T}{2 \cdot T_H} + (1 + m)^2 \cdot \frac{1}{Z \cdot T_H}} \quad (2.3)$$

en donde:  $m = \frac{R_L}{R}$  y el rendimiento se hace óptimo en función de  $m$  cuando se cumple la relación:

$$m_{opt} = \frac{R_L}{R} = \sqrt{1 + Z \cdot \frac{T_H + T_C}{2}} \quad (2.4)$$

teniendo en cuenta que  $Z$  es la figura de mérito y es función únicamente de parámetros intrínsecos del material semiconductor:  $Z = \frac{\alpha^2}{R \cdot \kappa}$ . Cuanto mayor sea la figura de

mérito el rendimiento es mayor y entre otros factores se consigue disminuyendo la resistencia interna debida principalmente al semiconductor empleado.

### 2.3 SIMULACIÓN BÁSICA DE UN MONOMÓDULO TERMOELÉCTRICO.

Para emular el comportamiento de una célula unitaria o monocélula se diseña un bloque con sus respectivos subsistemas utilizando las ecuaciones (2.1).

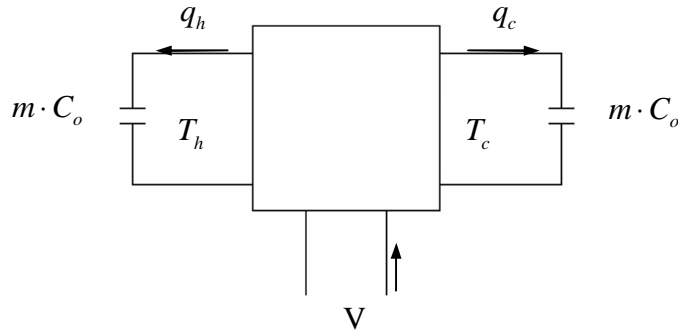


Fig. 2.2. Bloque funcional de la estructura termoeléctrica

$$Q_h = \alpha \cdot T_c \cdot I - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R - k \cdot (T_h - T_c) = m \cdot C_o \cdot \frac{\partial T_c}{\partial t} \quad (2.5)$$

$$Q_c = \alpha \cdot T_h \cdot I + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R - k \cdot (T_h - T_c) = m \cdot C_o \cdot \frac{\partial T_h}{\partial t} \quad (2.6)$$

Despejando la derivada de la temperatura de la cara fría y la temperatura de la cara caliente respecto al tiempo se obtienen las expresiones (2.5) y (2.6):

$$\frac{\alpha \cdot I + k}{m \cdot C_o} \cdot T_c + \frac{I^2 \cdot R}{2 \cdot m \cdot C_o} + k \cdot \frac{T_h}{m \cdot C_o} = \frac{\partial T_c}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\frac{\alpha \cdot I - k}{m \cdot C_o} \cdot T_h - \frac{I^2 \cdot R}{2 \cdot m \cdot C_o} - k \cdot \frac{T_c}{m \cdot C_o} = \frac{\partial T_h}{\partial t} \quad (2.8)$$

Para realizar un modelo cuyo comportamiento sea el más cercano a la realidad se introducirá el efecto de disipador térmico. Este elemento se coloca en la cara caliente, por lo tanto su efecto se introduce únicamente en la ecuación (2.5).

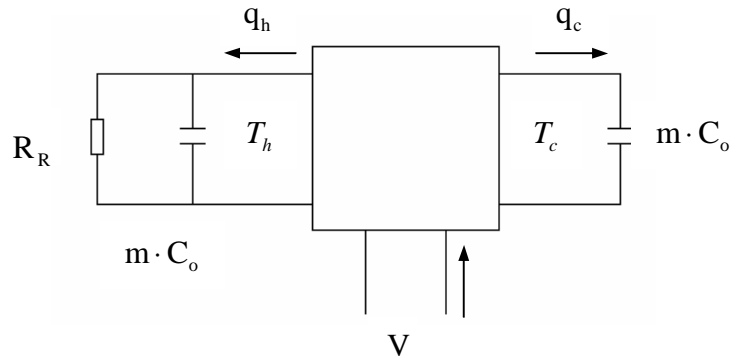


Fig. 2.3. Modelo básico con radiador

Analizando el esquema de la figura se obtiene la ecuación (2.9), en la que se incorpora el efecto del radiador introducido en el modelo básico mostrado en la Fig. 2.3.

$$Q_h = \alpha \cdot T_h \cdot I - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot R - k \cdot (T_h - T_c) - \frac{T_h}{R_R} = m \cdot C_o \cdot \frac{\partial T_h}{\partial t} \quad (2.9)$$

aislando  $\frac{\partial T_h}{\partial t}$  se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\alpha \cdot I - k}{m \cdot C_o} \cdot T_h - \frac{I^2 \cdot R}{2 \cdot m \cdot C_o} + k \cdot \frac{T_c}{m \cdot C_o} - \frac{T_h}{R_R \cdot m \cdot C_o} = \frac{\partial T_h}{\partial t} \quad (2.10)$$

Recolocando los factores que forman la ecuación (2.10) se obtiene la ecuación (2.11) que será utilizada en la implementación de los bloques que emula el comportamiento del monomódulo.

$$\left( \frac{\alpha \cdot I - k}{m \cdot C_o} - \frac{1}{R_R \cdot m \cdot C_o} \right) \cdot T_h - \frac{I^2 \cdot R}{2 \cdot m \cdot C_o} + k \cdot \frac{T_c}{m \cdot C_o} = \frac{\partial T_h}{\partial t} \quad (2.11)$$

Para obtener la corriente que alimenta el monomódulo se parte del circuito de la Fig. 2.3., y se implementa su función mediante bloques funcionales cuya salida se conectara a la entrada I del bloque del monomódulo:

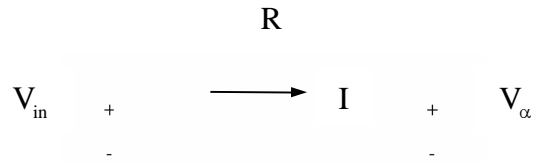


Fig. 2.4. Circuito utilizado para la obtención de la corriente  $I$

$$V_{\alpha} = \alpha \cdot (T_h - T_c) \quad (2.12)$$

$$I = \frac{V_{in} - V_{\alpha}}{R} = \frac{V_{in} - \alpha \cdot (T_h - T_c)}{R} \quad (2.13)$$

Los esquemas de los diferentes subcircuitos que permiten simular el comportamiento del monomódulo se observan en las siguientes figuras,

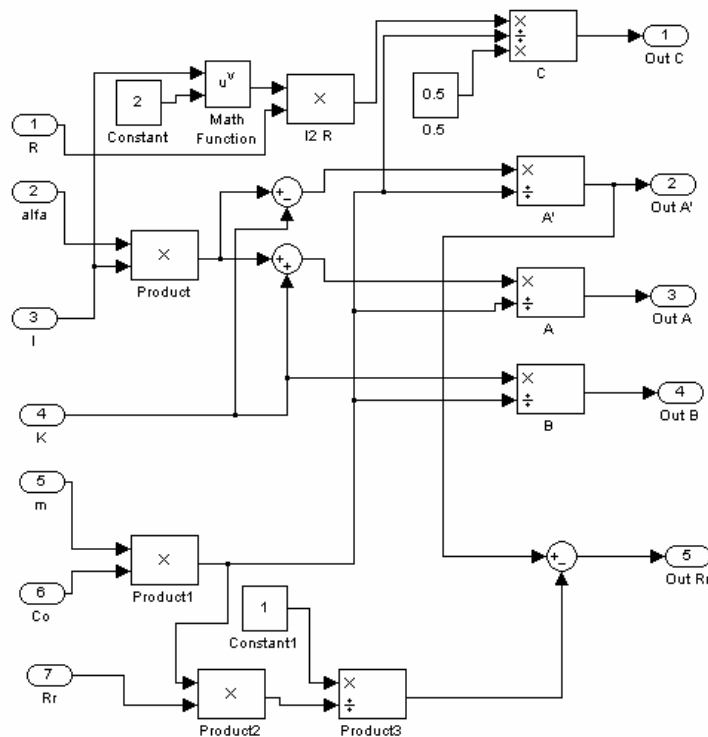


Fig. 2.5. Bloque funcional de entradas

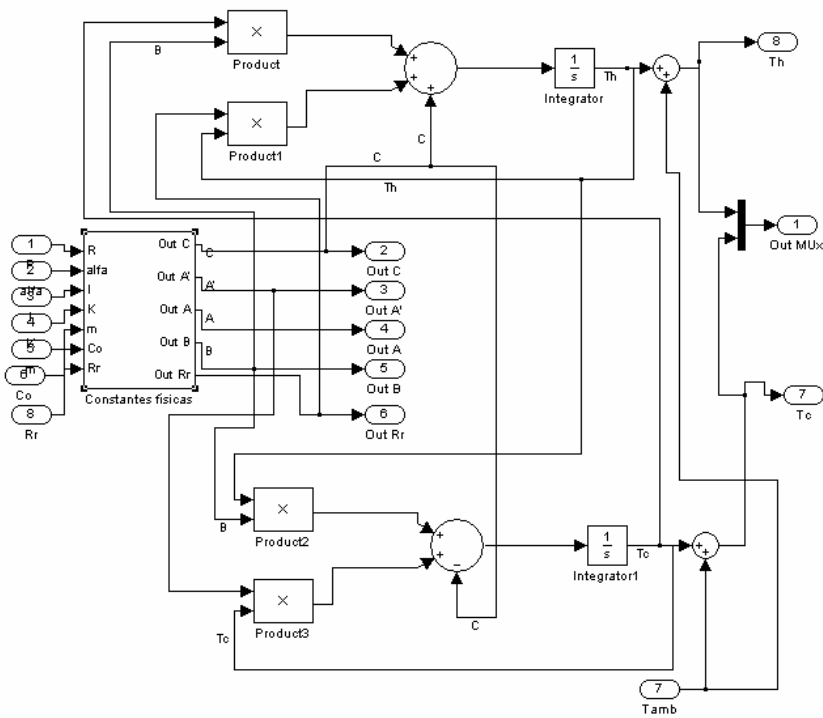


Fig 2.6. Bloque funcional para definir la evolución de las temperaturas

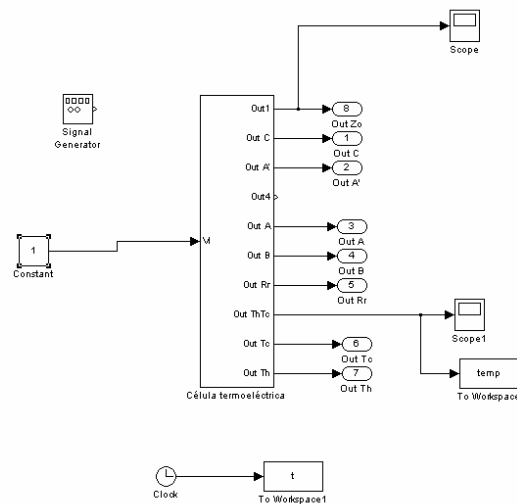


Fig. 2.6. Bloque funcional completo

Las variables físicas se introducen como constantes en este modelo y se obtienen a partir del conocimiento físico-químico del material termoeléctrico que se utiliza en la monoestructura que depende en gran medida del rango de temperaturas con el que se trabaja. En las Fig. 2.7. y 2.8. se muestran la simulación de un termoelemento. En concreto es un monomódulo constituido por materiales  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (tipo p y tipo n).



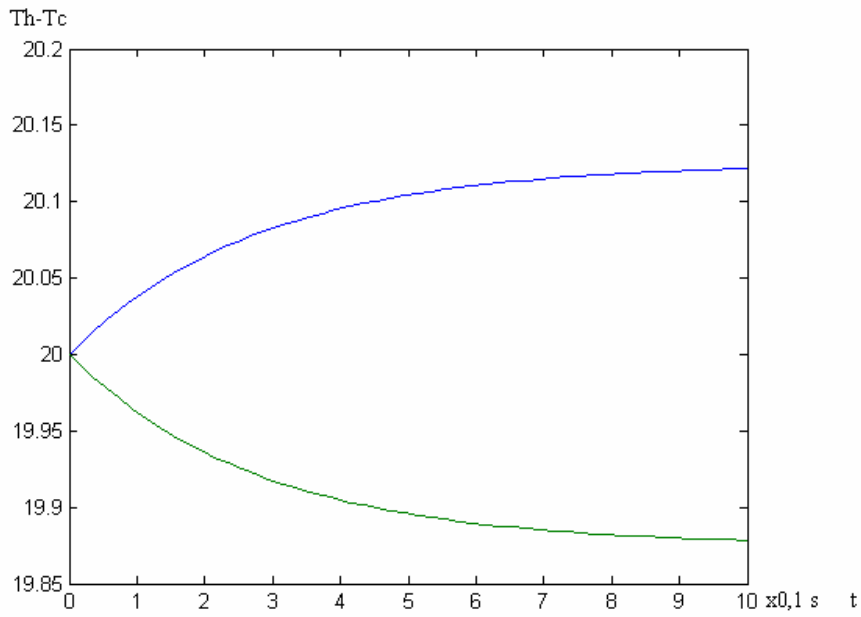


Fig. 2.7. Evolución de las temperaturas en un monomódulo

Como es de esperar la variación entre temperaturas es pequeña (aproximadamente 0,2°C) como corresponde a un monomódulo. Si se corrige la cara caliente mediante un disipador se obtiene la siguiente gráfica,

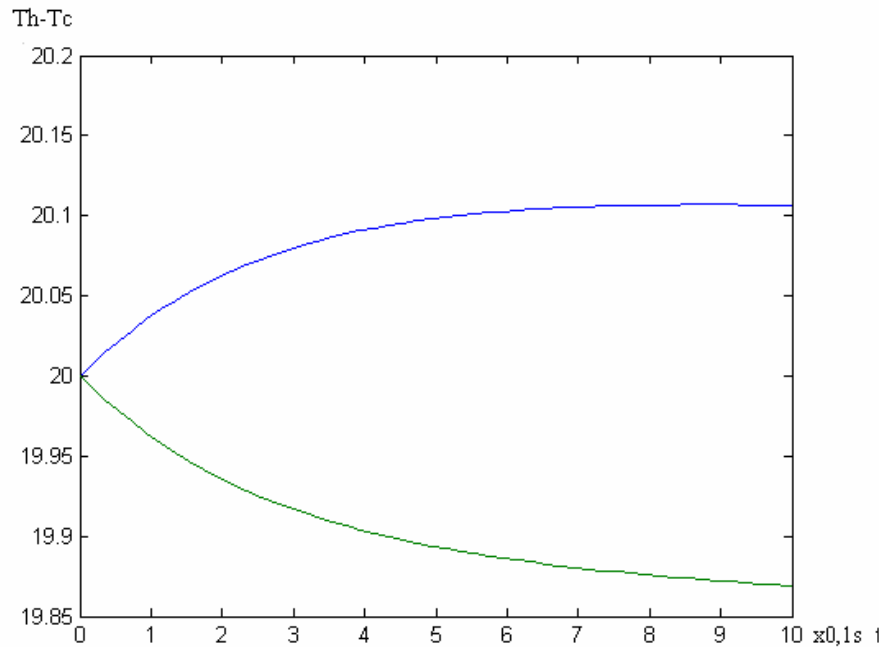


Fig. 2.8. Evolución de las temperaturas en un monomódulo al que se le añade el efecto del radiador

## 2.4. MODELO DE LA ESTRUCTURA COMPLETA DE UNA CÉLULA TERMOELÉCTRICA.

El modelo es tratado atendiendo a un carácter unidimensional que da información esencial de la estructura térmica. En la bibliografía existen diversas referencias a este tipo de estructura [5][8][80]. El siguiente modelo está basado en incrementos de temperatura entre interfaces de los diferentes materiales que constituyen la estructura térmica. Se considera que los parámetros térmicos son constantes (en la realidad dependen de la temperatura, de la geometría, etc...). Se atiende únicamente al fenómeno de conducción térmica y se considera que la estructura está inmersa en un medio isotrópico.

En la estructura simple se considera que existen  $n$  semiconductores y en consecuencia otros tantos contactos metálicos entre semiconductores. Las dos cerámicas acogen toda la estructura como se observa en la figura siguiente,

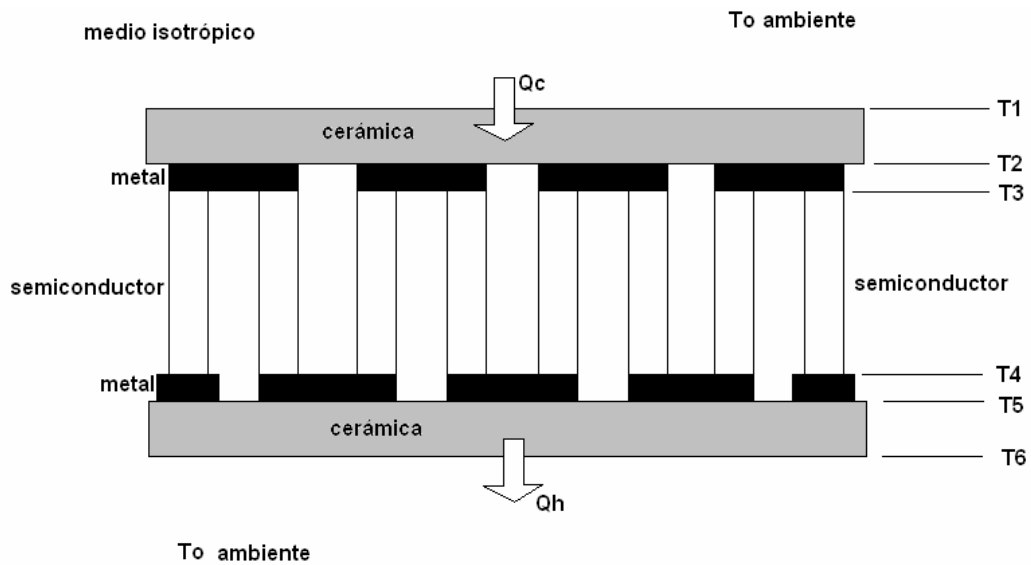


Fig. 2.8. Estructura de una placa termoeléctrica

Las ecuaciones lineales que definen la estructura térmica son:

$$\begin{aligned}
 k_0 \cdot (T_0 - T_1) - k_{CC} \cdot (T_1 - T_2) + Q_C &= 0 \\
 k_{CC} \cdot (T_1 - T_2) - \frac{n}{2} \cdot k_m \cdot (T_2 - T_3) &= 0 \\
 n \cdot \left( -\alpha \cdot I \cdot T_3 - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_S + \frac{R_m}{2} \right) + k_S \cdot (T_4 - T_3) + \frac{1}{2} \cdot k_m (T_2 - T_3) \right) &= 0 \\
 n \cdot \left( \alpha \cdot I \cdot T_4 + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_S + \frac{R_m}{2} \right) - k_S \cdot (T_4 - T_3) - \frac{1}{2} \cdot k_m (T_5 - T_4) \right) &= 0 \\
 \frac{n}{2} \cdot k_m \cdot (T_4 - T_5) - k_{CH} \cdot (T_5 - T_6) &= 0 \\
 k_{CH} \cdot (T_5 - T_6) - k_0 \cdot (T_6 - T_0) - Q_H &= 0
 \end{aligned}
 \tag{2.14}$$

en donde:

$k_0$  es la conductancia térmica en la superficie de la cerámica en contacto con el medio exterior (aire).

$k_{CC}$  es la conductancia térmica de la cerámica en la cara fría.

$k_m$  es la conductancia térmica del metal que une los semiconductores.

$k_S$  es la conductancia térmica del semiconductor utilizado.

$k_{CH}$  es la conductancia térmica de la cerámica en la cara caliente.

$\alpha$  es el coeficiente de Seebeck del semiconductor.

$T_0$  temperatura ambiente que rodea la estructura térmica.

$T_{1,2,3,4,5,6}$  temperaturas en las diferentes interfaces de la estructura.

$R_S$  es la resistencia eléctrica del semiconductor.

$R_m$  es la resistencia eléctrica del metal utilizado para unir los semiconductores.

La analogía entre sistemas térmicos y eléctricos deja desarrollar el modelo como un circuito eléctrico de tal forma que el flujo de calor es análogo a una corriente eléctrica, la diferencia de temperatura a una diferencia de tensión. Teniendo en cuenta la analogía térmico-eléctrica las ecuaciones lineales desarrolladas dan lugar al siguiente circuito:

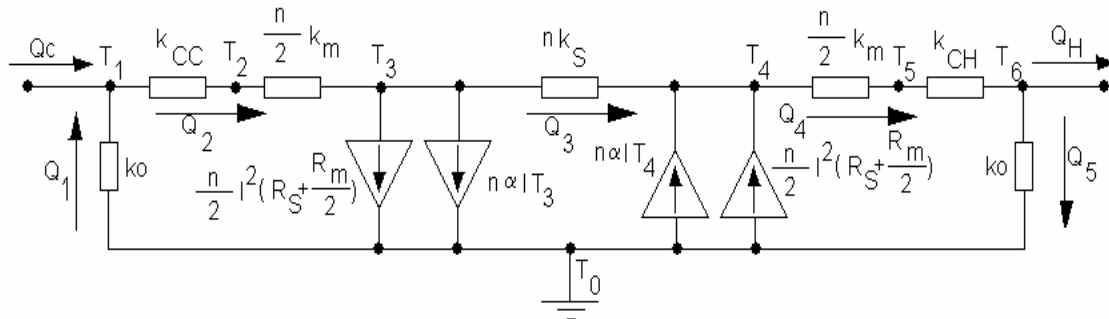


Fig. 2.9. Circuito eléctrico equivalente

El diagrama de bloques del sistema se puede desarrollar a partir de las relaciones anteriores,

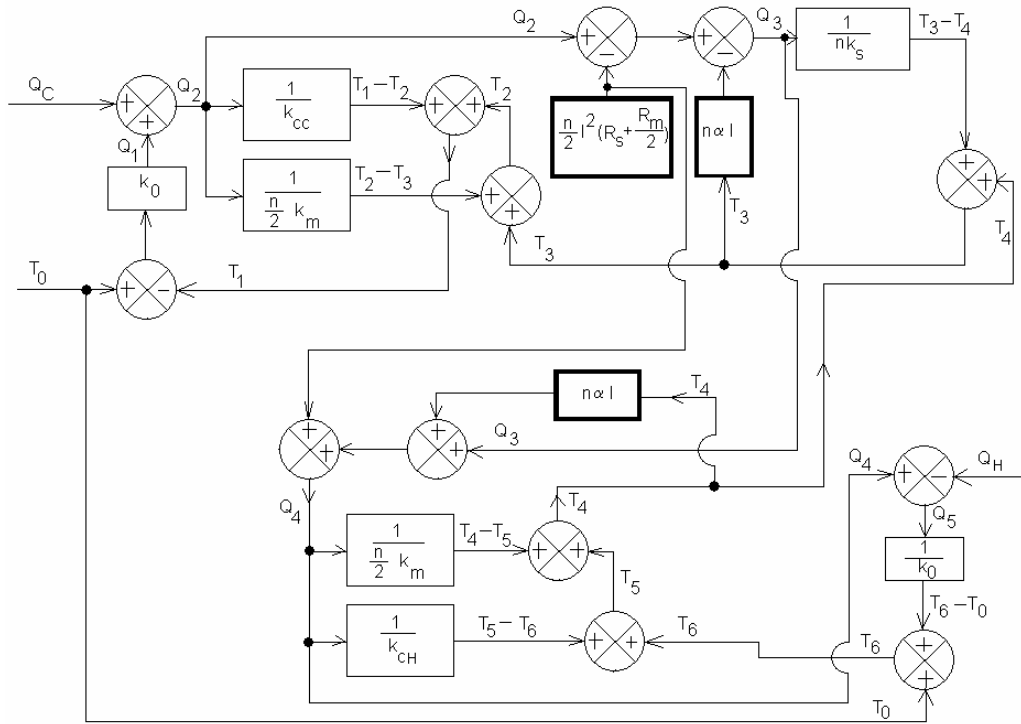


Fig. 2.10. Diagrama en bloques asociado

Trabajando a nivel de matrices el análisis se obtiene:

$$\begin{bmatrix}
 -(k_0 + k_{cc}) & k_{cc} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 k_{cc} & -(k_{cc} + \frac{n}{2} \cdot k_m) & \frac{n}{2} \cdot k_m & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \frac{n}{2} \cdot k_m & -n \cdot (\alpha \cdot I + k_s + \frac{1}{2} \cdot k_m) & n \cdot k_s & 0 & 0 \\
 0 & 0 & n \cdot k_s & n \cdot (\alpha \cdot I + k_s + \frac{1}{2} \cdot k_m) & \frac{n}{2} \cdot k_m & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{n}{2} \cdot k_m & -(k_{ch} + \frac{n}{2} \cdot k_m) & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & k_{ch} & -(k_0 + k_{ch})
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 T_1 \\
 T_2 \\
 T_3 \\
 T_4 \\
 T_5 \\
 T_6
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 -(Q_c + k_0 \cdot T_0) \\
 0 \\
 \frac{n}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_s + \frac{R_m}{2} \right) \\
 -\frac{n}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_s + \frac{R_m}{2} \right) \\
 0 \\
 Q_H - k_0 \cdot T_0
 \end{bmatrix}
 \tag{2.15}$$

Como se observa en el modelo existen fuentes de corriente dependientes de una temperatura y fuentes de corrientes independientes que conectan con el sistema eléctrico mediante la corriente I que en principio es considerada constante; la relación con la tensión de alimentación es según el siguiente esquema (Fig. 2.11.),

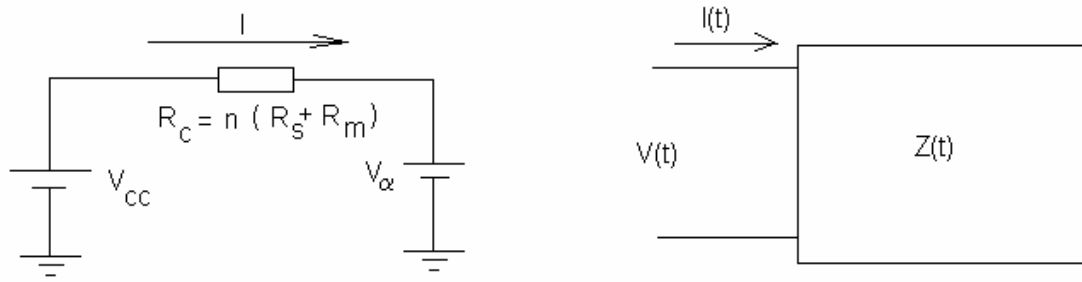


Fig. 2.11. Impedancia equivalente

en donde se representa la forma más sencilla de relacionar  $V_{cc}$  con  $I$  mediante la existencia de una resistencia equivalente de la célula y una fuerza electromotriz generada por el propio efecto Seebeck, de tal forma que  $I = \frac{V_{CC} - V_{\alpha}}{R_C}$ , con la tensión de Seebeck  $V_{\alpha} = \alpha \cdot \Delta T = \alpha \cdot (T_4 - T_3)$ . Si la tensión de alimentación  $V_{cc}$  no es una constante o bien se tiene en cuenta fenómenos no lineales en el comportamiento de la termoestructura se debe utilizar un modelo más complejo que caracterice realmente todos los fenómenos que intervienen en el proceso y que se desarrolla posteriormente.

#### 2.4.1. EL EFECTO THOMSON EN UN MEDIO ISOTRÓPICO.

El efecto Thomson aparece cuando incide a la vez un gradiente de temperatura y una corriente eléctrica en el mismo medio. Realmente representa una absorción o aumento de calor adicional a Joule y Peltier y es proporcional al producto escalar entre la corriente eléctrica y el gradiente de temperatura. La cantidad de calor de Thomson que se obtiene por unidad de volumen y tiempo es:  $q_T = \tau_T \cdot (\nabla T \cdot \mathbf{i})$  que en una dimensión y a corriente constante se expresa como:  $q_T = \tau_T \cdot I \cdot \Delta T$  y en el caso de la estructura desarrollada queda:  $q_T = \tau_T \cdot I \cdot (T_4 - T_3)$ .

Se puede insertar dentro de la matriz de nudos de temperatura y queda de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} -(k_0 + k_{CC}) & k_{CC} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_{CC} & -(k_{CC} + \frac{n}{2} \cdot k_m) & \frac{n}{2} \cdot k_m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{n}{2} \cdot k_m & -n \cdot \left( \alpha \cdot I + k_S + \frac{1}{2} \cdot \tau_T \cdot I + \frac{1}{2} \cdot k_m \right) & n \cdot \left( k_S + \frac{1}{2} \cdot \tau_T \cdot I \right) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n \cdot k_S & n \cdot \left( \alpha \cdot I + k_S + \frac{1}{2} \cdot \tau_T \cdot I + \frac{1}{2} \cdot k_m \right) & \frac{n}{2} \cdot \left( k_m + \frac{1}{2} \cdot \tau_T \cdot I \right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{n}{2} \cdot k_m & -\left( k_{CH} + \frac{n}{2} \cdot k_m \right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_{CH} & -(k_0 + k_{CH}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(Q_C + k_0 \cdot T_0) \\ 0 \\ \frac{n}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_S + \frac{R_m}{2} \right) \\ -\frac{n}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_S + \frac{R_m}{2} \right) \\ 0 \\ Q_H - k_0 \cdot T_0 \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Existe una dependencia del coeficiente de Thomson con el coeficiente de Seebeck, es decir, la segunda relación de Thomson [80],

$$\tau_T = T \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial T}$$

que llevada a la ecuación de nudos donde aparece el efecto de Thomson queda:

$$\begin{aligned} n \cdot \left( -\alpha \cdot I \cdot T_3 + \frac{1}{2} \cdot T_3 \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial T} \cdot I \cdot (T_4 - T_3) - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_s + \frac{R_m}{2} \right) + k_s \cdot (T_4 - T_3) + \frac{1}{2} \cdot k_m (T_2 - T_3) \right) &= 0 \\ n \cdot \left( \alpha \cdot I \cdot T_4 - \frac{1}{2} \cdot T_4 \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial T} \cdot I \cdot (T_4 - T_3) + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \left( R_s + \frac{R_m}{2} \right) - k_s \cdot (T_4 - T_3) - \frac{1}{2} \cdot k_m (T_4 - T_5) \right) &= 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

### 2.4.2. ACCIÓN CONVECTIVA EN LA SUPERFICIE DE ESTRUCTURA TERMOELÉCTRICA.

Las condiciones de frontera sobre la estructura termoeléctrica son principalmente de tres tipos: de temperatura específica, de flujo de calor especificado (o aislamiento) y de convección. Si en la estructura que se analiza se considera una de las caras (cara caliente ( $T_6$ )) sometida a una corriente de aire a una temperatura  $T_\infty$  circulando en el exterior y que ayuda para que se tenga una temperatura  $T_6$  en la cara de la estructura como se indica en la siguiente gráfica,

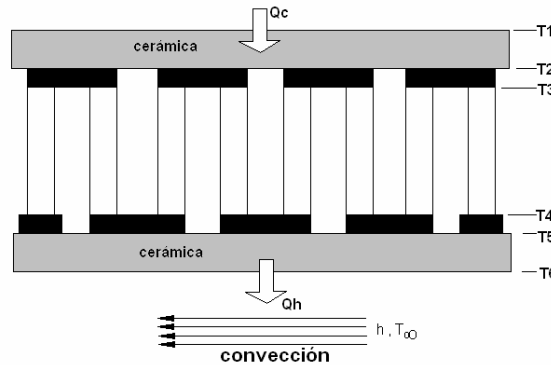


Fig. 2.12. Efecto de la convección

Considerando un enfoque funcional para la conducción del calor [104] con condiciones de frontera de convección dadas por :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_h &= 0 \\ T|_{x1} &= T_5 \quad Q|_{x2} = Q_h = h \cdot (T_6 - T_\infty) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Igual a la energía potencial en el análisis de esfuerzos, la solución de este problema es equivalente a minimizar un funcional , que es la forma de energía E,

$$E = \int_{X_1}^{X_2} \frac{1}{2} \cdot k \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 dx - \int_{X_1}^{X_2} Q_h \cdot T dx + \frac{1}{2} \cdot h \cdot (T_6 - T_\infty)^2 \quad (2.19)$$

El último término en E puede escribirse como :

$$\frac{1}{2} \cdot T_6 \cdot h \cdot T_6 - (h \cdot T_\infty) \cdot T_6 + \frac{1}{2} \cdot h \cdot T_\infty^2 \quad (2.20)$$

y el término  $\frac{1}{2} \cdot h \cdot T_\infty^2$  es una constante que desaparece al minimizar la función E. Si se considera que  $T_\infty = T_0$  es posible expresar la última ecuación de la estructura termoeléctrica como:

$$k_{CH} \cdot (T_5 - T_6) - (k_0 + h) \cdot (T_6 - T_0) - Q_H = 0 \quad (2.21)$$

entonces la ecuación de nudos de temperatura es posible expresarla en función del coeficiente de convección h , variando el último elemento de la matriz de tal forma que queda:

$$\begin{bmatrix} -(k_0 + k_{CC}) & k_{CC} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_{CC} & -\left(k_{CC} + \frac{n}{2} \cdot k_m\right) & \frac{n}{2} \cdot k_m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{n}{2} \cdot k_m & -n \cdot \left(\alpha \cdot I + k_S + \frac{1}{2} \cdot \tau_T \cdot I + \frac{1}{2} \cdot k_m\right) & n \cdot \left(k_S + \frac{1}{2} \cdot \tau_T \cdot I\right) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n \cdot k_S & n \cdot \left(\alpha \cdot I + k_S + \frac{1}{2} \cdot \tau_T \cdot I + \frac{1}{2} \cdot k_m\right) & \frac{n}{2} \cdot \left(k_m + \frac{1}{2} \cdot \tau_T \cdot I\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{n}{2} \cdot k_m & -\left(k_{CH} + \frac{n}{2} \cdot k_m\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_{CH} & -(k_0 + k_{CH} + h) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(Q_C + k_0 \cdot T_0) \\ 0 \\ \frac{n}{2} \cdot I^2 \cdot \left(R_S + \frac{R_m}{2}\right) \\ \frac{n}{2} \cdot I^2 \cdot \left(R_S + \frac{R_m}{2}\right) \\ 0 \\ Q_H - (k_0 + h) \cdot T_0 \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

Ciertamente no se considera una convección forzada sino natural en donde no se añade ningún elemento de intercambio de calor como es un radiador térmico.

## 2.5. DETERMINACIÓN DEL FLUJO DE CALOR MEDIANTE SOLUCIONES LINEALES.

Conocer como se distribuye el flujo de calor sobre una muestra de semiconductor dopado es una ayuda para determinar el comportamiento transitorio en medidas paramétricas a nivel no solo macroscópico sino también microscópico. La utilización de la termografía proporciona una herramienta muy útil para tener un mayor conocimiento de la evolución térmica en más de una dimensión. En este apartado se realiza un estudio de la evolución de la temperatura mediante un modelo matemático con variables en tiempo lineal. Mediante técnicas de escaneado térmico y la utilización de termopares es posible confeccionar una evolución del coeficiente de Seebeck en la dirección de la medida (microprobe) [64][92]. Es interesante conocer el transitorio inicial de las medidas para caracterizar de forma óptima el resultado que se obtiene en la observación del sistema térmico. La difusividad ( $\beta$ ) del material es un parámetro que modula la respuesta exponencial del sistema.

### 2.5.1 INTRODUCCIÓN.

El estudio de la respuesta del sistema térmico puede encontrarse aplicando el desarrollo de un modelo matemático para el flujo de calor a través de una superficie perpendicular a la generación del flujo de calor.

En todo caso el flujo de calor a través de un elemento semiconductor está dado por el "laplaciano" de la variación de temperatura, es decir:

$$\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (2.23)$$

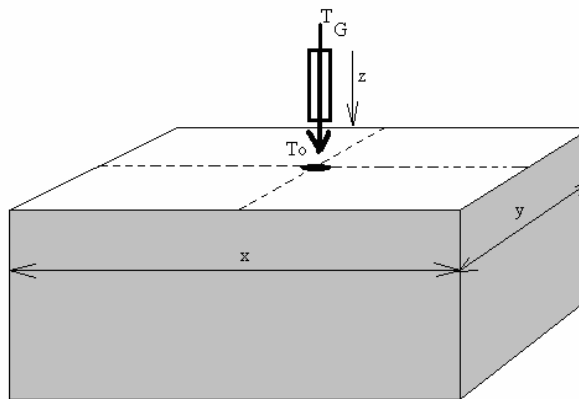


Fig. 2.13. Sistema térmico en estudio



que se puede expresar en dos dimensiones mediante el siguiente modelo matemático:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \beta \cdot \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right\} \quad (2.24)$$

$$0 < x < L ; 0 < y < w ; t > 0$$

Condiciones frontera:

$$\frac{\partial T}{\partial x}(0, y, t) = \frac{\partial T}{\partial x}(L, y, t) = 0 ; (0 < y < w) ; t > 0 \quad (2.25)$$

$$T(x, 0, t) = T(x, w, t) = 0 ; (0 < x < L) ; t > 0 \quad (2.26)$$

Condiciones iniciales:

$$T(x, y, 0) = f(x, y) ; (0 < x < L) ; (0 < y < w) \quad (2.27)$$

donde:

$$\beta = \frac{k}{\rho \cdot c} \text{ es la difusividad térmica .}$$

k es la conductividad térmica.

$\rho$  es la densidad.

c es la capacidad específica de calor.

Es importante observar que en este modelo se considera que la temperatura en los extremos de ambas dimensiones toma un valor nulo para simplificar la expresión. En realidad este valor representa la temperatura ambiente que rodea el semiconductor.

Por otro lado se observa que la condición inicial cuando el tiempo es cero, se define mediante una función en x , y que da la situación del sistema antes de la evolución transitoria.

### 2.5.2 SOLUCIÓN AL MODELO PROPUESTO.

La solución del modelo dado por la ecuaciones (2.24) a (2.27) puede encontrarse mediante el método de separación de variables.

Suponiendo como solución:

$$T(x, y, t) = V(x, y) \cdot T(t) \quad (2.28)$$

para  $\frac{\partial T}{\partial t} = \beta \cdot \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right\}$  quedará:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t}(t) - \beta \cdot k \cdot T(t) &= 0 \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}(x, y) + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}(x, y) - k \cdot V(x, y) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.29)$$

siendo k una constante cualquiera.

si se aplica separación de variables en (2.30):

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}(x, y) + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}(x, y) - k \cdot V(x, y) = 0 \quad (2.30)$$

y se supone que la solución es:  $V(x, y) = X(x) \cdot Y(y)$  quedaría:

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \cdot Y(y) + \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \cdot X(x) - k \cdot X(x) \cdot Y(x) = 0 \quad (2.31)$$

o bien:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - k \cdot X(x) \right] \cdot Y(y) &= - \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \cdot X(x) \Rightarrow \\ \left[ \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - k \cdot X(x) \right] \cdot \frac{1}{X(x)} &= - \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \cdot \frac{1}{Y(y)} \\ \left[ \frac{\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2}}{X(x)} - k \right] &= - \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \cdot \frac{1}{Y(y)} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Las soluciones de X(x) y de Y(y) también se encuentran aplicando separación de variables.

$$X_m(x) = C_m \cdot \cos \frac{m \cdot \pi \cdot x}{L} \quad (2.33)$$

$$Y_n(y) = a_n \cdot \sin \frac{n \cdot \pi \cdot y}{w} ; \text{ con } E = - \left( \frac{n \cdot \pi}{w} \right)^2 \text{ con } n=1,2,3,\dots \quad (2.34)$$

como  $k = E - \left(\frac{m \cdot \pi}{L}\right)^2$  entonces

$$k = -\left(\frac{n \cdot \pi}{w}\right)^2 - \left(\frac{m \cdot \pi}{L}\right)^2 ; \quad m=0,1,2,\dots; \quad n=1,2,3,\dots \quad (2.35)$$

la solución de la ecuación en el tiempo es:

$$\begin{aligned} T'(t) - \beta \cdot k \cdot T(t) &= 0 \rightarrow \\ T'(t) + \beta \cdot \left[ \left(\frac{n \cdot \pi}{w}\right)^2 + \left(\frac{m \cdot \pi}{L}\right)^2 \right] \cdot T(t) &= 0 \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$T_{mn}(t) = b_m \cdot e^{-\left[ \left(\frac{n}{w}\right)^2 + \left(\frac{m}{L}\right)^2 \right] \beta \cdot \pi^2 \cdot t} \quad (2.37)$$

si ahora se unen todas las soluciones se obtiene:

$$\begin{aligned} T(x, y, t) &= X(x) \cdot Y(y) \cdot T(t) = \\ T(x, y, t) &= \left( C_m \cdot \cos \frac{m \cdot \pi \cdot x}{L} \right) \cdot \left( a_n \cdot \sin \frac{n \cdot \pi \cdot y}{w} \right) \cdot \left( b_{mn} \cdot e^{-\left[ \left(\frac{n}{w}\right)^2 + \left(\frac{m}{L}\right)^2 \right] \beta \cdot \pi^2 \cdot t} \right) \end{aligned} \quad (2.38)$$

o bien

$$a_{mn} = C_m \cdot a_n \cdot b_{mn} \quad , \quad \text{con } m = 0,1,2,3,\dots \quad , \quad n = 1,2,3,4,\dots$$

$$T(x, y, t) = a_{mn} \cdot e^{-\left[ \left(\frac{n}{w}\right)^2 + \left(\frac{m}{L}\right)^2 \right] \beta \cdot \pi^2 \cdot t} \cdot \cos\left(\frac{m \cdot \pi \cdot x}{L}\right) \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi \cdot y}{w}\right) \quad (2.39)$$

expresando como serie:

$$T(x, y, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{mn} \cdot e^{-\left[ \left(\frac{n}{w}\right)^2 + \left(\frac{m}{L}\right)^2 \right] \beta \cdot \pi^2 \cdot t} \cdot \cos\left(\frac{m \cdot \pi \cdot x}{L}\right) \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi \cdot y}{w}\right) \quad (2.40)$$

aplicando la condición inicial  $t=0$

$$T(x, y, 0) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} a_{mn} \cdot \cos\left(\frac{m \cdot \pi \cdot x}{L}\right) \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi \cdot y}{w}\right) = f(x, y) \quad (2.41)$$

Esta expresión es una serie de Fourier. Función par en la variable  $x$  i es impar en la variable  $y$ .

El coeficiente  $a_{mn}$  es :

para  $m=0$ :

$$a_{0n} = \frac{2}{L \cdot w} \int_0^L \int_0^w f(x, y) \cdot \sin \frac{n \cdot \pi \cdot y}{w} dx dy \quad \text{con } n=1,2,3,\dots \quad (2.42)$$

para  $m \geq 1$ :

$$a_{mn} = \frac{4}{L \cdot w} \int_0^L \int_0^w f(x, y) \cdot \cos \frac{m \cdot \pi \cdot x}{L} \sin \frac{n \cdot \pi \cdot y}{w} dx dy \quad (2.43)$$

La solución al modelo dado por las ecuaciones (2.24) a (2.27) está expresado en la ecuación (2.40), donde los coeficientes están dados por las ecuaciones (2.42) y (2.43).

### 2.5.3 EVOLUCIÓN GRÁFICA.

Mediante la utilización del instrumento microprobe es posible obtener medidas del coeficiente de Seebeck. El conocimiento de la evolución transitoria de la temperatura mejora el resultado obtenido. Para ello se utilizará el modelo descrito anteriormente.

En una muestra de semiconductor estudiado se obtuvieron los siguientes datos referentes a la tensión  $u_1(DT)$ ,

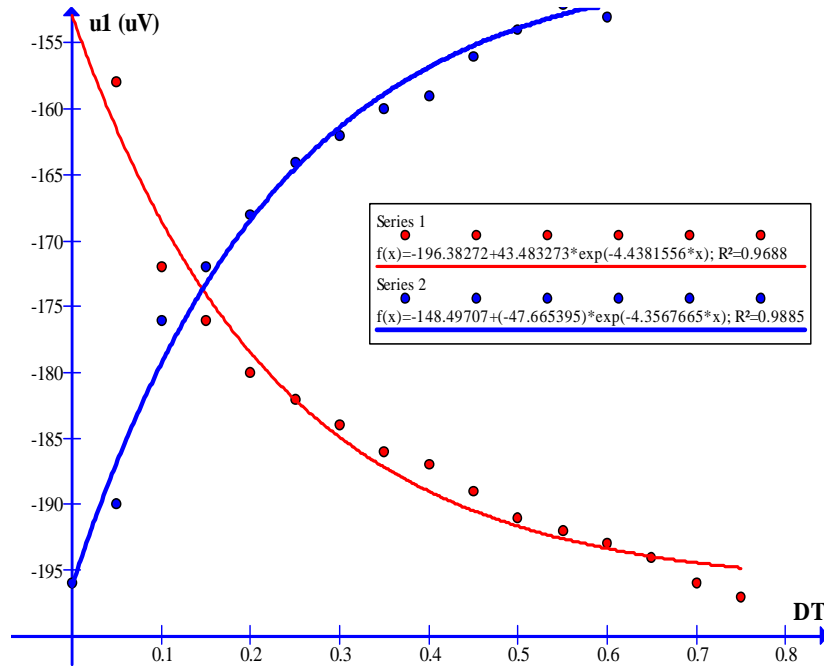


Fig. 2.14. Transitorio de Seebeck mediante microprobe

La evolución de las variables del sistema de prueba informa sobre la difusividad ( $\beta$ ) del sistema que luego es posible emplearla en el modelo matemático.

$$\beta = f(\text{exp.}) \tag{2.44}$$

Empleando algoritmos reiterativos en la ecuación (2.40) es posible obtener para un instante de tiempo determinado la evolución de la temperatura en el plano descrito por la Fig. 2.13.

Suponiendo un instante  $t=t_0$  y para  $y=y_0$  la evolución de la temperatura en el eje  $x$  vendrá dado por la Fig. 2.13. que tiene los valores de las coordenadas normalizadas a un valor de temperatura  $T_0$  concreto. La función de la ecuación (2.41) es continua en  $(-\infty, \infty)$  y con un periodo determinado. La serie de Fourier converge uniformemente. La función  $T_2(x)$  representa la envolvente mediana de la función  $T_1(x)$  que nos da una idea de la evolución real de la temperatura a través de la superficie  $T(x, y_0, t_0)$ .

$$T_2(x, y_0, t_0) = K \cdot e^{-f(x, y_0, t_0)} \tag{2.45}$$

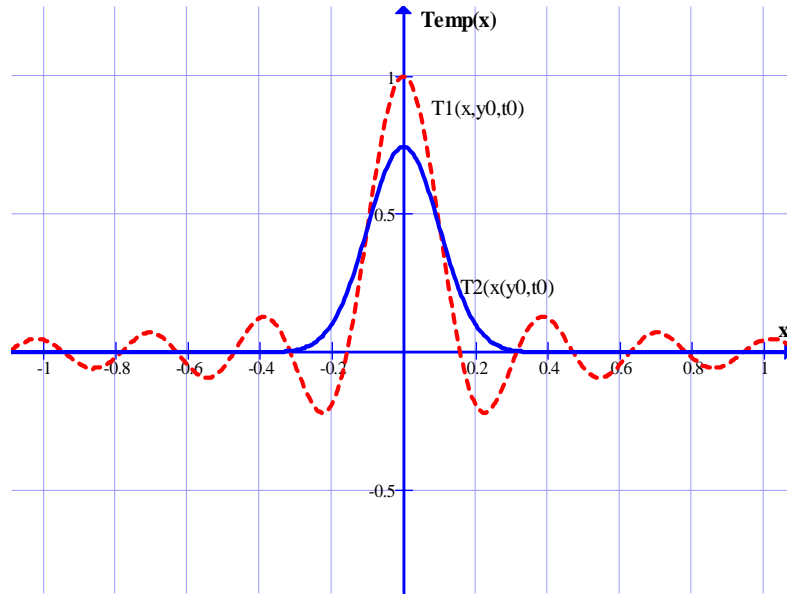


Fig. 2.15. Evolución de  $T(x,y_0,t_0)$  y su envolvente media

Representaciones en 3D y 2D normalizadas sobre una temperatura  $T_0$  se presentan en las siguientes figuras,

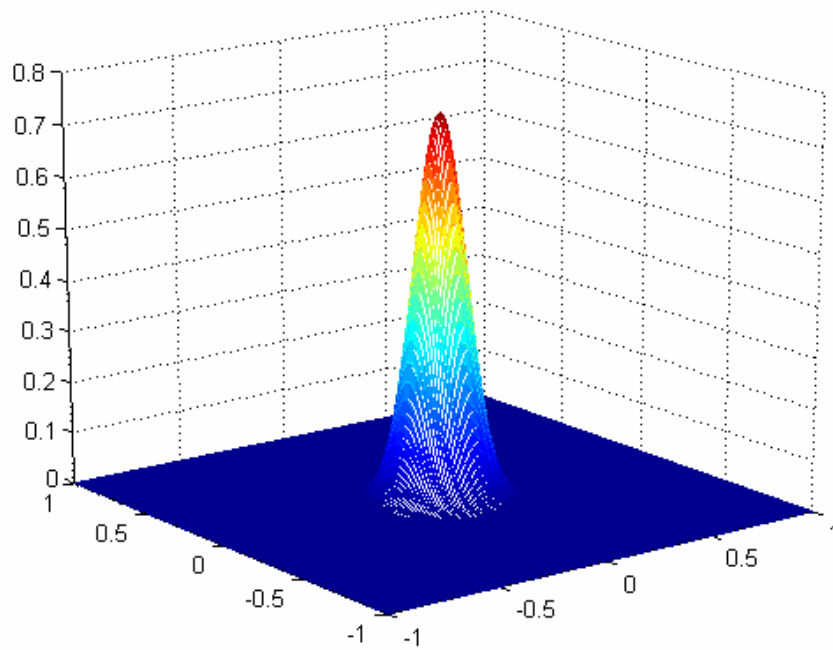


Fig. 2.16. Función  $T2(x,y)$  en 3D

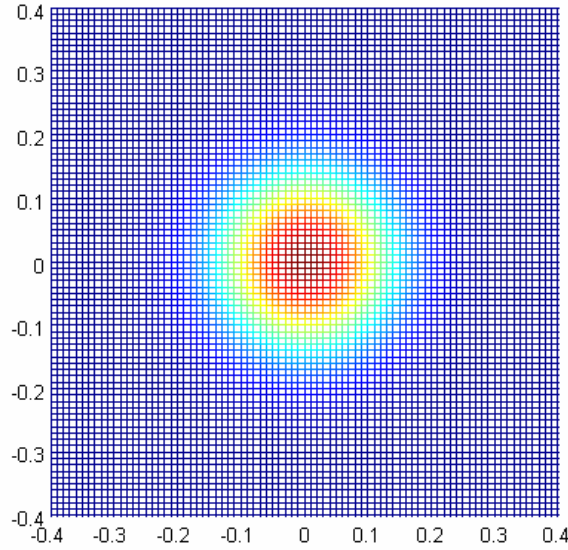


Fig. 2.17. Función  $T_2(x,y)$  en 2D

## 2.6. MODELO EN ELEMENTOS FINITOS

El modelo en elementos finitos consiste en encontrar una distribución espacial del potencial eléctrico y de la temperatura en un volumen  $\Omega$  contenido en una superficie cerrada  $\Gamma$  con unas condiciones de contorno eléctricas y térmicas [5][7][8][15].

Las condiciones de contorno eléctrico son:

$$\begin{aligned} V &= V_C && \text{en } \Gamma_V \\ \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} &= j_C && \text{en } \Gamma_j \end{aligned} \quad (2.46)$$

en donde  $\Gamma_V$  es la parte de  $\Gamma$  donde se ha impuesto el potencial eléctrico, mientras que  $\Gamma_j$  es el resto del contorno en donde se impone el flujo de corriente eléctrica.

Las condiciones de contorno térmico son:

$$\begin{aligned} T &= T_C && \text{en } \Gamma_T \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} &= q_C && \text{en } \Gamma_q \end{aligned} \quad (2.47)$$

en donde  $\Gamma_T$  es la parte de  $\Gamma$  donde se ha impuesto la temperatura, mientras que  $\Gamma_q$  es el resto del contorno en donde se impone el flujo térmico.

Aprovechando las ecuaciones de equilibrio descritas en el apartado 1.3.1. del capítulo 1 es posible definir las funciones  $w_V$  y  $w_T$  que deben satisfacer las relaciones:

$$\begin{aligned} w_V &= 0 && \text{en } \Gamma_V \\ w_T &= 0 && \text{en } \Gamma_T \end{aligned} \quad (2.48)$$

multiplicando por las ecuaciones de equilibrio dadas en 1.3.1 queda:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} w_V \nabla \cdot j d\Omega - \int_{\Omega} w_V Id\Omega &= 0 \\ \int_{\Omega} w_T \nabla \cdot q d\Omega + \int_{\Omega} w_T j \cdot \nabla V d\Omega - \int_{\Omega} w_T Q d\Omega &= 0 \end{aligned} \quad (2.49)$$

e integrando por partes se obtiene:

$$\begin{aligned} - \int_{\Omega} \nabla w_V \cdot j d\Omega - \int_{\Omega} w_V Id\Omega + \int_{\Gamma} w_V j \cdot nd\Gamma &= 0 \\ - \int_{\Omega} \nabla w_T \cdot q d\Omega + \int_{\Omega} w_T j \cdot \nabla V d\Omega - \int_{\Omega} w_T Q d\Omega + \int_{\Gamma} w_T q \cdot nd\Gamma &= 0 \end{aligned} \quad (2.50)$$

ahora solo hay que aplicar las condiciones de contorno (2.46)(2.47),

$$\begin{aligned} - \int_{\Omega} \nabla w_V \cdot j d\Omega - \int_{\Omega} w_V Id\Omega + \int_{\Gamma_j} w_V j_C d\Gamma &= 0 \\ - \int_{\Omega} \nabla w_T \cdot q d\Omega + \int_{\Omega} w_T j \cdot \nabla V d\Omega - \int_{\Omega} w_T Q d\Omega + \int_{\Gamma_q} w_T q_C d\Gamma &= 0 \end{aligned} \quad (2.51)$$

en esta forma de expresar las condiciones de contorno quedaría encontrar funciones espaciales de V y de T que satisfagan (2.51) para arbitrarias funciones de  $w_V$  y  $w_T$  restringidas a (2.48) y que tomen los siguientes valores de contorno:

$$\begin{aligned} V &= V_C & \text{en } \Gamma_V \\ T &= T_C & \text{en } \Gamma_T \end{aligned} \quad (2.52)$$

Hasta el momento se está trabajando en el plano continuo, pero para aplicar elementos finitos es necesario discretizar el dominio de trabajo. En este caso se trata de dividir  $\Omega$  en elementos y nodos. Por cada nodo A se define una función espacial  $N_A$  llamada función de forma que satisface la siguiente relación:

$$N_A(x_B) = \delta_{AB} \quad (2.53)$$

donde  $x_B$  es la posición del vector del nodo B. Una función espacial f puede ser discretizada como una función lineal de funciones de forma.

$$f \approx f^h = \sum_{A \in \eta} f_A \cdot N_A \quad (2.54)$$

donde  $f^h$  es la aproximación discreta de f,  $\eta$  es el conjunto de elementos que se unen a A y  $f_A$  son coeficientes de discretización. En función de (2.53) es posible expresar:

$$f^h(x_A) = f_A \quad (2.55)$$

siendo los coeficientes  $f_A$  los valores que la función discreta toma en los nodos.



Aprovechando la formulación anterior las funciones arbitrarias  $w_V$  y  $w_T$  se pueden aproximar como:

$$\begin{aligned} w_V &\approx w_V^h = \sum_{A \in \eta_V} c_{V_A} N_A \\ w_T &\approx w_T^h = \sum_{A \in \eta_T} c_{T_A} N_A \end{aligned} \quad (2.56)$$

donde  $\eta_V$  y  $\eta_T$  son un conjunto de nodos correspondientes a  $\Gamma_V$  y  $\Gamma_T$  respectivamente.  $w_V$  y  $w_T$  son cero en  $\Gamma_V$  y  $\Gamma_T$  respectivamente y los coeficientes de discretización pueden ser escogidos de tal manera que cumplan:

$$\begin{aligned} c_{V_A} &= 0 & A \in \eta_V \\ c_{T_A} &= 0 & A \in \eta_T \end{aligned} \quad (2.57)$$

Las funciones V y T se discretizan como:

$$\begin{aligned} V &\approx V^h = v_V^h + g_V^h \\ T &\approx T^h = v_T^h + g_T^h \end{aligned} \quad (2.58)$$

con

$$\begin{aligned} v_V^h &= \sum_{A \in \eta_V} d_{V_A} N_A \\ g_V^h &= \sum_{A \in \eta_V} g_{V_A} N_A \end{aligned} \quad (2.59)$$

y

$$\begin{aligned} v_T^h &= \sum_{A \in \eta_T} d_{T_A} N_A \\ g_T^h &= \sum_{A \in \eta_T} g_{T_A} N_A \end{aligned} \quad (2.60)$$

Los coeficientes  $g_V$  y  $g_T$  son conocidos dentro de las condiciones de contorno, mientras que  $d_V$  y  $d_T$  son coeficientes desconocidos.

Se pueden obtener las funciones espaciales  $\alpha^h$ ,  $\gamma^h$  y  $\kappa^h$  desarrollando la temperatura discreta  $T^h$ : A partir de la expresión (1.4) se puede encontrar las funciones discretas del flujo de corriente y calor como:

$$\begin{aligned} j^h &= -\gamma^h \nabla V^h - \alpha^h \gamma^h \nabla T^h \\ q^h &= \alpha^h T^h j^h - \kappa^h \nabla T^h \end{aligned} \quad (2.61)$$

Mediante el enfoque de Galerkin se obtiene las funciones espaciales en su forma discreta y se consigue sustituyendo las funciones espaciales en (2.51) quedando:

$$\begin{aligned} -\int_{\Omega} \nabla w_V^h \cdot j^h d\Omega - \int_{\Omega} w_V^h Id\Omega + \int_{\Gamma_j} w_V^h j_C d\Gamma &= 0 \\ -\int_{\Omega} \nabla w_T^h \cdot q^h d\Omega + \int_{\Omega} w_T^h j^h \cdot \nabla V^h d\Omega - \int_{\Omega} w_T^h Qd\Omega + \int_{\Gamma_q} w_T^h q_C d\Gamma &= 0 \end{aligned} \quad (2.62)$$

Esta expresión es una aproximación y su resultado depende del número de elementos y nodos que se tomen. Una transformación de la expresión (2.62) se consigue sustituyendo en (2.62) las expresiones de (2.56), es decir,

$$\begin{aligned} \sum_{A \in \eta - \eta_V} C_{V_A} \left( -\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot j^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A Id\Omega + \int_{\Gamma_j} N_A j_C d\Gamma \right) &= 0 \\ \sum_{A \in \eta - \eta_T} C_{T_A} \left( -\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot q^h d\Omega + \int_{\Omega} N_A j^h \cdot \nabla V^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A Qd\Omega + \int_{\Gamma_q} N_A q_C d\Gamma \right) &= 0 \end{aligned} \quad (2.63)$$

Ahora bien las ecuaciones (2.62) y (2.63) serán satisfechas por alguna función de  $w_V$  y  $w_T$  bajo las condiciones de (2.48) o su forma discreta (2.56) o lo que es lo mismo la ecuación (2.63) debe ser satisfecha por algún valor de los coeficientes  $C_{V_A}$  y  $C_{T_A}$ . Por otra parte los paréntesis de las expresiones (2.63) pueden ser cero para un nodo  $A$  y en consecuencia se puede simplificar las expresiones (2.63) en las siguientes:

$$\begin{aligned} -\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot j^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A Id\Omega + \int_{\Gamma_j} N_A j_C d\Gamma &= 0 \quad \forall A \in \eta - \eta_V \\ -\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot q^h d\Omega + \int_{\Omega} N_A j^h \cdot \nabla V^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A Qd\Omega + \int_{\Gamma_q} N_A q_C d\Gamma &= 0 \quad \forall A \in \eta - \eta_T \end{aligned} \quad (2.64)$$

Y como se observa la ecuación (2.64) es un sistema algebraico no lineal con el mismo número de ecuaciones que incógnitas.

La resolución de las expresiones (2.64) se puede desarrollar mediante el método de Newton-Raphson. Para cada incógnita  $d_{V_A}$  y  $d_{T_A}$  se obtiene un residuo eléctrico  $R_V$  y un residuo térmico  $R_T$  que se puede llevar a la expresión (2.65)

$$\begin{aligned} R_{V_A} &= -\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot j^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A Id\Omega + \int_{\Gamma_j} N_A j_C d\Gamma = 0 \quad \forall A \in \eta - \eta_V \\ R_{T_A} &= -\int_{\Omega} \nabla N_A \cdot q^h d\Omega + \int_{\Omega} N_A j^h \cdot \nabla V^h d\Omega - \int_{\Omega} N_A Qd\Omega + \int_{\Gamma_q} N_A q_C d\Gamma = 0 \quad \forall A \in \eta - \eta_T \end{aligned} \quad (2.65)$$

Cuando las componentes residuales sean cero entonces obtendremos las soluciones de  $d_{V_A}$  y  $d_{T_A}$ . El objetivo es encontrar los coeficientes que hagan cero los residuos. Para ello se necesita encontrar las derivadas de los residuos con respecto a las

incógnitas y el vector de derivadas obtenidas la reordenaremos en forma de matriz que se llamará matriz tangente.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{K}_{\mathbf{V}\mathbf{V}_{AB}} &= -\frac{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{V}_A}}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{V}_B}} = \int_{\Omega} \nabla \mathbf{N}_A \cdot \frac{\partial \mathbf{j}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{V}_B}} d\Omega & \mathbf{A}, \mathbf{B} \in \eta - \eta_{\mathbf{V}} \\
 \mathbf{K}_{\mathbf{V}\mathbf{T}_{AB}} &= -\frac{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{V}_A}}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{T}_B}} = \int_{\Omega} \nabla \mathbf{N}_A \cdot \frac{\partial \mathbf{j}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{T}_B}} d\Omega & \mathbf{A} \in \eta - \eta_{\mathbf{V}}, \mathbf{B} \in \eta - \eta_{\mathbf{T}} \\
 \mathbf{K}_{\mathbf{T}\mathbf{V}_{AB}} &= -\frac{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{T}_A}}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{V}_B}} = \int_{\Omega} \nabla \mathbf{N}_A \cdot \frac{\partial \mathbf{q}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{V}_B}} d\Omega - \int_{\Omega} \mathbf{N}_A \frac{\partial \mathbf{j}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{V}_B}} \cdot \nabla \mathbf{V}^h d\Omega - \int_{\Omega} \mathbf{N}_A \mathbf{j}^h \cdot \nabla \mathbf{N}_B d\Omega \\
 & & \mathbf{A} \in \eta - \eta_{\mathbf{T}}, \mathbf{B} \in \eta - \eta_{\mathbf{V}} \\
 \mathbf{K}_{\mathbf{T}\mathbf{T}_{AB}} &= -\frac{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{T}_A}}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{T}_B}} = \int_{\Omega} \nabla \mathbf{N}_A \cdot \frac{\partial \mathbf{q}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{T}_B}} d\Omega - \int_{\Omega} \mathbf{N}_A \frac{\partial \mathbf{j}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{T}_B}} \cdot \nabla \mathbf{V}^h d\Omega & \mathbf{A}, \mathbf{B} \in \eta - \eta_{\mathbf{V}}
 \end{aligned}
 \tag{2.66}$$

y a partir de la expresión (2.61) se puede obtener el valor de las derivadas en función de las características intrínsecas del semiconductor,

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \mathbf{j}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{V}_B}} &= -\gamma^h \nabla \mathbf{N}_B \\
 \frac{\partial \mathbf{j}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{T}_B}} &= -\alpha^h \gamma^h \nabla \mathbf{N}_B - \frac{\partial \alpha^h}{\partial \mathbf{T}} \gamma^h \nabla \mathbf{T}^h \mathbf{N}_B - \frac{\partial \gamma^h}{\partial \mathbf{T}} (\nabla \mathbf{V}^h + \alpha^h \nabla \mathbf{T}^h) \mathbf{N}_B \\
 \frac{\partial \mathbf{q}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{V}_B}} &= \alpha^h \mathbf{T}^h \frac{\partial \mathbf{j}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{V}_B}} \\
 \frac{\partial \mathbf{q}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{T}_B}} &= \alpha^h \mathbf{T}^h \frac{\partial \mathbf{j}^h}{\partial \mathbf{d}_{\mathbf{T}_B}} + \alpha^h \mathbf{j}^h \mathbf{N}_B - \kappa^h \nabla \mathbf{N}_B + \frac{\partial \alpha^h}{\partial \mathbf{T}} \mathbf{T}^h \mathbf{j}^h \mathbf{N}_B - \frac{\partial \kappa^h}{\partial \mathbf{T}} \nabla \mathbf{T}^h \mathbf{N}_B
 \end{aligned}
 \tag{2.67}$$

si  $\mathbf{d}_{\mathbf{V}}$  y  $\mathbf{d}_{\mathbf{T}}$  son vectores que contienen las incógnitas,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{d}_{\mathbf{V}} &= \left\{ \mathbf{d}_{\mathbf{V}_B} \right\} & \mathbf{B} \in \eta - \eta_{\mathbf{V}} \\
 \mathbf{d}_{\mathbf{T}} &= \left\{ \mathbf{d}_{\mathbf{T}_B} \right\} & \mathbf{B} \in \eta - \eta_{\mathbf{T}}
 \end{aligned}
 \tag{2.68}$$

entonces es posible aplicar Newton-Raphson en un proceso iterativo para encontrar los valores de  $\mathbf{d}_{\mathbf{V}}$  y  $\mathbf{d}_{\mathbf{T}}$ . El proceso se puede describir de forma matricial del siguiente modo:

$$\begin{Bmatrix} d_{V_{i+1}} \\ d_{T_{i+1}} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} d_{V_i} \\ d_{T_i} \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} K_{VV} & K_{VT} \\ K_{VT} & K_{TT} \end{Bmatrix}_i^{-1} \cdot \begin{Bmatrix} R_V \\ R_T \end{Bmatrix}_i \quad (2.69)$$

siendo  $i$  la iteración correspondiente.

### 2.6.1. CONSIDERACIONES PRÁCTICAS.

El método desarrollado en el apartado anterior ha sido implementado mediante APDL (ANSYS Parametric Design Language) que es un lenguaje específico dentro de un programa de software comercial llamado ANSYS [15]. El siguiente estudio corresponde al comportamiento de un material semiconductor con propiedades termoeléctricas. Se considera un “pel” tipo p de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  con unas dimensiones de: 1,5x1,4x1,4mm y las siguientes propiedades termoeléctricas:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ V/K} \\ \sigma = \gamma &= 1 \cdot 10^6 \text{ } \Omega\text{m}^{-1} \\ \kappa &= 1,3 \text{ W/m} \end{aligned}$$

Las condiciones de contorno que se imponen se pueden observar en la siguiente figura,

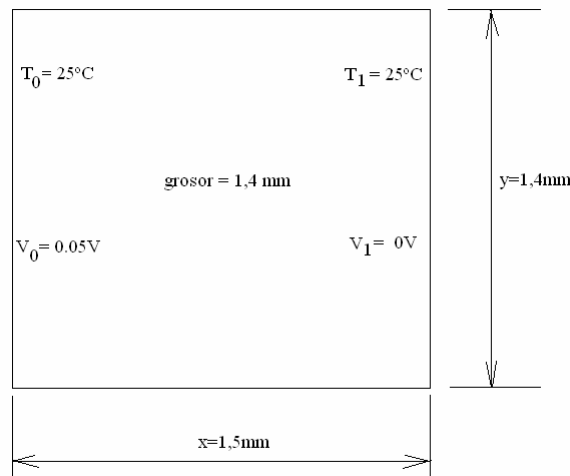


Fig. 2.18. Ejemplo simple

Las distribución espacial de la tensión, temperatura y flujos se calcula según la teoría de elementos finitos [8] como,

$$j = \frac{\sigma[(V_0 - V_1) - \alpha(T_1 - T_0)]}{L} \quad (2.70)$$

$$T = \frac{j^2 x(L-x)}{2\kappa\sigma} + \frac{T_1 x + T_0(L-x)}{L} \quad (2.71)$$

$$V = \frac{j(L-x)}{\sigma} + \alpha(T_1 - T_0)\left(1 - \frac{x}{L}\right) - \frac{\alpha j^2 x(L-x)}{2\kappa\sigma} \quad (2.72)$$

$$q = \alpha j \left[ \frac{j^2 x(L-x)}{2\kappa\sigma} + \frac{T_1 x + T_0(L-x)}{L} \right] - \kappa \left[ \frac{j^2(L-2x)}{2\kappa\sigma} + \frac{T_1 - T_0}{L} \right] \quad (2.73)$$

En donde  $L=1,5\text{mm}$

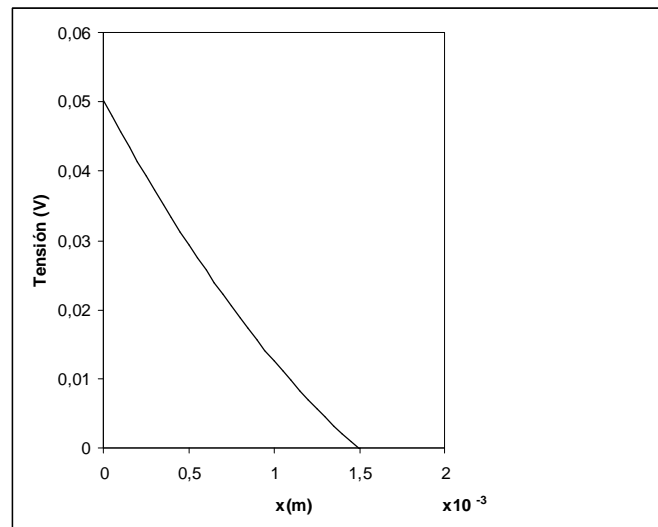


Fig. 2.19. Tensión en función de la longitud

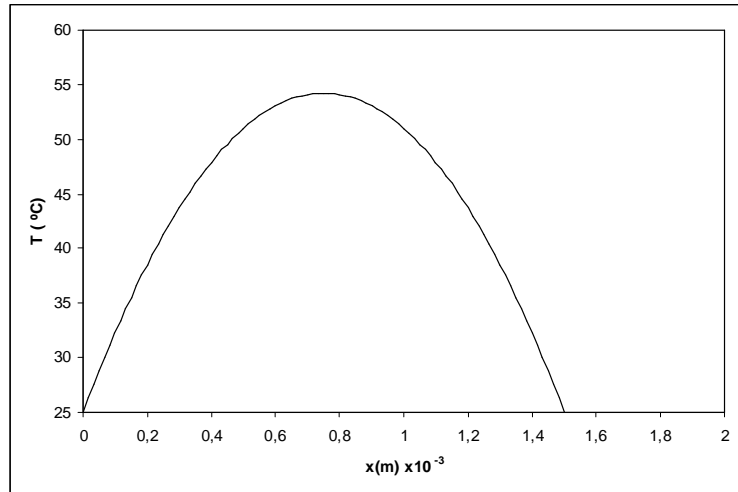


Fig. 2.20. Temperatura en función de la longitud

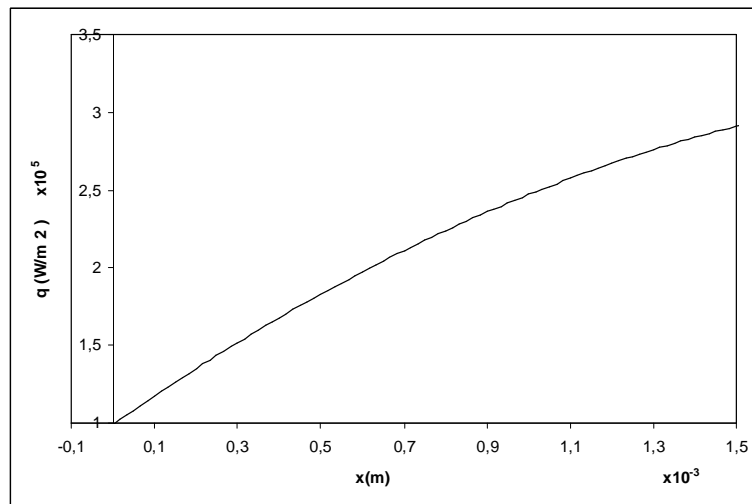


Fig. 2.21. Flujo de calor en función de la longitud

Cuando se compara el análisis en elementos finitos en un material semiconductor termoeléctrico con otros métodos lineales basados en la obtención de componentes medias se encuentran diferencias más o menos significativas. Utilizando las expresiones básicas que definen el comportamiento de una estructura termoeléctrica algunos autores como Paul G. Lau y Richard J. Buist [68] estudiaron la evolución de algunas variables como el rendimiento que caracteriza un termomódulo bajo tres visiones diferentes:

1- Utilizando en el modelo material termoeléctricos cuyas propiedades dependen única y exclusivamente de la media entre la temperatura en la cara caliente ( $T_h$ ) y la que hay en la cara fría ( $T_c$ ). Es representado como  $P(T_{hc})$ .

2- Se utiliza la media de las propiedades del material ( $P_{avg}$ ). Por ejemplo para el coeficiente de Seebeck;

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{T_h - T_c} \int_{T_c}^{T_h} \alpha(T) dT \quad (2.74)$$

3- Modelo en elementos finitos Pef. Realiza cortes de iguales propiedades a lo largo de todo el material. Cada corte es tratado de forma individual y el enlace entre uno y otro corte se hace mediante condiciones frontera adecuadas para cada expresión individual.

Estos métodos han sido utilizados en un monomódulo básico como el que muestra la siguiente figura,

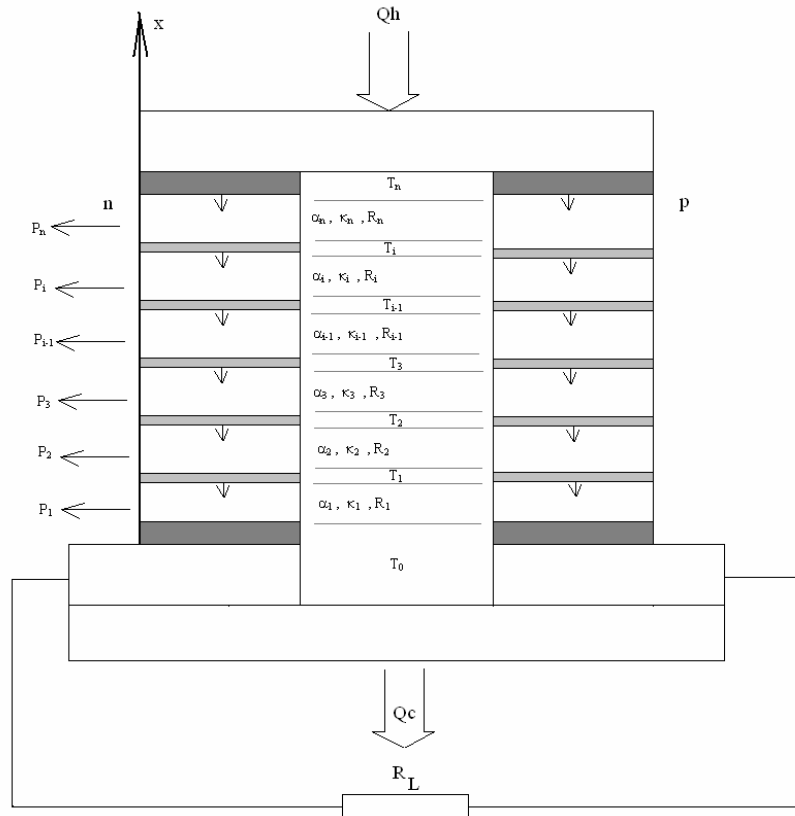


Fig. 2.22. Elementos finitos aplicado a un termomódulo

Para realizar las simulaciones por el método de elementos finitos se tomaron las siguientes puntualizaciones,

- 1- Se aplica a cada corte la ecuación  $q_h = \alpha I T_h - 0,5 I^2 R + \kappa \Delta T$
- 2- La potencia total será la suma de la potencia de cada corte según la expresión,  $Q_h = Q_c + P$
- 3- Las propiedades del material fueron determinados basados en la temperatura de cada corte.

La resistencia óptima de carga  $R_L$  se determina de forma diferente según el método de simulación que se emplea y se utilizan las expresiones desarrolladas en el Cap. 2- 2, en donde,

$$R_L = R \cdot \sqrt{1 + Z \cdot a} \quad (2.75)$$

- Para P(Thc)  $a$  toma el valor de  $\frac{T_h + T_c}{2}$  y  $Z$  se calcula precisamente a esa temperatura media.
- Para Pavg  $a$  toma el mismo valor que en el caso anterior, pero  $Z$  se calcula teniendo en cuenta las propiedades medias de cada parámetro termoeléctrico.
- Para Pef  $R$  toma el valor de  $R/n$  y la expresión se convierte en,

$$R_L = \frac{R}{n} \left[ \sum_{i=1}^n \left( \sqrt{1 + Z_i \left( \frac{T_i + T_{i+1}}{2} \right)} \right) \right] \quad (2.76)$$

En cada modelo descrito y para un monomódulo que está compuesto por dos semiconductores de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de tipo p y n con dimensiones de 1,2x1,2x1,5 mm en donde se mantiene constante la temperatura fría a 300K y se hace un rastreo de la temperatura caliente hallando diferentes parámetros que definen las características del monomódulo así formado. En las siguientes gráficas se observan estas relaciones entre métodos. Para implementar la rutina de elementos finitos se han calculado 100 cortes o elementos ( $n=100$ ).

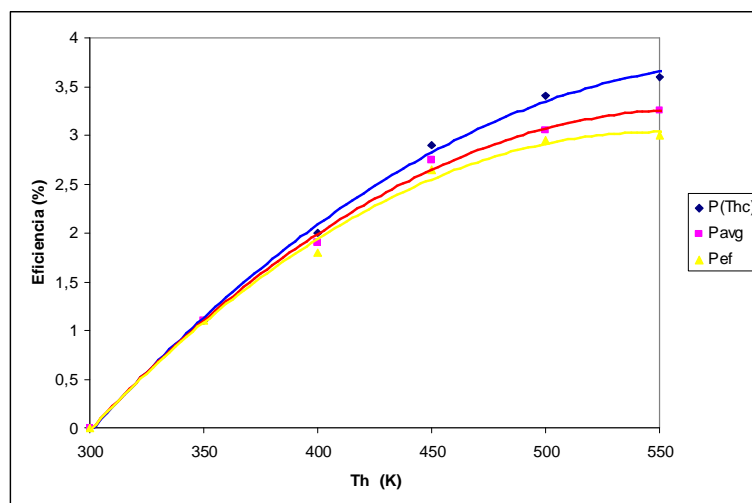


Fig. 2.23. Eficiencia en función de la temperatura



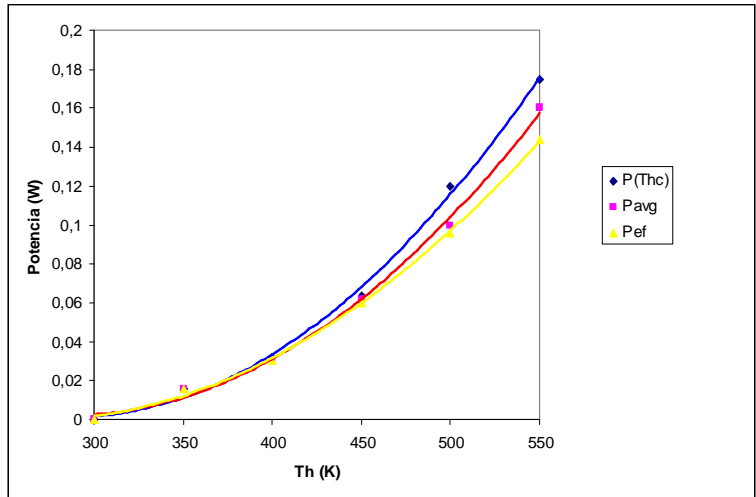


Fig. 2.24. Potencia en función de la temperatura

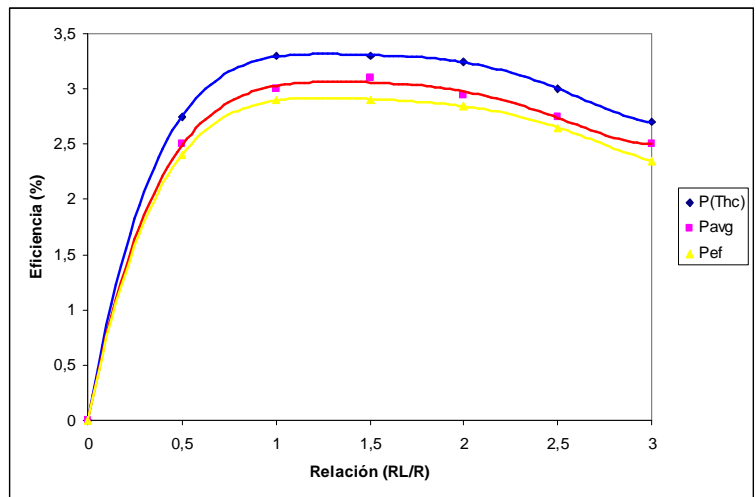


Fig. 2.25. Eficiencia en función de la relación entre resistencia de carga y resistencia interna

En la Fig. 2.23. se muestra la eficiencia en función de la temperatura para los diferentes modelos. Para pequeñas variaciones de temperatura entre la parte caliente y fría las diferencias no se aprecian entre modelos. En la Fig. 2.24. se relaciona la potencia de salida en relación a la temperatura y de igual forma que en la anterior figura solo cuando la temperatura es elevada se obtiene diferencia entre la utilización de un método u otro. En la Fig. 2.25. se muestra la evolución de la eficiencia en relación entre la temperatura de carga ( $R_L$ ) y la resistencia interna  $R$  para  $\Delta T=200K$ . Pef da un resultado inferior a los demás modelos como se observa en la siguiente tabla,

Modelo	$R_L/R$	%
P(Thc)	1,295	3,4
Pavg	1,284	3,1
Pef	1,296	2,8

Tabla 2.1 Eficiencia comparada según los modelos

Ciertamente las diferencias no son muy grandes, pero la tendencia durante toda la evolución gráfica es que  $P_{ef}$  es inferior a nivel de eficiencia en relación a los otros modelos que se acrecienta con una relación mayor entre  $R_L$  y  $R$ . Es interesante también observar como es la evolución de la potencia de salida en función del radio de resistencia ( $R_L/R$ ) (Fig. 2.26.).

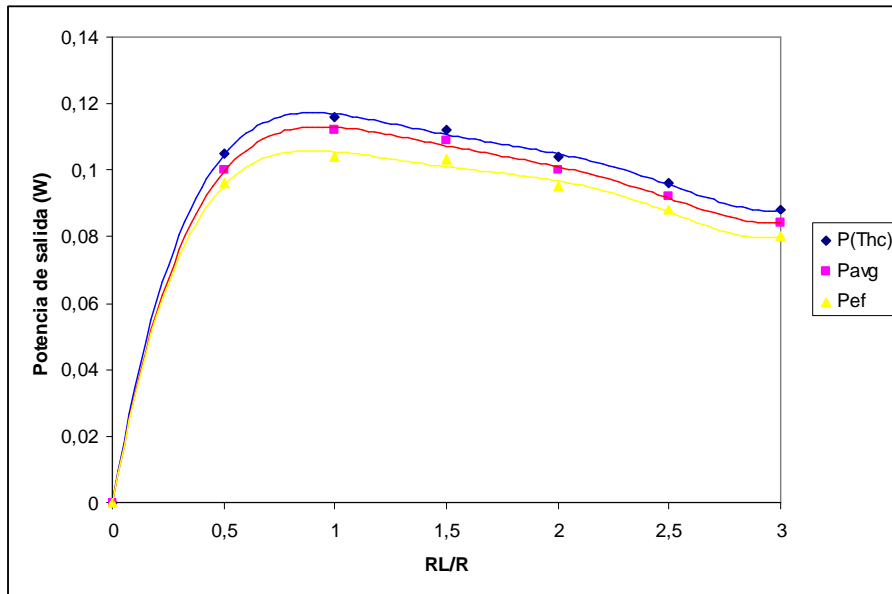


Fig. 2.26. Potencia de salida en función del radio  $RL/R$

En esta gráfica (Fig. 2.26.) se observa que la potencia máxima se extrae cuando la resistencia de carga  $R_L$  es muy parecido al valor de la resistencia interna  $R$  (teóricamente la unidad).

Los tres métodos pueden ser útiles para simular el comportamiento termoeléctrico de un termomódulo, sin embargo el  $P_{ef}$  tiene la posibilidad de adicionar con facilidad otros comportamientos menos ideales como son la radiación, convección y las pérdidas

## 2.7. PROPIEDADES GEOMETRICAS DEL PEL.

Una relación válida que permiten expresar la potencia máxima desarrollada por un monomódulo en función de un volumen de revolución es:

$$P_{\text{máx}} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot (\Delta T)^2 \cdot \pi}{\rho \cdot l^2} \cdot \int_a^b [f(x)]^2 \partial x \quad (2.77)$$

En un medio isotrópico la expresión para el flujo de calor a nivel volumétrico tiene la siguiente expresión para valorar el efecto Peltier:

$$q_p = T \cdot j_i \cdot \left( \frac{\partial \alpha_{ik}}{\partial x_k} \right)_{T=\text{constante}} \quad (2.78)$$

donde  $\alpha_{ik}$  son componentes del vector de Seebeck,  $j_i$  es la densidad de corriente y  $x_k$  son las coordenadas.

El efecto volumétrico desde el punto de vista de un cristal anisotrópico se observa el siguiente esquema:

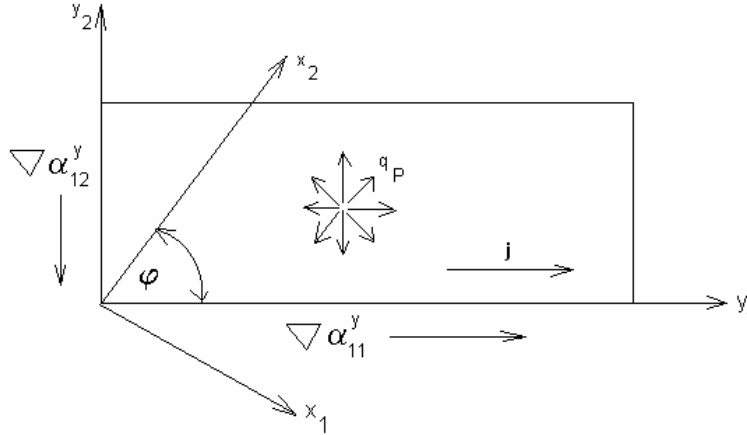


Fig. 2.27. Componentes del coeficiente de Seebeck

En la Fig. 2.27. la corriente  $j$  atraviesa el eje  $y_1$  con un ángulo  $\gamma$  con respecto al eje principal del cristal. El flujo de calor absorbido en el cristal por unidad de volumen se puede expresar como:

$$q_P = q_{P1} + q_{P2} \quad (2.79)$$

donde,

$$q_{P1} = T \frac{\partial}{\partial y_1} (\alpha_{11} \sin^2 \varphi + \alpha_{22} \cos^2 \varphi) j_1 \quad (2.80)$$

$$q_{P2} = T \frac{\partial}{\partial y_2} \left( \frac{\alpha_{11} - \alpha_{22}}{2} \right) \sin 2\varphi j_1 \quad (2.81)$$

$q_{P1}$  describe el efecto longitudinal de Peltier debido a la variación en las componentes de Seebeck a través de la dirección de la corriente. El efecto es anisotrópico (depende de la orientación cristalográfica del cristal).

$q_{P2}$  describe el efecto transversal de Peltier que existe cuando hay una variación de la componente perpendicular del vector de Seebeck. Cuando el ángulo es cero o  $180^\circ$  el efecto es nulo.

Un parámetro que es posible utilizar para determinar el vector Seebeck en un plano transversal de la figura que forma el semiconductor es precisamente su módulo, es decir:

$$|\alpha| = \sqrt{\alpha_{11}^2 + \alpha_{22}^2} = \alpha_m \quad (2.82)$$

y si contemplamos el volumen completo quedaría:  $\alpha_{mt} = \alpha_m \cdot V_{ol}$ , entonces la potencia máxima desarrollada sería:

$$P_{m\acute{a}x} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha_m^2 \cdot (\Delta T)^2 \cdot \pi}{\rho \cdot l^2} \cdot \left[ \int_a^b [f(x)]^2 \partial x \right]^2 \quad (2.83)$$

Incluyendo en las ecuaciones de flujo de calor parámetros correctores de geometría, se tiene:

$$Q_h = \alpha_{mt} \cdot T_h \cdot I + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \rho \cdot g(x) - \kappa \cdot \Delta T / g(x) \quad (2.84)$$

$$Q_c = \alpha_{mt} \cdot T_c \cdot I - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \rho \cdot g(x) - \kappa \cdot \Delta T / g(x)$$

en donde  $g(x)$  es  $\frac{l^2}{\pi \cdot \int_a^b [f(x)]^2 \partial x}$  (2.85)

Otro aspecto es la propia geometría del pel semiconductor. Normalmente la figura geométrica utilizada es el prisma cuadrangular o rectangular con diferentes relaciones de longitud y área por su facilidad de fabricación. Aunque su influencia no es determinante, la forma no es la más idónea ya que presenta desventajas tales como:

- Mayor concentración de dopante en las aristas lo que representará una mayor vibración térmica y en consecuencia un mayor flujo de calor.

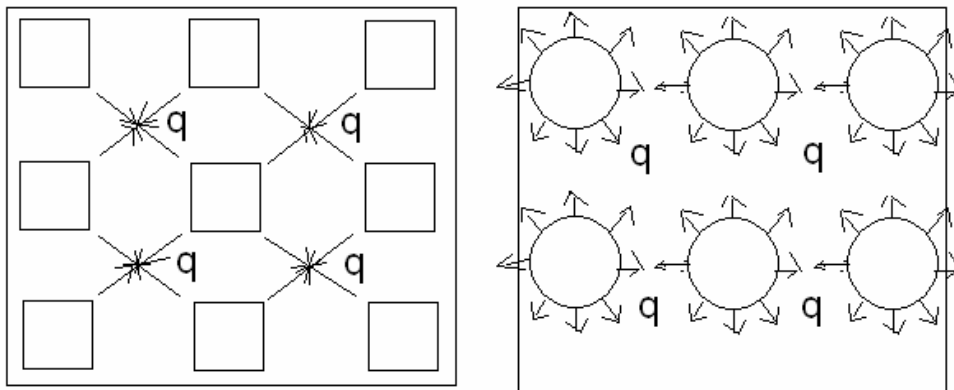


Fig. 2.28. Influencia de la geometría del semiconductor en una estructura

- Menor área perimetral que está relacionado con el flujo total superficial. Interesa menor flujo por las caras perimetrales de la figura que forma el pel.

Realmente lo que interesa es que el flujo transversal de calor para el efecto Peltier que viene dado por la ecuación:

$$q_{P2} = T \frac{\partial}{\partial y_2} \left( \frac{\alpha_{11} - \alpha_{22}}{2} \right) \sin 2\varphi_j \quad (2.86)$$

sea el mínimo posible y eso se obtiene, aparte de que deba ser 0 el ángulo formado con el eje cristalográfico principal (indica variaciones de temperatura en el eje cristalográfico principal), cuando  $\alpha_{11} - \alpha_{22} = 0$ . Eso implica decir que el flujo transversal se anula cuando el material usado como semiconductor presenta propiedades anisotrópicas. Luego está, por supuesto, conseguir que tengan un coeficiente de Seebeck máximo y una resistencia eléctrica mínima (mínima resistividad).

## 2.8. MODELO ELÉCTRICO EN FRECUENCIA.

Importa conocer el funcionamiento de la estructura termoeléctrica ante entradas de parámetros eléctricos variables. El modelo eléctrico del fenómeno térmico es interesante para el conocimiento de la evolución de las variables de flujo de calor y temperatura a través del sistema térmico.

Para la evaluación del tiempo de calentamiento o enfriamiento en cada punto es necesario conocer la inercia térmica o capacidad calorífica de un material. El calor  $Q$  recibido por un material es  $Q = C_p \cdot m \cdot \Delta T$  donde  $C_p$  es la capacidad calorífica específica y  $m$  es la masa. Si por simplificación se supone que la temperatura varía poco entorno a una temperatura de trabajo se puede trabajar con una capacidad calorífica media. El flujo de calor  $\frac{\partial Q}{\partial t}$  es entonces,  $\frac{\partial Q}{\partial t} = C_p \cdot m \cdot \frac{\partial \Delta T}{\partial t}$ .

De la expresión anterior podemos extraer que la capacidad eléctrica equivalente tiene un valor de  $C_p \cdot m = C_{eq}$  tal como indica la siguiente figura,

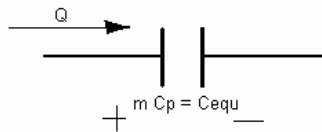


Fig. 2.29. Capacidad eléctrica equivalente

Las capacidades insertadas en la estructura de la célula permiten simular la evolución de las temperaturas con respecto a un medio exterior (medio ambiente) que se considera idealmente como isotrópico y sirve como referencia en la trayectoria de las variables estudiadas. En la figura siguiente (Fig. 2.30.) se muestra las diferentes capacidades que se añaden para simular la evolución de las temperaturas,

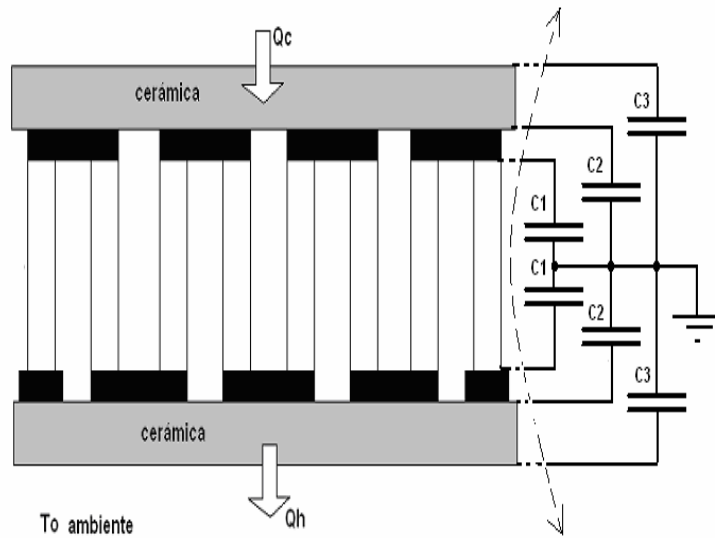


Fig. 2.30. Modelo equivalente en frecuencia de la estructura termoeléctrica

El circuito eléctrico equivalente a toda la estructura termoeléctrica incluyendo el fenómeno de la variación de las temperaturas internas se observa en el siguiente esquema ,

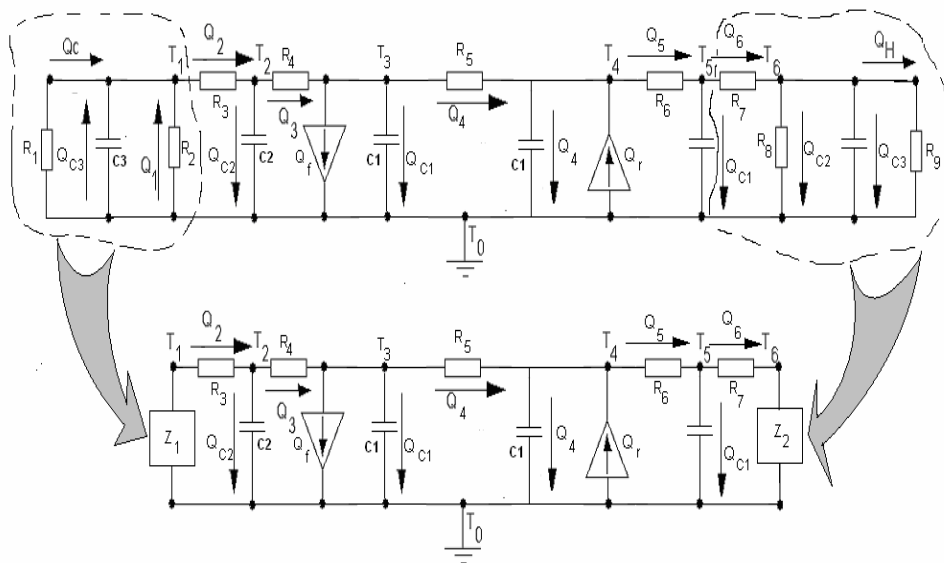


Fig. 2.31. Circuito equivalente en frecuencia

Se desea estudiar el comportamiento en frecuencia de la impedancia equivalente del circuito, para ello se transforma el circuito anterior de tal forma que se aislan las fuentes de corriente como entradas del sistema del resto de elementos resistivos y capacitivos,

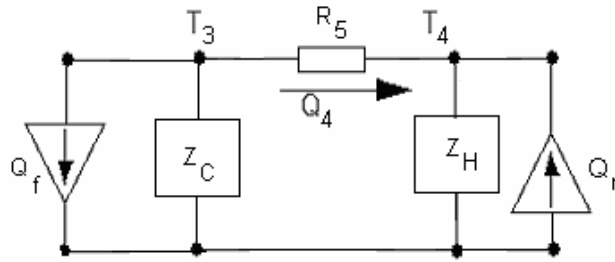


Fig. 2.32. Circuito simplificado en frecuencia

**2.8.1. LA IMPEDANCIA COMPLEJA EQUIVALENTE.**

Aplicando el teorema de Thévenin a ambas fuentes de corriente se puede determinar la expresión de la impedancia equivalente,

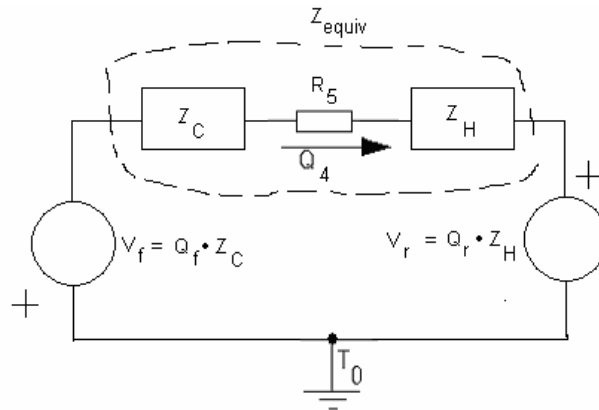


Fig. 2.33. Impedancia equivalente

Las impedancias \$Z\_C\$ y \$Z\_H\$ tienen las siguientes expresiones desarrolladas a partir de los esquemas equivalentes con la transformada de Laplace,

$$Z_C = \frac{a \cdot s^2 + b \cdot s + 1}{c \cdot s^3 + d \cdot s^2 + e \cdot s + 1} \tag{2.87}$$

$$Z_H = \frac{f \cdot s^2 + g \cdot s + 1}{h \cdot s^3 + i \cdot s^2 + j \cdot s + 1}$$

por simplicidad se considera que ambas impedancias son iguales y los parámetros que los caracterizan (capacidades y resistencias térmicas) son iguales en la sección fría y la caliente, aunque realmente no es así ya que van a depender de la temperatura,

$$Z_C = Z_H = Z_{equiv1} \tag{2.88}$$

y los coeficientes toman las siguientes expresiones,

$$\begin{aligned}
 a = f &= C_1 \cdot C_2 \cdot R_4 \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \\
 b = g &= C_2 \cdot R_4 \cdot C_1 \cdot R_3 \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \\
 c = h &= C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \\
 d = i &= C_2 \cdot C_3 \\
 e = j &= C_3
 \end{aligned}
 \tag{2.89}$$

entonces la impedancia equivalente total  $Z_{\text{equiv}}$  es,

$$Z_{\text{equiv}} = R_5 + 2 \cdot Z_{\text{equiv}1}
 \tag{2.90}$$

Los diagramas de Bode de amplitud y fase que se muestran en las siguientes figuras corresponden a la función de transferencia de la impedancia equivalente ( $Z_{\text{equiv}}$ ) y los valores utilizados para los parámetros están relacionados con una célula estándar de 127 elementos.

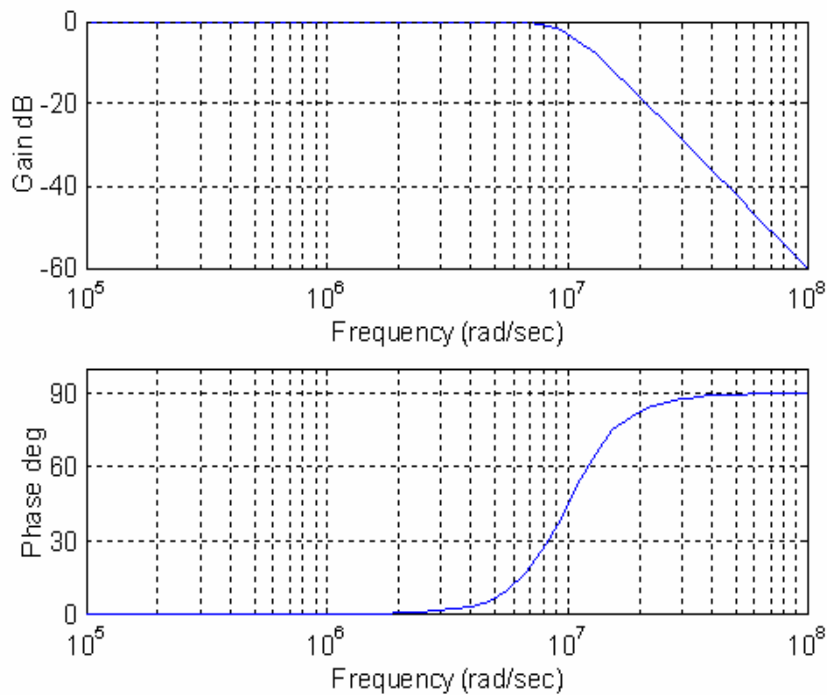


Fig. 2.34. Respuesta en frecuencia y fase utilizando valores típicos de capacidades



en donde se observa un punto interesante: -el polo dominante se encuentra en las frecuencias altas con un valor de  $8 \cdot 10^6$  rad/sec, es decir, una frecuencia de 1,2MHz a partir de ese punto la impedancia baja con el aumento de frecuencia.

Tal como indica la siguiente gráfica de Nyquist, el sistema en lazo cerrado es completamente estable,

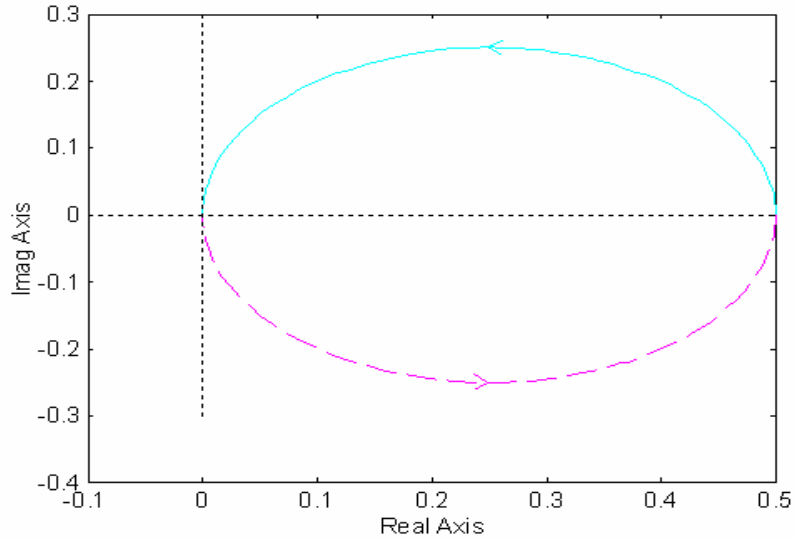


Fig. 2.35. Sistema completamente estable

### 2.8.2. EVOLUCIÓN DE LAS TEMPERATURAS.

La dinámica de la evolución en el dominio de la frecuencia de las temperaturas  $T_3$  y  $T_4$  vendrá dada por la expresión siguiente ,

$$T_3(s) = \frac{(Q_f(s) - Q_r(s)) \cdot Z_{equiv1}(s)}{R_5 + 2 \cdot Z_{equiv1}(s)} \cdot (R_5 + Z_{equiv1}(s)) + Q_r(s) \cdot Z_{equiv1}(s) \quad (2.91)$$

siendo la respuesta en el tiempo,

$$y = 9.7e3 \cdot \exp(-5 \cdot t) - 4.8e3 \cdot \exp((2-5 \cdot i) \cdot t) + 8.4e3 \cdot i \cdot \exp((2-5 \cdot i) \cdot t) - 4.8e3 \cdot \exp((2+5 \cdot i) \cdot t) - 8.4e3 \cdot i \cdot \exp((2+5 \cdot i) \cdot t) \quad (2.92)$$

o lo que es lo mismo,

$$y = 1.27e3 \cdot \exp(-5 \cdot t) + 2.25e3 \cdot \exp(3 \cdot t) \cdot \sin(5 \cdot t) - 1.27e3 \cdot \exp(3 \cdot t) \cdot \cos(5 \cdot t) \quad (2.93)$$

y gráficamente se observa en la siguiente figura el decremento de la amplitud relativa de la temperatura ( $T_3(t)$ ) hasta alcanzar su evolución final,

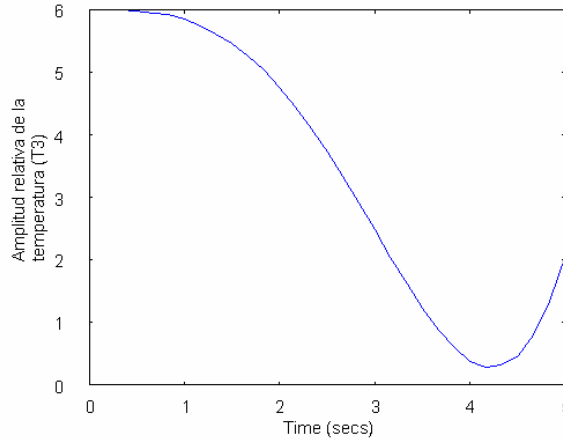


Fig. 2.36. Evolución de la temperatura decreciente

De igual manera se puede evaluar la evolución de la temperatura ( $T_4(t)$ ) correspondiente a la parte caliente de la termocélula y en concreto en el interface entre metal (cobre) y semiconductor obteniéndose la siguiente gráfica que por haberse considerado de características completamente simétricas sin que afectasen a los parámetros internos de los materiales utilizados la temperatura tiene características así mismo simétricas,

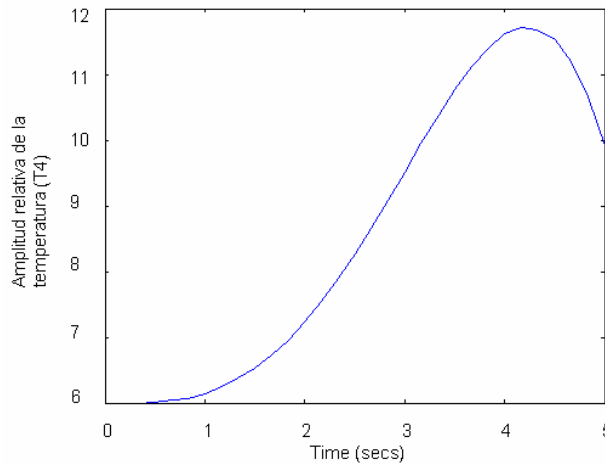


Fig. 2.37. Evolución de la temperatura creciente

El conocimiento de todas las temperaturas y flujos del sistema conlleva la extensión del análisis realizado para encontrar  $T_3$  y  $T_4$ , sin embargo este trabajo puede ser más compacto si se emplea el espacio de estado para su estudio. El sistema termoeléctrico que constituye la célula tal y como se ha descrito en este análisis tiene múltiples salidas y puede ser variable en el tiempo, en consecuencia, es útil trabajar con el concepto de estado encontrando el conjunto más pequeño que determinen el sistema

termoeléctrico. Aunque en este apartado no se desarrollará si que parece oportuno implementar una introducción mostrando el aspecto a nivel matricial del sistema a partir de la función de transferencia encontrada para evaluar la impedancia compleja y la temperatura de tal manera que  $Z_C$  la podemos poner como,

$$Z_C = \frac{T_3(s)}{Q_f(s)} = \frac{a \cdot s^2 + b \cdot s + 1}{c \cdot s^3 + d \cdot s^2 + e \cdot s + 1} = \frac{\frac{a}{c} \cdot s^2 + \frac{b}{c} \cdot s + \frac{1}{c}}{s^3 + \frac{d}{c} \cdot s^2 + \frac{e}{c} \cdot s + \frac{1}{c}} \quad (2.94)$$

Para obtener una representación de este sistema en espacio de estado en primer lugar se definen un conjunto de variables de estado ,

$$\begin{aligned} x_1 &= T - \beta_0 \cdot Q \\ x_2 &= \dot{T} - \beta_0 \cdot \dot{Q} - \beta_1 \cdot Q = \dot{x}_1 - \beta_1 \cdot Q \\ x_3 &= \ddot{T} - \beta_0 \cdot \ddot{Q} - \beta_1 \cdot \dot{Q} - \beta_2 \cdot Q = \ddot{x}_2 - \beta_3 \cdot Q \end{aligned} \quad (2.95)$$

donde  $\beta_0$  ,  $\beta_1$  ,  $\beta_2$  y  $\beta_3$  se determinan mediante las siguientes expresiones,

$$\begin{aligned} \beta_0 &= \frac{a}{c} \\ \beta_1 &= \frac{b}{c} - \frac{d}{c} \cdot \beta_0 \\ \beta_2 &= \frac{1}{c} - \frac{d}{c} \cdot \beta_1 - \frac{e}{c} \cdot \beta_0 \\ \beta_3 &= -\frac{d}{c} \cdot \beta_2 - \frac{e}{c} \cdot \beta_1 - \frac{1}{c} \cdot \beta_0 \end{aligned} \quad (2.96)$$

que garantiza la unicidad de la solución de la ecuación de estado. Entonces, la ecuación de estado del sistema planteado pasa a ser,

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -\frac{1}{c} & -\frac{e}{c} & -\frac{d}{c} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \end{bmatrix} \cdot [Q] \quad (2.97)$$

y la ecuación de salida es,

$$T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} + \frac{a}{c} \cdot Q \quad (2.98)$$

En todo caso el flujo de calor  $a$  a través de un elemento semiconductor está dado por el "laplaciano" de la variación de temperatura (2.23), que si se expresa en una dimensión para simplificar, queda la expresión:

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} \quad (2.99)$$

donde:

$\beta = \frac{k}{\rho \cdot c}$  es la difusividad térmica .

$k$  es la conductividad térmica.

$\rho$  es la densidad.

$c$  es la capacidad específica de calor.

A partir de de la expresión anterior y considerando un flujo de calor constante en la célula termoeléctrica es posible hacer una analogía entre la constante de tiempo de la estructura térmica con la constante de tiempo de un circuito eléctrico.

La constante eléctrica equivalente del comportamiento visto anteriormente es :

$$R \cdot C = \frac{4 \cdot l^2}{\pi^2 \cdot \beta} = \frac{4 \cdot l^2 \cdot \rho \cdot c}{\pi^2 \cdot k} \quad (2.100)$$

en donde:

$l$  es la longitud del semiconductor

$R$  es la resistencia eléctrica equivalente

$C$  es la capacidad eléctrica equivalente

si se multiplica y divide por el área transversal del monomódulo quedaría la siguiente expresión:

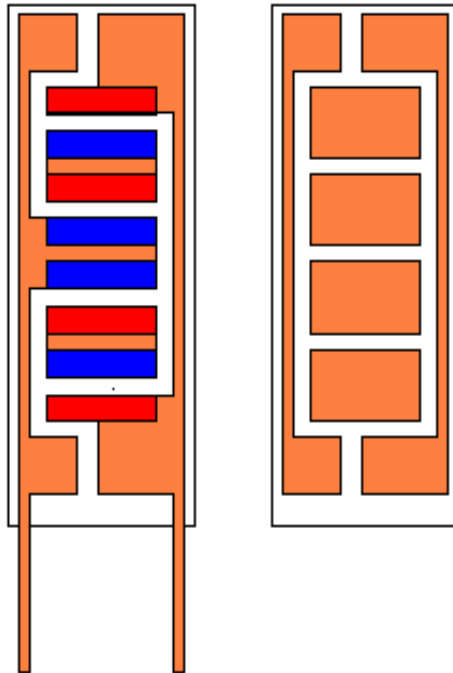
$$R \cdot C = \frac{4 \cdot l^2 \cdot \rho \cdot c}{\pi^2 \cdot k} = \frac{4 \cdot l \cdot l \cdot A \cdot \rho \cdot c}{\pi^2 \cdot k \cdot A} = \frac{4 \cdot l \cdot m \cdot c}{\pi^2 \cdot k \cdot A} \quad (2.101)$$

pudiéndose identificar los términos como:

$$C = m c \quad \text{y} \quad R = \frac{l}{k \cdot A} \quad (2.102)$$

### *Realización práctica*

Se ha desarrollado una estructura termoeléctrica práctica que consigue unos tiempos de cambio entre un estado en donde existe un funcionamiento estacionario con una diferencia de temperatura determinada y otro estado con diferencia de temperatura nula con tiempo de inercia pequeño. En las siguientes figuras se observa el diseño de una célula termoeléctrica en donde se han diseñado unos pels de dimensiones adecuadas para conseguir el propósito.



*Fig. 2.38. Realización práctica de una célula termoeléctrica*

Para conseguir una disminución notable en el tiempo de paso entre estados se incorpora en el circuito elementos conductores de metal entre las caras de la estructura termoeléctrica .

Además para conducir rápidamente el flujo de calor entre un generador de calor y la célula se utiliza un heat pipe incorporado a una de las caras de la célula.

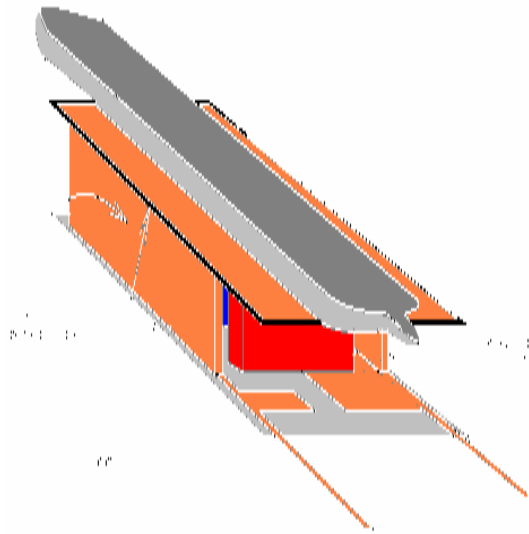


Fig. 2.39. Estructura termoeléctrica completa

A nivel estructural se puede indicar que cuanto mayor distancia hay entre la cara caliente y fría de la célula menor será la conductancia térmica y eso aumenta el rendimiento (semiconductores más largos que en la célula operando como Peltier), pero existe un compromiso ya que si aumenta demasiado la longitud de los semiconductores también lo hace el efecto Joule que provoca una disminución de rendimiento; siempre habrá una longitud óptima de funcionamiento.

El heat pipe debe ser capaz de desalojar el calor que llega a la cara fría procedente básicamente del flujo de calor procedente de la cara caliente. La constante de tiempo equivalente RC disminuye notablemente con la incorporación de los nuevos elementos.

En las siguiente figuras (Fig. 2.39. y 2.40.) se observan fotos de la estructura completa con el heat pipe y disipador.

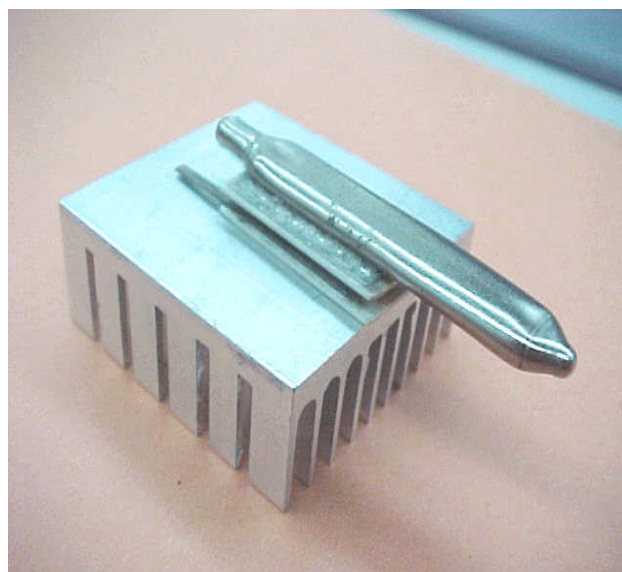


Fig. 2.39. Estructura final práctica(a)



Fig. 2.40. Estructura final práctica (b)

Se ha conseguido disminuir el tiempo de inercia de 1min 30s a 20 s suficientes para la aplicación hacia la cual iba destinado el diseño.

	Celula normal	Célula con menos inercia
$V_o$	49 mV	35mV
$I_{ccp}$	1,46 A	1mA
$I_{ccmax}$	1,44 A	1 mA
$t_e$	2s	3s
$t_d$	2min 33s	28s
$I_{gmg}$	738 mA	734 mA
$t_e$	3s	3s
$t_d$	1min 37s	22s
$I_{gmp}$	765 mA	758 mA

Tabla 2. Comparación de resultados

## 2.9. CONCLUSIONES.

El presente capítulo se ha dedicado a la presentación de una serie de modelos del monomódulo y de la estructura básica del sistema termoeléctrico con el objetivo de conocer el comportamiento del pellet ante diferentes visiones de simulación. El modelo continuo basa su desarrollo en la utilización de los parámetros medios tomados desde diferentes concepciones en función de la temperatura y sobre todo el material semiconductor. Con la utilización de modelos basados en elementos finitos se simplifica la realización de software de soporte ya que es relativamente más fácil introducir parámetros en cada uno de los elementos en que se divide el material.

Se introduce modelos básicos que permiten la simulación de un monomódulo termoeléctrico utilizando Matlab-Simulink. Se da a conocer el modelo completo de una estructura termoeléctrica donde se va añadiendo diferentes parámetros que completan el modelo unidimensional presentado.

También se desarrolla un modelo en dos dimensiones que permite introducir la naturaleza anisotrópica del material semiconductor termoeléctrico. Se debe mencionar el hecho de este tipo de estudio es interesante para perfeccionar el comportamiento de instrumental específico como es “microprobe”. Se presenta el desarrollo del modelo en elementos finitos que se aplica a un estudio comparativo con el modelo continuo en un monomódulo básico.

Estas herramientas sirven como soporte en el desarrollo de los materiales estudiados en los capítulos siguientes.



# CAPÍTULO 3

## CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES TERMOELÉCTRICOS BASADOS EN COMPUESTOS DE BiTe

### 3.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se desarrolla el estudio de los compuestos termoeléctricos basados en el BiTe y derivados que permiten un buen rendimiento en el rango de temperaturas medianas que incluye la temperatura ambiente (300K). Se realiza la caracterización de un compuesto basado en  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  desarrollado en colaboración con PANCO y DLR que intenta explotar las características del BiTe a temperaturas medias. Previamente se esbozan una serie de conceptos teóricos que explican las nuevas técnicas en el desarrollo de materiales termoeléctricos como el diseño en 2D quantum well que conlleva muchas ventajas en cuanto se consiguen figuras de mérito superiores que en bulk.

El desarrollo de la tecnología termoeléctrica depende primero de las propiedades termoeléctricas de los materiales que se utilizan y en segundo lugar del diseño del sistema. El estudio actual y el futuro de los materiales termoeléctricos se hace en base a tecnología “film” y “bulk”. La figura de mérito “Z” es el mejor indicador del avance tecnológico y sin duda esencial para una buena caracterización. Los materiales termoeléctricos semiconductores fueron descubiertos y desarrollados en los años cincuenta del siglo pasado. Para conseguir enfriamientos alrededor de los 300 K los compuestos basados en bismuto telurio siguen siendo la mejor opción. El avance desde entonces ha sido sobre todo en la mejora de la calidad en su fabricación y encontrar variaciones sobre ese compuesto. Los valores típicos del bismuto telurio a temperatura ambiente son:

$$s = \pm 200 \mu\text{V} / \text{K}$$
$$\rho = 10 \mu\Omega\text{m}$$
$$k = 1,5 \text{W} / (\text{mK})$$
$$Z = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$$

estos materiales son anisotrópicos, cuestión que ayuda en el buen funcionamiento del sistema termoeléctrico.

La caracterización con alto grado de precisión tiene gran dificultad. El parámetro que cuesta medir más es la conductividad térmica. Varias han sido las experiencias para conseguir mediciones del coeficiente de mérito Z, Harman [45] desarrollo un método para medir directamente Z. De forma habitual este coeficiente está dado a partir de las medidas individuales de de  $s$ ,  $\rho$  y  $\kappa$ , pero es posible realizarlo de una forma directa. En este trabajo también se desarrollan herramientas para la medición mediante hardware y software desarrollado para evaluar los materiales estudiados en esta tesis.

El proceso de fabricación de materiales ampliamente desarrollados como el bismuto telurio puede ser diverso:

1) *Crecimiento del cristal*. Existen varias formas de hacer crecer un cristal. Los mejores cristales son los monocristalinos. El proceso termina en la obtención de un lingote de cristal. El método THM (traveling heater method) es el mejor, pero es muy lento; es usado básicamente, en investigación. Los métodos Bridgman, Zone refining y Czochrowsky son usados usualmente en la industria.

2) *Síntesis de materiales*. Son tres los métodos usados: -Síntesis en frío que produce materiales sin orientación y que no son tan apreciados. -Síntesis en caliente que producen materiales orientados y que para compuestos de bismuto telurio se obtiene excelentes resultados en la obtención de material tipo p ( $Z$  superiores a 3, pero para materiales tipo n no se excede de  $Z = 2,4$ ). -Material estrujado. Mediante este método se consiguen materiales termoeléctricos en forma de barras generalmente de un milímetro de diámetro. Este proceso produce material orientado.

3) *Thin film*. Este proceso es de deposición y se puede dividir en dos subcategorías: -por electrodeposición y por deposición al vacío. La deposición al vacío tiene varios procedimientos posibles para su realización: "sputtering", "molecular beam epitaxy", etc.

El rango de temperaturas en su aplicación es amplio en los materiales termoeléctricos y se puede realizar la siguiente división:

#### 1) *Compuestos de Bismuto Telurio*.

Este material normalmente incluye Selenio para conseguirlos del tipo n. Normalmente la máxima  $Z$  se consigue sobre los 300K. Este valor puede variar en función de la temperatura, cambios en su composición y el material de uso para el dopado. La máxima temperatura a la que este material puede ser utilizado es función de su degradación con la temperatura. Está generalmente aceptado que este material termoeléctrico no se debe usar de forma continuada por encima de los 250° C.

#### 2) *Compuestos del Bismuto Antimonio*.

Este compuesto sólo existe como un material tipo n. Lenoir, Goldsmid [100] propone que puede ser usado como un superconductor.

#### 3) *Materiales en estudio*.

Compuestos como las Skutterudites que poseen propiedades de transporte muy adecuadas como materiales termoeléctricos. Estudios de compuestos de  $\text{CoAs}_3$ ,  $\text{RhAs}_3$ ,  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{RhSb}_3$  y  $\text{IrSb}_3$  han mostrado que la caracterización de muestras llevan consigo portadores con masas efectivas bajas con una gran movilidad, pequeña resistencia eléctrica y coeficientes de Seebeck apropiados. En los compuestos de material n la movilidad es menor, aunque se pueden obtener pequeña resistencia eléctrica y apropiados valores de Seebeck con el suficiente dopado en el material. En esta tesis se

ha caracterizado compuestos de Skutterudites mediante la medición directa y con instrumental desarrollado para ello. Recientes experimentos han demostrado que algunos compuestos ternarios como el  $\text{Ru}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}\text{Sb}_3$  y Skutterudites rellenas como el  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  consiguen una menor conductividad térmica interna que favorece el proceso termoeléctrico. Se obtienen valores de ZT muy eficientes en estos compuestos para temperaturas alrededor de 500-600°C. Desafortunadamente las figuras de mérito para valores de temperatura de 300K son todavía pequeños y los compuestos de BiTe son todavía más eficientes.

Otros materiales han sido estudiados, en particular intermetálicos como el TiNiSn y compuestos orgánicos.

Los materiales que son denominados “Thin films” consisten en unas películas muy delgadas que son “superlattices” una de las cuales es “quantum wells” [31]. Las propiedades termoeléctricas son paralelas al plano de la película. El “quantum wells” es una película muy delgada de material (entre 1 y 100 nm) que está entre dos barreras de potencial. El sistema termoeléctrico podría consistir en una serie de películas (en un apilamiento) entre películas barreras. Hay que indicar que las películas que constituyen las barreras hacen disminuir el valor de Z y es un motivo de investigación.

No hay que olvidar que en general los fenómenos físicos que se dan en el material y en la estructura termoeléctrica es muy variado. Anatyshuk [80] presenta un estudio de todos estos fenómenos. Normalmente la utilización de los materiales termoeléctricos viene dada por aplicaciones en donde un campo eléctrico que es continuo en el tiempo. Pero también es cierto que en aplicaciones en donde un campo eléctrico variable no hay tanta información. La influencia de la presión y de campos magnéticos no ha sido profundamente estudiado.

El sistema termoeléctrico completo requiere además del material semiconductor de interfaces térmicas tales como la cerámica y otros materiales como el Mylar o el Kapton.

1) Módulos con cerámica. La mayoría de los sistemas termoeléctricos están constituidos por pares de material semiconductor entre dos cerámicas conductoras térmicas. Las cerámicas son un buen dieléctrico, mecánicamente fuertes, tienen una expansión térmica compatible con el conductor (cobre) que une el par termoeléctrico y tienen una buena conducción térmica. La compactación del sistema térmico es tal que el material semiconductor ocupa un 40% del área total de la cerámica que lo contiene.

Generalmente la cerámica está constituida por alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que tiene una conductividad térmica de 25W/(m K). También es utilizado el óxido de berilio cuya conductividad térmica es mucho mayor (250W/(m K), pero es mucho más caro y es muy tóxico el polvo creado en su fabricación. Otro material utilizado es el nitrato de aluminio cuya conductividad térmica es de unos 180W/(m K).

2) Módulos sin cerámica. Los módulos termoeléctricos que se fabrican sin cerámica de soporte son más compactos ya que los semiconductores solo están separados por películas de dieléctrico con grosores que rondan 0,1 mm. Generalmente son usados con

una película de material orgánico que hace de aislante como el Mylar o el Kapton. En este tipo de estructuras es fundamental la calidad del semiconductor. Ya que sus características anisotrópicas son esenciales para un buen funcionamiento.

Los esfuerzos para aumentar la figura de mérito en los materiales semiconductores termoeléctricos, normalmente se han realizado en el camino de investigar por separado los parámetros que lo definen ( $s$ ,  $\sigma$  y  $\kappa$ ). En temperatura ambiente tradicionalmente, el material con el cual se consigue una mayor figura de mérito es el Bismuto de Telurio y compuestos ternarios derivados de él, tales como,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ,  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  consiguiéndose valores cercanos a 1 en ZT. Es interesante mencionar que bajas temperaturas, en el rango entre 77K y 200K, el compuesto  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  con  $x$  cercana a 0,1, tiene una figura de mérito que puede alcanzar valores de 0,2. El coeficiente de Seebeck de algunos compuestos, así como la magnetorresistencia, se incrementa con la geometría del semiconductor (longitud entre anchura) en presencia de un campo magnético y depende entonces, de la estructura del compuesto.

### 3.2 LA FIGURA DE MERITO Z

Normalmente la utilidad de los materiales termoeléctricos para refrigeración o generadores de tensión es expresada por una cantidad no dimensional como es ZT, donde T es la temperatura (en grados Kelvin) y Z es la figura de mérito en termoelectricidad:

$$Z = \frac{s^2 \cdot \sigma}{\kappa} \quad (3.1)$$

aquí  $s$  es el coeficiente de Seebeck o “fuerza termoeléctrica”,  $\sigma$  es la conductividad eléctrica y  $\kappa$  es la conductividad térmica. Claramente altos ZT requieren alto  $s$ , alta  $\sigma$  y baja  $\kappa$ . Como un incremento de  $s$  normalmente implica un decremento en  $\sigma$  debido a consideraciones en la densidad de portadores y que un incremento en  $\sigma$  implica un incremento en la contribución electrónica a  $\kappa$  tal como se describe en la ley de Wiedemann-Franz, es muy dificultoso incrementar el factor de mérito Z en el material termoeléctrico. A nivel general y en la familia de los compuestos  $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Sb}_{2x}\text{Te}_{3(1-y)}$  a temperatura ambiente se consigue un ZT cercano a 1 para el  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  [82][84]. Está generalmente aceptado que sólo una mejora en el ZT del material consigue un avance real en el sistema térmico. Es por esta razón que se investiga en la realización de nuevos materiales con alta densidad de estados a nivel de Fermi y con estructuras afinadas parcialmente, ocupadas por átomos en agitación, que disminuyan la conductividad térmica propia. Estas aproximaciones aparecen en investigaciones con valores de ZT cercanos a 1,4 en compuestos como el  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  a T cercanas a 900K [16][38].

La reducción dimensional (como ocurre en “quantum wells”(2D) o “quantum wires”(1D)) ofrece una estrategia para mejorar ZT [55] debido al aumento de la densidad de estados cercano a  $E_F$  que consigue un incremento en el coeficiente de Seebeck. También se consigue un incremento en la movilidad de los portadores y una mayor concentración debido al confinamiento cuántico. La dependencia de  $s$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  sobre la anchura del pozo cuántico es un método para aumentar ZT a través de los efectos del

confinamiento cuántico y la reducción de la conductividad térmica mediante fenómenos de difusión.

La dependencia de  $ZT$  en función de la anchura de un “well quantum” para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y en función del dopado se muestra en la Fig. 3.1. La óptima concentración de portadores depende del ancho del “quantum well”.

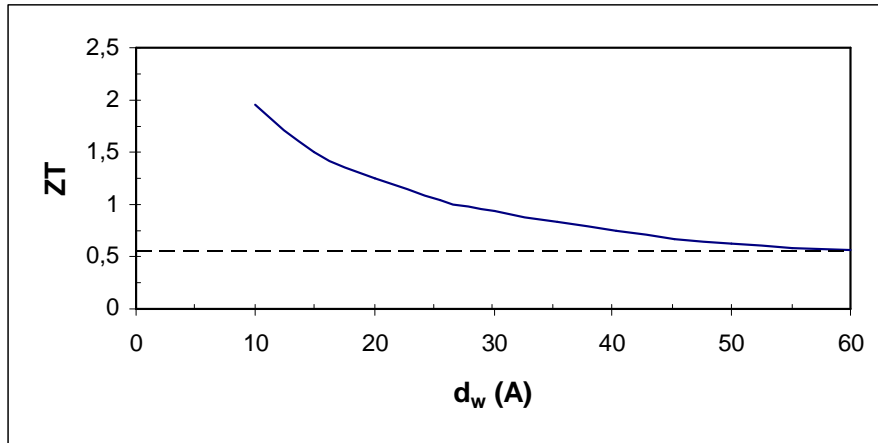


Fig. 3.1.  $ZT$  en función de la anchura del pozo cuántico ( $D_w$ )

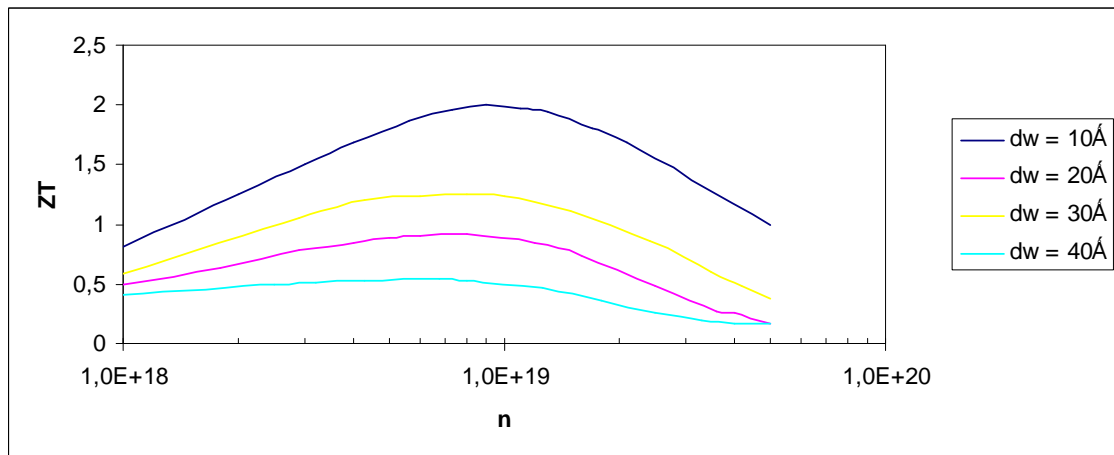


Fig. 3.2.  $ZT$  en función de la concentración de portadores  $n$

Los resultados de las figuras anteriores dan a entender que un buen material termoeléctrico es el que tiene un alto  $ZT$  en reducidas dimensiones de “qw”. Es importante encontrar el dopaje óptimo para una anchura determinada  $d_w$  o bien optimizar el potencial electro-químico  $\zeta$ . Los resultados para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  indican que la optimización de  $\zeta$  lleva a una optimización de la concentración de portadores y como se muestra en la Fig. 3.2. la densidad óptima de dichos portadores ( $n$ ) se incrementa cuando se decrementa  $d_w$ .

La longitud de confinamiento requerida para mejorar el ZT es bastante pequeña para el Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ; observar que d<sub>w</sub> es aproximadamente 10 Å . Existe gran dificultad práctica para obtener esos grados de d<sub>w</sub>.

### 3.2.1 MODELO TEÓRICO

Un modelo relativamente simple en 2D “quantum well” válido para termoelectricidad es el que asume que los electrones en las bandas de valencia y conducción están dados por trayectorias de bandas de energía parabólicas y que los electrones sólo ocupan el nivel más bajo (n=1). Entonces las relaciones de dispersión electrónica estarán dadas por la siguiente expresión:

$$\varepsilon(\kappa_x, \kappa_y) = \frac{\hbar^2 \kappa_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 \kappa_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z d_w^2} \quad (3.2)$$

donde: d<sub>w</sub> es la anchura de la banda (“quantum well”)

m<sub>z</sub> , m<sub>x</sub> , m<sub>y</sub> son las masas efectivas del componente vectorial de la superficie constante de energía

Se asumirá que la corriente electrónica fluye en la dirección x y el confinamiento cuántico está en la dirección z. La solución de Boltzmann para s, σ y κ (conductividad térmica) lleva a la siguiente expresión para la figura de mérito en 2D:

$$ZT_{2D} = \frac{\left( \frac{2F_1}{F_0} - \zeta^* \right)^2 F_0}{\frac{1}{B_{2D}} + 3F_2 - \frac{4F_1^2}{F_0}} \quad (3.3)$$

donde la función de Fermi-Dirac (F<sub>i</sub>) está dada por la expresión:

$$F_i = F_i(\zeta^*) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^i d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \zeta^*)} + 1} \quad (3.4)$$

siendo  $\zeta^* = \frac{\zeta}{\kappa_B T}$  el potencial electro-químico reducido al límite de la primera sub-banda. La expresión para B<sub>2D</sub> estará dada por:

$$B_{2D} = \frac{1}{2\pi d_w} \left( \frac{2\kappa_B T}{\hbar^2} \right) \frac{\kappa_B^2 T (m_x m_y)^{1/2} \mu_x}{e \kappa_{ph}} \quad (3.5)$$

donde  $\mu_x$  es la movilidad de los portadores para la corriente que fluye en el sentido de la dirección  $x$  y  $\kappa_{ph}$  es la contribución de la conductividad térmica. En la ecuación (3.5) se observa que  $B_{2D}$  ( y también  $ZT$ ) se incrementa con el aumento de las masas efectivas  $m_x$  y  $m_y$  y con el aumento de la movilidad de los portadores en el sentido de flujo de la corriente y se decreta con el aumento del ancho del “quantum well” ( $d_w$ ).

Las expresiones para 3D son:

$$ZT_{3D} = \frac{\frac{3}{2} \left( \frac{5F_{3/2}}{3F_{1/2}} - \zeta^* \right)^2 F_{1/2}}{\frac{1}{B_{3D}} + \frac{7}{2} F_{5/2} - \frac{25F_{3/2}^2}{6F_{1/2}}} \quad (3.6)$$

donde  $B_{3D}$  está dado por:

$$B_{3D} = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2\kappa_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\kappa_B^2 T (m_x m_y m_z)^{1/2} \mu_x}{e\kappa_{ph}} \quad (3.7)$$

para la obtención de materiales termoeléctricos en volumen (“bulk termoelectric”) es deseable tener las masas y la movilidad de portadores lo más grande posible.

Las expresiones de  $ZT$  dependen tanto en 2D como en 3D del potencial electroquímico  $\zeta$ , y en consecuencia , de la concentración de portadores que puede ser controlada experimentalmente para encontrar el máximo  $ZT$  de cada material termoeléctrico a la temperatura deseada y la deseada anchura  $d_w$ .  $B_{2D}$  y  $B_{3D}$  son muy sensibles a la estructura electrónica y la calidad de la muestra de material termoeléctrico.

Una experiencia que demuestra las expresiones anteriores (3.6)(3.7) se realiza a partir de un compuesto como el PbTe tipo n para observar la mejora de  $ZT$  ya que es razonablemente óptimo a temperatura ambiente ( $ZT \approx 0,5$ ). El confinamiento de portadores y la mejora de  $ZT$  pueden ser encontradas en anchuras de “quantum well”  $d_w < 100 \text{ \AA}$  [85]. Experimentos realizados por Harman [55] indican que el Bi puede ser introducido en la región barrera del  $\text{Pb}_{0,927}\text{Eu}_{0,073}\text{Te}$  con concentraciones superiores  $10^{19}$  electrones/cm<sup>3</sup> consiguiendo movilidades altas. Medidas realizadas por Hitcks et al [101] corroboran que el confinamiento cuántico debe ser conseguido para  $x=0,073$  donde las bandas de energía fueron calculadas para ser 171 meV y 140 meV respectivamente y un gap de 630 meV , además de una energía de 319 meV en el “quantum well” a una temperatura de 300K [31]. El gap se obtiene mediante la utilización de infrarrojos mientras que la banda de conducción se obtiene por medios ópticos[14].

Resultados experimentales permiten hallar ( $s^2 n$ ) para una determinada cantidad del compuesto PbTe en función del ancho de “quantum well” ( $d_w$ ) y también en función de la concentración (dopaje) (determinado mediante medidas de efecto hall) se observan en las siguientes gráficas,

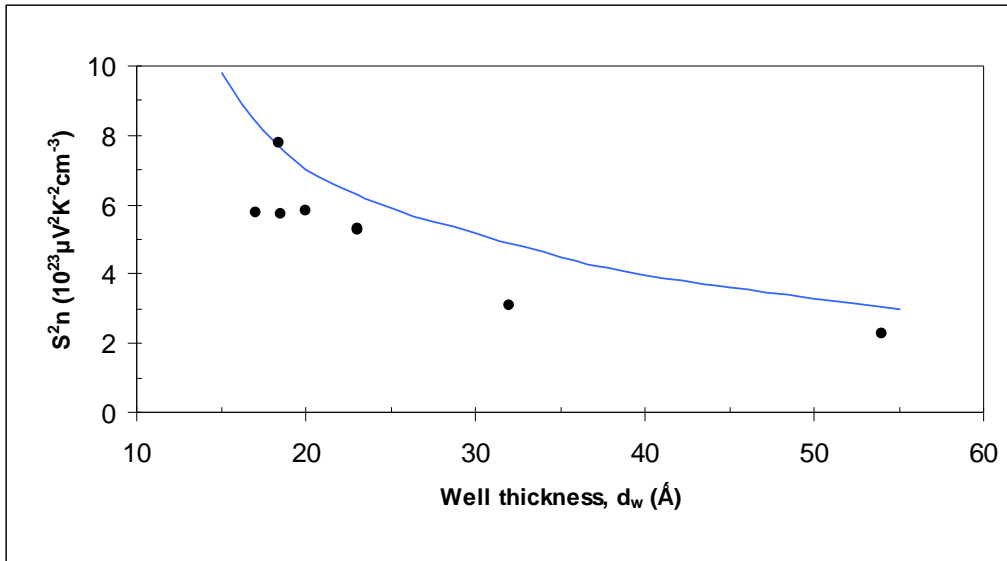


Fig. 3.3. ( $s^2 n$ ) del compuesto PbTe en función del( $d_w$ )

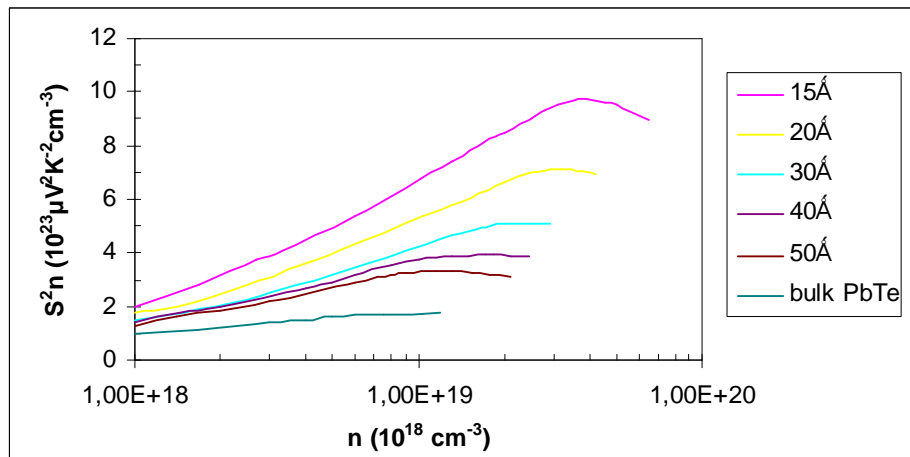


Fig. 3.4. ( $s^2 n$ ) del compuesto PbTe en función de la concentración ( $n$ )

En la Fig. 3.3. se tiene un valor de movilidad de  $\mu=1400 \text{ cm}^2/Vs$  en los portadores  $n$  del PbTe; se obtiene, entonces, los valores para el numerador de la expresión de ZT, es decir,  $s^2 \sigma$  también llamado factor de potencia en termoelectricidad.

Los resultados experimentales Fig. 3.3. muestran claramente que el factor de potencia aumenta con el decremento de  $d_w$ . Mediante la teoría de 2D es posible encontrar los estados frontera (bandas (B)) en los pozos cuánticos (quantum wells) [31][73]. Los resultados demuestran que una concentración óptima en el dopaje consigue que para un determinado “ancho cuántico” ( $d_w$ ) se obtenga el mayor factor de potencia en el material termoeléctrico. Este análisis realizado para un compuesto de PbTe es posible hacerlo para compuestos de BiTe y otros.

El cálculo realizado para otros materiales como el  $Si/Si_{1-x}Ge_x$ ,  $Bi_{1-x}Sb_x$ ,  $Bi_{2(1-x)}Sb_{2x}$ ,  $Te_{3(1-y)}Se_{3y}$  y PbTe tipo p tienden al aumento de ZT. En general si el material es favorable en 3D también lo será en 2D, aunque la reducción dimensional en los materiales no es igual en unos que en otros. Teóricamente el análisis muestra que un aumento en la movilidad de los portadores consigue una mejora en ZT para todos los casos (3D, 2D, 1D). Experimentalmente, mejoras en la movilidad de cargas relativas a



materiales en volumen pueden ser conseguidas siguiendo técnicas en 2D, introduciendo un confinamiento cuántico, modulación en el dopaje, etc. Los dopantes pueden ser introducidos en las regiones barrera, lejanas a los pozos cuánticos donde los portadores son localizados, en consecuencia hay una gran reducción en la dispersión de portadores por la impureza de los iones dopantes que son responsables de la generación de cargas. Esta ventaja de 2D “quantum well” debe ser particularmente importante a bajas temperaturas donde la dispersión electrónica es menos importante y la dispersión de impurezas tiende a ser el mecanismo de dispersión más importante. Según Harman [55] la movilidad de portadores es una función del ancho del pozo cuántico en un estudio sobre compuestos de PbTe y los compara (Fig. 3.5.) con el mecanismo de crecimiento en volumen (zona constante entre 0,9 y 1,2 para cualquier valor de  $d_w$  ).

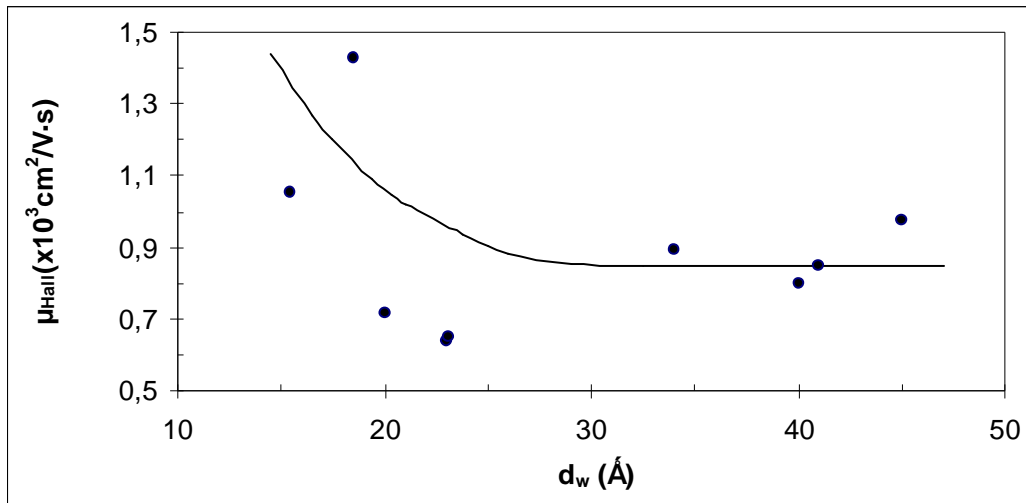


Fig. 3.5. La movilidad de portadores es una función del ancho del pozo cuántico (compuestos de PbTe )

### 3.2.1.1. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Los modelos que explican el comportamiento de la figura de mérito en termoelectricidad están orientados para obtener el factor de potencia termoeléctrico ( $s^2\sigma$ ), a través de la contribución de  $\kappa_{ph}$  en la conductividad térmica. La contribución electrónica en la conductividad térmica es convencionalmente modelado en términos de la ley de Wiedemann-Franz,

$$K_e = L_0 \sigma T \quad (3.8)$$

donde la conductividad eléctrica  $\sigma$  es generalmente obtenida mediante la experimentación; el número de Lorenz  $L_0$  se encuentra mediante la siguiente ecuación de Boltzmann,

$$\kappa_e = L_0 = \left( \frac{\kappa_B}{e} \right)^2 \left( \frac{3F_2(\zeta^*)}{F_0(\zeta^*)} - \frac{4F_1(\zeta^*)^2}{F_0(\zeta^*)^2} \right) \quad (3.9)$$

donde las funciones de Fermi-Dirac están dados por la ecuación (3.4).

Se observa que  $L_0$  depende del potencial electroquímico reducido ( $\zeta^*$ ) y para muchos materiales termoeléctricos  $L_0$  puede ser un valor inferior a  $2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ . En general el valor de  $\kappa_{ph}$  se aproxima al valor de  $\kappa_B$  en un diseño “bulk”. En el siguiente gráfico se observa la dependencia de la conductividad térmica con la temperatura para compuestos como el GaAs/AlAs.

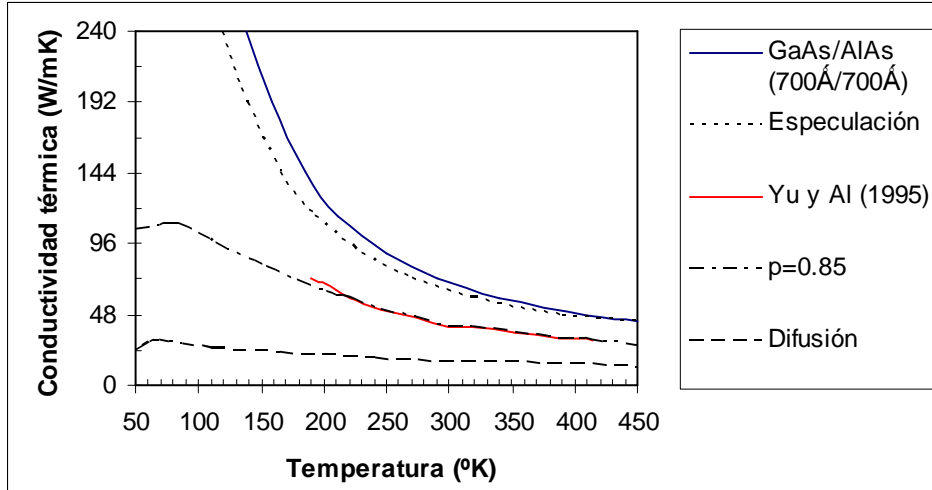


Fig. 3.6 Dependencia de la conductividad térmica con la temperatura para compuestos como el GaAs/AlAs

Es interesante observar la dependencia del factor de mérito con la temperatura. La Fig. 3.6. muestra un modelo donde se observa la dependencia de  $ZT$  para un compuesto de PbTe “quantum well”, usando parámetros encontrados en la literatura [102], con la temperatura. También hay una curva de la tendencia de ese material en un modelo en volumen (bulk model) con la temperatura. Se observa que el  $ZT_{2D}$  para un compuesto PbTe (111) es superior al  $ZT_{3D}$  sobre un rango de temperaturas desde 100 a 500K y que el ratio ( $ZT_{2D}/ZT_{3D}$ ) también tiende a incrementarse hasta los 400 K.

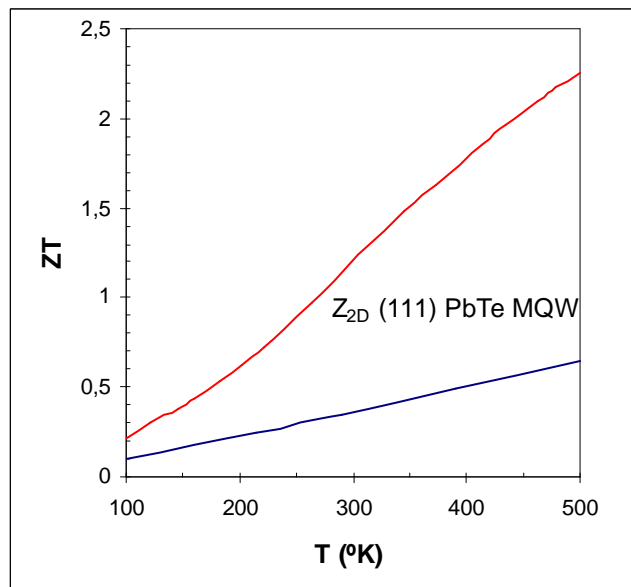


Fig. 3.7. Dependencia de  $ZT$  para un compuesto de PbTe “quantum well” con la temperatura

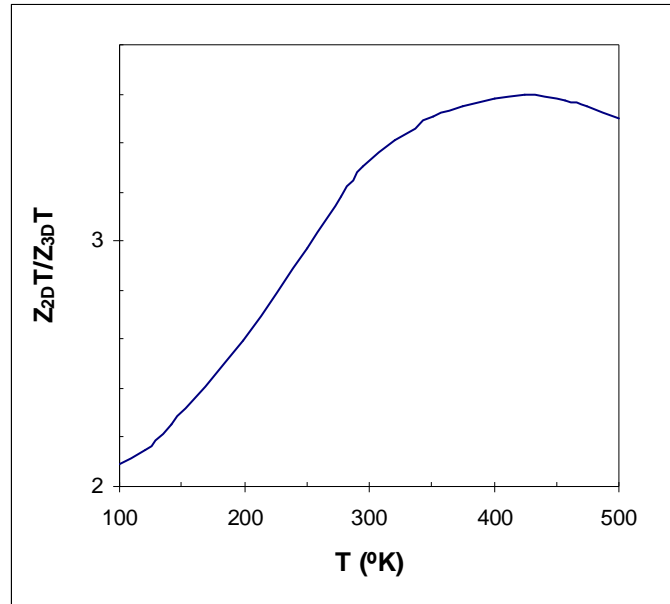


Fig. 3.8. Relación entre la figura de mérito 2D y 3D en función de la temperatura

El Bi es un material altamente atractivo para termoelectricidad tanto en aplicaciones 2D como en 3D porque tiene una gran anisotropía en la zona de Brillouin ( $m_x^* = 0,00651m_0$ ,  $m_y^* = 1,362m_0$ ,  $m_z^* = 0,00993m_0$ ), y alta movilidad de sus portadores ( $\mu = 3,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  para electrones en la dirección binaria con una densidad de portadores de  $2 \cdot 10^{18} /\text{cm}^3$  a 300 K) [73]. Cuando el ancho de “quantum well” se decreta la banda de conducción tiende a acercarse a la banda de valencia, induciendo un estado entre semimetal y semiconductor (se trataría de una transición). El Bi puede ser combinado mediante aleación con el antimonio para mejorar la movilidad y aumentar así las propiedades termoeléctricas. El Bi y el  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  tienen una gran anisotropía, alta movilidad de sus portadores y gran posibilidad de aumentar su ZT tanto en material tipo n como en material tipo p.

### 3.2.1.2 DEPENDENCIA TÉRMICA

En general, para temperaturas entre 80 y 120 K, es necesario una disminución de la concentración de portadores en compuestos del tipo n-  $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$  para incrementar la figura de mérito Z. El valor óptimo de la concentración es difícil de encontrar y se consigue con un exceso de Te. Uno de los principales parámetros que sirve para determinar la figura de mérito Z es el valor de  $\beta$  (llamado “parámetro del material”, difusividad) [4],

$$\beta = \frac{2(2\pi)^{3/2}}{\hbar^3 e} \kappa_0^{7/2} (m^* / m_0)^{3/2} \mu_0 T^{5/2} \kappa_1^{-1} \quad (3.10)$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva de la densidad de estados,  $\mu_0$  es la movilidad de los portadores y  $\kappa_1$  es la conductividad térmica del cristal.

El producto de  $(m^*/m_0)^{3/2} \mu_0$  puede ser obtenido midiendo los valores de “s” (Seebeck) y “ $\sigma$ ”. Un posible mecanismo de medida es el de dispersión (“scattering”) mediante vibraciones acústicas sobre el cristal. El parámetro de dispersión (r) toma valores sobre -0,5 y determina un tiempo medio de retardo o relajación  $\tau$  de tal forma que  $\tau = \tau_0 E^r$ , en donde E es la energía que se desprende del proceso. En concreto para muestras de n-  $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$  a  $T=80$  K se toman valores de  $r = 0,38$ ,  $-0,4$  y se realizan gráficas (Fig. 3.9.) que relacionan el producto  $(m^*/m_0)^{3/2} \mu_0$  con la temperatura para diferentes relaciones estequiométricas de n –  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x=0,3$  ;  $x=0,36$ ), ( $n \leq 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). La concentración de cargas se obtiene de una manera indirecta mediante la medición del coeficiente de Hall dentro de un débil campo magnético.

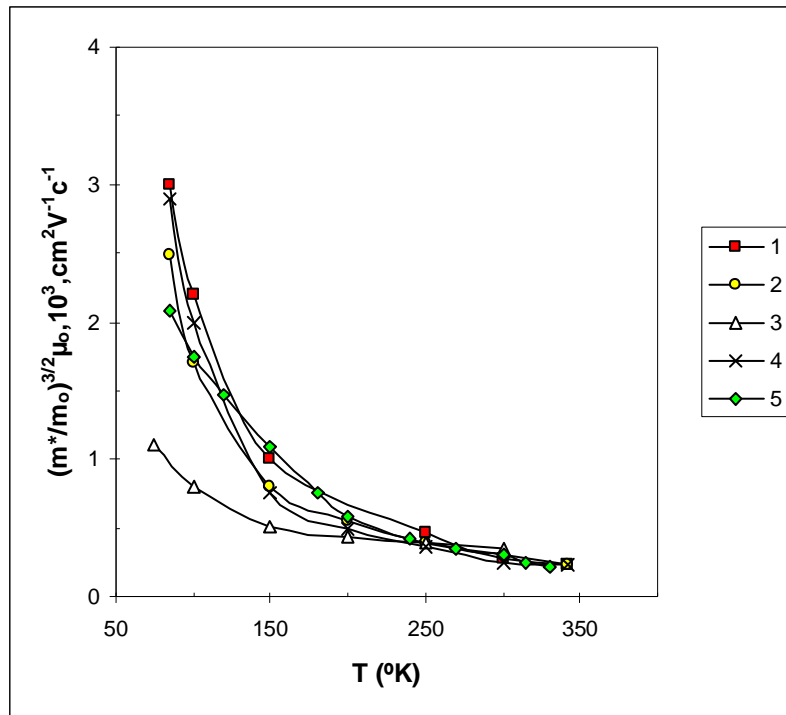


Fig. 3.9. Relación del producto  $(m^*/m_0)^{3/2} \mu_0$  con la temperatura para diferentes relaciones estequiométricas de n –  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x=0,3$  ;  $x=0,36$ ), ( $n \leq 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )

Un parámetro a tener en cuenta es el ángulo “st” que se define como:

$$st = \frac{d \ln \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \mu_0}{d \ln T} \quad (3.11)$$

st aumenta con una concentración de portadores pequeño y de forma inversa st disminuye con el aumento de la concentración de portadores. El cálculo de  $\beta$  que determinará la figura de mérito necesita previamente evaluar la conductividad térmica del cristal  $\kappa_l$ , conociendo que la conductividad térmica total en el semiconductor es:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (3.12)$$

en donde  $\kappa_e$  es la conductividad térmica del electrón y se calcula mediante la ley de Wiedemann-Franz:  $\kappa_e=L\sigma T$ , siendo L el número de Lorenz que puede ser rescrita en función del parámetro de scattering ( $r$ ).

La Fig. 3.10. muestra la figura de mérito Z en función de la temperatura T para varias condiciones ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ),

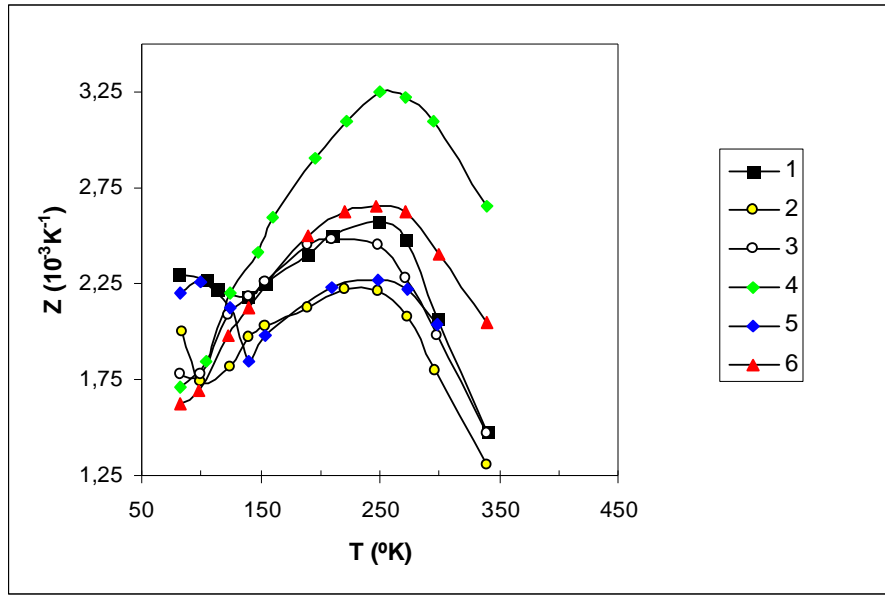


Fig. 3.10. Figura de mérito Z en función de la temperatura T para varias condiciones ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ )

en la gráfica se observa una caída en Z en los rangos de temperatura pequeños en un compuesto de  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x=0,3, 0,36$ ) con una concentración de  $n=2,5 - 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  donde  $s=(315-320) \mu\text{V K}^{-1}$  a temperatura ambiente (curvas 3 y 6). Sobre el intervalo de temperaturas (80 – 120) K a  $s=(320-330) \mu\text{VK}^{-1}$ , ( $T=300\text{K}$ ) existe un crecimiento de Z con  $n=2,2 - 2,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , pero un decremento en Z se observa en las curvas 1,2,5 en ese intervalo que tienen una concentración de portadores menor  $n=0,8 - 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . En la muestra con una concentración mayor ( $n=4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) el valor de Z es aproximadamente  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  en el rango de temperaturas bajas y el factor de mérito máximo es observado en la curva 4 a  $T=240\text{K}$  aproximadamente. La variación de Z puede ser explicada mediante la dependencia de la temperatura con la orientación y la forma de las elipsoides de energía constante y la concentración de portadores (Fig. 3.11.). Los radios de los componentes de los tensores de la densidad de las masas efectivas  $m_i/m_j$  y el ángulo de rotación  $\theta$  de los ejes principales de las elipsoides de energía constante de los ejes cristalográficos se puede determinar para varias concentraciones del compuesto  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .

En el  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  la solución de la relación entre los principales ejes de las elipsoides es:  $m_2 > m_3 > m_1$  [79]. Cuando la concentración es pequeña ( $n < 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) entonces  $m_3 \approx m_2$  y las elipsoides cierran a la elipsoide de rotación relativas a los ejes binarios,

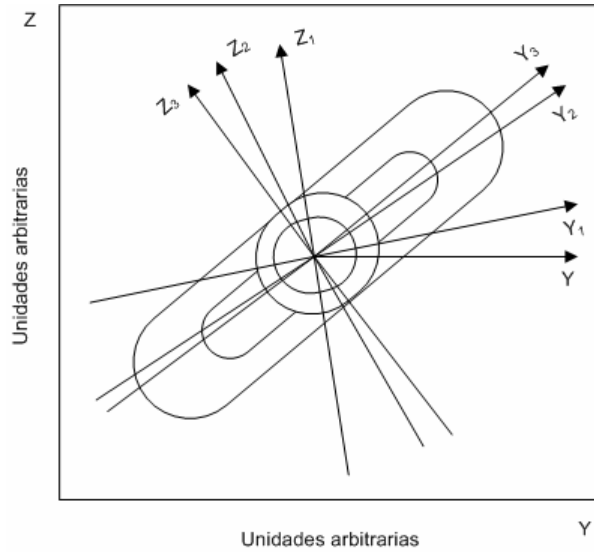


Fig. 3.11. Orientación y forma de las elipsoides de energía constante a diferentes temperaturas y concentraciones en el  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Las soluciones basadas en  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  exhiben una fuerte anisotropía en las propiedades de transporte debido a la propia anisotropía de la masa efectiva y a la anisotropía de los fenómenos de dispersión que son consecuencia de la anisotropía en las vibraciones del propio cristal. Por eso es necesario introducir un tiempo de retardo en los resultados experimentales. Para calcular esos tiempos de relajación se emplean métodos galvanomagnéticos mediante leves campos magnéticos en la estructura del compuesto  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ [103]. El fenómeno de anisotropía se incrementa en el plano 111 y un aumento del factor de mérito  $Z$  coincide con un mayor comportamiento anisotrópico.

### 3.3 OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES TERMOELECTRICAS EN COMPUESTOS DE $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

El compuesto  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  tiene una estructura cristalina romboédrica, grupo espacial  $D_{3d}^5$  ( $R3m$ ), descrito mediante una celda elemental en forma hexagonal que puede ser representada mediante una serie de capas, perpendicular al eje principal cristalográfico ( $c$ ). La distancia entre esquinas es bastante ancha y están unidas entre si mediante fuerzas de van der Waals. Su estructura determina unas características que dan lugar a una considerable anisotropía en las propiedades termoeléctricas en las direcciones paralelas y perpendicular sobre el eje cristalográfico principal.

Se han realizado pruebas sobre  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  dopado con Sn. El crecimiento cristalográfico fue realizado por el método Czochralski en la dirección perpendicular al eje trigonal.

El Sn contenido en los cristales se determina mediante un análisis Perkin-Elmer [64]. En las siguientes gráficas (Fig. 3.12., 3.13., 3.14.) se observan los diferentes resultados de propiedades tales como el coeficiente de Seebeck, electroconductividad y conductividad térmica para varias composiciones a temperatura ambiente en dos direcciones cristalográficas, paralela (1,3) y perpendicular(2,4) al eje principal.

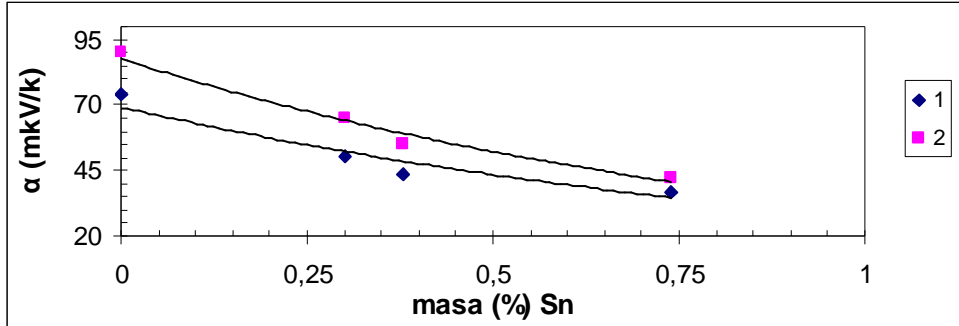


Fig. 3.12. Coeficiente de Seebeck en función del % de Sn

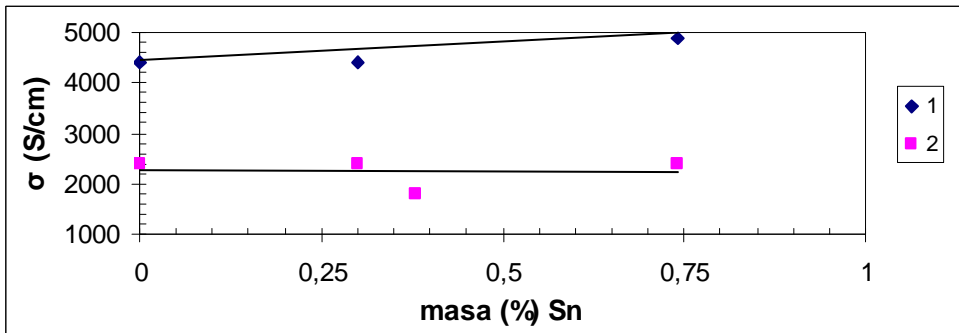


Fig. 3.13. Conductividad eléctrica en función del % de Sn

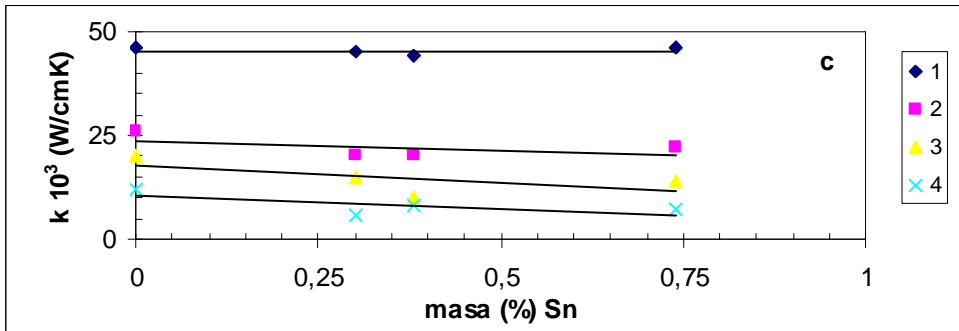


Fig. 3.14. Conductividad térmica en función del % de Sn (total 1,3 y de red 2,4)

Con el incremento del Sn en el cristal , el coeficiente de Seebeck se decremanta, mientras que la conductividad eléctrica y la conductividad térmica sufren cambios muy pequeños. Cuando el compuesto  $Sb_2Te_3$  se dopa con Se y Bi su comportamiento varía en función de las proporciones estequiométricas que se realizan. En general se produce un incremento del coeficiente de Seebeck cuando la proporción en dopante ( $Bi_2Se_3$ ) o bien ( $Bi_2Te_3$ ) está entre un 7 y un 10 mol(%). En las siguientes gráficas se observan estos fenómenos.

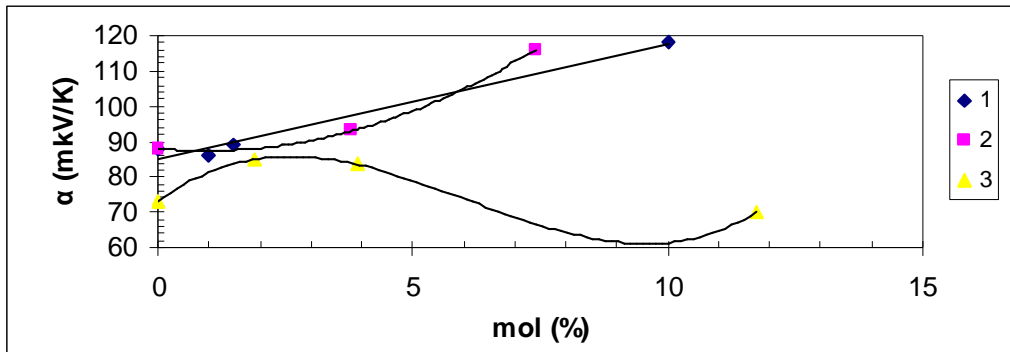


Fig. 3.15. Coeficiente de Seebeck en función del % de  $(Bi_2Se_3)$  o  $(Bi_2Te_3)$

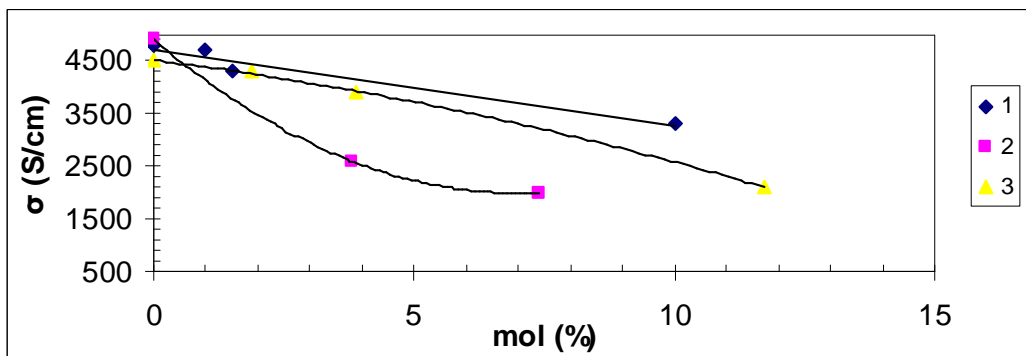


Fig. 3.16. Conductividad eléctrica en función del % de  $(Bi_2Se_3)$  o  $(Bi_2Te_3)$

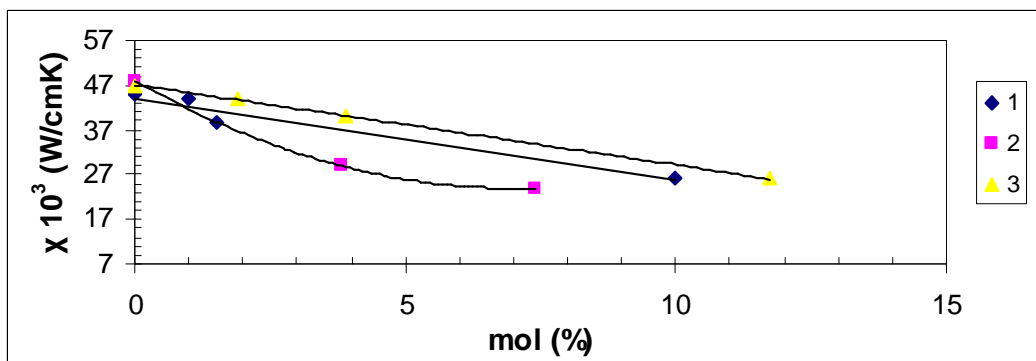


Fig. 3.17. Conductividad térmica en función del % de  $(Bi_2Se_3)$  o  $(Bi_2Te_3)$

La información tabulada de las gráficas anteriores se puede observar en las siguientes tablas (Tablas 3.1., 3.2., 3.3., 3.4.),



Composición	Dir.	$\alpha$ (mkV/K)	$\sigma$ (S/cm)	$K 10^3$ (W/cmK)	$K_1 10^3$ (W/cmK)	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs)
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , dop. Te	⊥	88	4885	47.6	19.0	418
		110	1823	17.0	6.9	156
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	⊥	73	4450	47.0	19.8	347
		90	2340	26.2	12.5	183
Sb <sub>1.984</sub> Sn <sub>0.016</sub> Te <sub>3</sub>	⊥	51	4926	46.2	14.1	147
		64	2342	20.2	5.5	70
Sb <sub>1.98</sub> Sn <sub>0.02</sub> Te <sub>3</sub>	⊥	44	5120	44.0	9.9	133
		54	1830	19.5	7.6	48
Sb <sub>1.981</sub> Sn <sub>0.019</sub> Te <sub>3</sub>	⊥	37	4425	45.5	15.2	72
		42	2260	20.8	5.6	36

Tabla 3.1. Resultados del dopado con Sn

Composición	Dir.	$R10^{-7}$ (m <sup>3</sup> /c)	$p_H10^{-20}$ (at/cm <sup>3</sup> )	$\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$	$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$	$k_{\parallel}/k_{\perp}$
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , dop. Te	⊥	0.925	0.7	0.8	2.7	2.8
		1.05				
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	⊥	0.77	0.8	0.8	1.9	1.8
		0.75				
Sb <sub>1.984</sub> Sn <sub>0.016</sub> Te <sub>3</sub>	⊥	0.301	2.1	0.8	2.1	2.3
		0.306				
Sb <sub>1.98</sub> Sn <sub>0.02</sub> Te <sub>3</sub>	⊥	0.269	2.4	0.8	2.8	2.3
		0.262				
Sb <sub>1.981</sub> Sn <sub>0.019</sub> Te <sub>3</sub>	⊥	0.162	3.9	0.9	2.0	2.2
		0.167				

Tabla 3.2. Resultados del dopado con Sn

Composición\N cr. Propiedades	1	2	3	4	5
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , mol. %	-	-	0.5	1.0	1.5
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , mol. %	-	-	-	-	-
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , mol. %	-	-	-	-	-
Bi, masa %	-	-	0.3	0.66	1.0
Se, masa %	-	-	-	-	-
$\alpha$ , mk V/K	88	73	82	86.5	88.5
$\sigma$ , S/cm	4885	4450	4900	4570	4350
$k 10^3$ , W/cmK	47.6	47.0	44.5	44.3	38.6
$k_1 10^3$ , W/cmK	19.0	19.8	15.3	17.3	13.1
$p 10^{20}$ , 1/cm <sup>3</sup>	0.7	0.8	0.9	0.6	0.7
$m_p 10^4$ , cm <sup>2</sup> /Vs	418	347	362	468	394
$m^*/m_0$	0.75	0.67	0.82	0.67	0.75
$\alpha_{\parallel}$ , mk V/K	88	7	82	86.5	118
$\alpha_{\perp}$ N, mk V/K	110	90	97	105	135
$\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$	0.8	0.81	0.85	0.82	0.87
$\sigma$ , S/cm	4885	4450	4900	4570	3303
$\sigma$ , S/cm	1823	2340	1170	1645	-
$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ s/s	2.7	1.9	4.21	2.8	-
$k 10$ , W/cmK	47.6	47.0	44.5	44.3	38.6
$k 10$ , W/cmK	17.0	26.2	18.3	15.8	14.2
$k_{\parallel}/k_{\perp}$	2.8	1.8	2.4	2.8	2.7

Tabla 3.3. Resultados del dopaje con (Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) o (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)

Composición\N cr.	6	7	8	9	10	11
Propiedades \						
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , mol. %	10.0	-	-	-	-	-
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , mol. %	-	1.9	3.9	11.6	-	-
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , mol. %	-	-	-	-	3.7	7.4
Bi, masa %	6.5	-	-	-	2.7	6.6
Se, masa %	-	0.74	1.5	4.5	1.4	2.8
Exceso Te, masa %	1.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5
$\alpha$ , mk V/K	118	85	83.5	70	93	116
$\sigma$ , S/cm	3303	4300	3870	2100	3100	2000
$k \cdot 10^3$ , W/cmK	25.8	44.1	40	26	29.2	24
$k_{\perp} \cdot 10^3$ , W/cmK	7.7	18.6	17	13	11.2	13
$p \cdot 10^{20}$ , 1/cm <sup>3</sup>	0.5	0.5	0.7	0.4	0.6	0.3
$m_p \cdot 10^4$ , cm <sup>2</sup> /Vs	402	498	327	375	340	403
$m^*/m_0$	0.83	0.58	0.71	0.40	0.72	0.58
$\alpha_{\parallel}$ , mk V/K	88.5	85	83.5	70	93	116
$\alpha_{\perp N}$ , mk V/K	108	102	95	84	116	137
$\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$	0.82	0.83	0.88	0.83	0.80	0.85
$\sigma$ , S/cm	4350	4300	3870	2100	3100	2000
$\sigma$ , S/cm	-	1740	1155	-	-	700
$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ s/s	-	2.5	13.4	-	-	2.9
$k_{\perp} \cdot 10$ , W/cmK	25.8	44.1	40.0	26.0	29.2	24.0
$k_{\parallel} \cdot 10$ , W/cmK	-	15.4	-	-	13.5	8.0
$k_{\parallel}/k_{\perp}$	-	2.9	-	-	2.2	3.0

Tabla 3.4. Resultados del dopaje con (Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) o (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)

Por otra parte en cristales del tipo Bi<sub>2</sub>Te<sub>2,85</sub>Se<sub>0,15</sub>, que es un compuesto eficiente como material tipo n y su rango de trabajo está sobre los 200 – 350 K [41], cuando se dopa con elementos de los grupos IIB y VB que reemplazan las posiciones de los átomos del bismuto y el telurio en la estructura cristalina, se observa un incremento en la figura de mérito debido a la reducción de la conductividad térmica del cristal y un ligero aumento de las características mecánicas del material [30]. Sin embargo, existe un elemento del grupo IB que es el cobre que se muestra como un perfecto donador para el compuesto Bi<sub>2</sub>Te<sub>2,85</sub>Se<sub>0,15</sub>. El cobre se integra en la red del cristal en posiciones intersticiales principalmente entre la división de los planos que constituyen la red con fuerzas de van der Waals. Esto consigue un reforzamiento en las fuerzas de unión del cristal lo que conlleva un aumento en sus características mecánicas.

Es interesante observar la influencia del cobre como dopante en las características termoeléctricas del cristal así formado. En la siguiente tabla se observan los resultados según la distribución estequiométrica del cobre en el cristal (Tabla 3.5.).

Nº	C <sub>cu</sub> , at% (en la carga)	-α, μV/K	σ, S/cm	k <sub>p</sub> x 10 <sup>3</sup> , W/(cmK)	Z x 10 <sup>3</sup> , K <sup>-1</sup>	n x 10 <sup>19</sup> , cm <sup>-3</sup>	μ <sub>0</sub> x 10 <sup>4</sup> , m <sup>2</sup> /(Vs)
1	-	208	1200	10.6	3.1	3.0	275
2	0.02	214	1130	11.1	3.1	2.5	240
3	0.05	214	1250	11.0	3.4	2.4	380
4	0.10	208	1269	11.3	3.1	2.9	285
5	0.20	215	1130	11.6	3.1	2.5	318
6	0.30	210	1110	11.4	2.9	2.8	280

Tabla. 3.5. Influencia del cobre como dopante en las características termoeléctricas del compuesto Bi<sub>2</sub>Te<sub>2,85</sub>Se<sub>0,15</sub>

### 3.4 UTILIZACIÓN DE Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> COMO MATERIAL TERMOELÉCTRICO

En este apartado se realizarán pruebas termoeléctricas con el material Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>. La conductividad térmica, la conductividad eléctrica y el coeficiente de Seebeck se estudian en cristales de Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> con un rango comprendido entre x = 0,8 y x=1 y en temperaturas entre 20 y 700 grados C. Estos cristales han sido crecidos mediante la técnica de Czochralski. Los compuestos de Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> son materiales que se utilizan para rangos de temperatura muy alta, aunque tiene una baja figura de mérito en general [18]. La figura de mérito ha sido estudiada extensamente por Snack y Hussain [22] y se han centrado en el efecto de dispersión de portadores. Es imprescindible para lograr buenos resultados experimentales en un cristal como el Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> que éste sea de gran pureza y calidad.

La preparación del compuesto es una parte fundamental del proceso. Cristales de Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> fueron crecidos mediante la técnica de Czochralski utilizando Si [001] como cristal de origen. Se utilizó Ga o B como dopantes tipo p y P como dopante tipo n. Los cristales fueron crecidos a una velocidad de 2 – 10 mm/h en una atmósfera de argón.

En la tabla 3.6. se observan varias características del  $Ge_{1-x}Si_x$  a temperatura ambiente,

Muestra	Dopante	Contenido en Si, $x$	Resistividad eléctrica, $l/\sigma$	Coefficiente de Seebeck, $\alpha$	Resistividad térmica, $k$
1	No dopado	0.01	12 $\Omega\text{cm}$	-7 $\mu\text{ V/K}$	0.026 mK/W
2	P	0.80	0.0015	-211	0.075
3	Ga	0.81	0.0053	274	0.13
4	P	0.90	0.0058	-308	0.069
5	B	0.90	0.0005	84	0.107
6	P	0.93	0.0088	-499	0.042
7	B	0.93	0.0069	342	0.041
8	P	0.95	0.0015	-159	0.11
9	B	0.95	0.0032	229	0.075
10	B	0.95	0.0015	201	0.073
11	Ga	0.95	0.014	180	0.076
12	No dopado	0.99	140	55	0.021

Tabla 3.6. Características del  $Ge_{1-x}Si_x$  a temperatura ambiente

La siguiente gráfica muestra la relación entre la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) y la temperatura. Se observa el carácter extrínseco en la totalidad del rango de temperatura, excepto en los compuestos muy puros.

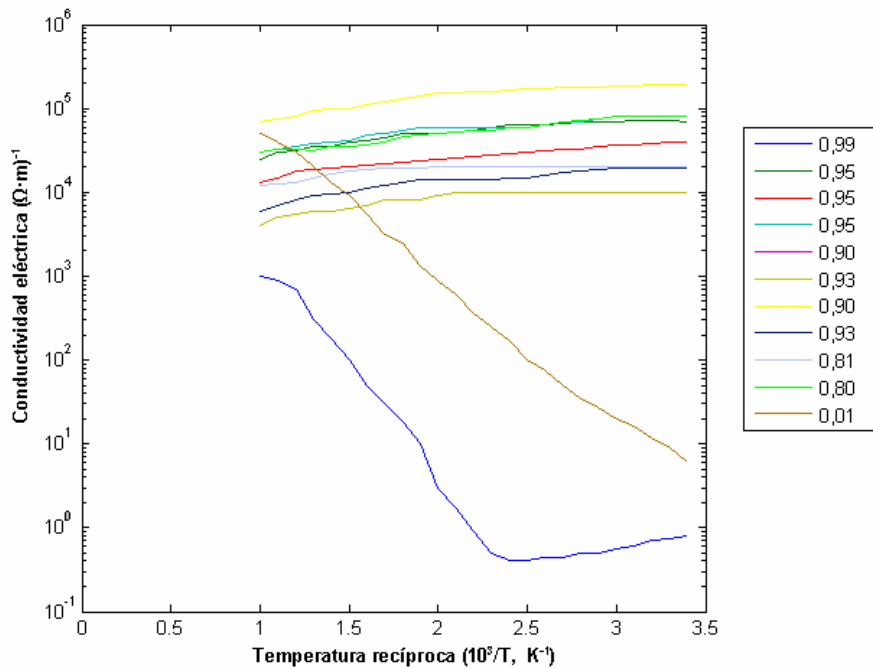


Fig. 3.18. Relación entre la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) y la temperatura para compuestos  $Ge_{1-x}Si_x$

Los compuestos de GeSi en general tienen propiedades muy adecuadas para ser utilizados en estructuras tipo Seebeck, es decir, como generadoras de energía eléctrica. Su amplia gama de funcionamiento a nivel de temperatura (superior a 1000K) determina su aplicación, aunque su factor de potencia no sea muy elevado.

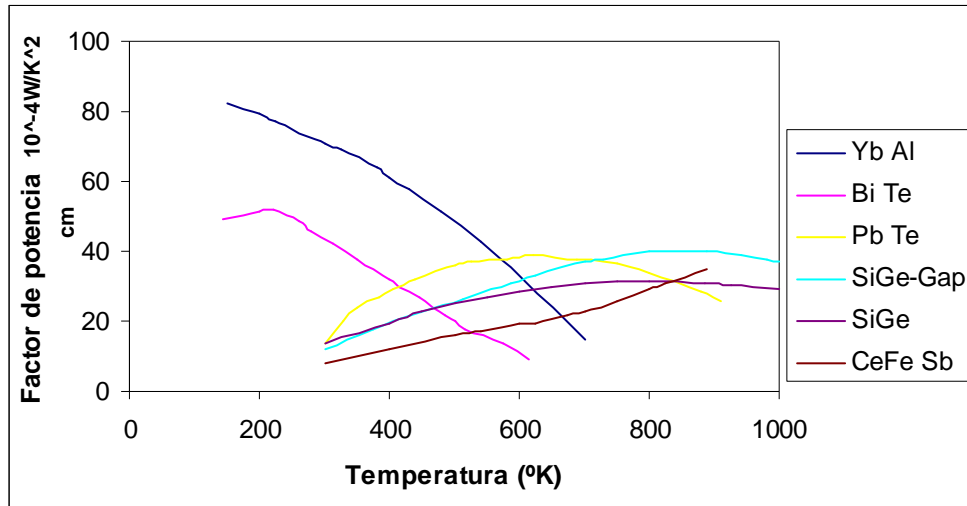


Fig. 3.19. Factor de potencia en función de la temperatura

### 3.5 CONSIDERACIONES GEOMÉTRICAS

Normalmente en el diseño de un módulo termoeléctrico sea cual sea el material utilizado en su construcción no se tiene en cuenta consideraciones geométricas y se atiende básicamente a la conductividad eléctrica, coeficiente de Seebeck, conductividad térmica y en definitiva todo lo que está relacionado intrínsecamente con el factor de mérito del semiconductor utilizado. En los módulos termoeléctricos destinados a generar corriente eléctrica un factor importante a considerar es la longitud del pel en función de su área. Si observamos un simple módulo termoeléctrico compuesto por dos materiales semiconductores tipo P y tipo N así como los demás materiales de soporte y conexión como son la cerámica y el cobre tal y como se contempla en la Fig. 3.20.

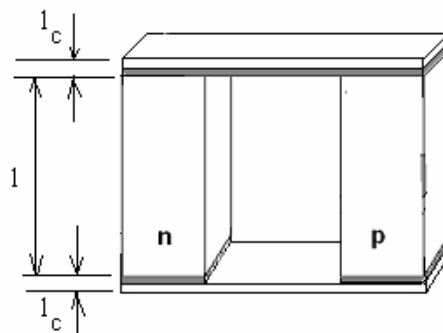


Fig. 3.20. Consideraciones geométricas en un termomódulo

y si se tiene en cuenta las dimensiones indicadas, así como las interfaces cerámica-metal-semiconductor se pueden expresar las siguientes relaciones termoeléctricas sencillas para un solo módulo [3][61][72],

$$V_m = \frac{s(T_h - T_c)}{1 + (2rl_c/l)} \quad (3.13)$$

$$I_m = \frac{As(T_h - T_c)}{2\rho(n+1)(1 + (2rl_c/l))} \quad (3.14)$$

$$P = \frac{As^2(T_h - T_c)^2}{2\rho(n+1)(1 + (2rl_c/l))^2} \quad (3.15)$$

siendo el rendimiento,

$$\eta = \left( \frac{T_h - T_c}{T_h} \right) \cdot \left( (1 + 2rl_c/l)^2 \left[ 2 - \frac{1}{2} \left( \frac{T_h - T_c}{T_h} \right) + \left( \frac{4}{zT_h} \right) \left( \frac{1+n}{1+2rl_c} \right) \right] \right)^{-1} \quad (3.16)$$

pudiéndose expresar la potencia como,

$$P = F \cdot \Delta T^2 \left( \frac{s^2}{2\rho} \right) \left( \frac{A}{l} \right) \quad (3.17)$$

con el factor F como,

$$F = \frac{1}{\left( 1 + \frac{n}{1} \right) \left( 1 + \frac{2rl_c}{1} \right)} \quad (3.18)$$

donde,

s es el coeficiente de Seebeck medio del material.

$\rho$  es la resistividad eléctrica.

A es el área de la sección de un pel.

l es la longitud del pel.

$l_c$  es la longitud ( o espesor) del contacto y la cerámica.

$T_h$  y  $T_c$  son las temperaturas caliente y fría de ambos extremos.

$n=2\rho_c/\rho$  ;  $r=\kappa/\kappa_c$  ; con  $\rho_c$  la resistividad eléctrica del contacto ,  $\kappa$  la conductividad térmica media del pel y  $\kappa_c$  la conductividad térmica media del contacto.

En las siguientes gráficas (Fig. 3.21. y 3.22.) observamos como la potencia de salida y la eficiencia es función de la longitud del pel semiconductor por unidad de área,

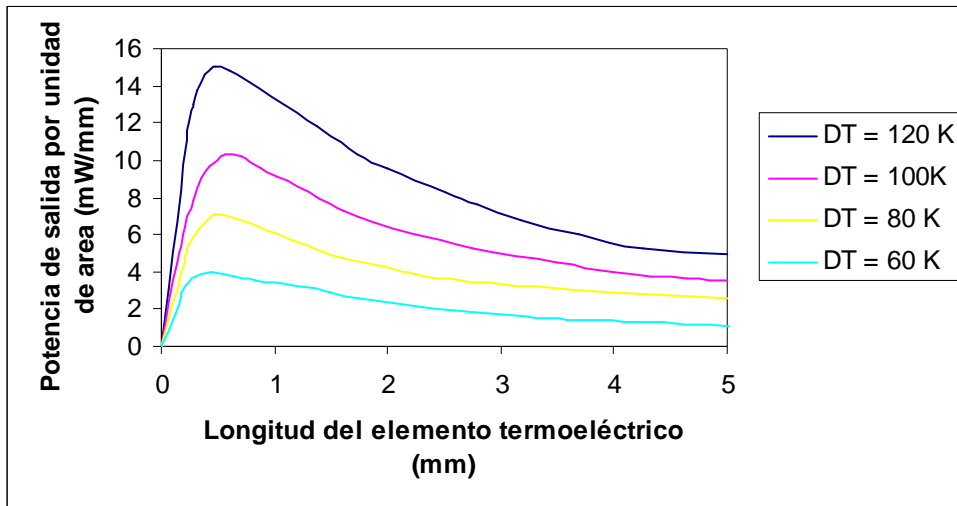


Fig. 3.21. Potencia de salida en función de la longitud del pel

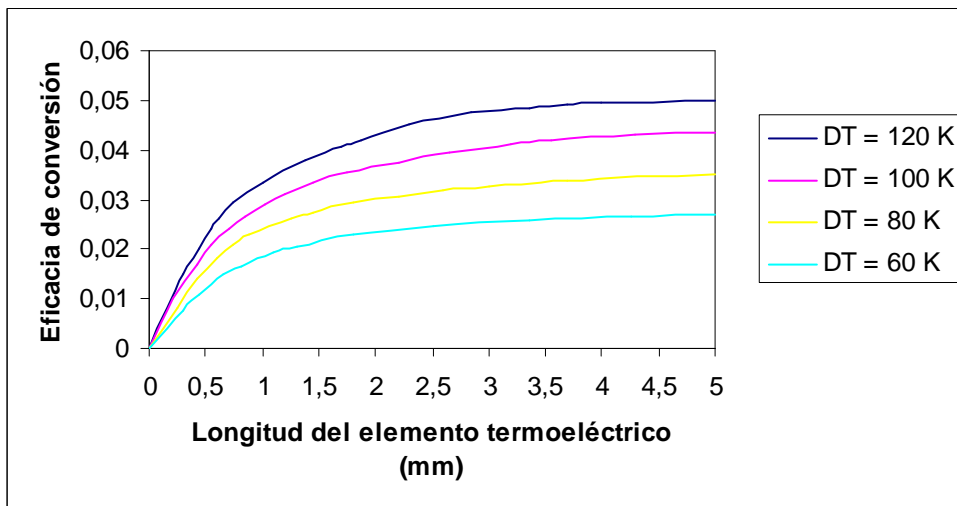


Fig. 3.22. Eficiencia en función de la longitud del pel

### 3.6 DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS MEDIAS COMO MONOMÓDULO TEC

#### 3.6.1 INTRODUCCIÓN

El estudio de la respuesta del sistema termoeléctrico puede desarrollarse desde diferentes puntos de vista : - cuando aplicamos a la termocélula un pulso de flujo de calor obteniéndose una respuesta en modo Seebeck o bien - cuando se aplica un pulso de tensión (corriente) eléctrica obteniéndose una respuesta en modo Peltier. En todo caso el flujo de calor a través de un elemento semiconductor está dado por el

"laplaciano" (2.23) de la variación de temperatura, que si se expresa en una dimensión para simplificar, queda la expresión,

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} \quad (3.19)$$

donde:

$\beta = \frac{k}{\rho \cdot c}$  es la difusividad térmica .

k es la conductividad térmica.

$\rho$  es la densidad.

c es la capacidad específica de calor.

Cuando se aplica un pulso térmico (a flujo de calor constante) en un semiconductor tal como se indica en la siguiente figura:

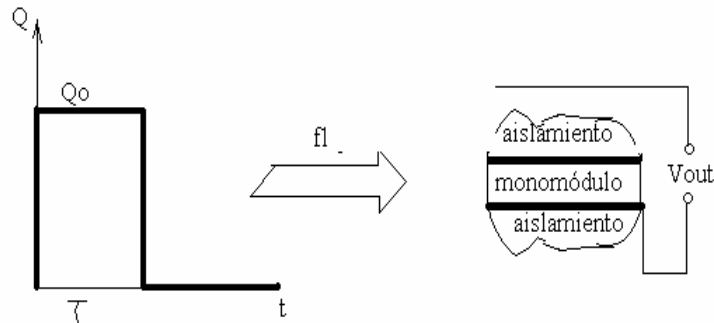


Fig. 3.23.. Sistema de monomódulo ante un pulso térmico

se obtiene según [32] una expresión simplificada de la tensión de Seebeck dada por:

$$E(t) = \alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot 1 \cdot \left\{ -1 + \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 t}{4 \tau_1}} \right\} + \eta(t - \tau) \cdot \alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot 1 \cdot \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 (t - \tau)}{4 \tau_1}} \right\} \quad (3.20)$$



donde  $\eta(y)$  es la función de Heavside, es decir,

$$\eta(y) = \begin{cases} 1 & \text{si } y > 0 \\ 0 & \text{si } y \leq 0 \end{cases} \quad \text{además} \quad \tau_1 = \frac{l^2}{\beta} \quad (3.21)$$

Esta claro que  $\tau_1$ ,  $l$ ,  $k$  y  $\alpha$  son características propias del semiconductor utilizado y el conocimiento de la fuerza electromotriz generada nos puede dar información de él. De todas formas también se puede ampliar este desarrollo comprobando cual sería la bondad de la célula unitaria termoeléctrica sin más que atender al siguiente esquema:

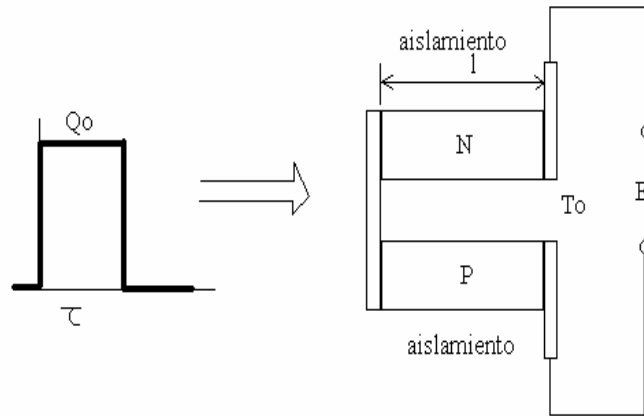


Fig. 3.24. Sistema de monocélula en modo Seebeck

La tensión máxima de  $E$  se considera cuando ha transcurrido unos cuatro  $\tau_1$  ( con un margen) ,es decir:

$$E_{\max}(t) \Big|_{t=4\tau_1} = 2 \cdot \bar{\alpha} \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \cdot \left\{ -1 + \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 t}{4 \tau_1}} \right\} = 2 \cdot \bar{\alpha} \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \cdot \left\{ -1 + \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\pi^2} \right\} \quad (3.22)$$

que se puede aproximar por :

$$E_{\max} = -2 \cdot \bar{\alpha} \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \quad (3.23)$$

en donde  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{k}$  y  $\bar{\tau}_1$  son valores medios de las características de los semiconductores.

### 3.6.2 RELACIÓN CON EL RENDIMIENTO

Es posible conocer el rendimiento del sistema cuando aplicamos una carga  $R_L$  en el monomódulo. En este caso la diferencia de potencial máxima en bornes de la carga teniendo en cuenta las pérdidas del circuito es:

$$V_{outm} = E_{max} - I \cdot R = \alpha \cdot (T_1 - T_0) - I \cdot R \quad (3.24)$$

$T_1$  es la temperatura de la cara caliente justamente en el instante  $t=\tau$ , es decir, cuando la fuerza electromotriz es máxima. La eficiencia del sistema actuando en modo Seebeck debe ser:

$$\eta = \frac{P_e}{Q_{caliente}} = \frac{\alpha \cdot (T_1 - T_0) - I \cdot R}{\alpha \cdot T_1 + \frac{k \cdot (T_1 - T_0)}{I} - \frac{I \cdot R}{2}} = \frac{E_{max} - IR}{\alpha \cdot T_1 + \frac{k}{\alpha} \cdot \frac{E_{max}}{I} - \frac{I \cdot R}{2}} \quad (3.25)$$

Una transformación de la expresión anterior nos informará de la relación entre el rendimiento y  $\tau$ :

$$\frac{\eta \cdot \alpha \cdot T_1 + I \cdot R \cdot \left[1 - \frac{\eta}{2}\right]}{1 - \frac{\eta \cdot k}{\alpha \cdot I}} = E_{max} \Big|_{\tau=4\tau_1} = 2 \cdot \alpha \cdot \frac{Q_0}{k} \cdot l \quad (3.26)$$

o bien ,

$$Q_0 = \frac{k}{2 \cdot \alpha \cdot l} \cdot \frac{\eta \cdot \alpha \cdot T_1 + I \cdot R \cdot \left[1 - \frac{\eta}{2}\right]}{1 - \frac{\eta \cdot k}{\alpha \cdot I}} \quad (3.27)$$

esta expresión permite relacionar el flujo de calor  $Q_0$  con la corriente que atraviesa el monomódulo y el rendimiento. De esta manera se puede manejar los resultados anteriores de forma bidireccional, es decir, tratar el monomódulo en modo Peltier.

### 3.7 REALIZACIÓN PRÁCTICA

En este apartado se da a conocer los resultados de varios experimentos realizados con compuestos del tipo  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$ . Estos compuestos se comportan con buenas propiedades termoeléctricas en general, como materiales tipo n y tipo p en un rango de temperaturas entre los 270 y 450 K [29]. La energía del gap de estas soluciones sólidas puede ser incrementada añadiendo  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  al compuesto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  cuestión que favorece la expansión del rango de temperaturas. Estas soluciones se han preparado mediante técnicas de cristalización de Bridgeman [29].

Realmente las mejores propiedades termoeléctricas fueron encontradas para un material tipo n de composición  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,1}$  dopado con  $\text{SbI}_3$ , crecido con técnicas de Bridgman. Su resistividad eléctrica ( $\rho$ ) es de  $1,1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Se pudo caracterizar su factor de mérito ( $Z$ ) a un valor de  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a 300K. La conductividad térmica del cristal es  $\kappa_{\text{ph}}=10 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm K}$  que comparándola con el  $\kappa_{\text{ph}}$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es menor que en un 40%.

Para un material de tipo p las mejores características termoeléctricas fueron encontradas en el compuesto  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  dopado con  $\text{SbI}_3$  y exceso de Te. El máximo valor de la figura de mérito encontrado es  $Z=3,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a 300K para una resistividad eléctrica de  $\rho=1,1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  y la conductividad térmica del cristal de  $\kappa_{\text{ph}}=9,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm K}$ . La pequeña conductividad térmica en el cristal y la baja dependencia con de ésta con la variación de temperatura dentro del rango especificado es debido en gran medida por la adición de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  en el compuesto que evita una contribución bipolar en la conductividad térmica.

Las propiedades termoeléctricas se midieron para tres compuestos:

M1:  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 1 de ( $\text{SbI}_3$ , Te)

M2:  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 2 de ( $\text{SbI}_3$ , Te)

M3:  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,1}$  con dopado de ( $\text{SbI}_3$ )

Los resultados generales de dichas propiedades termoeléctricas a temperatura ambiente (300 K) son los que se exponen en la siguiente tabla:

	Tipo de conductividad	S ( $\mu\text{V/K}$ )	$\sigma$ (S/cm)	$k_{\text{tot}} \cdot 10^3$ (W/cm K)	$K_{\text{ph}} \cdot 10^3$ (W/cm K)	$Z \cdot 10^3$ (1/K)
1	p	160	1900	19.3	9.6	2.4
2	p	182	1290	15.2	8.8	2.8
3	n	-176	1710	19.0	10.4	2.8

Tabla 3.6. Resultados generales de las propiedades termoeléctricas a temperatura ambiente (300 K) en las muestras M1, M2 y M3

La muestra 1 tiene mayor concentración de portadores comparado con la muestra 2 y como se observa tiene una mayor conductividad eléctrica y térmica. Ambas muestras están caracterizadas por una conductividad térmica del cristal más baja que el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En las siguientes gráficas se observa la dependencia del coeficiente de Seebeck y de la conductividad eléctrica para la muestra 1 (Fig. 3.25., 3.26.),

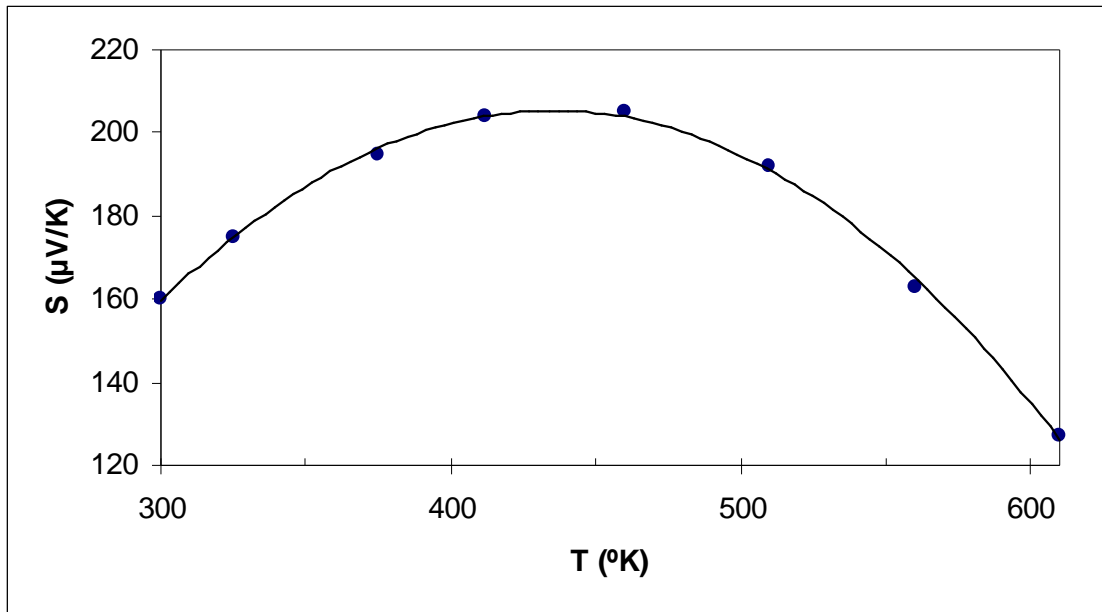


Fig. 3.25. Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura para la muestra M1

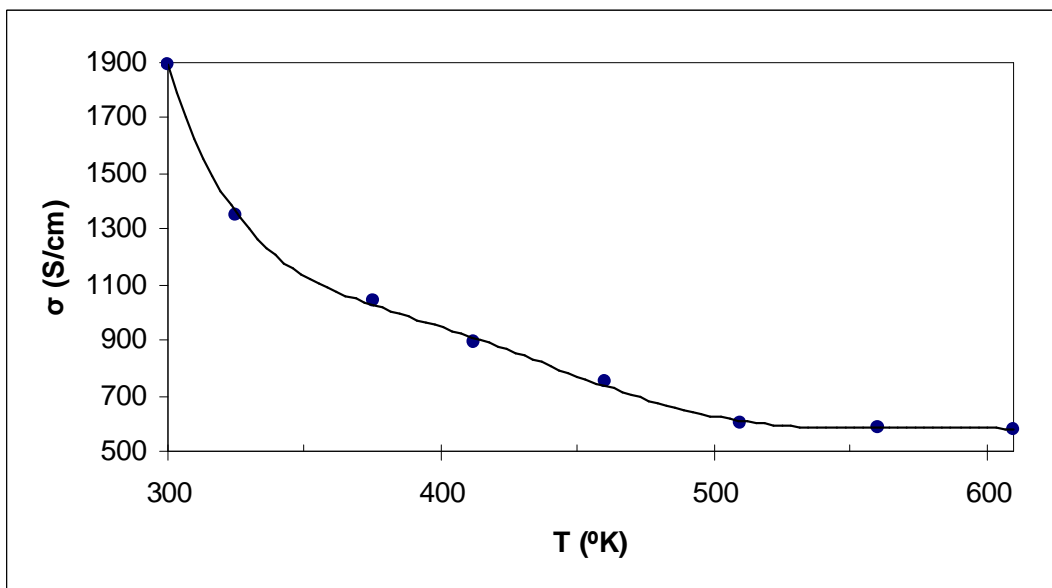


Fig. 3.26. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para la muestra M1

El coeficiente de Seebeck (Fig. 3.25.) alcanza el máximo valor cerca de 450K. En la figura (Fig. 3.26.) se observa como la conductividad eléctrica decrece con el aumento de temperatura. Es posible pensar que estos cambios en la conductividad eléctrica es debido principalmente a los cambios de la movilidad de los portadores con la temperatura. En las gráficas siguientes (Fig. 3.27., 3.28.) se tiene la dependencia de la conductividad térmica total y de la red cristalina , así como la figura de mérito Z.

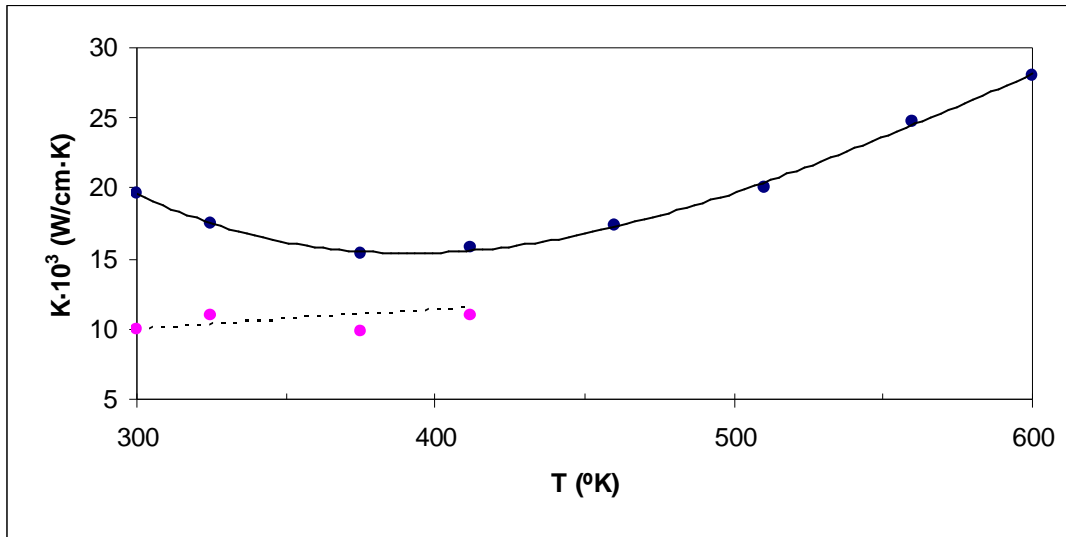


Fig. 3.27. Conductividad térmica en función de la temperatura para la muestra M1

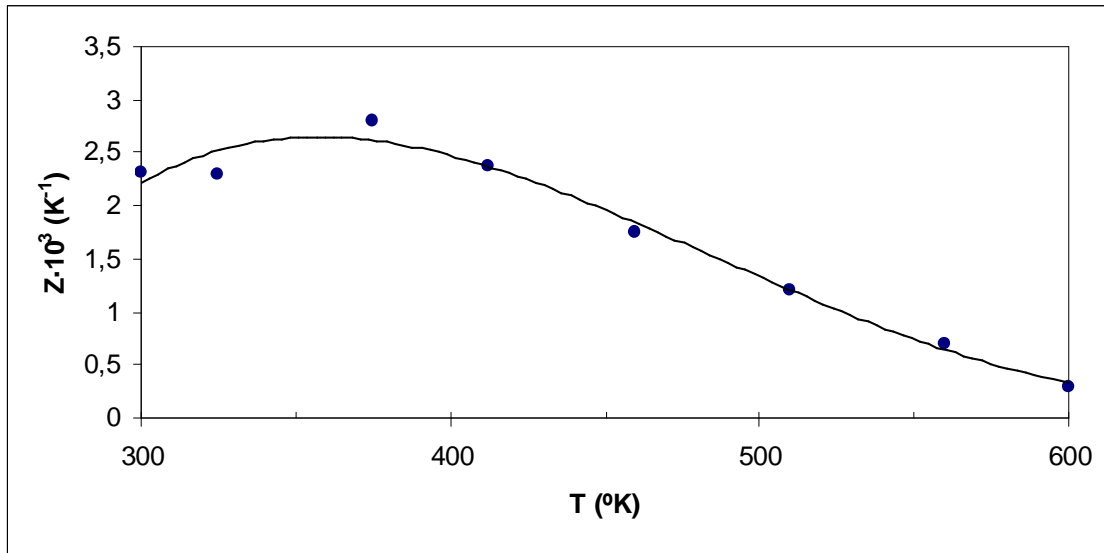


Fig. 3.28. Figura de mérito en función de la temperatura para la muestra M1

En la Fig. 3.28. se observa como la conductividad térmica total (línea continua) aumenta con la disminución de la temperatura en el rango entre 300 y 400 K. La conductividad térmica de la red en ese rango (línea con puntos) es aproximadamente constante indicando la poca dependencia con la temperatura que es una indicación de

que el fenómeno de difusión (scattering) es predominante a esas temperaturas. A temperaturas superiores a 400 K la conductividad térmica total aumenta con el aumento de la temperatura. Además la dependencia de la figura de mérito Z con la temperatura (Fig. 3.28.) es tal que toma su valor mayor a una temperatura de 375 K siendo igual a  $Z=2,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

La tabla 3.7. muestra las características termoeléctricas de la muestra 2 en función de la temperatura. Esta muestra está caracterizada por una concentración alta de dopante ( $\text{SbI}_3$ ).

T, K	S ( $\mu\text{V/K}$ )	$\sigma$ (S/cm)	$k_{\text{tot}} \cdot 10^3$ (W/cm K)	$K_{\text{ph}} \cdot 10^3$ (W/cm K)	$Z \cdot 10^3$ (1/K)
300	182	1290	15.2	8.8	2.8
342	201	942	14.5	9.3	2.6
362	208	797	14.2	9.6	2.4
382	215	772	14.3	9.6	2.5
402	218	624	14.5	10.5	2.2

Tabla 3.7. Características termoeléctricas de la muestra 2

Esta muestra (M2) está caracterizada por tener buenas propiedades termoeléctricas en temperaturas cercanas a 300 K y que la conductividad térmica tiene una débil dependencia con la temperatura que es un hecho propio de los semiconductores dopados fuertemente. En las figuras siguientes (Fig. 3.29., 3.30., 3.31., 3.32.) se observa la evolución gráfica de los resultados anteriores,

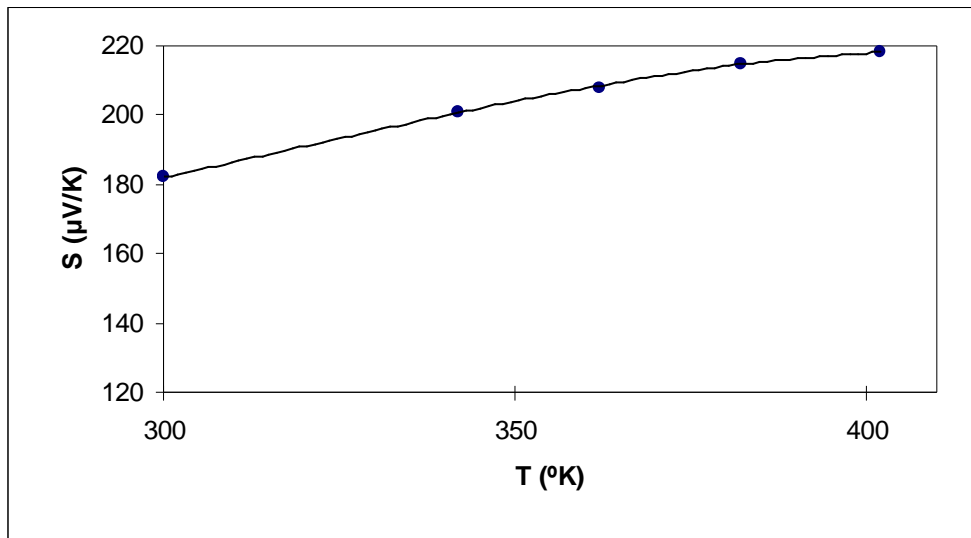


Fig. 3.29. Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura para la muestra M2

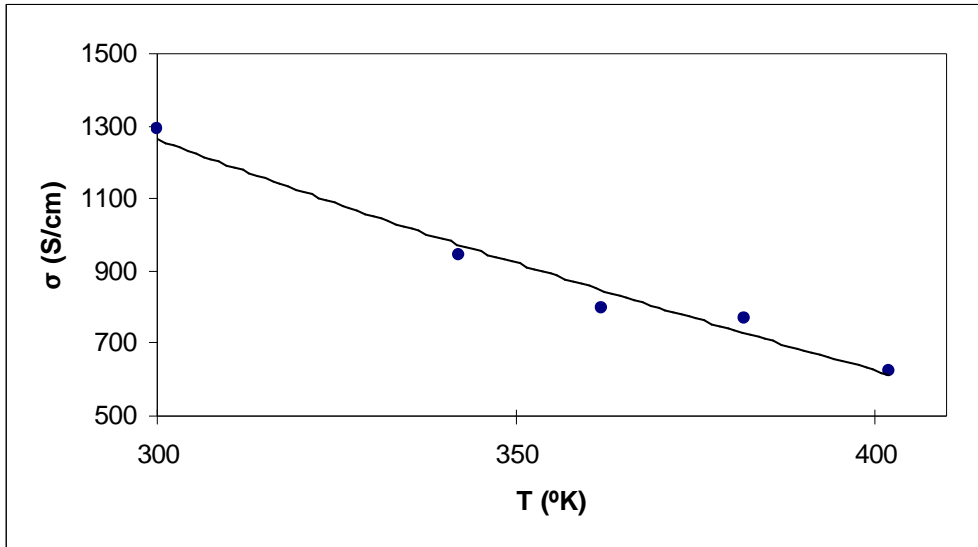


Fig. 3.30. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para la muestra M2

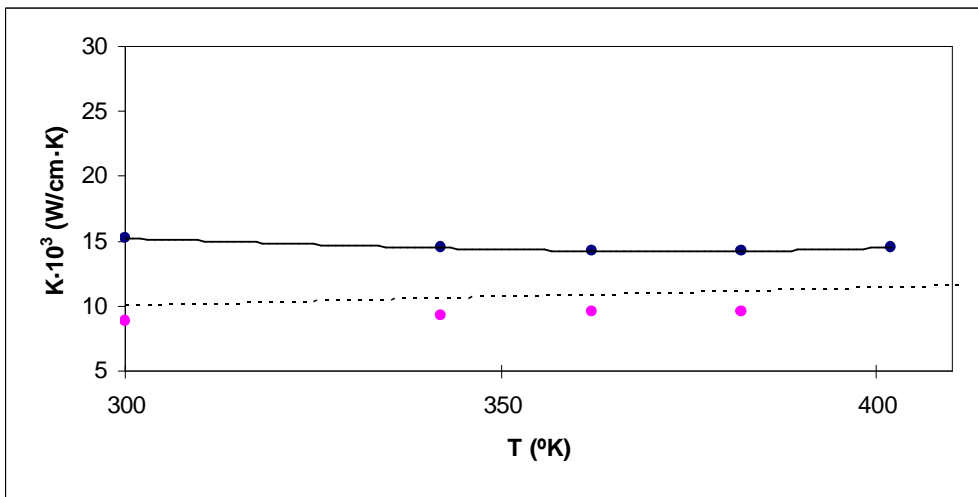


Fig. 3.31. Conductividad térmica en función de la temperatura para la muestra M2

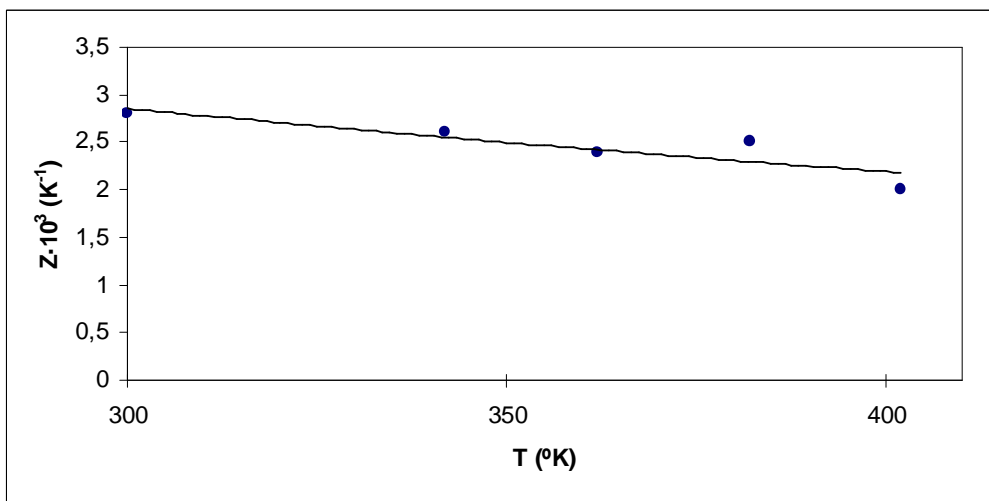


Fig. 3.32. Figura de mérito en función de la temperatura para la muestra M2

Los resultados de la muestra 3 que es el material tipo n se dan en las gráficas siguientes (Fig. 3.33. a Fig. 3.37.). Igual que en los casos anteriores se muestra la dependencia del coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica, la conductividad térmica y la figura de mérito en función de la temperatura.

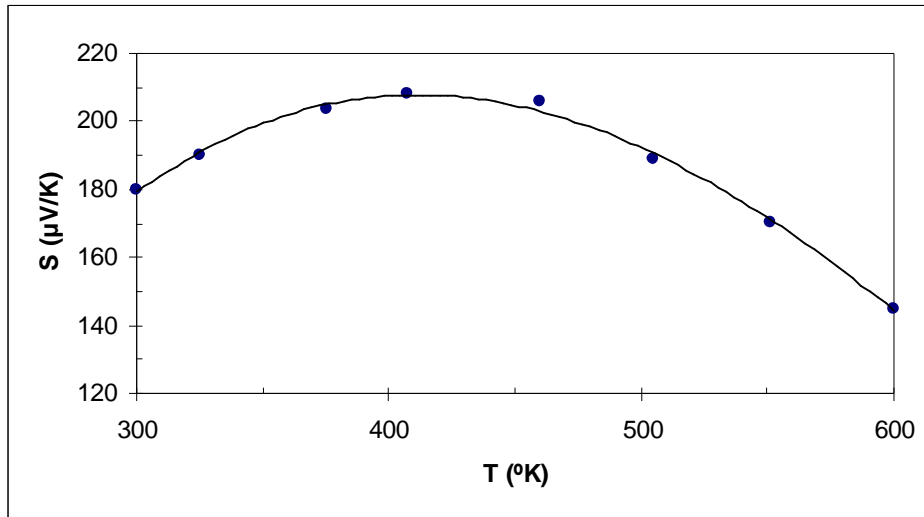


Fig. 3.33. Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura para la muestra M3

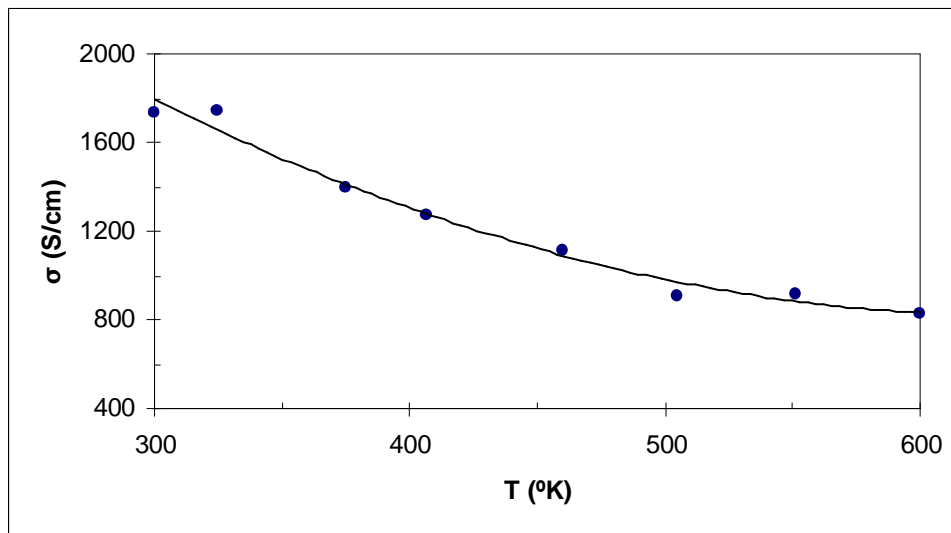


Fig. 3.34. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para la muestra M3



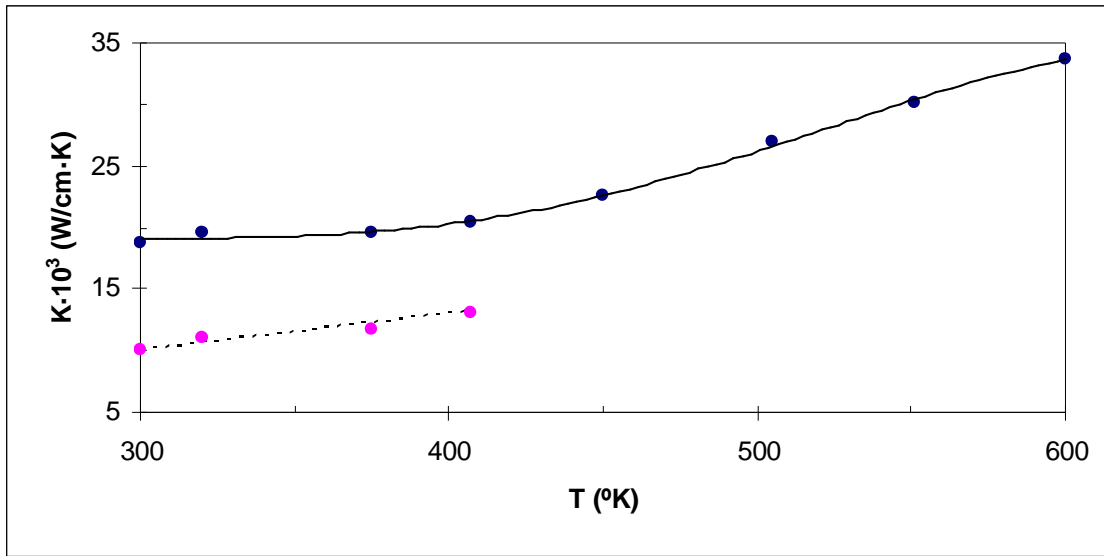


Fig. 3.35. Conductividad térmica en función de la temperatura para la muestra M3

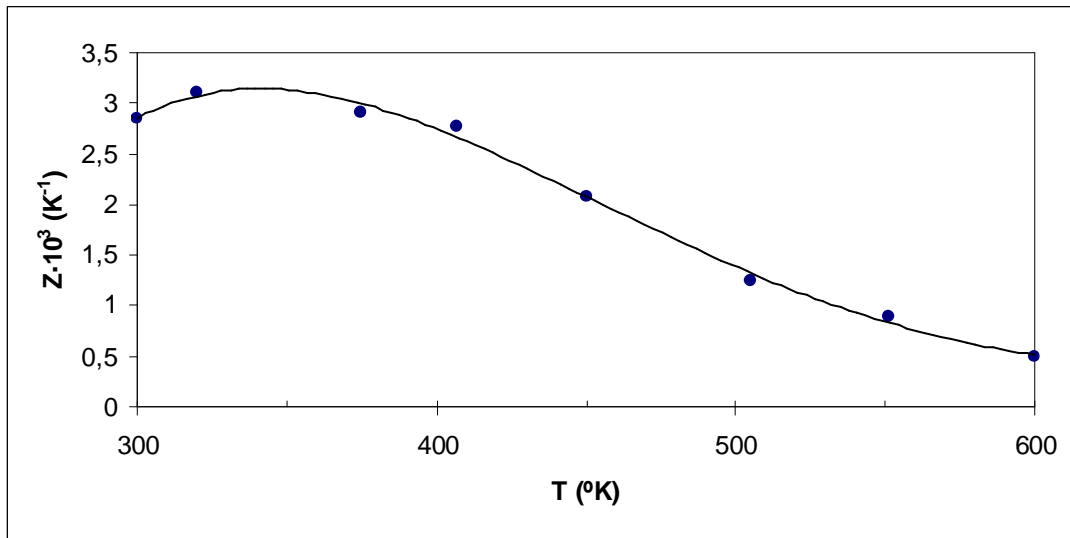


Fig. 3.36. Figura de mérito en función de la temperatura para la muestra M3

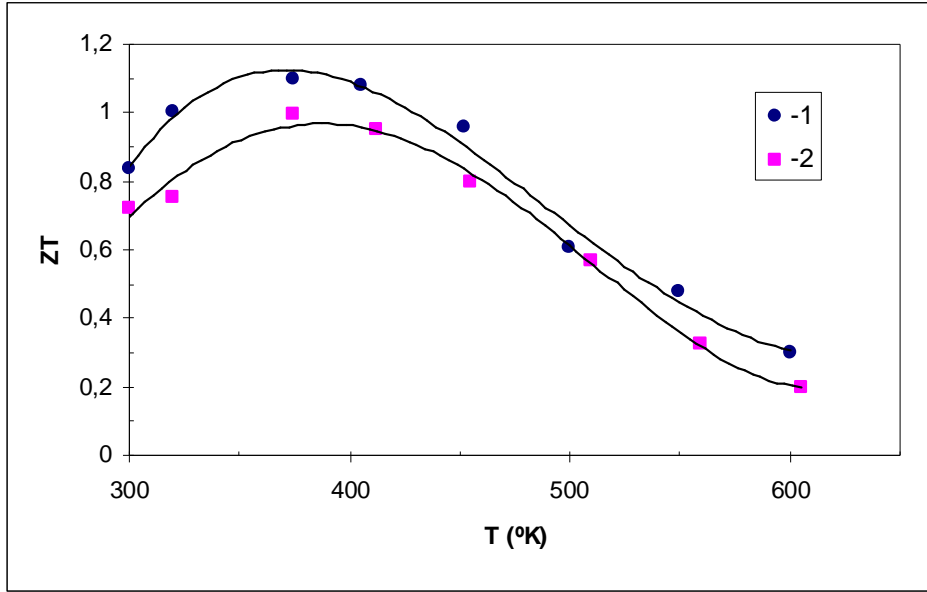


Fig. 3.37. Dependencia de ZT con la temperatura para semiconductor tipo n (1-M3) y tipo p (2- M1)

Las características de  $s=f(T)$ ,  $\sigma=f(T)$ ,  $\kappa=f(T)$  y  $\kappa_{ph}=f(T)$  son similares a las descritas para la muestra 1 correspondiente a un material tipo p. La figura de mérito máxima encontrada es de  $Z=3,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  a 350K. Es interesante observar una representación de la figura de merito de forma adimensional, es decir el producto ZT y comparar los resultados con el material tipo p y el material tipo n anteriormente analizado (Fig. 3.37.),

El máximo valor en ambos casos se ha dado en temperaturas cercanas a 400K cuyos valores son  $ZT=1,05$  y  $0,95$  para las muestras M1 y M3 respectivamente.

En la siguiente figura se observa una muestra en microscopio de la superficie de la M1,

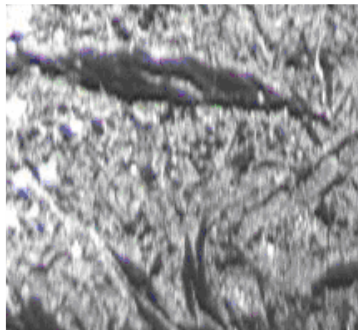


Fig. 3.42. Muestra de  $(Bi_2Te_3)_{0,3}(Sb_2Te_3)_{0,67}(Sb_2Se_3)_{0,03}$

### 3.7.1 OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE DE SEEBECK CON MICROPROBE SOBRE UNA MUESTRA DE $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15} + \text{SbI}_3$

El coeficiente de Seebeck de un material no es constante en toda la superficie de éste. Para hallar el coeficiente de Seebeck se puede utilizar la herramienta “microprobe” que nos da una imagen de dicho coeficiente extendido por la superficie del compuesto que se analiza. Como el semiconductor tiene características de anisotropía todas las imágenes siguientes están realizadas en base a un corte perpendicular a la dirección de mayor transporte termoeléctrico. Los detalles están referenciados en [62].

Las figuras corresponden a una muestra de cinco por cinco mm de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15} + \text{SbI}_3$ .

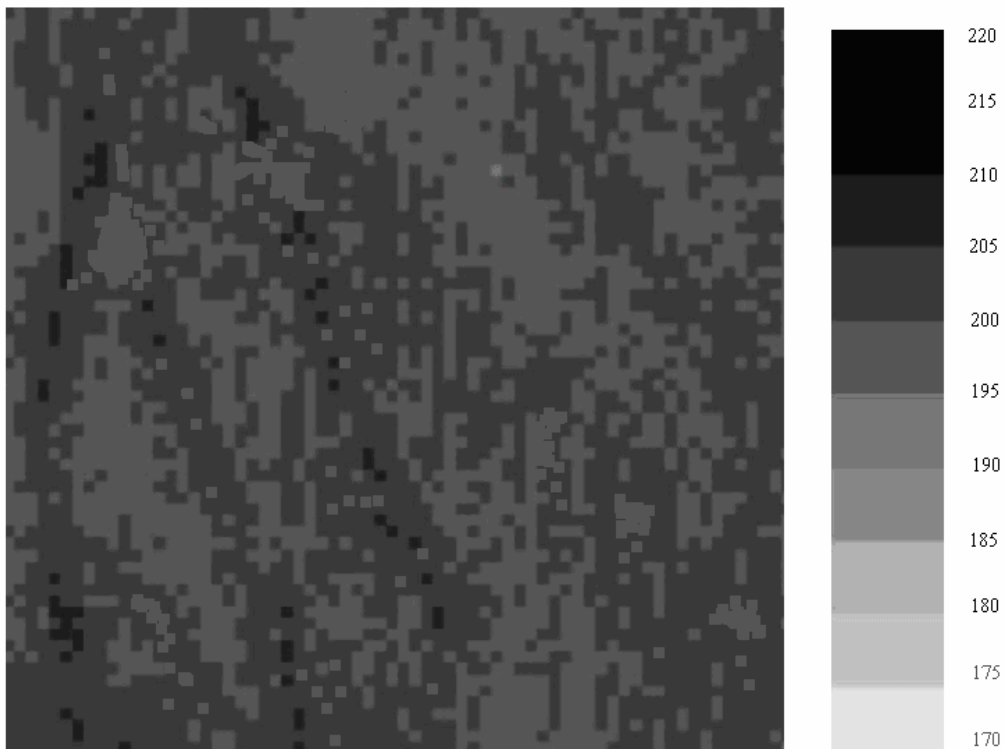


Fig. 3.38. Muestra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15} + \text{SbI}_3$  a 60°C ( $|S(\mu\text{V/K})|$ )

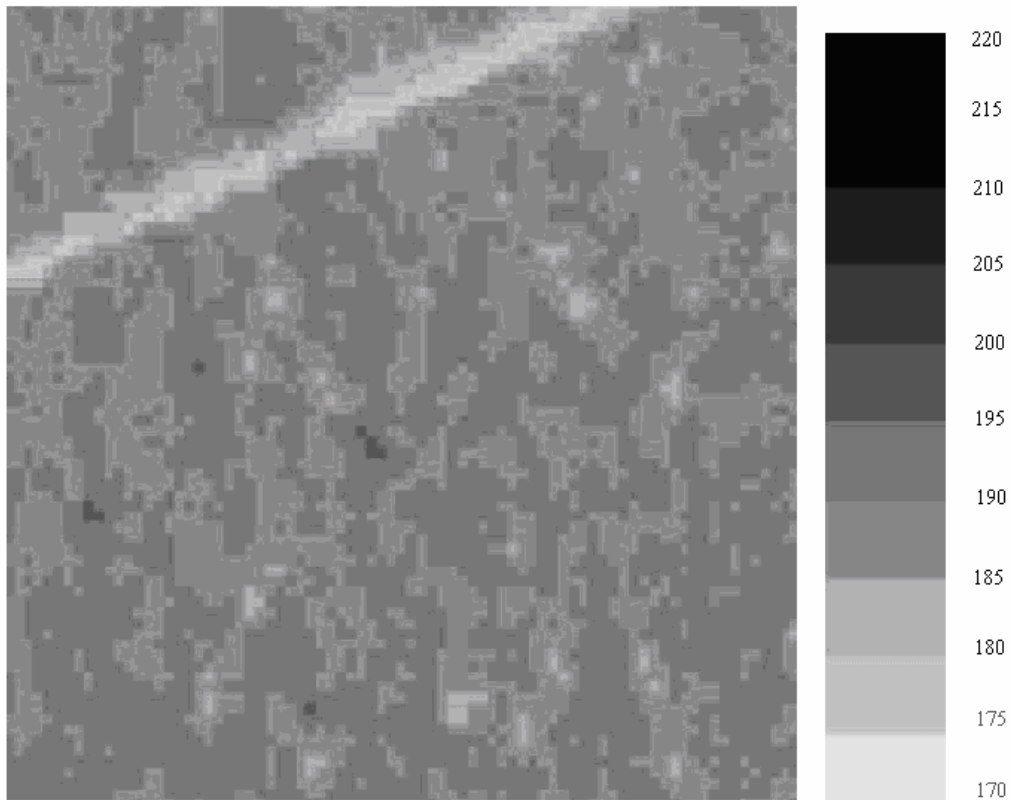


Fig. 3.39. Muestra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + \text{SbI}_3$  a  $30^\circ\text{C}$  ( $|S|(\mu\text{V}/\text{K})|$ )

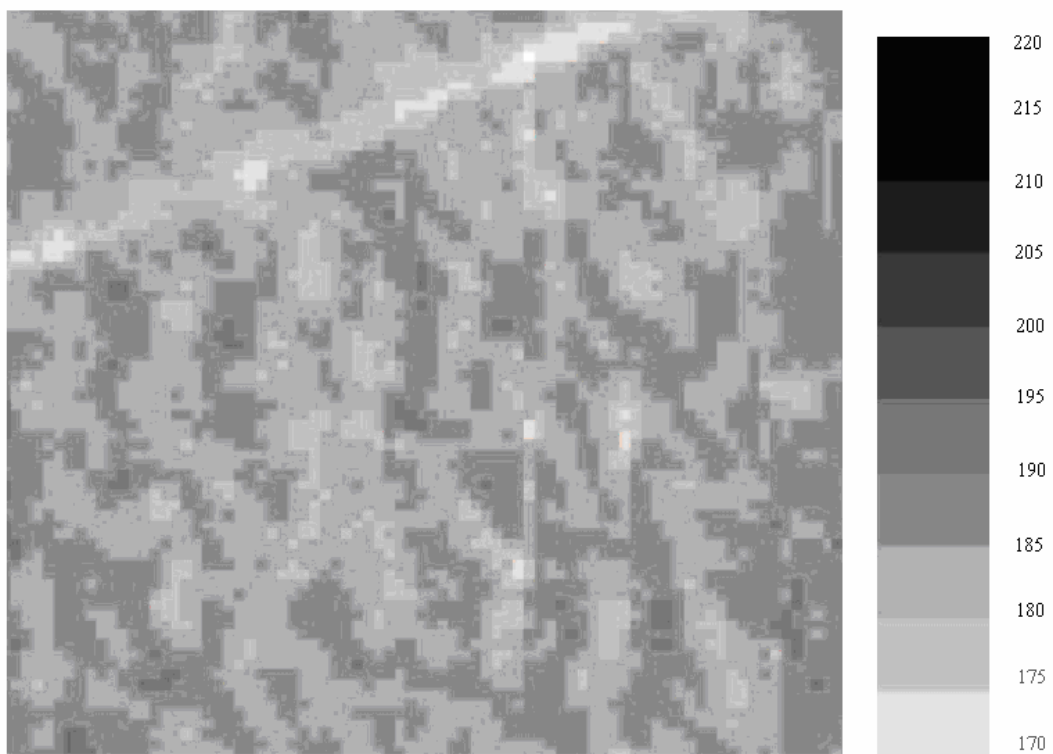


Fig. 3.40. Muestra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + \text{SbI}_3$  a  $10^\circ\text{C}$  ( $|S|(\mu\text{V}/\text{K})|$ )

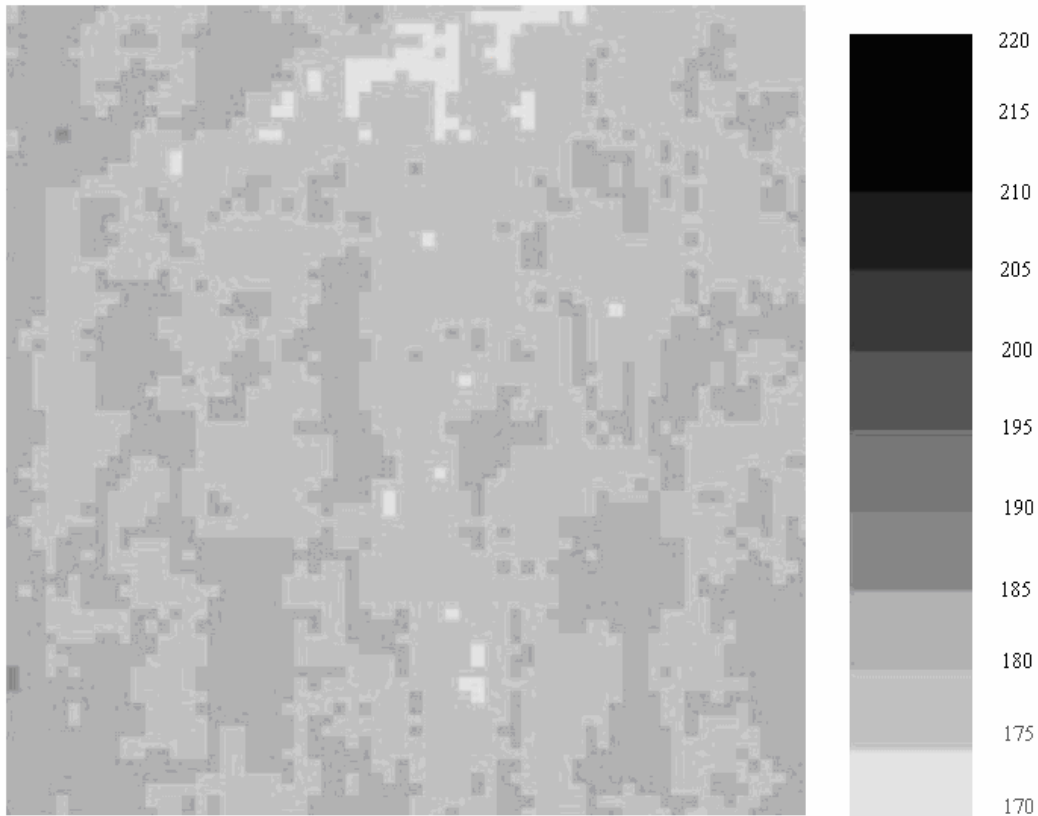


Fig. 3.41. Muestra de  $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15} + SbI_3$  a  $-10^\circ C$  ( $|S(\mu V/K)|$ )

### 3.7.2 CARACTERÍSTICAS DE UN MONOMÓDULO N-P

Conocidas las características físicas de los materiales termoeléctricos que sirven como semiconductores: Muestra 1 (tipo P) y Muestra 3 (tipo N) en este apartado se encontrará el funcionamiento de un monomódulo termoeléctrico constituido por un pel tipo n , por un pel tipo p y por los conductores (cobre) de unión entre ellos.

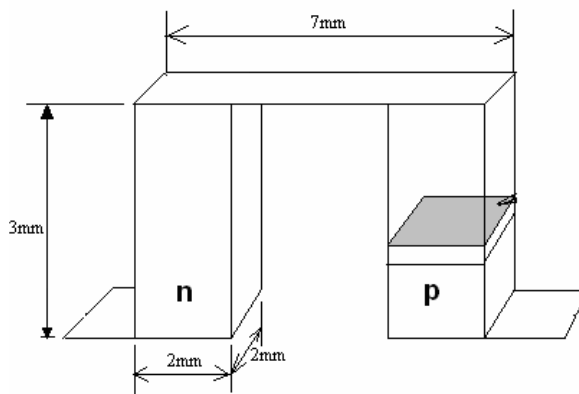


Fig. 3.43. Esquema básico del monomódulo

En la siguiente figura (Fig. 3.44.) se muestra el sistema físico construido para realizar las pruebas reales para compararla con las que se obtienen por simulación.

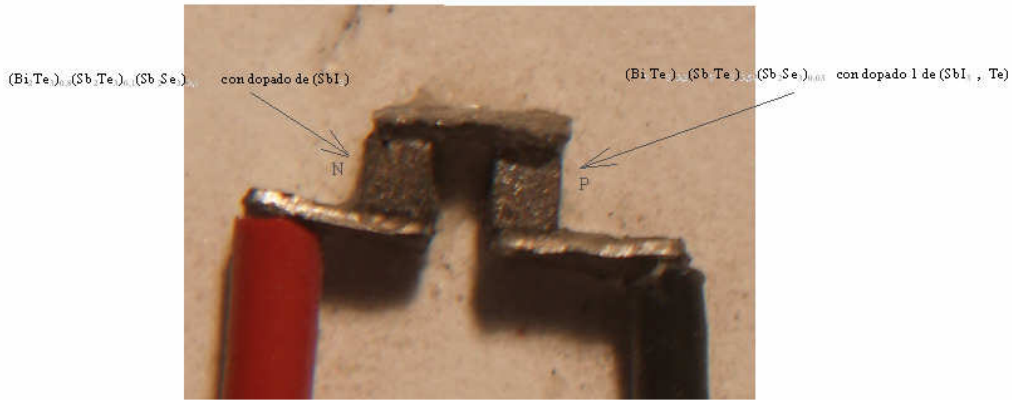


Fig. 3.44. Monomódulo implementado

A partir de las expresiones desarrolladas en el capítulo 2 donde se desarrollan modelos sobre el funcionamiento del monomódulo y el sistema más sencillo se pueden conocer las evoluciones de las temperaturas en la cara caliente ( $T_h$ ) y en la cara fría ( $T_c$ ) del monomódulo propuesto con los materiales M1 y M3 (tipo p y n respectivamente). Se aplica un pulso de tensión de 0,1 V sobre el sistema así propuesto y se miden las evoluciones de las temperaturas en ambas caras. En esas condiciones se tiene la siguiente simulación dada en la Fig. 3.45.,

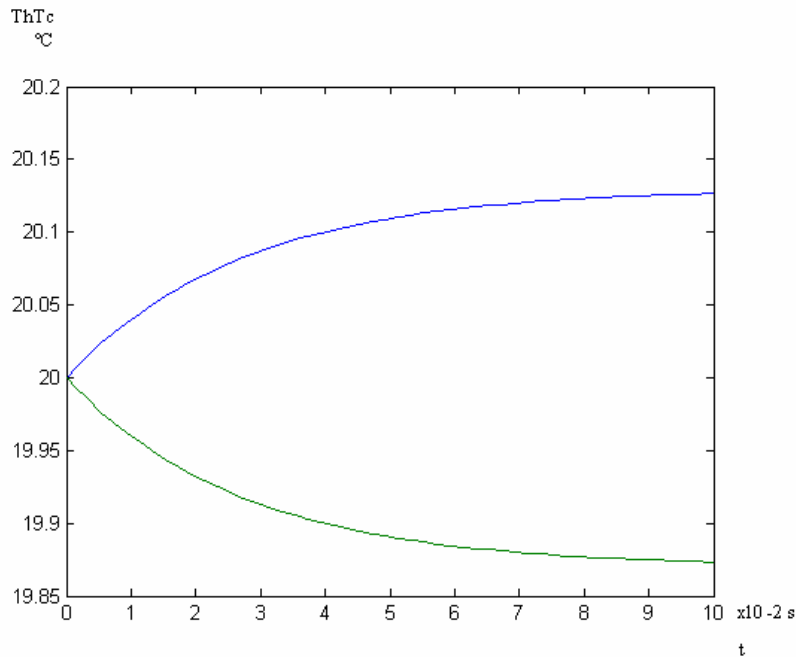


Fig. 3.45. Simulación de la evolución de las temperaturas en el monomódulo de prueba

En esta Fig. 3.45. se observa que cuando se aplica 0,1V al termomódulo encontrándose a temperatura ambiente inicialmente, alcanza una variación de temperatura  $\Delta T = 0,25^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. Cuando se realiza la medición real con las mismas condiciones que en la simulación se obtiene la siguiente curva,

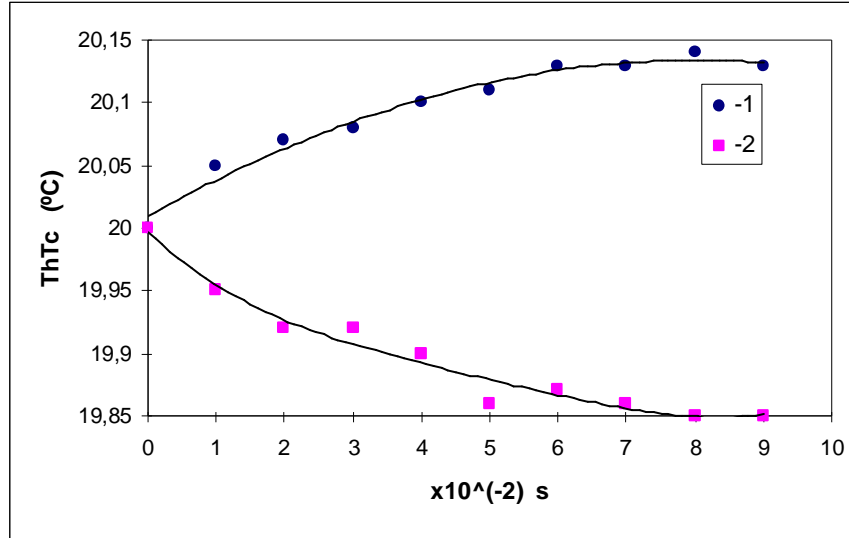


Fig. 3.46. Evolución de las temperaturas tomadas experimentalmente

### 3.8. CONCLUSIONES.

En este capítulo se ha desarrollado el estudio algunos compuestos termoeléctricos basados en el BiTe. Se ha realizado la caracterización de un compuesto basado en  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  desarrollado en colaboración con PANCO y DLR que intenta explotar las características del BiTe a temperaturas medias (sobre 300K). Previamente se ha desarrollado una serie de conceptos teóricos que explican diferentes técnicas en el desarrollo de materiales termoeléctricos como el diseño en 2D quantum well que conlleva multitud de ventajas en cuanto se consiguen figuras de mérito superiores que en bulk.

Un buen material termoeléctrico es el que tiene un alto ZT en reducidas dimensiones de “qw”(quantum well). Los resultados para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  indica que la optimización de  $\zeta$  (potencial electro-químico) lleva a una optimización de la concentración de portadores y como se muestra en la Fig. 3.2. la densidad óptima de dichos portadores ( $n$ ) se incrementa cuando se decremента  $d_w$ .

Las soluciones basadas en  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  exhiben una fuerte anisotropía en las propiedades de transporte debido a la propia anisotropía de la masa efectiva y a la anisotropía de los fenómenos de dispersión que son consecuencia de la anisotropía en las vibraciones del propio cristal. El fenómeno de anisotropía se incrementa en el plano 111 y un aumento del factor de mérito Z coincide con un mayor comportamiento anisotrópico.

Los compuestos de GeSi en general tienen propiedades muy adecuadas para ser utilizados en estructuras tipo Seebeck, es decir, como generadoras de energía eléctrica. Su amplia gama de funcionamiento a nivel de temperatura (superior a 1000K) determina su aplicación, aunque su factor de potencia no sea muy elevado.

En los módulos termoeléctricos destinados a generar corriente eléctrica un factor importante a considerar es la longitud del pel en función de su área. Se determina la influencia de este concepto en el comportamiento del monomódulo. Se ha realizado también el estudio de la respuesta del sistema termoeléctrico como monomódulo cuando aplicamos un pulso de flujo de calor obteniéndose una respuesta en modo Seebeck .

Se han realizado varios experimentos en colaboración con PANCO y el DLR con compuestos del tipo  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$ . Las propiedades termoeléctricas se midieron para tres compuestos:

M1:  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 1 de  $(\text{SbI}_3, \text{Te})$

M2:  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 2 de  $(\text{SbI}_3, \text{Te})$

M3:  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,1}$  con dopado de  $(\text{SbI}_3)$

Los resultados generales de dichas propiedades termoeléctricas a temperatura ambiente (300 K) son los que se exponen en la siguiente tabla 3.6.

La muestra 1 tiene mayor concentración de portadores comparado con la muestra 2 y como se observa tiene una mayor conductividad eléctrica y térmica. A temperaturas superiores a 400 K la conductividad térmica total aumenta con el aumento de la temperatura. Además la dependencia de la figura de mérito Z con la temperatura (Fig. 3.28.) es tal que toma su valor mayor a una temperatura de 375 K siendo igual a  $Z=2,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Ambas muestras están caracterizadas por una conductividad térmica del cristal más baja que el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . La muestra 2 está caracterizada por tener buenas propiedades termoeléctricas en temperaturas cercanas a 300 K y que la conductividad térmica tiene una débil dependencia con la temperatura que es un hecho propio de los semiconductores dopados fuertemente.

El coeficiente de Seebeck de un material no es constante en toda la superficie de éste. Para hallar la homogeneidad del material se ha utilizado la herramienta “microprobe” que nos da una imagen del coeficiente de Seebeck extendido por la superficie del compuesto que se analiza. Como el semiconductor tiene características de anisotropía las pruebas se han realizado en base a un corte perpendicular a la dirección de mayor transporte termoeléctrico.



Por último en este capítulo se ha estudiado un monomódulo en base a los materiales estudiados. Conocidas las características físicas de los materiales termoeléctricos que sirven como semiconductores: Muestra 1 (tipo P) y Muestra 3 (tipo N) en el último apartado se ha encontrado las características de un monomódulo termoeléctrico constituido por un pel tipo n , por un pel tipo p y por los conductores (cobre) de unión entre ellos básicamente. Se observa que cuando se aplica 0,1V al termomódulo encontrándose a temperatura ambiente inicialmente, alcanza una variación de temperatura  $\Delta T = 0,25^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

## **CAPÍTULO 4**

### **EL MATERIAL SKUTTERUDITE**

#### **4.1. INTRODUCCIÓN.**

En la última década ha aumentado sustancialmente el interés en la investigación de nuevos materiales termoeléctricos más eficientes para aplicaciones de refrigeración o generación energética. En el pasado, desde hace más de 30 años, aleaciones basadas en sistemas de Bismuto – Telurio y de Silicio – Germanio se han estudiado extensamente y se han optimizado para conseguir aplicaciones en torno a la termoelectricidad. Sus limitaciones centradas en el bajo rendimiento hace necesaria la aparición de un nuevo campo de investigación en relación con los materiales utilizados como semiconductores. Algunos de estos nuevos materiales incluye Skutterudites, materiales de pozo cuántico, estructuras de super-redes y sistemas de bajas dimensiones en desorden. En este capítulo se desarrolla el material llamado sistema Skutterudite, así como el estudio de un compuesto a nivel experimental.

En el capítulo se expone la estructura general del material Skutterudite dando a conocer la diversidad de elementos y compuestos que la pueden constituir para conseguir un mejor rendimiento termoeléctrico. La estructura cristalina puede variar dependiendo de los compuestos que la constituyen (binarios o ternarios) o si se trata de una red rellena o no [38]. Además las técnicas de elaboración han ido evolucionando y como consecuencia se han podido obtener mejores resultados. Un paso importante lo constituye la posibilidad de realizar “nanoestructuración” lo que confiere una notable mejora en sus características como se quiere poner en evidencia en esta tesis.

En el siguiente capítulo (cap. 5) se desarrolla la preparación y el estudio (caracterización) de varios materiales Skutterudites que en todo caso, ratifican las teorías sobre la dependencia de la estructura con las condiciones físico-químicas de su elaboración [50][53][74]. Estos experimentos llevados a cabo en un marco de investigación Europea donde se integran el DLR y PANCO, constituyen el núcleo de la aportación de esta tesis corroborando el avance que supone la posibilidad desarrollar materiales termoeléctricos con nanoestructura.

Algunos compuestos basados en el Co-Sb muestran buenas características termoeléctricas como por ejemplo, su baja conductividad térmica si alguno de sus elementos se reemplazan parcialmente por otros en proporciones que pueden modular de forma considerable dichas características. La combinación entre compuestos de carácter n y compuestos de carácter p posibilitan la construcción de un monomódulo termoeléctrico que también es desarrollado experimentalmente.

## 4.2 EL SISTEMA FORMADO POR EL MATERIAL SKUTTERUDITE.

La palabra Skutterudite deriva del lugar donde originariamente fue encontrada esta estructura formada por  $\text{CoAs}_3$  y es en Skutterud, Noruega. Es una estructura cúbica y contiene 32 átomos por cada celda unitaria. Una muestra se puede observar en la Fig. 4.1.

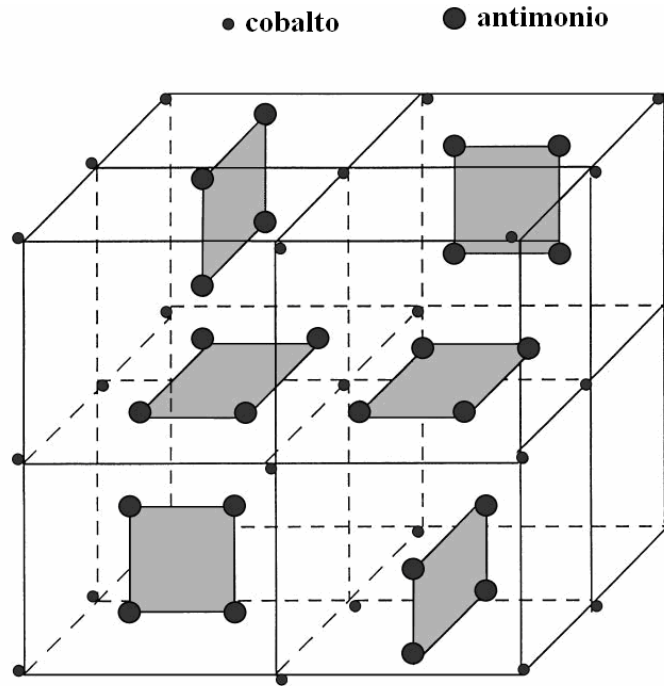


Fig. 4.1. Celda básica del sistema Skutterudite

El sistema Skutterudite posee las condiciones básicas para obtener una figura de mérito Z alta. Tal como fue descrito por Slack [18][41], la estructura está compuesta por una gran celda unitaria, baja diferencia de electronegatividad entre los átomos que la constituyen con alta movilidad de cargas. Además Skutterudites forman estructuras covalentes con bajo índice de coordinación entre los átomos que la constituye lo que contribuye a la posible incorporación de nuevos átomos en el gran vacío que existe. En otras palabras, nuevos compuestos se pueden formar a partir de nuevos átomos incorporados en el vacío intersticial. La incorporación de ciertos átomos en ese vacío intersticial puede reducir la conductividad térmica del material completo cuestión que es muy interesante para aplicaciones termoeléctricas.

El concepto de “phonon-glass electrón-single-crystal” (PGEC), fue introducido inicialmente por Slack y detallado en la referencia [41] y fue un gran paso en la investigación de la estructura de Skutterudites y sus aplicaciones. Un material PGEC posee propiedades electrónicas normalmente asociada a un cristal básico buen semiconductor, pero con propiedades térmicas semejantes a un material amorfo. La introducción de este concepto en la termoelectricidad es de las más significativas en los

últimos 30 años. El producto  $\alpha^2 \cdot \sigma$  es relativamente alto en las Skutterudites binarias y si la utilidad es orientada hacia la termoelectricidad, la conductividad térmica ( $\kappa_L$ )(glass-like) puede ser reducida hasta una conductividad térmica mínima ( $\kappa_{min}$ ) [16]. Es interesante observar que en sistemas cristalográficos que poseen propiedades térmicas glass-like tienen características comunes con las Skutterudites y es relevante el hecho que se puedan sintetizar directamente poseyendo una conductividad térmica mínima ( $\kappa_{min}$ ).

#### 4.2.1 ESTRUCTURA DEL CRISTAL.

La familia básica de compuestos binarios semiconductores que forman una estructura Skutterudite son generalmente:  $CoP_3$ ,  $CoAs_3$ ,  $CoSb_3$ ,  $RhP_3$ ,  $RhAs_3$ ,  $RhSb_3$ ,  $IrP_3$ ,  $IrAs_3$ , y  $IrSb_3$ . La estructura Skutterudite (indicada por  $MX_3$ , donde M es el átomo del metal y X es el átomo asociado) pertenece en relación con la cristalografía a un cuerpo cúbico centrado en el espacio del grupo  $Im\bar{3}$ . La celda unitaria está compuesta por ocho unidades de  $MX_3$  y ocho átomos de tipo M ocupando el sitio c y 24 átomos de X ocupando los sitios g. La estructura puede ser especificada mediante una constante de red atómica y dos parámetros de posición (y,z) que especifican el sitio g. La estructura Skutterudite puede ser considerada desde otro punto de vista como una distorsión de una estructura perovskite como el  $ReO_3$  [25]. Una característica esencial de la estructura Skutterudite es la proximidad entre los átomos de tipo X que forman un cuadrado. El área formada por los cuatro átomos X es perpendicular a otras áreas de átomos X y son paralelas a los ejes cristalográficos. La constante de red, la densidad de rayos X y los parámetros de posición (y,z), así como un radio de vacío medio de algunas estructuras skutterudites conocidas son datos especificados en la tabla 4.1.

Compuesto	Constante de red (Å)	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	y (Å)	z (Å)	Radio de vacío (Å)
$CoP_3$	7.7073	4.41	0.348	0.145	1.763
$CoAs_3$	8.2055	6.82	0.344	0.151	1.825
$CoSb_3$	9.0385	7.64	0.335	0.160	1.892
$RhP_3$	7.9951	5.05	0.355	0.139	1.909
$RhAs_3$	8.4507	7.21	0.348	0.145	1.934
$RhSb_3$	9.2322	7.90	0.342	0.151	2.024
$IrP_3$	8.0151	7.36	0.354	0.139	1.906
$IrAs_3$	8.4673	9.12	0.347	0.145	1.931
$IrSb_3$	9.2503	9.35	0.340	0.153	2.040

Tabla 4.1. Parámetros de estructuras Skutterudites

En una estructura Skutterudite, cada átomo X tiene cuatro átomos vecinos más cercanos, dos átomos de metal y dos átomos no metales situados en las esquinas de un tetraedro. Las distancias M-X y la X-X son cortas y aproximadamente igual a la suma del radio de covalencia lo que indica una fuerte atracción. Las distancias M-M son

bastante largas lo que implica una débil atracción entre estos átomos. Aunque las distancias de M-X son todas iguales, las distancias X-X serán todas iguales solo si los parámetros de posición  $y$ ,  $z$  satisfacen la relación de Oftedal, es decir,  $y + z = 0,5$ . Como se observa en la tabla 4.1. algunas de esas estructuras no cumplen la relación de Oftedal. En realidad para cumplir dicha relación debe cumplirse que las distancias X-X sean mayores lo que implica menores fuerzas de atracción entre los átomos X-X. Sin embargo para conseguir estabilidad en la estructura de Skutterudite es necesario fuerzas de atracción elevadas entre X-X.

Otro hecho deseado en las aplicaciones termoelectricas es la existencia de dos grandes vacíos en las posiciones a de la celda unitaria que pueden ser rellenos con átomos adicionales. Si incluimos ese vacío en la estructura general de la celda se podría describir mediante la expresión  $V_2M_8X_{24}$ , donde V indica el espacio de vacío. Muchas estructuras Skutterudites rellenas han sido formadas por iones lantanidos, actinidos o alcalinos (tierras raras) ocupando esos espacios intersticiales. El ion intersticial en esa estructura tiene seis aristas coordinado por un átomo X y está encerrado en un dodecaedro irregular (12 aristas) rodeado de átomos X. La Fig. 4.2. ilustra la celda unitaria de un Skutterudite relleno y centrado en la posición de uno de los iones intersticiales vecinos.

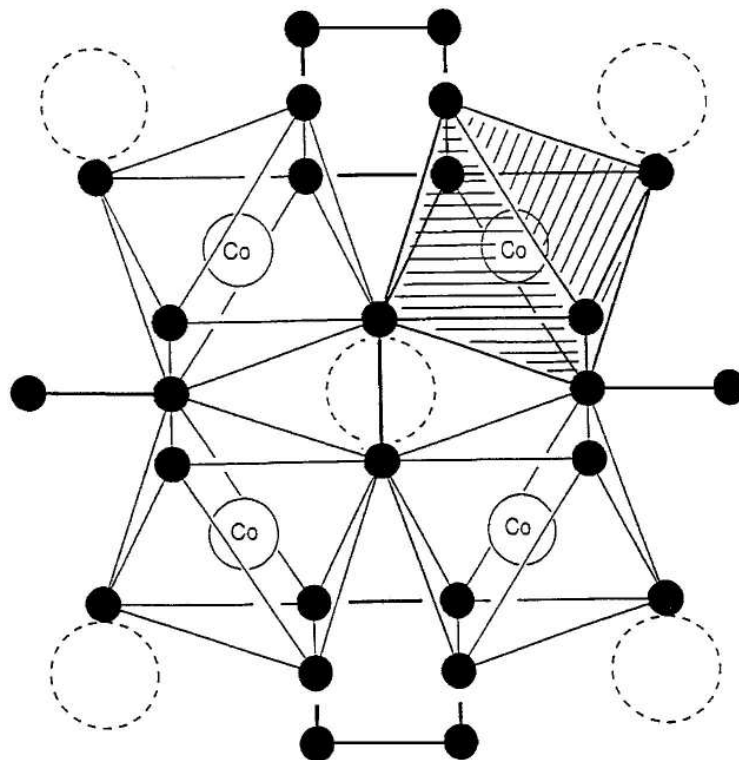


Fig. 4.2. Celda unitaria de un Skutterudite centrada en un átomo de lantánido que está encerrado en un dodecaedro irregular rodeados de átomos X

Hay que indicar que los parámetros térmicos de estos iones incorporados se incrementan con el decremento del tamaño del ión. Un apunte realizado por Snack [105] es que los iones rodeados en el vacío de la estructura Skutterudite cuanto más pequeños sean dentro de ese vacío más se agitan e interactúan libremente con los fenómenos del

crystal, siendo esencial en el fenómeno de difusión. Realmente es como una “pelota en una jaula”, así actúa el ión dentro de ese vacío intersticial y que determina muchas de las propiedades físicas de la estructura Skutterudite como por ejemplo el comportamiento como semiconductor, superconductividad y baja conductividad térmica.

El relleno de la estructura Skutterudite con iones electropositivos en el vacío implica reemplazar elementos constituyentes por otros para mantener la estabilidad estructural. De hecho, utilizando Fe como metal y Sn como átomos X se consiguen relaciones de relleno entre 0 y 1 con características físicas similares [21]. También es posible el fraccionamiento sin sustituir el metal como por ejemplo:  $\text{La}_{0,2}\text{Co}_4\text{P}_{12}$ ,  $\text{Ce}_{0,25}\text{Co}_4\text{P}_{12}$  [38],  $\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  [50] o bien  $\text{La}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  [21].

La formación de compuestos Skutterudites metaestables en películas finas se consigue a través del control de la cristalización de reacciones amorfas intermedias a baja temperatura de interdifusión de reactantes elementales [106]. Empleando esta técnica se obtienen Skutterudites rellenas con la fórmula general  $\text{TFe}_4\text{Sb}_{12}$ , donde T es alguno de los elementos de los lantánidos.

La estructura Skutterudite forma semiconductores diamagnéticos. Cada átomo X posee 5 electrones de valencia, uniéndolos a dos cercanos vecinos que son átomos X también mediante dos de esos átomos. Los electrones de valencia restante de los átomos X (3 por átomo) participan en las dos atracciones M-X restantes. Debido a que cada átomo de metal está coordinado de forma octaédrica por átomos X, hay un total de  $(3/2) \cdot 6 = 9$  X electrones posibles de atracción en cada  $\text{MX}_6$  octaedro. Los átomos M poseen una configuración electrónica de  $s^2d^7$  y pueden proveer 9 electrones adicionales, en consecuencia hay un total de 18 electrones posibles en la unión M-X. Se asume la distribución  $d^2sp^3$  en un enlace híbrido. El campo de átomos X octaédricos desdobra el nivel d ya degenerado en tres orbitas de baja energía no enlazadas y dos orbitas de alta energía que hacen estados híbridos del átomo de metal s y p para formar un orbital complejo dps que son los que poseen los enlaces entre M-X. De los 18 electrones posibles para el enlace, 6 rellenan las orbitas no enlazadas en spin pareados, por otro lado los 12 electrones restantes realizan una hibridación de estados dps complejos. Estos compuestos spins están pareados y en consecuencia deberían ser semiconductores diamagnéticos.

En Skutterudites rellenas con elementos bajo de electrones es posible realizar cambios en la estructura para cambiar la naturaleza del Skutterudite. En el caso de los átomos M que pueden pertenecer al estado  $d^6$ , con los átomos de relleno se transfieren bastantes electrones para saturar los enlaces híbridos. Por ejemplo, en el compuesto  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  para el hierro en el estado  $d^6$  y spin bajo, la fórmula puede ser reescrita a nivel electrónico como  $\text{La}^{3+}[\text{Fe}_4\text{P}_{12}]^{4-}$ . Con la transferencia de tres electrones desde  $\text{La}^{3+}$ , el polianión es justamente formado por una deficiencia de electrones y en consecuencia el compuesto  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  debería ser metálico. En el caso del compuesto  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ , si se asume que el ion de Ce está en un estado tetravalente,  $\text{Ce}^{4+}$  se tiene  $\text{Ce}^{4+}[\text{Fe}_4\text{P}_{12}]^{4-}$  de tal forma que el polianión de  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  es isoelectrónico con el  $\text{CoP}_3$ . El  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  debe ser un semiconductor. En el razonamiento anterior, la cuestión de que el átomo de Fe cambia de estado y la valencia del ion del lantánido tiene importantes consecuencias para determinar si la estructura Skutterudite rellena tiene un carácter metálico o de semiconductor.

Una visión más completa de la estructura Skutterudite que el conocimiento de su naturaleza electrónica es posible mediante el estudio de su estructura de bandas. Uno de los estudios [13] que utiliza el método de enlaces estrechos confirma el estudio de la naturaleza electrónica descrita anteriormente. Empleando el método (LAPW) (linear augmented plane wave) se estudia las bandas de los compuestos:  $\text{IrSb}_3$ ,  $\text{CoSb}_3$  y  $\text{CoAs}_3$ . Estos cálculos muestran un gap indirecto entre las bandas de valencia y de conducción siendo de 0,71, 0,57 y 0,73 eV para el  $\text{IrSb}_3$ ,  $\text{CoSb}_3$  y  $\text{CoAs}_3$  respectivamente. Ambas bandas aparecen como resultado de combinaciones híbridas del estado d de M y del estado p de X. Hay que subrayar que en adición a las bandas ya mencionadas aparece una banda de carácter híbrido entre los estados d – p que cruza el gap y toca la banda de conducción en el llamado punto  $\Gamma$  en el  $\text{IrSb}_3$  y el  $\text{CoAs}_3$  y se acerca mucho en el  $\text{CoSb}_3$ . Esto hace que en Skutterudites binarias haya un estrecho gap como semiconductor. Como resultado de la dispersión lineal manifestada en los cálculos de varios autores [37][38] el coeficiente de Seebeck de los materiales de tipo p con concentración de huecos debería estar entre  $p^{-1/3}$  y  $p^{-2/3}$  formando una trayectoria parabólica. La banda de conducción es muy plana lo que propicia una gran masa efectiva de electrones y el potencial para existencia de propiedades termoeléctricas en materiales de tipo n [16].

Estos resultados fruto de los estudios llevados a cabo por los autores anteriormente mencionados [16][37][38], han estimulado el estudio de nuevas bandas en estructuras como el  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  y el  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  [16][37]. Los autores concluyen que estos materiales tienen valores de gap pequeños en torno a 0,34 y 0,10 eV, respectivamente. Aparentemente con argumentos esbozados anteriormente el Ce debe mostrar un valencia 4+. Si embargo el Ce está cercano a la trivalencia en estos compuestos y las bandas de gaps son el resultado de una fuerte hibridación de los niveles 4f del cerium con los niveles 3d del Fe y el p de del material X. Un estudio sobre bandas utilizando el método LAPW fue desarrollado sobre Skutterudites rellenos con La [107]. En este estudio se muestra que la estructura  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  muestra un gap indirecto de aproximadamente 0,6 eV.

La propiedades del transporte electrónico de Skutterudites binarias fue inicialmente estudiado por Dudkin y otros en la Unión Soviética sobre los años 60, centrados en las propiedades del  $\text{CoSb}_3$ . Fueron determinadas cuestiones como la dependencia exponencial de la conductividad con la temperatura o bien el valor de 0,45 eV en el gap. Se estudia también el efecto del Ni cuando se sustituye por el Co de forma parcial. El Ni actúa como donador. Concentraciones de Ni del orden del 1% incrementan la movilidad de los electrones, mientras que a altas concentraciones la movilidad se reduce con respecto al  $\text{CoSb}_3$ . Se realizan experimentos en torno a la sustitución parcial del Co por Ni y Fe además de la sustitución parcial del Sb por Te y Sn, siendo el Ni y el Te donadores y el Sn aceptor. El incremento de Sb es equivalente a la existencia de vacíos en la red de Co y la aparición de huecos de conductividad. Compuestos tales como el  $\text{CoAs}_3$ ,  $\text{RhAs}_3$  y el  $\text{IrAs}_3$  son semiconductores diamagnéticos y el Fe y el Ni en el  $\text{CoAs}_3$  son donadores de impurezas. Caillat y otros [17] fabricaron cristales simples de  $\text{RhSb}_3$ . Se observó que todos los compuestos tienen un coeficiente de Seebeck elevado con características de semiconductor. Sharp y otros [108] estudiaron aleaciones como  $\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}_{3-y}\text{As}_y$  dopadas como semiconductores tipo n con Ni, Te o Pd y semiconductores tipo p con Fe, Ru, Os y Ge. Las muestras de tipo n tienen un coeficiente de Seebeck de carácter negativo a baja temperatura y toma valores

positivos sobre los 500K indicando la alta movilidad de huecos sobre los electrones. Además, existen picos en el coeficiente de Seebeck cercanos a los 20K que es debido a un fenómeno de arrastre.

Arushanov y otros [109] estudiaron las propiedades del transporte electrónico de cristales simples dopados ligeramente (menos de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Muestras a temperatura ambiente tenían movilidades cercanas a  $6000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  debido esencialmente a la existencia de una banda de impurezas aceptora. Caillat y otros [17] estudiaron las propiedades del  $\text{CoSb}_3$  dopado como n con Ni y Te y como p con Sn. Mediante estudios del Hall y  $\alpha$  de esos materiales se confirma la existencia de una banda no parabólica. La dependencia de las movilidades y el coeficiente de Seebeck se observan en las figuras (Fig. 4.3., 4.4. 4.5.).

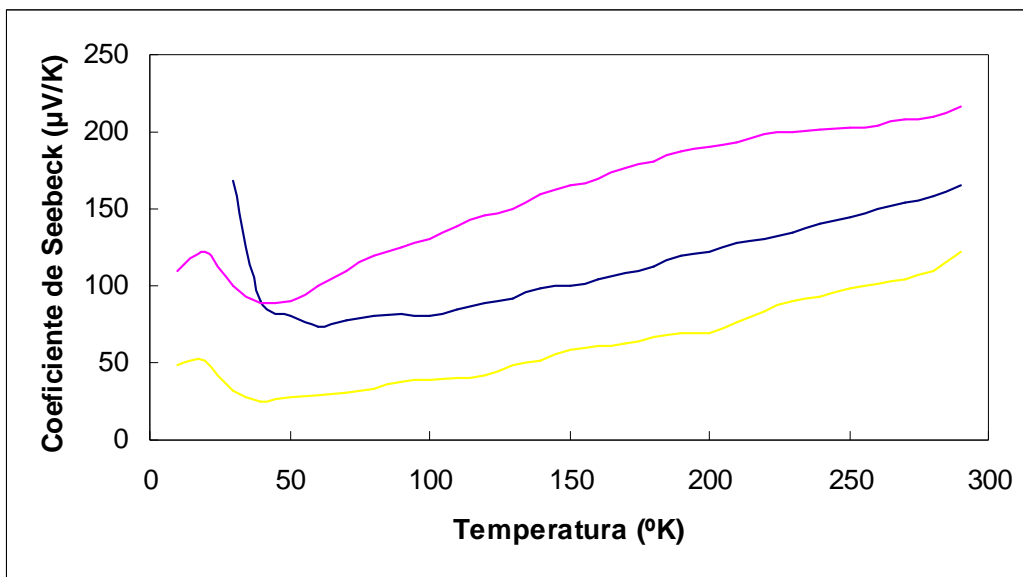


Fig. 4.3. Coeficiente de Seebeck de tres muestras de  $\text{CoSb}_3$  con diferentes concentraciones de huecos

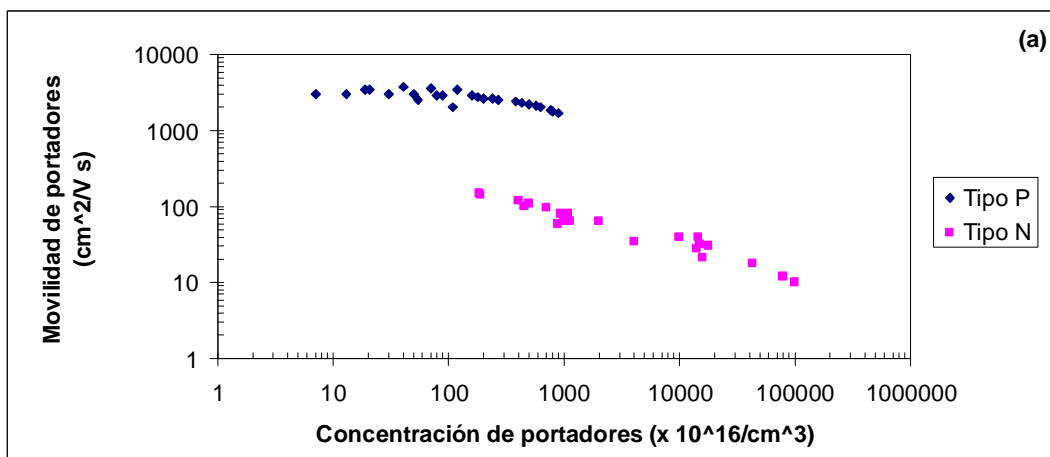


Fig. 4.4. Dependencia de la movilidad de portadores en función de la concentración de portadores



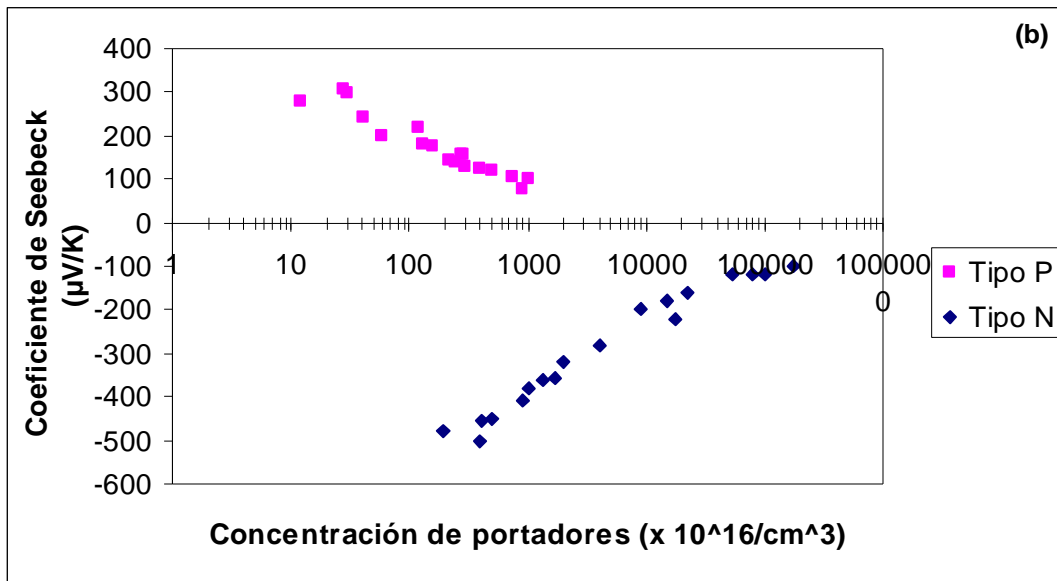


Fig. 4.5. Dependencia del coeficiente de Seebeck en función de la concentración de portadores

#### 4.2.2 CONDUCTIVIDAD TERMICA.

Aunque es conocido que el  $\text{CoSb}_3$  tiene gran conductividad térmica debido esencialmente a la estructura del cristal que es altamente cúbica covalente, una variación de esta estructura hace que el cristal Skutterudite tenga una gran valoración en aplicaciones térmicas. Debido a la importancia de la conductividad térmica en la figura de mérito Z varios mecanismos son empleados para reducir dicha conductancia térmica en la estructura. Algunos de estos mecanismos son: cambio de dopantes portadores, mezcla de valencias, vacíos rellenos, defectos estructurales, etc. En general estos mecanismos dan lugar a estructuras con características diferentes en cuanto al rango de aplicación. Todos dan lugar a estructuras con conductividad térmica inferior que en las Skutterudites binarias. La Fig. 4.6. muestra la  $\kappa$  de tres cristales de  $\text{CoSb}_3$ . Estos compuestos muestran una dependencia con la temperatura similar que en el  $\text{InSb}$ . La existencia de grandes vacíos en la estructura disminuye notablemente la conductividad térmica.

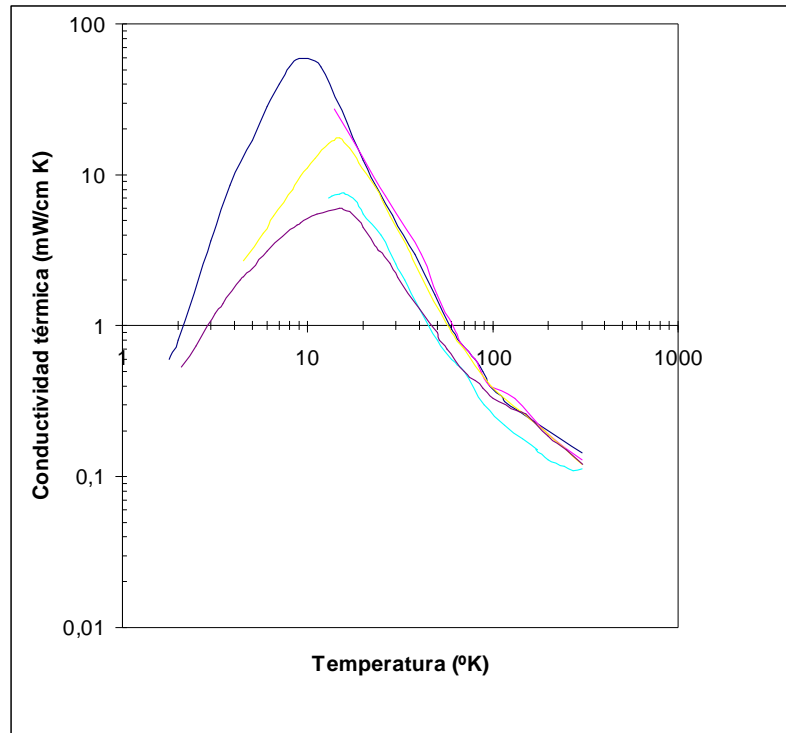


Fig. 4.6. Conductividad térmica en función de la temperatura para cristales  $CoSb_3$  tipo  $p$

#### 4.2.3. SKUTTERUDITES RELLENADAS.

El mayor esfuerzo en la investigación de Skutterudites en aplicaciones termoeléctricas se centra en los átomos situados en los vacíos de esta estructura que tiene un gran efecto en los fenómenos de propagación. En la figura ( Fig. 4.7.) se observa de forma muy evidente el comportamiento de la conductividad térmica en función de la temperatura en tres rellenos de lantánidos.

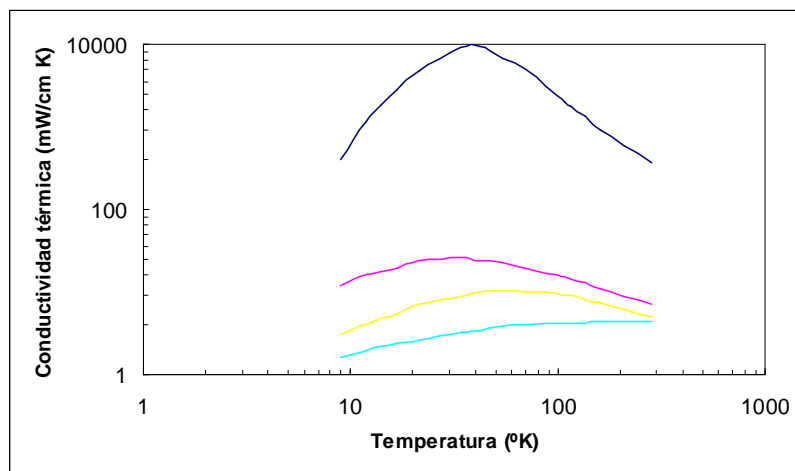


Fig. 4.7. Conductividad térmica en función de la temperatura de compuestos de  $IrSb_3$

Muchos estudios se han enfocado en Skutterudites rellenas basadas en Fe, investigándose en la estructura electrónica de compuestos como el  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  y el  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  y en el transporte de las propiedades de compuestos como el  $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  y  $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  [38][50][21]. Son todos ellos compuestos en los que pueden ser reducidos de forma muy apreciable su conductividad térmica debido a la movilidad (rattling) de los átomos de relleno en los vaciamientos de la estructura de Skutterudite.

En la siguiente gráfica se observa la dependencia de la resistividad eléctrica con la temperatura para varios compuestos del tipo  $p\text{-CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ ,

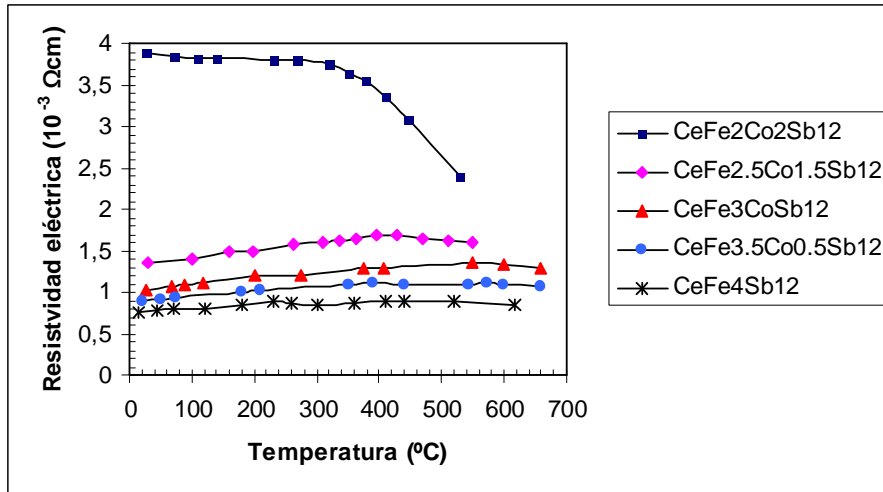


Fig. 4.8. Dependencia de la resistividad eléctrica con la temperatura para varios compuestos del tipo  $p\text{-CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$

La siguiente gráfica muestra el comportamiento del coeficiente de Seebeck para los mismos compuestos de  $p\text{-CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ ,

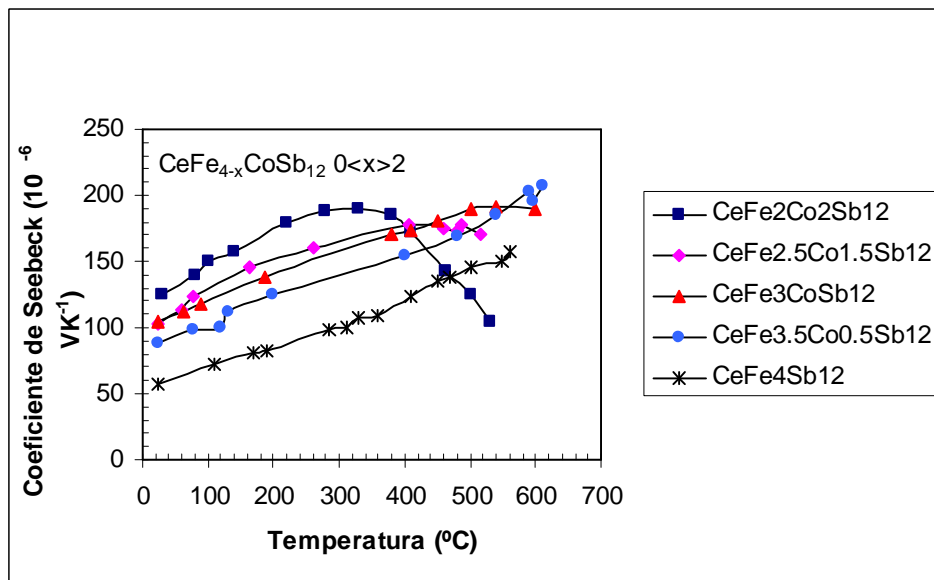


Fig. 4.9. Dependencia del coeficiente de Seebeck con la temperatura para varios compuestos del tipo  $p\text{-CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$

Los resultados muestran que los compuestos con Fe tienen un comportamiento semimetálico (con una concentración muy alta del orden de  $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  y bajas movilidades de  $2 \text{ a } 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) con una baja resistividad eléctrica, la cual se incrementa significativamente con la temperatura. Por otra parte, muestras de  $\text{CeFe}_2\text{Co}_2\text{Sb}_{12}$  han demostrado un mayor comportamiento semiconductor.

La combinación de baja resistividad eléctrica, moderado coeficiente de Seebeck y baja conductividad térmica da resultados de ZT alta a temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$  para composiciones basadas en Fe. Por otra parte también se encuentran resultados similares en compuestos donde se emplea La en vez de Ce. La Fig. 4.10. muestra la dependencia de ZT con la temperatura para varios compuestos Skutterudites en comparación con compuestos basados en el Te y el Si,

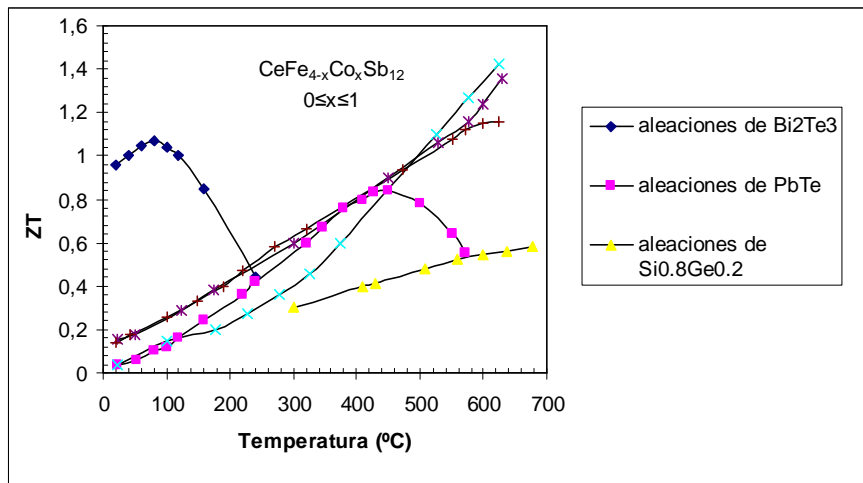


Fig. 4.10. Dependencia de ZT con la temperatura para varios compuestos Skutterudites en comparación con compuestos basados en el Te y el Si

### 4.3 SOLUCIONES DEL TIPO $\text{CoSb}_{3-x}\text{As}_x$

#### 4.3.1 INTRODUCCIÓN

El experimento que sigue es una reproducción desarrollada con la finalidad de estudiar el proceso de fabricación y que inicialmente se realizó en el JET Propulsión Laboratory. Se han estudiado soluciones de Skutterudites basadas en compuestos del tipo  $\text{CoSb}_{3-x}\text{As}_x$  para temperaturas entre 2K y 1000K. El proceso básico está desarrollado en la influencia del mecanismo de difusión de cargas en una red cristalina con propiedades elásticas. El objetivo en todo caso es la disminución de la conductividad térmica de red dejando intacta las propiedades eléctricas. La síntesis del  $\text{CoSb}_{3-x}\text{As}_x$  se prepara siguiendo unos pasos bien determinados: -estequiometría adecuada de sus componentes utilizando una pulverización lo más pura posible, -recocido en presencia de nitrato de boro en un recipiente de cuarzo a  $600^\circ\text{C}$  durante 24h. Las muestras obtenidas fueron lentamente enfriadas a temperatura ambiente. El material así obtenido se prensa a alta temperatura ( $600^\circ\text{C}$  a  $138\text{MPa}$ ) durante 1,5 horas formándose un lingote de 8mm de diámetro. Mediante microscopio se obtienen las imágenes de una superficie pulida de  $\text{CoSb}_{2,7}\text{As}_{0,3}$  y de  $\text{CoSb}_{2,55}\text{As}_{0,45}$ .

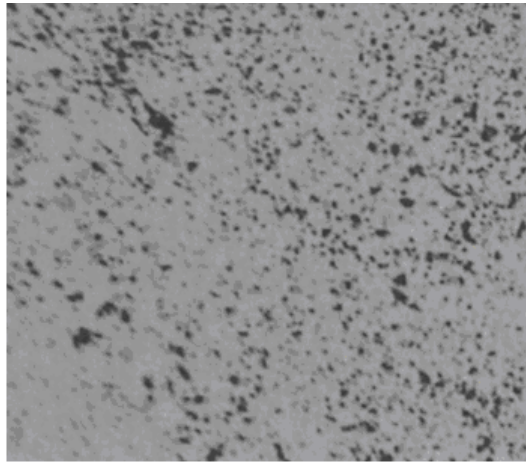


Fig. 4.11. Muestra en SEM de  $CoSb_{2.7}As_{0.3}$

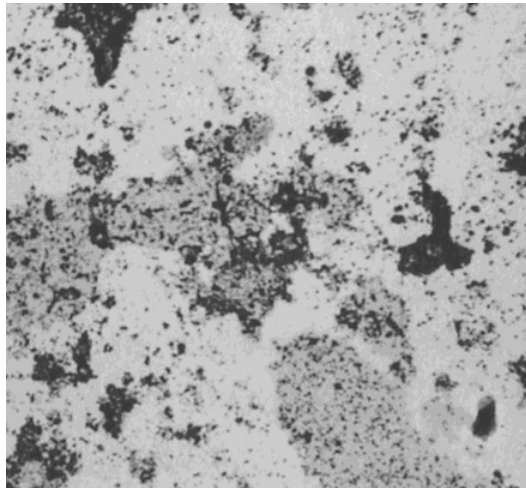


Fig. 4.12. Muestra en SEM de  $CoSb_{2.55}As_{0.45}$

### 4.3.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS

Para la medida de los parámetros termoeléctricos se emplean muestras de 1 a 2 mm de grosor. Para la conductividad térmica a baja temperatura se emplea un criostato protegido ante la radiación. La conductividad térmica a alta temperatura se determina mediante laser-flash. En la tabla 4.1. se observan los datos más significativos de diferentes composiciones de  $CoSb_{3-x}As_x$ ,

Muestra	$\alpha$ ( $\mu V/K$ )	$\rho$ ( $\mu\Omega m$ )	$\kappa$ (W/m K)
$CoSb_3$	241.4	1329.0	9.2
$CoSb_{2.95}As_{0.05}$	321.5	1236.8	7.6
$CoSb_{2.84}As_{0.16}$	64.4	2529.0	6.2
$CoSb_{2.70}As_{0.30}$	304.2	765.5	5.0

Tabla 4.1. Datos significativos de diferentes composiciones de  $CoSb_{3-x}As_x$

En las siguientes gráficas se recogen las diferentes evoluciones de la conductividad térmica, resistividad eléctrica y coeficiente de Seebeck dependientes de la temperatura,

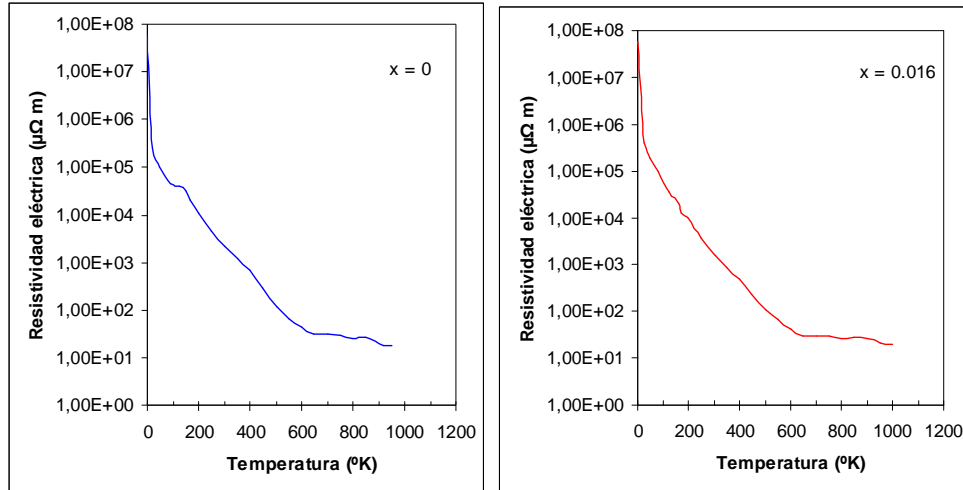


Fig. 4.13. Dependencia de la resistividad eléctrica con la temperatura para muestras con  $x=0$  y  $x=0,016$

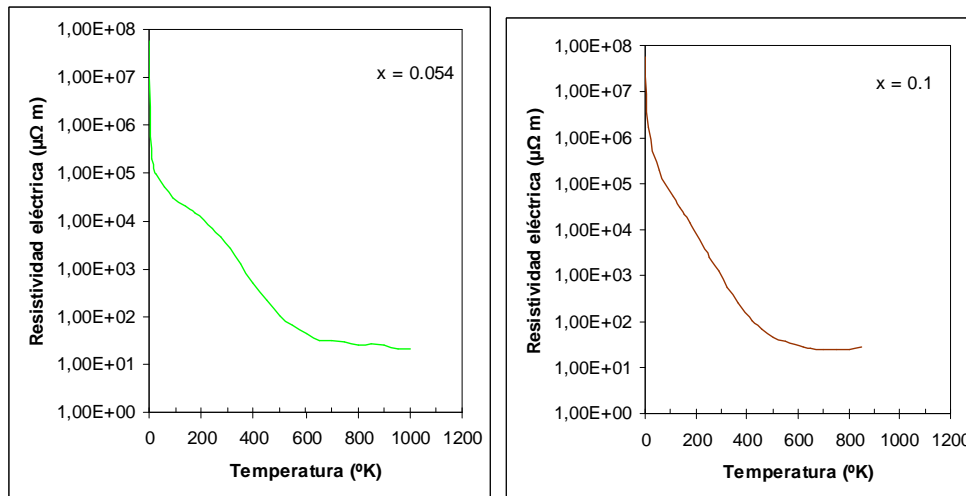


Fig. 4.14. Dependencia de la resistividad eléctrica con la temperatura para muestras con  $x=0,054$  y  $x=0,1$

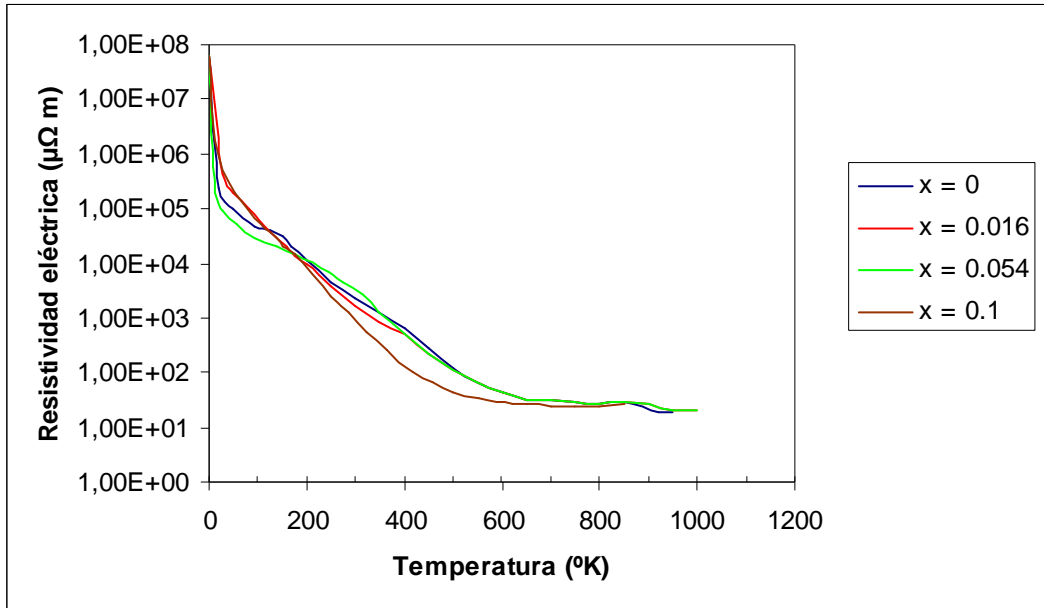


Fig. 4.15. Resistividad eléctrica en función de la temperatura. Comparativa

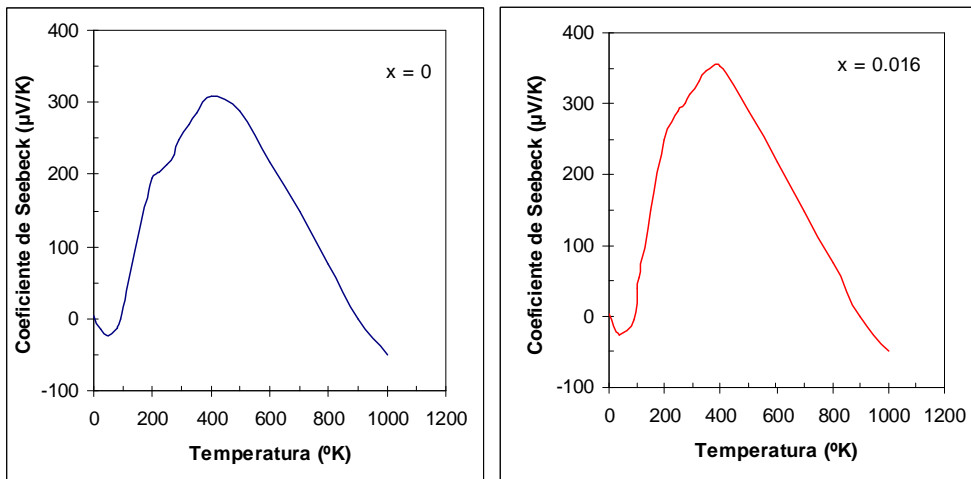


Fig. 4.16. Dependencia del coeficiente de Seebeck con la temperatura para muestras con  $x=0$  y  $x=0,016$

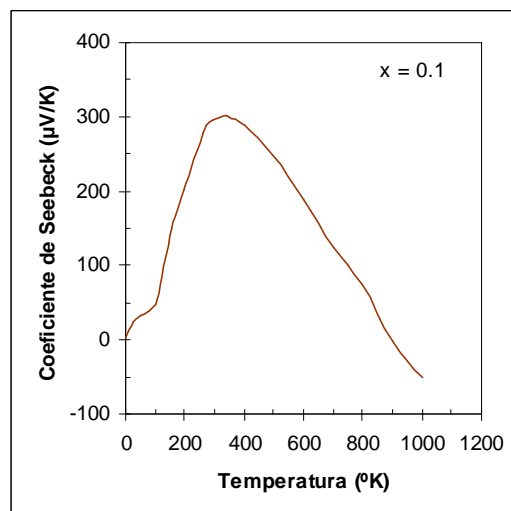


Fig. 4.17. Dependencia del coeficiente de Seebeck con la temperatura.  $x=0,1$

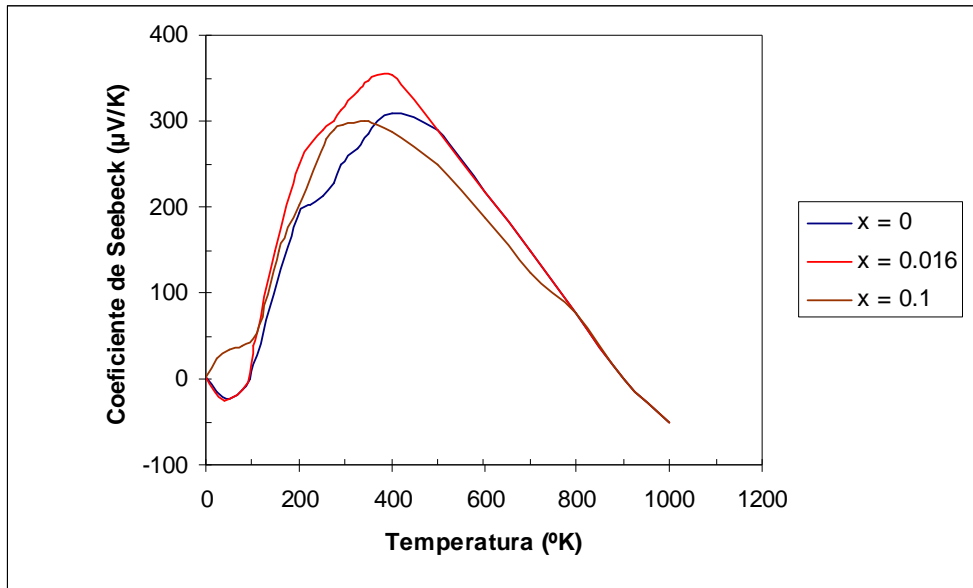


Fig. 4.18. Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura. Comparativa

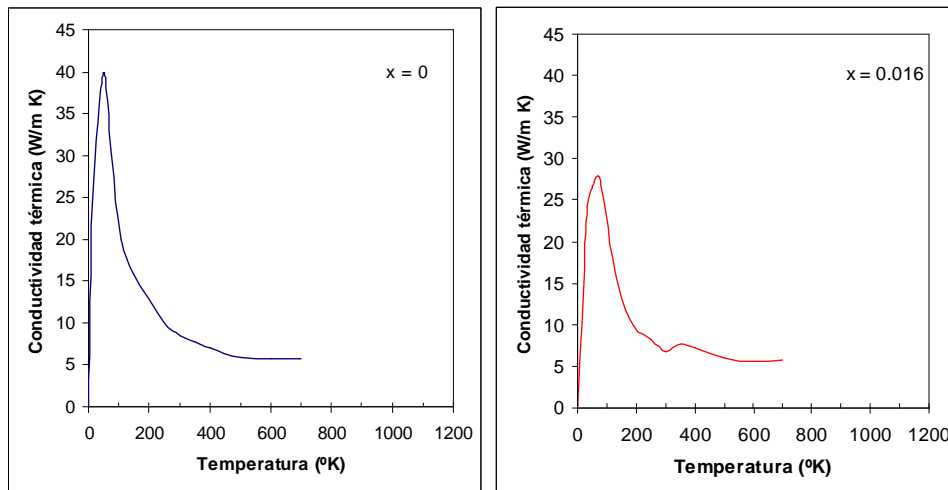


Fig. 4.19. Dependencia de la conductividad térmica con la temperatura para muestras con  $x=0$  y  $x=0,016$

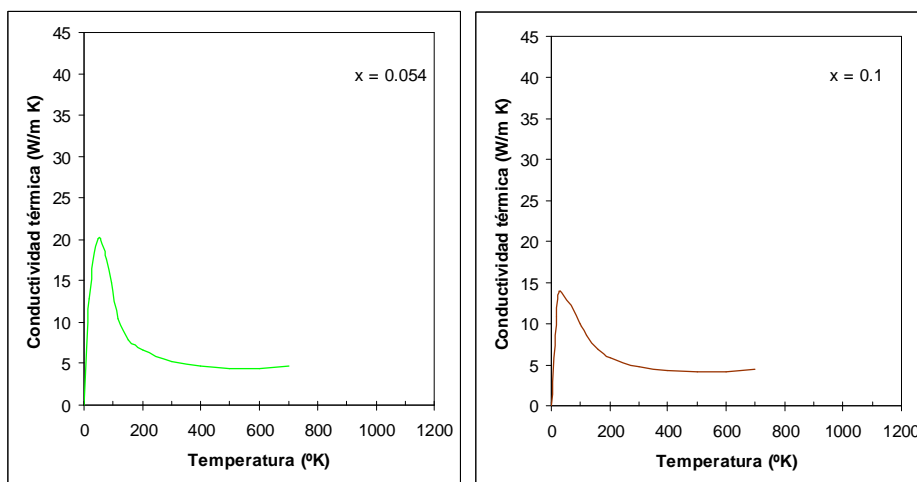


Fig. 4.20. Dependencia de la conductividad térmica con la temperatura para muestras con  $x=0,54$  y  $x=0,1$



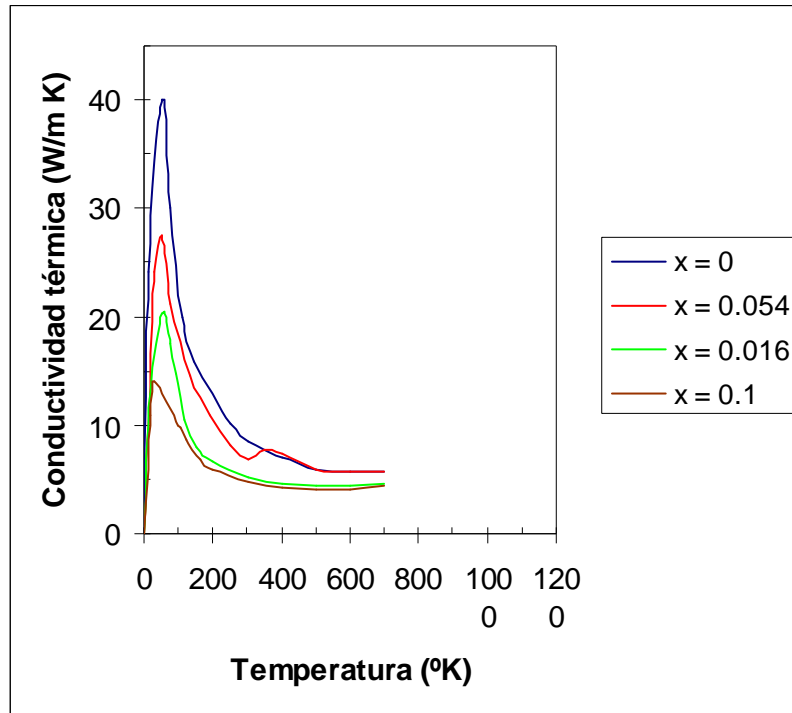


Fig. 4.21. Conductividad térmica en función de la temperatura. Comparativa

En la Fig. 4.15. se observa que en todas las muestras existe un marcado coeficiente negativo en la evolución de la resistividad eléctrica en todo rango de temperatura. En la Fig. 4.18. se observan altos valores del coeficiente de Seebeck para valores de temperatura comprendido sobre los 400K. En cuanto a la conductividad térmica en la Fig. 4.21. hay un valor mínimo bastante bajo también sobre los 400K de temperatura. La contribución del phonon domina en el flujo de calor total y en la conductividad térmica total la conductividad electrónica es casi despreciable.

Para hallar la conductividad térmica aportada por la red (lattice thermal) se utiliza el modelo de Debye que describe  $\kappa_L$  mediante la expresión,

$$\kappa_L = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{\tau_c^{-1} (e^x - 1)^2} dx \quad (4.1)$$

donde,

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

- $\omega$  es la frecuencia de phonon
- $K_B$  es la constante de Boltzman
- $\hbar$  es la constante de Planck reducida
- $\theta_D$  es la temperatura de Debye.
- $v$  es la velocidad del sonido
- $\tau_c$  es el tiempo de relajación en la difución del phonon

En la corriente de phonons intervienen varios fenómenos estructurales e intrínsecos que se pueden forzar en el diseño químico-físico del material termoeléctrico para conseguir modular la conductividad térmica como son la difusión de grano límite o frontera, difusión mediante puntos de defecto en la red cristalina y la difusión hacia atrás o “phonon umklapp scattering” [38]; entonces es posible escribir  $\tau_C$  mediante la siguiente expresión,

$$\tau_C = \left( \frac{\nu}{L} + A\omega^4 + B\omega^2 T e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

donde,

L es el tamaño de grano.

A y B son los llamados coeficientes de encaje de los fenómenos de defecto de difusión y de difusión hacia atrás (phonon umklapp scattering phonon). La tabla 4.2. da idea del valor de estos parámetros,

Muestra	L ( $\mu\text{m}$ )	A( $10^{-43} \text{s}^3$ )	B( $10^{-18} \text{sK}^{-1}$ )
CoSb <sub>3</sub>	1,55	3,54	4,32
CoSb <sub>2.95</sub> As <sub>0.05</sub>	3,42	11,09	3,37
CoSb <sub>2.84</sub> As <sub>0.16</sub>	2,8	14,29	3,37
CoSb <sub>2.70</sub> As <sub>0.30</sub>	1,7	14,1	1,4

Tabla 4.2. Parámetros de encaje para la conductividad térmica de red

#### 4.4. CONCLUSIONES.

En este capítulo se ha desarrollado el material Skutterudite como base en la experimentación que forma la parte esencial de esta tesis.

El sistema Skutterudite posee las condiciones básicas para obtener una figura de mérito Z alta. Tal como fue descrito por Slack [18][41], la estructura está compuesta por una gran celda unitaria, baja diferencia de electronegatividad entre los átomos que la constituyen con alta movilidad de cargas. Además Skutterudites forman estructuras covalentes con bajo índice de coordinación entre los átomos que la constituye lo que contribuye a la posible incorporación de nuevos átomos en el gran vacío intersticial que existe. Nuevos compuestos se pueden formar a partir de nuevos átomos incorporados en el vacío intersticial. La incorporación de ciertos átomos en ese vacío intersticial puede reducir la conductividad térmica del material completo cuestión que es muy interesante para aplicaciones termoeléctricas.

Debido a la importancia de la conductividad térmica en la figura de mérito  $Z$  varios mecanismos son empleados para reducir dicha conductancia térmica en la estructura. Algunos de estos mecanismos son: cambio de dopantes portadores, mezcla de valencias, vacíos rellenos, defectos estructurales, etc. En general estos mecanismos dan lugar a estructuras con características diferentes en cuanto al rango de aplicación. Todos dan lugar a estructuras con conductividad térmica inferior que en las Skutterudites binarias.

Se han estudiado soluciones de Skutterudites basadas en compuestos del tipo  $\text{CoSb}_{3-x}\text{As}_x$  para temperaturas entre 2K y 1000K. El experimento realizado es una reproducción desarrollada en colaboración con PANCO (Germany) y que inicialmente se realizó en el JET Propulsión Laboratory. El proceso básico está desarrollado en la influencia del mecanismo de difusión de cargas en una red cristalina con propiedades elásticas. El objetivo en este experimento ha sido la disminución de la conductividad térmica de red dejando intacta las propiedades eléctricas.

El coeficiente de Seebeck y la resistividad eléctrica se ha medido mediante microprobe. La conductividad térmica a alta temperatura se ha determinado mediante laser-flash. En la tabla 4.1. se observan los datos más significativos de diferentes composiciones de  $\text{CoSb}_{3-x}\text{As}_x$ .

## CAPÍTULO 5 REALIZACIÓN PRÁCTICA

### 5.1. INTRODUCCIÓN

La conductividad térmica de los compuestos binarios que forman Skutterudites es relativamente alta para las aplicaciones de termoelectricidad y es necesario realizar modificaciones en su estructura para conseguir ZT altas. Tradicionalmente el aumento de ZT se consigue incrementando el coeficiente de Seebeck (aumentando las masas efectivas, obteniendo estructuras de bandas diferentes), incrementado la movilidad de los portadores (sólidos con enlaces covalentes, pozos cuánticos (“quantum wells”) y decrementando la conductividad térmica (grandes celdas unitarias, grandes masas, controlando el movimiento de “phonons”). Además se incrementa la dificultad de aumentar ZT por la dependencia de los factores anteriores entre si; incrementos en el Seebeck tienden a decrementar la conductividad eléctrica y los incrementos en la conductividad eléctrica tienden a aumentar la conductividad térmica. La desintonía entre los parámetros anteriores es importante para conseguir aumentar ZT. En una Skutterudite rellena con elementos que son tierras raras (RE), precisamente estos elementos ocuparían los dos cubos vacíos de la estructura que tiene como consecuencia la variación de las propiedades eléctricas y térmicas del material.

La conductividad térmica del  $\text{CoSb}_3$  es alrededor de  $10\text{W/mK}$  o mayor por debajo de una temperatura de  $300\text{K}$ . Las Skutterudites parcialmente rellenas por La, Ce, Th e Yb tienen unas buenas propiedades eléctricas y también poseen menor conductividad térmica que las Skutterudites no rellenas de  $\text{CoSb}_3$  [37]. La conductividad térmica con estructuras rellenas con La y Ce reducen su conductividad térmica en un orden de magnitud con relación a las no rellenas (del orden de  $1\text{W/mK}$ )[38]. Resultados similares es observado en aleaciones basadas en  $\text{IrSb}_3$ . Está claro que la conductividad térmica puede ser alterada por el relleno de estos vacíos intersticiales. El cambio de la difusión de “phonons” para manipular la conductividad térmica también varía las propiedades eléctricas. La ventaja en estas Skutterudites es que la conductividad térmica de red (lattice thermal) contribuye en una proporción muy grande (cerca del 90%) en la conductividad térmica total y en consecuencia es posible encontrar un compromiso entre estos dos efectos.

El efecto de microestructura en las propiedades de transporte del material policristalino  $\text{CoSb}_3$  es otra importante cuestión. En las nanoestructuras se reduce la conductividad térmica debido al incremento de la difusión de phonons que es consecuencia de la alta densidad de grano en los límites de la estructura. Goldsmid y Penn [83] sugieren que un semiconductor implementado por aglomerado de grano fino consigue tener una conductividad térmica menor que un cristal simple del mismo material. Parte de la conductividad térmica en estos materiales, se puede reducir incrementando, en consecuencia, el número de granos (granulado fino) por unidad de longitud. Si la conductividad térmica en un cristal simple de  $\text{CoSb}_3$  es alrededor de  $10\text{W/mK}$  a  $293\text{K}$ , el aglomerado de grano fino del mismo material es de esperar que tenga una conductividad térmica inferior. En las Skutterudites no rellenas se puede disminuir  $\kappa$  por nanoestructura. El pequeño tamaño de las partículas y la alta concentración de granos son unas circunstancias que deben influir en el transporte de las

propiedades termoeléctricas [74]. Con la utilización de nanoestructuras el material termoeléctrico deberá bajar la conductividad térmica y si no se reduce demasiado el factor de potencia ( $s^2\sigma$ ) se obtendrá un incremento de ZT.

Nakagawa et al. [110] estudió el efecto del tamaño de grano en las propiedades termoeléctricas del  $\text{CoSb}_3$  implementado a alta presión ; los granos tienen un tamaño comprendido en  $1\mu\text{m}$  y  $40\mu\text{m}$ . Una conductividad térmica de unos  $4,19 \text{ W/mK}$  se obtuvo a  $293^\circ\text{C}$  que es un resultado un 40% inferior al de un cristal simple del mismo material. Para mejorar las características termoeléctricas es importante entender la relación entre los parámetros del proceso, microestructura y propiedades de transporte [110]. En este trabajo se prevé aumentar ZT mediante un nanoestructurado del material termoeléctrico a través de síntesis de  $\text{CoSb}_3$  no rellenadas. Las muestras se prepararon con diferentes tamaños de partículas y se miden sus propiedades termoeléctricas.

## 5.2. EXPERIMENTO 1

Para realizar el material granulado se utiliza una técnica química ampliamente adoptada para conseguir un tamaño de partícula del orden de nanómetros. El primer paso es la síntesis del material inicial con la correspondiente estequiometría del Co:SB. En el proceso químico intervienen los siguientes componentes:  $\text{H}^+$  -  $\text{Co}^{2+}$  -  $\text{Sb}^{3+}$  -  $\text{Cl}^-$  -  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  -  $\text{NH}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . Aunque no se explique el proceso completo hay que indicar que después de la operación de reducción el polvo que se obtiene es recocido (annealing) en tubos de cuarzo en diferentes periodos de tiempo y a  $813\text{K}$  de temperatura para obtener finalmente varias muestras de  $\text{CoSb}_3$  con diferentes tamaños de grano [50]. En concreto en la siguiente tabla se dan datos sobre el granulado y la temperatura que ha habido en el proceso final,

Muestra	Tratamiento	Tamaño de partícula (nm)	Densidad (g/cc)
$\text{CoSb}_3$ (1)	Recocido 8 h a $813\text{K}$	143	5,02
$\text{CoSb}_3$ (2)	Recocido 16 h a $813\text{K}$	216	5,12
$\text{CoSb}_3$ (3)	Recocido 36 h a $813\text{K}$	459	5,05
$\text{CoSb}_3$ (4)	Recocido 60 h a $813\text{K}$	771	5,31
$\text{CoSb}_3$ (conv)	Preparado a $813\text{K}$	1923	5,69

Tabla 5.1. Relación entre el granulado y la temperatura del proceso

Como se observa en la última fila de la tabla hay información sobre un preparado convencional del  $\text{CoSb}_3$  mediante métodos metalúrgicos. El Co y el Sb se mezclaron en un tubo de cuarzo y la reacción se desarrolló a 813K de temperatura.

Después el polvo obtenido se compactó en muestras de 8mm de diámetro para la evaluación termoeléctrica. La compactación se realiza a una temperatura entre 673 y 773K a una presión de 100 MPa durante 30 m en vacío. Para asegurar parámetros idénticos en dos muestras se preparan dos probetas de forma simultánea. Se prepararon tres series de muestras. Dos a ambas temperaturas límite y otra a temperatura intermedia. Las microestructuras fueron examinadas mediante SEM (scanning electron microscopy).

### 5.2.1 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS

Para evaluar el efecto de consolidación de los parámetros termoeléctricos se prepararon muestras a diferentes temperaturas (673K, 723K y 773K) a presión constante de 100MPa con un tiempo de unos 30m.

Los métodos empleados para la medida de las propiedades termoeléctricas fueron varias. La instrumentación fue ajustada según procedimientos normalizados. La resistividad eléctrica y la difusividad térmica fueron ajustadas sirviéndose de un material de referencia (SRM1460 acero inoxidable) que fueron medidos en el laboratorio del DLR (Cologne, Germany). El coeficiente de Seebeck se ajustó según una muestra de constatan. La medida de la difusividad térmica  $D_{th}$  se realiza mediante la técnica de Laser Flash (Netzsch LFA 427). Para determinar la capacidad específica  $c_p$  se utiliza un calorímetro diferencial (Netzsch DSC 404). La combinación de la difusividad térmica, el calor específico y la densidad ( $d$ ) da la conductividad térmica  $\kappa$ ,

$$\kappa = D_{th} \cdot c_p \cdot d \quad (5.1)$$

El coeficiente de Seebeck es un indicador de la concentración de portadores (se incrementa con la decremento de la concentración en condiciones extrínsecas) y da información de la composición y dopado del material investigado. Para conocer el coeficiente de forma espacial se utiliza un microtermoprobe (SMP) consiguiendo además información de la homogeneidad del material. La medida se realiza del siguiente modo: Una punta de prueba es posicionada en temperatura sobre la superficie de una muestra pulida. La muestra es conectada a un termopar tipo T (Cu-CuNi) y se mide la temperatura  $T_1$  en relación con la punta de prueba. La muestra tiene un buen contacto eléctrico y térmico con un radiador donde se mide la temperatura  $T_0$  mediante un según termopar. Combiando adecuadamente los termopares Cu-Cu y CuNi-CuNi se pueden conseguir las tensiones  $U_{Cu}$  y  $U_{CuNi}$  mediante las siguientes relaciones,

$$U_{Cu} = (S_S - S_{Cu}) \cdot (T_1 - T_0) \quad (5.2)$$

$$U_{CuNi} = (S_S - S_{CuNi}) \cdot (T_1 - T_0) \quad (5.3)$$

de donde es posible obtener el coeficiente de Seebeck de la muestra ( $S_s$ ),

$$S_s = \frac{U_{Cu}}{U_{CuNi} - U_{Cu}} \cdot (S_{Cu} - S_{CuNi}) + S_{Cu} \quad (5.4)$$

se realiza un escaneado lineal muestreando con distancias de unos 10  $\mu\text{m}$ .

El escaneado de Seebeck con microprobe se utiliza también para investigar la homogeneidad de las muestras a partir de la distribución del coeficiente de Seebeck en la superficie. Se calcula para ello el cociente  $\Delta S/S$ . En la siguiente figura (Fig. 5.1.) se observan las distribuciones de las tres muestras analizadas,

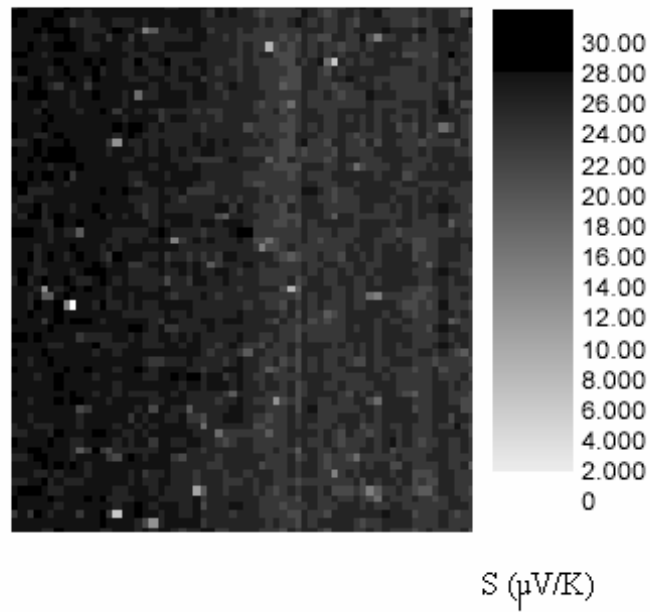


Fig. 5.1. Muestra de  $\text{CoSb}_3(1)(673\text{K})$  analizada con microprobe

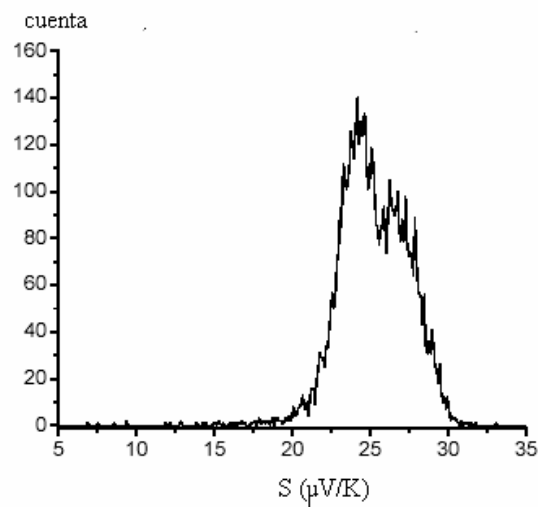


Fig. 5.2. Fases del coeficiente Seebeck de  $\text{CoSb}_3(1)(673\text{K})$  según microprobe

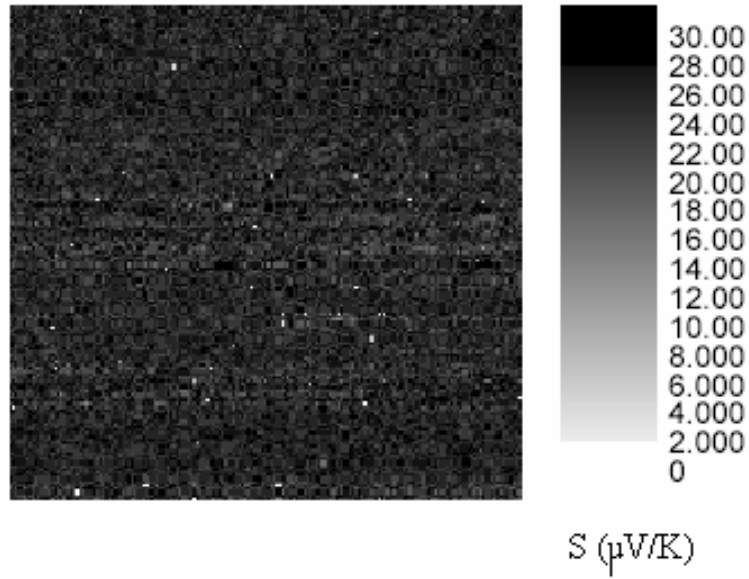


Fig. 5.3. Muestra de  $\text{CoSb}_3(2)(723\text{K})$  analizada con microprobe

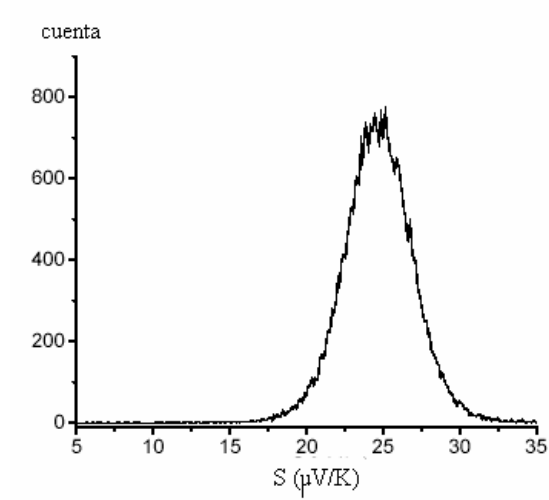


Fig. 5.4. Fases del coeficiente Seebeck de  $\text{CoSb}_3(2)(723\text{K})$  según microprobe



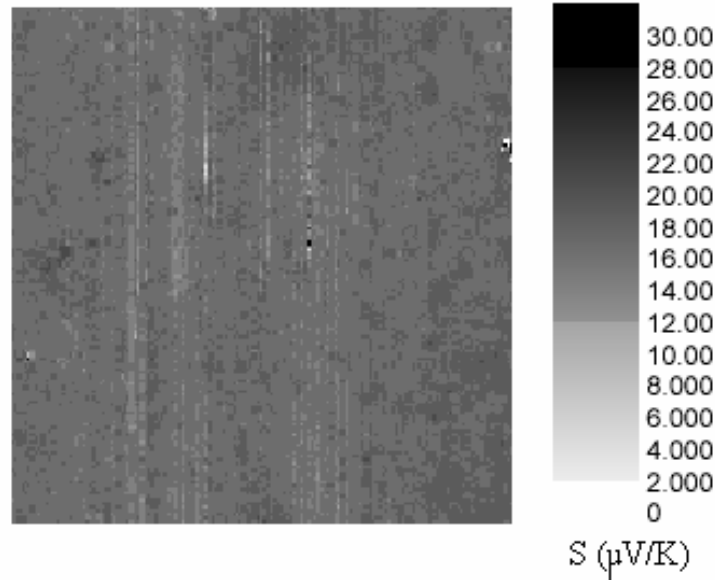


Fig. 5.5. Muestra de  $CoSb_3$  (3)(773K) analizada con microprobe

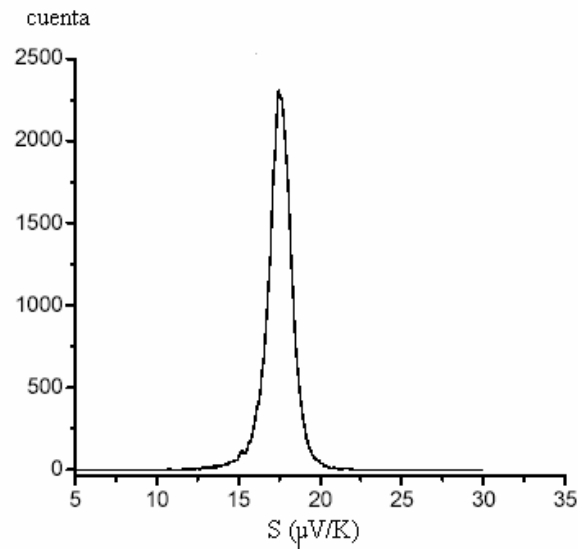


Fig. 5.6. Fases del coeficiente Seebeck de  $CoSb_3$  (3)(773K) según microprobe

En la muestra 1 realizada a una presión a una temperatura de 673 K muestra dos fases de distribución del coeficiente de Seebeck. En ella se tiene  $\Delta S/S=0,21$ . La muestra 3 presada a una temperatura de 723K muestra una alta homogeneidad con una muy estrecha distribución de S,  $\Delta S/S=0,05$ . También se observa que el coeficiente de Seebeck obtenido en la muestra 3 es notablemente más bajo que en la muestra 3 donde el proceso fue a 723K.

En las siguientes gráficas se muestra la evolución de la relación  $\sigma/\kappa$  (fig ..) que sirven en para encontrar los valores de ZT que se muestra en las siguiente gráfica (fig...),

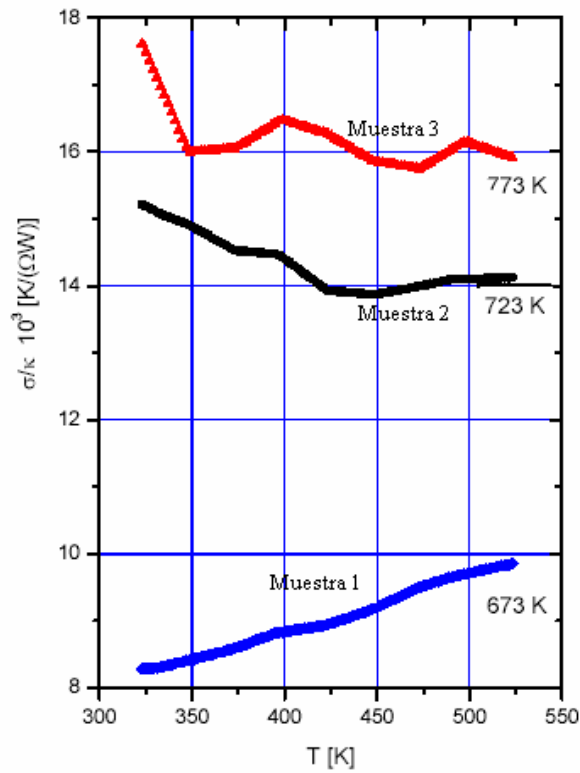


Fig. 5.7. Evolución de la relación  $\sigma/\kappa$  en función de la temperatura

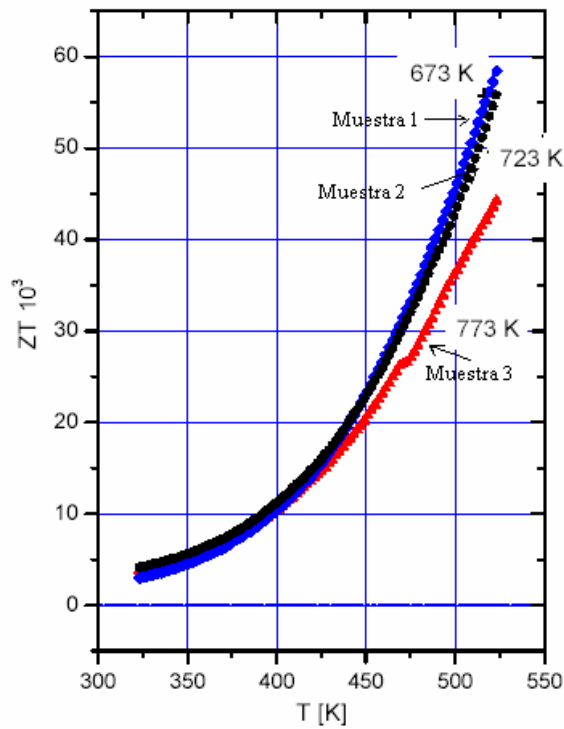
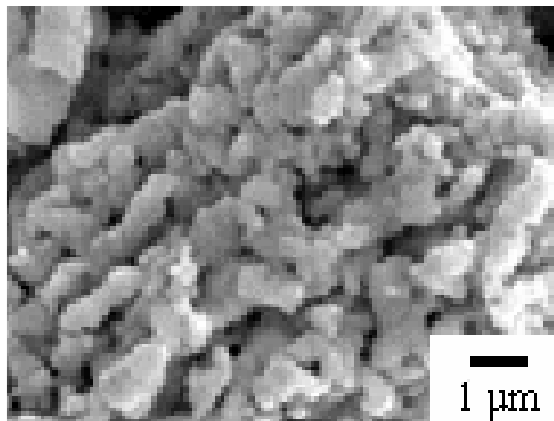


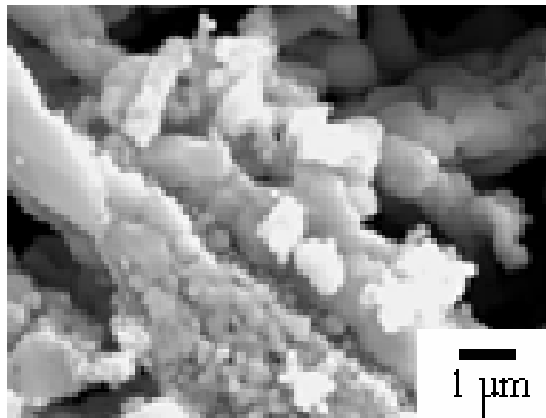
Fig. 5.8. Valores de ZT en función de la temperatura

Hay que observar en la Fig. 5.8. el bajo valor de la muestra 3 de ZT con respecto a la muestra 1. Sin embargo la muestra 2 que tiene valores de ZT muy parecidas a la muestra 1 , realizada a 723K, 100MPa y durante 30 minutos tiene unas condiciones mecánicas mejores.

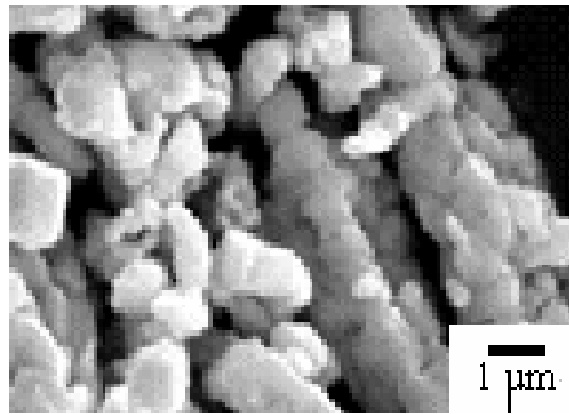
En el proceso de recocido o (annealing) se hace a una temperatura de 813K según se muestra en la tabla 5.1. En las siguientes figuras (Fig. 5.9. a 5.13.) se muestran el tamaño de grano de las diferentes muestras que se relacionan en la tabla 5.1. obtenidas mediante microscopio electrónico,



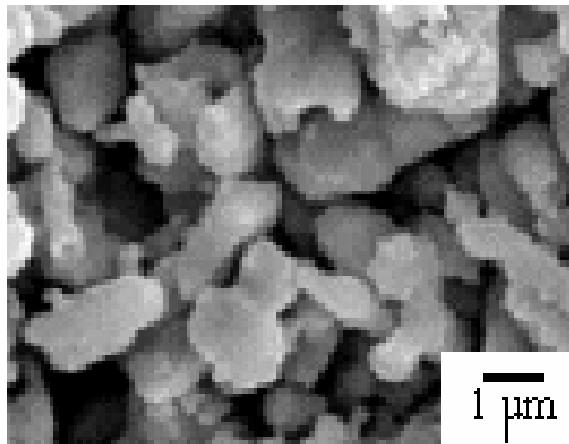
*Fig. 5.9. Microestructura de la muestra M1 mediante SEM*



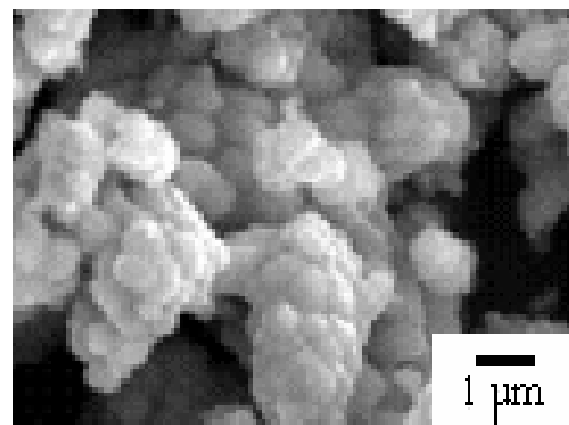
*Fig. 5.10. Microestructura de la muestra M2 mediante SEM*



*Fig. 5.11. Microestructura de la muestra M3 mediante SEM*



*Fig. 5.12. Microestructura de la muestra M4 mediante SEM*



*Fig. 5.13. Microestructura de la muestra M5 mediante SEM*

Se asume según las imágenes que existe cierta homogeneidad en la distribución del tamaño de los granos en las diferentes muestras. La partícula más pequeña está en la muestra 1 mientras que en la muestra 4 y en la obtenida por procedimientos tradicionales (muestra 5) el tamaño del grano es bastante mayor. Se observa además, según la tabla 5.1. que el incremento del tamaño del grano se incrementa con el tiempo de recocido (annealing). Una observación: la densidad del  $\text{CoSb}_3$  obtenido mediante la utilización de rayos X es de 7,69 g/cc [37], sin embargo en las muestras que tenemos la densidad es del orden del 70% de aquel valor que quizás sea debido a las condiciones de presión utilizadas para no destruir la nanoestructura.

En la siguiente figura (Fig. 5.14.) se muestra el coeficiente de Seebeck en función de la temperatura para los diferentes tamaños de grano de las muestras. El coeficiente de Seebeck se incrementa linealmente con la temperatura y en los ensayos realizados no se observa un valor máximo de este coeficiente en ninguna de las muestras.

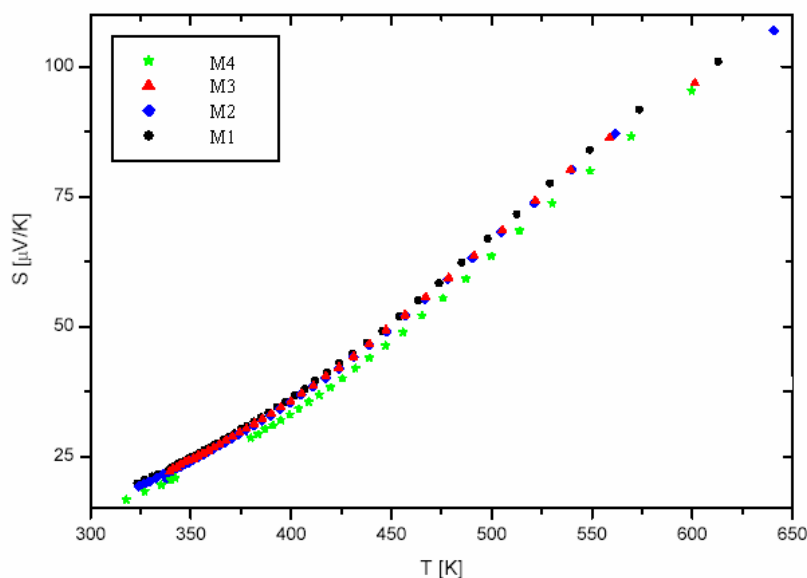


Fig. 5.14. Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura para los diferentes tamaños de grano de las muestras

Ciertamente los valores medidos son inferiores a los que se obtienen en un cristal simple de  $\text{CoSb}_3$ . Sin duda el tamaño del grano también influye. La dependencia del coeficiente de Seebeck con la temperatura en el cristal simple es diferente que en las muestras preparadas por el procedimiento químico.

La figura siguiente (Fig. 5.15.) muestra la conductividad eléctrica en función de la temperatura en las diferentes muestras. La conductividad eléctrica decrece con el aumento de la temperatura para todas las muestras; éste decremento es muy lento en los granos más pequeños. Hay un incremento de la conductividad con el incremento del tamaño del grano. Se debe en gran parte a la difusión de los portadores debido al incremento en la densidad en los granos más pequeños. En contraposición, la muestra preparada por el método convencional tiene una conductividad eléctrica más pequeña casi en un orden de magnitud inferior.

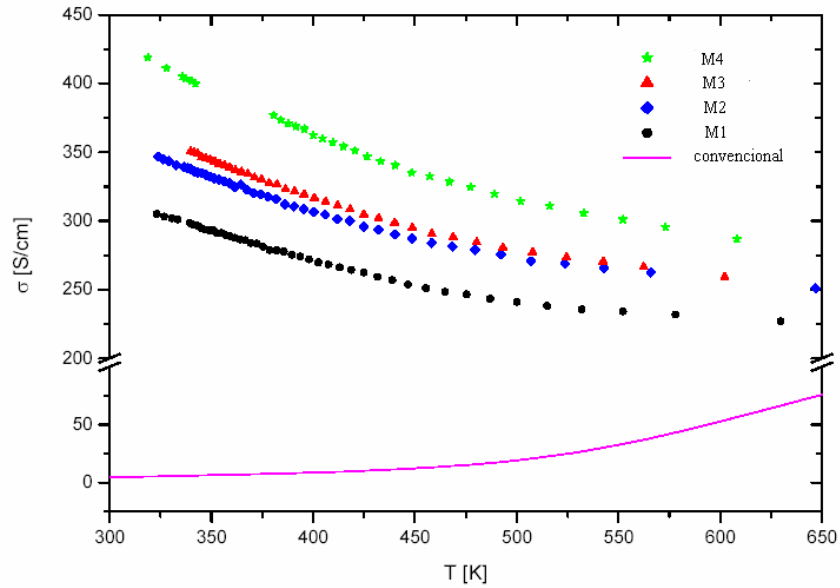


Fig. 5.15. conductividad eléctrica en función de la temperatura en las diferentes muestras

La conductividad térmica de las muestras son mostradas en la figura (Fig. 5.16.). La conductividad térmica se calcula a partir de la medida de la difusividad térmica  $D_{th}$ , del calor específico  $c_p$  y la densidad ( $d$ ). La conductividad térmica de todas las muestras decrece con el incremento de la temperatura. La medida de  $\kappa$  en los preparados de las muestras nanoestructuradas es más pequeña que el preparado tradicional. El movimiento de los phonons está limitado por el tamaño de los granos. Teniendo en cuenta los resultados que se observan en la Fig. 5.16. se puede decir que la difusión de phonons se incrementa con el tamaño del grano. A bajas temperaturas la conductividad térmica es debido principalmente al mecanismo de conducción. Las muestras con grano más pequeño muestran menor conductividad térmica. La muestra con el grano más pequeño tiene una conductividad térmica de 1,5 W/mK a 320K, lo que es un orden de magnitud más pequeño que el encontrado para un cristal simple de  $CoSb_3$  e incluso es más pequeño que en un material termoelectrico tradicional como el  $BiTe_3$ .

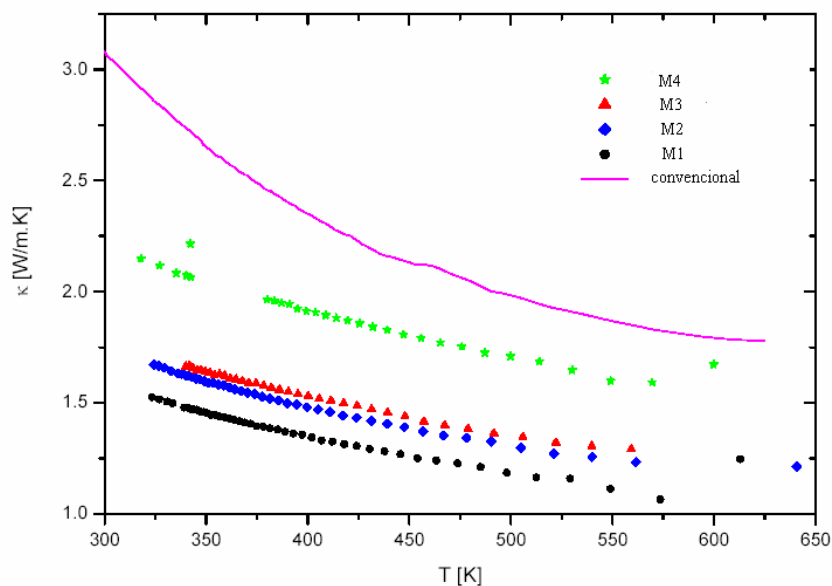


Fig. 5.16. Conductividad térmica total en función de la temperatura

La conductividad térmica del material puede ser escrito como la suma de la contribución electrónica y de la red cristalina, es decir,  $\kappa_{tot} = \kappa_e + \kappa_{lat}$ . Para saber cual de las componentes es más responsable de la conductividad térmica total, la contribución electrónica se calcula emleando la ley de Wiedemann-Franz,

$$\frac{\kappa_e}{\sigma T} = L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2 \quad (5.5)$$

donde  $L_0$  es el número de Lorenz  $L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3e^2$ ,  $\sigma$  es la conductividad eléctrica,  $T$  es la temperatura absoluta. La contribución de la conductividad térmica de la red cristalina  $\kappa_{lat}$  se obtiene por simple sustracción. La evolución de  $\kappa_e$  y  $\kappa_{lat}$  se muestra en la figura (Fig. 5.17.). Se observa claramente que la contribución de  $\kappa_{lat}$  es mayor que  $\kappa_e$  que es aproximadamente un 20% del total. Los valores medidos en este trabajo están en un rango de 1,5 – 3 W/mK que son más pequeños que los encontrados teóricamente por varios autores [17][105]. Se piensa que es debido al proceso de nanoestructuración que incide sobre la conductividad térmica del cristal.

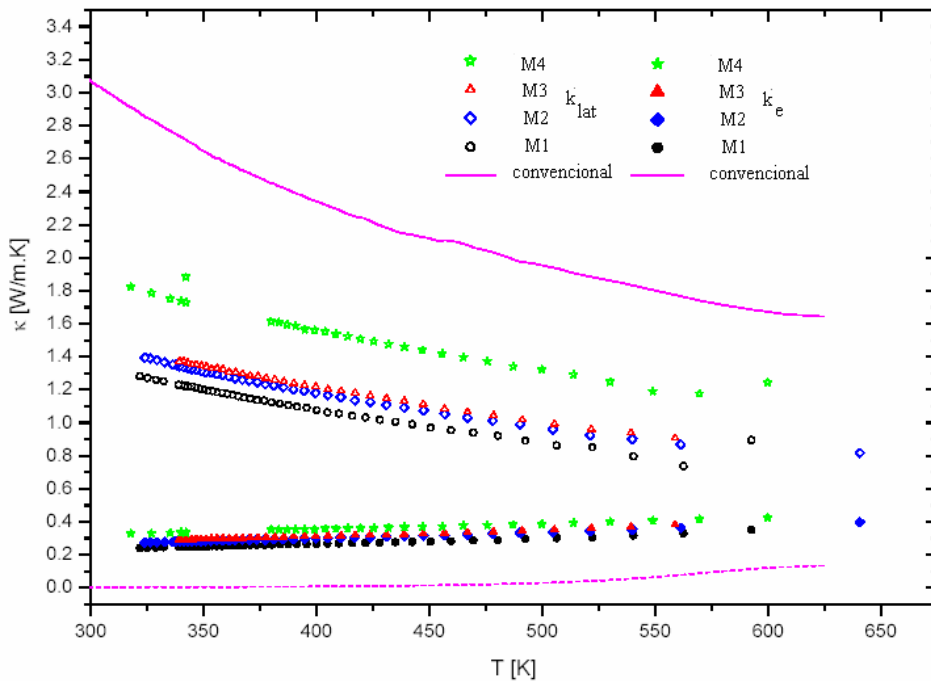


Fig. 5.17. Componentes de la conductividad térmica ( $\kappa_{lat}$  y  $\kappa_e$ ) en función de la temperatura

Los resultados de la figura de mérito  $ZT$  en las diferentes muestras en función de la temperatura se muestra en la Fig. 5.17. Se muestra que el valor de  $ZT$  se incrementa con el incremento de la temperatura en todas las muestras.  $ZT$  también muestra un ligero incremento con el menor tamaño de grano. Todas las muestras nanoestructuradas tienen un valor aproximado a 0,1 alrededor de 550 – 600 K que es comparable con el cristal simple a 673 K. La muestra 2 que tiene un tamaño de grano sobre los 200 nm muestra un máximo  $ZT$  de 0,17 a 611 K. Este valor es más del doble

que el dado por un cristal simple de  $\text{CoSb}_3$  con un tamaño de grano de  $2\mu\text{m}$ . Aunque el máximo valor del coeficiente de Seebeck de la muestra convencional es significativamente mayor que las muestras nanoestructuradas ( $140$  y  $107 \mu\text{V/K}$ , respectivamente), la  $ZT$  es bastante menor debido a la baja conductividad eléctrica de esta muestra.

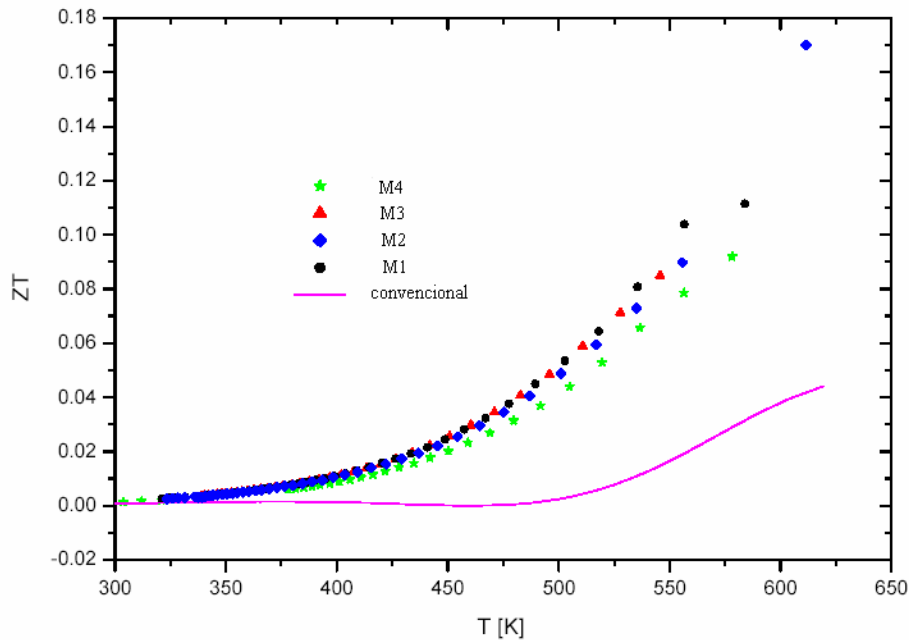


Fig. 5.18. Figura de mérito en función de la temperatura

## 5.2.2. CONSIDERACIONES FINALES

Ha sido observado que la conductividad térmica del  $\text{CoSb}_3$  obtenido por alta presión y temperatura tiene un orden de magnitud inferior cuando se emplea nanopartículas (granulado). Los valores altos de  $\kappa$  son todavía más bajos que los dados en la literatura al respecto en relación con el cristal simple de  $\text{CoSb}_3$  ( $\kappa=11\text{W/mk}$ ). Las nanoestructuradas Skutterudites que han servido como muestras han demostrado una baja conductividad térmica, una relativa baja conductividad eléctrica y unos valores relativamente bajos del coeficiente de Seebeck. A pesar de todo, el alto valor de  $ZT$  de  $0,17$  obtenido a  $611\text{ K}$  es mucho mayor que los valores conseguidos en la literatura [111][110] de  $0,05$  a  $750\text{ K}$  y  $0,1$  a  $673\text{ K}$  en Skutterudites no rellenas preparadas por medios convencionales. La optimización en la concentración por dopaje y de las condiciones de compactación puede aumentar las características termoeléctricas en este tipo de estructuras.



### 5.3. EXPERIMENTO 2

A partir de polvo nanoestructurado de Skutterudites no rellena de  $\text{CoSb}_3$  con una sustitución parcial de Co por Ni se ha desarrollado varias muestras a alta presión y temperatura para realizar su caracterización. El coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica se han medido en función de la temperatura con instrumental similar al utilizado en el experimento 1.

El polvo fue prensado a diferentes combinaciones de temperatura y presión según se observa en la tabla 5.2. Las muestras tienen un diámetro de 8 mm y tienen un grosor de 3 mm. Se han creado muestras a bajo valor de presión y temperatura y muestras a alto nivel de presión y temperatura para trabajar al límite de la densidad del grano.

Relación Ni - Co	66MPa		100Mpa		
	673 K	723K	873K	723K	773K
0% CoSb30	4,26 g/cm <sup>3</sup>		6,08 g/cm <sup>3</sup>	5,67 g/cm <sup>3</sup>	
8% Co9NiSb30	4,58 g/cm <sup>3</sup>			5,75 g/cm <sup>3</sup>	
17,4% Co8Ni2Sb30				6,86 g/cm <sup>3</sup>	
27,5% Co7Ni3Sb30		5,99 g/cm <sup>3</sup>		7,11 g/cm <sup>3</sup>	

Tabla 5.2. Diferentes muestras de Co-Sb-Ni con diferentes condiciones

Para conocer exactamente la cantidad de Ni en el compuesto se ha utilizado rayos X. La distribución del coeficiente de Seebeck se obtiene mediante medidas con microprobe. Se han realizado medidas en baja resolución ( $100\mu \times 100\mu$ ) a varias muestras obtenidas en condiciones de 723K y 100Mp,

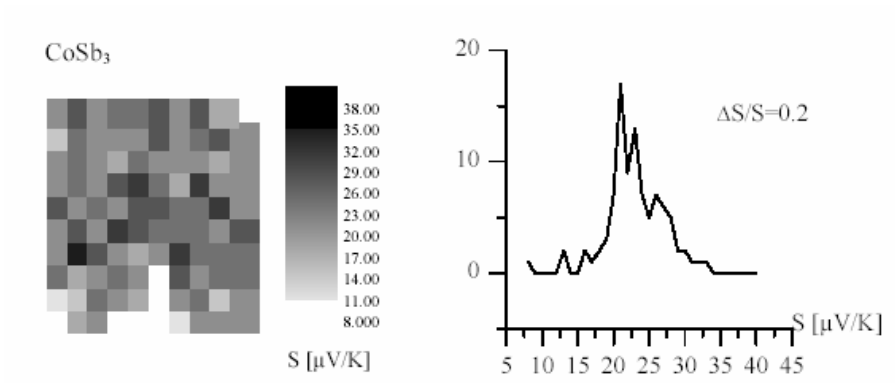


Fig. 5.19. Muestra 1 de  $\text{CoSb}_3$ , 723K, 100MPa

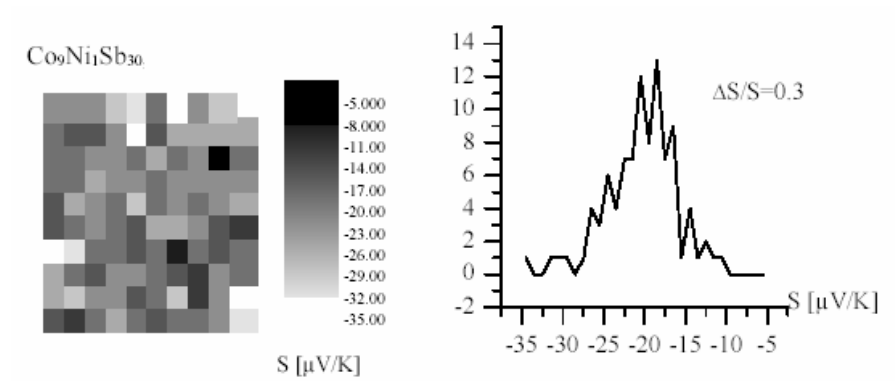


Fig. 5.20. Muestra 2 de  $\text{Co}_9\text{Ni}_1\text{Sb}_{30}$ , 723K, 100MPa

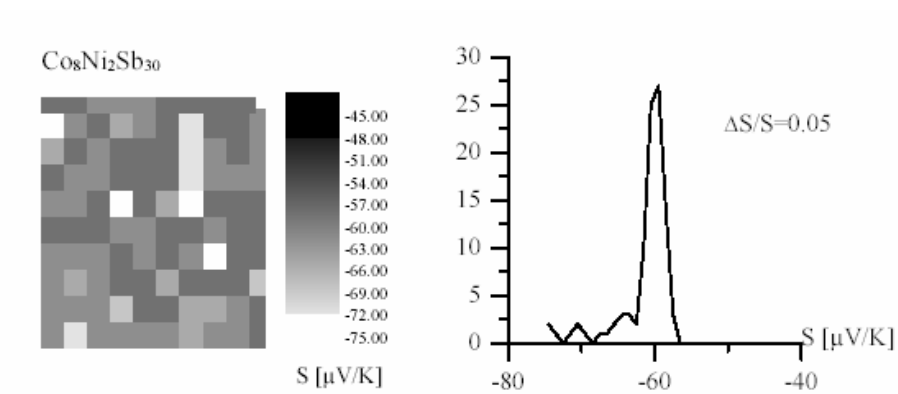


Fig. 5.21. Muestra 3 de  $\text{Co}_8\text{Ni}_2\text{Sb}_{30}$

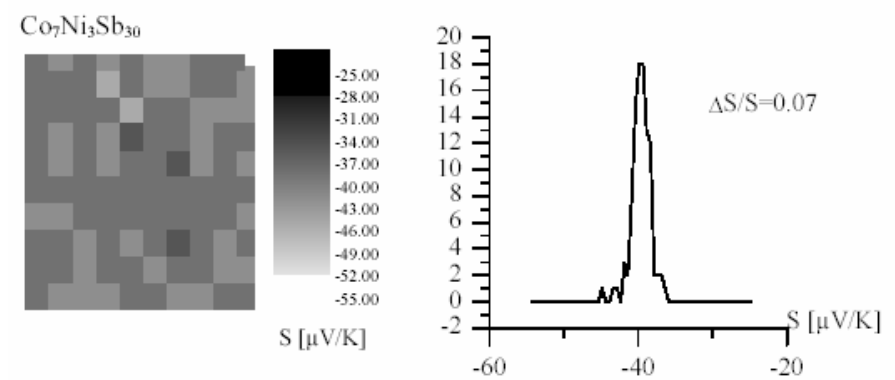


Fig. 5.22. Muestra 4 de  $\text{Co}_7\text{Ni}_3\text{Sb}_{30}$

La homogeneidad en la muestra 2 es la menor según muestra la relación  $\Delta s/s=0,3$ . La siguiente figura muestra un scaneo mediante microprobe en condiciones de alta resolución de la misma muestra 3 y en las misma condiciones de temperatura y presión,

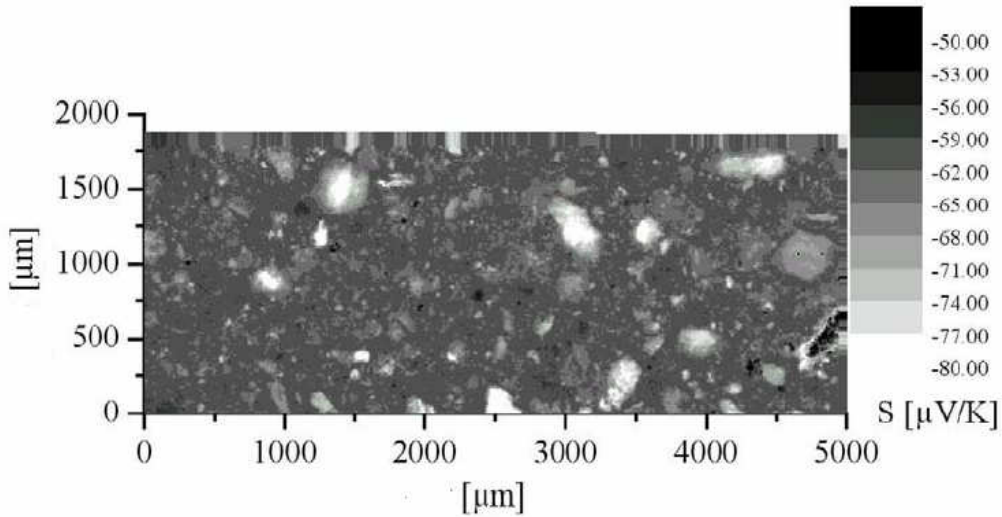


Fig. 5.23. Muestra 3 de  $\text{Co}_8\text{Ni}_2\text{Sb}_{30}$  (alta resolución)

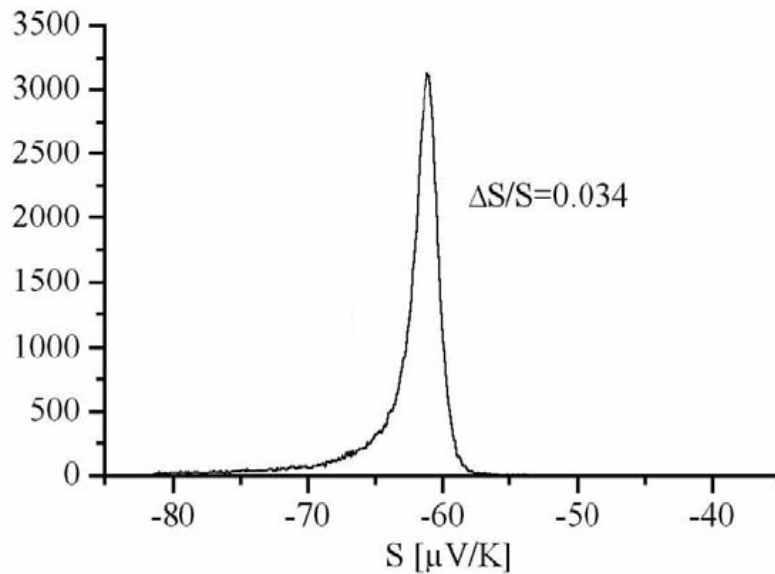
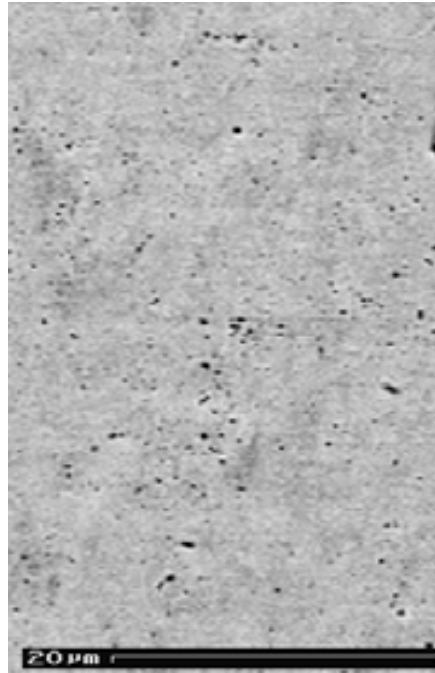


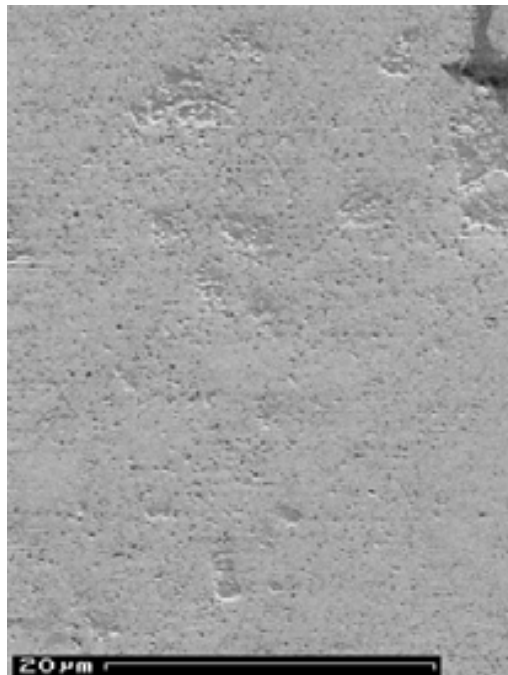
Fig 5.24. Muestra 3 de  $\text{Co}_8\text{Ni}_2\text{Sb}_{30}$  (alta resolución) cuentas en función de S

La variación en la relación  $\Delta s/s$  es diferente (aunque no con demasiado error) dependiendo del grado de resolución de la toma de la muestra. 0,034 frente a 0,05 en baja resolución.

En las siguientes imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico se observan diferentes muestras con un 16% de Ni a diferentes presiones y temperaturas.



*Fig. 5.25. Ni (16%) 100 MPa , 873K, 7,54 g/cm<sup>3</sup>*



*Fig. 5.26. Ni (16%) 100 MPa , 723K, 6,86 g/cm<sup>3</sup>*



Fig. 5.27. Ni (16%) 66 MPa , 673K, 4,72 g/cm<sup>3</sup>

Observar la diferencia de compactación en función de la presión en el proceso de obtención del material.

### 5.3.1 EVALUACIÓN TERMOELÉCTRICA

Las siguientes figuras (Fig. 5.28. a 5.36.) muestran la dependencia de la conductividad térmica y la conductividad eléctrica de varias muestras con la temperatura que está dada en grados centígrados.

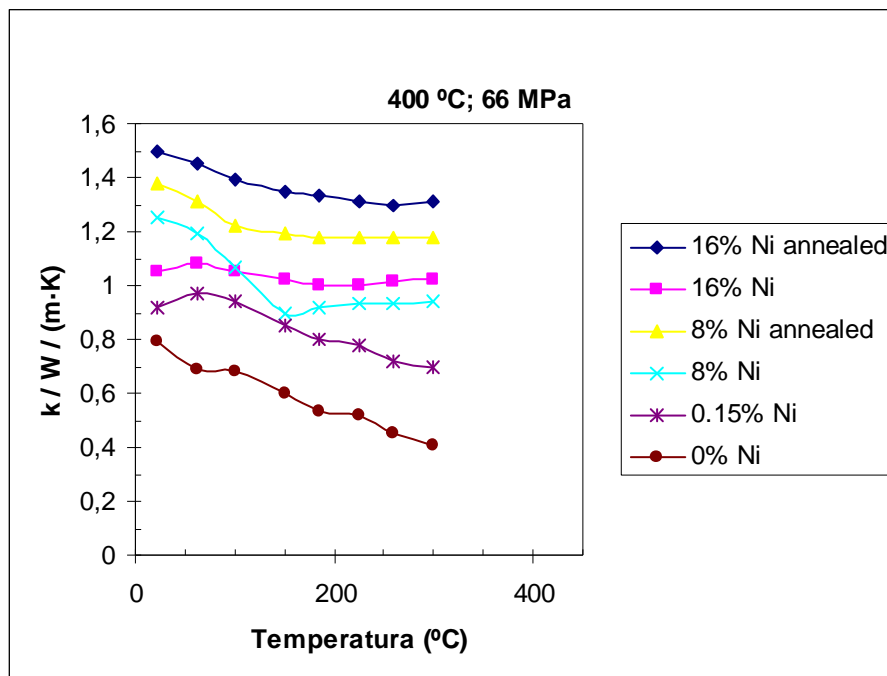


Fig. 5.28. Conductividad térmica en función de la temperatura (400°C, 66MPa)

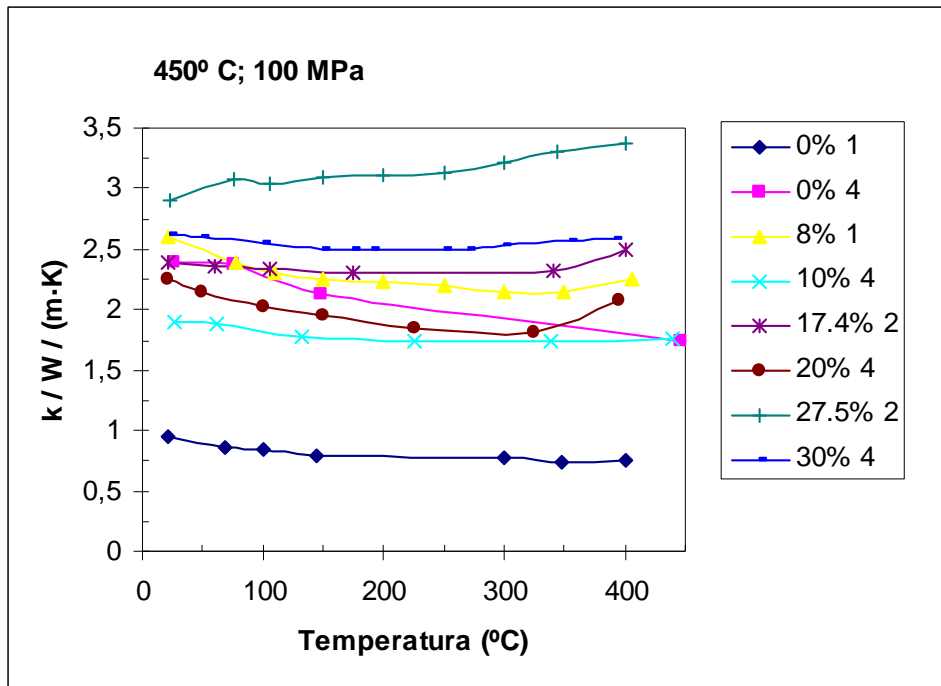


Fig. 5.29. Conductividad térmica en función de la temperatura (450°C, 100MPa)

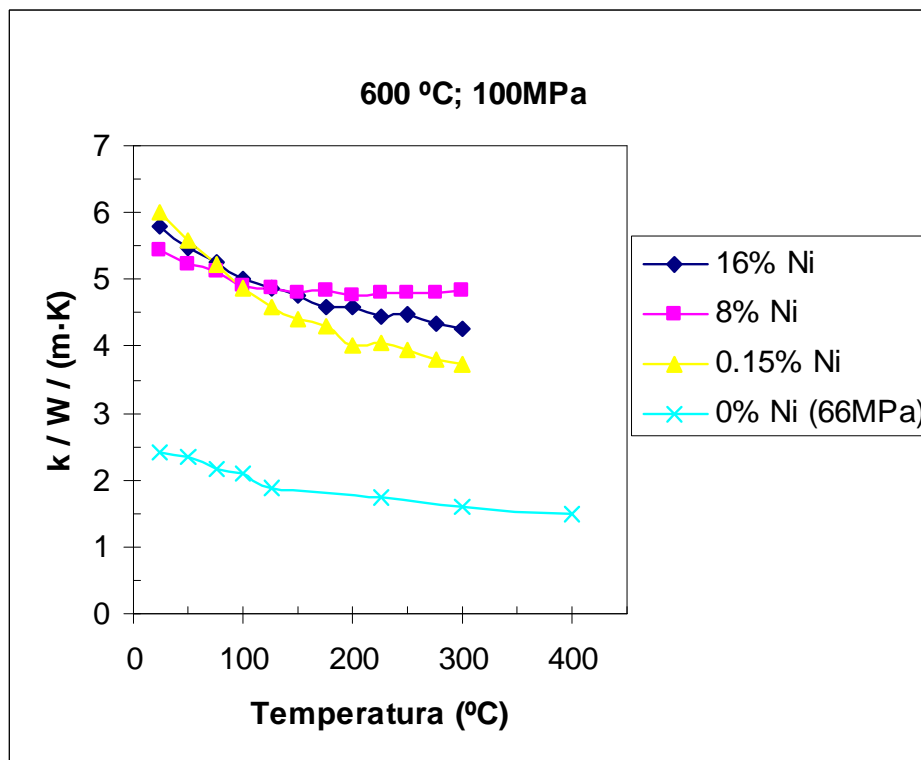


Fig. 5.30. Conductividad térmica en función de la temperatura (600°C, 100MPa)

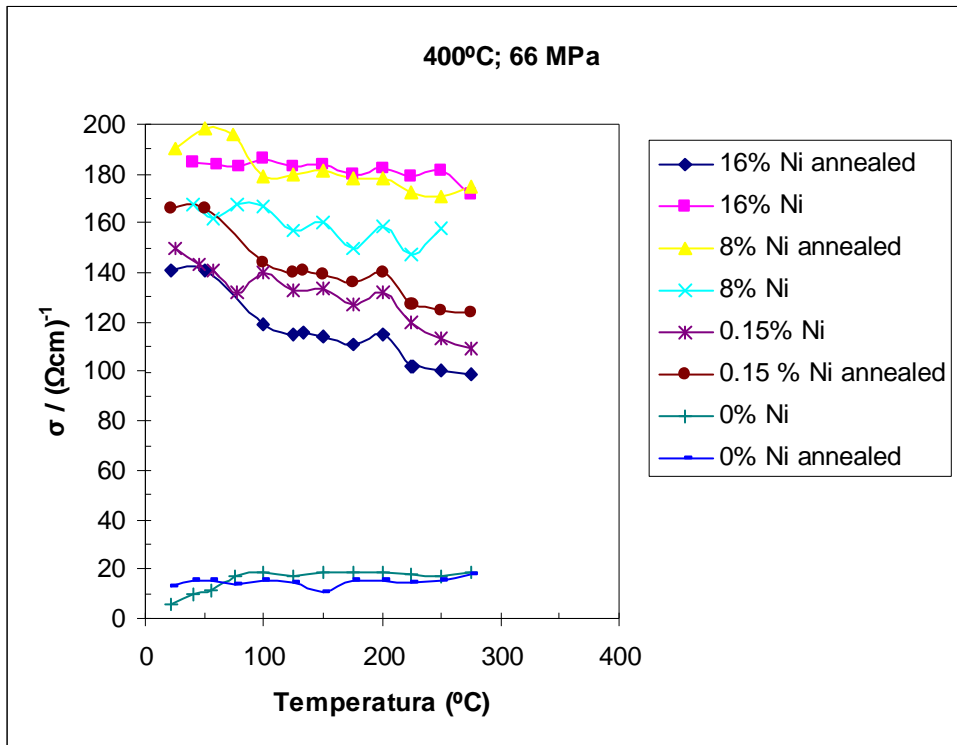


Fig. 5.31. Conductividad eléctrica en función de la temperatura (400°C, 66MPa)

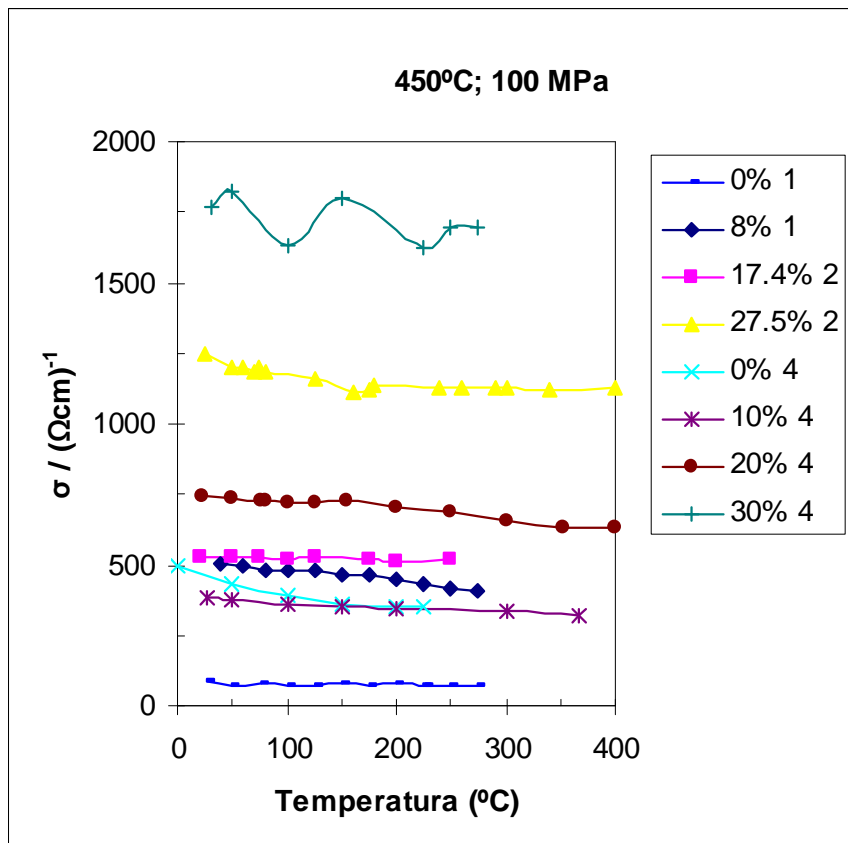


Fig. 5.32. Conductividad eléctrica en función de la temperatura (450°C, 100MPa)

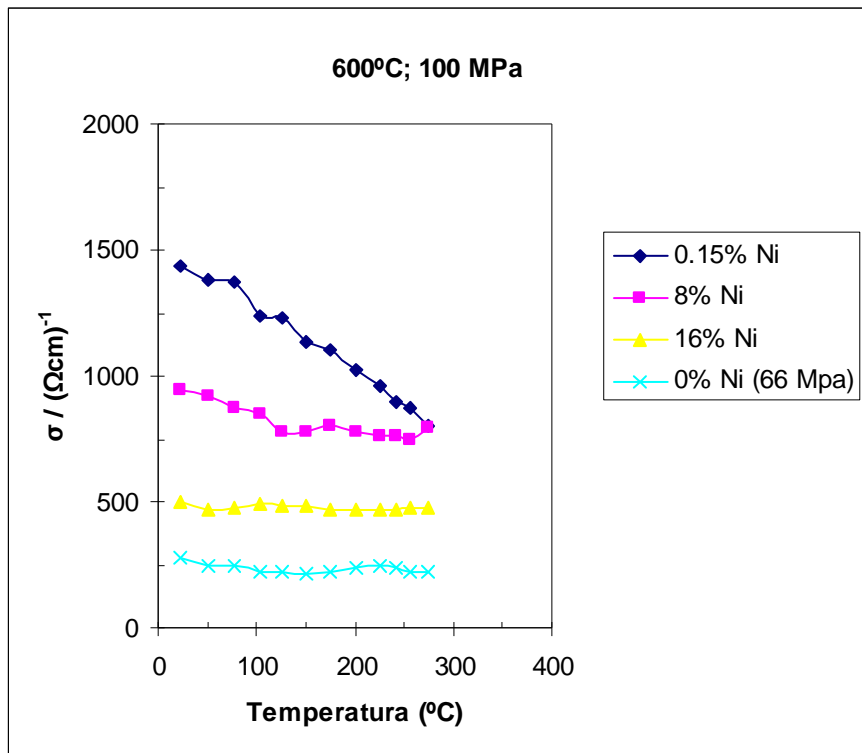


Fig. 5.33. Conductividad eléctrica en función de la temperatura (600°C, 100MPa)

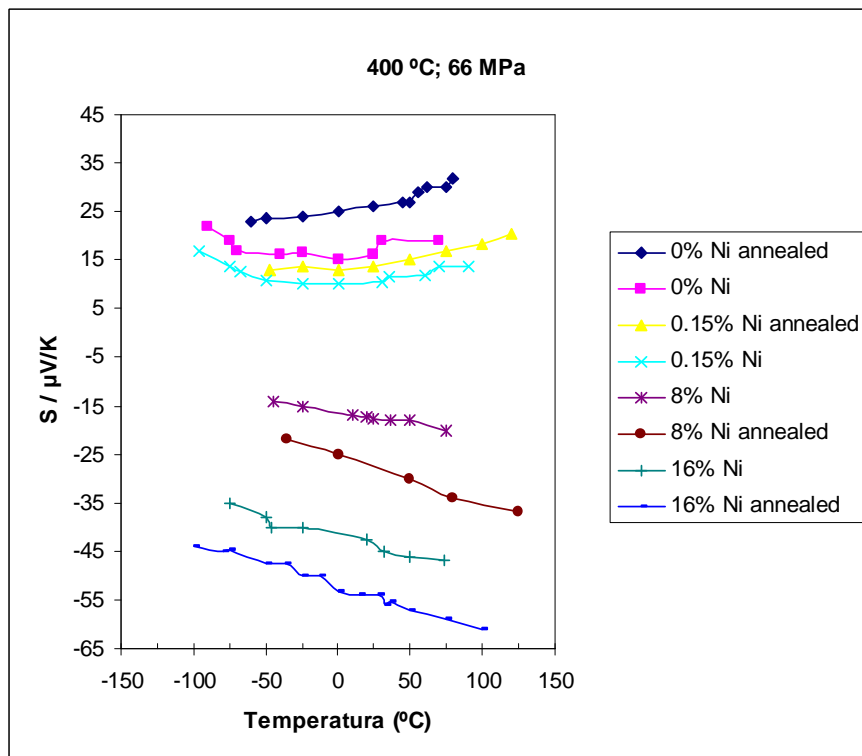


Fig. 5.34. Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura (400°C, 66MPa)



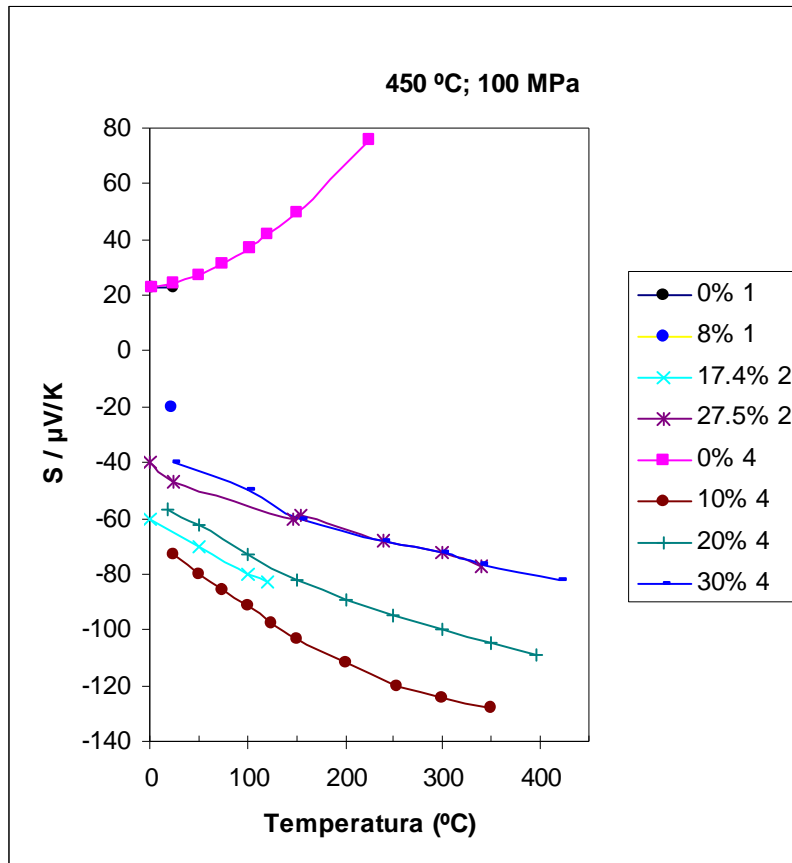


Fig. 5.35. Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura (450°C, 100MPa)

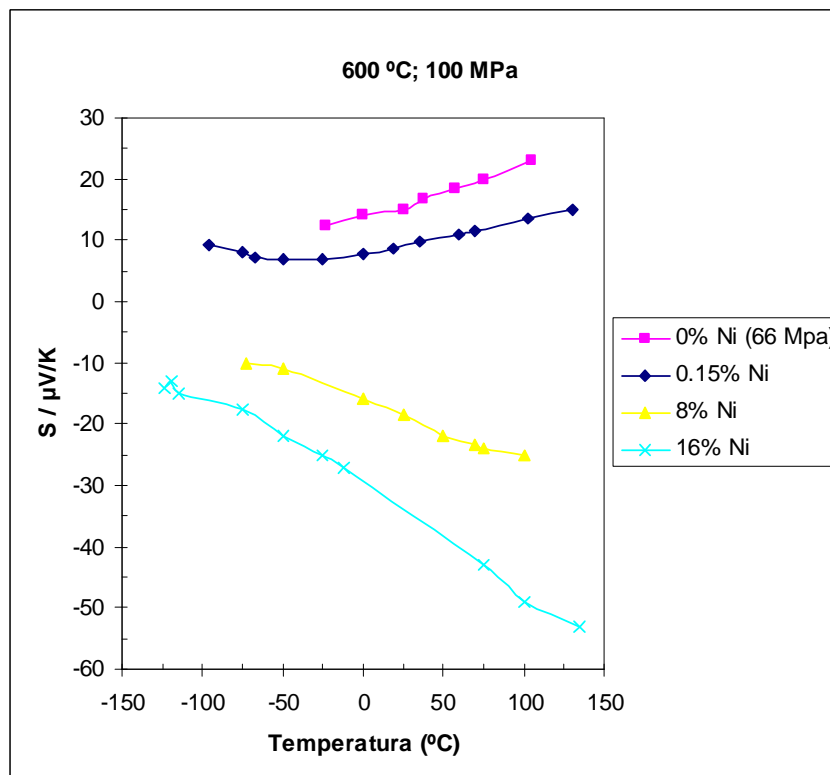


Fig. 5.36. Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura (600°C, 100MPa)

El valor absoluto del coeficiente de Seebeck se incrementa en el proceso de annealing (recocido). También se observa que con el aumento de la proporción de Ni en el compuesto se varía las características de conducción del material pasando de semiconductor tipo p a tipo n. Las muestras que tienen un contenido de Ni bajo muestran un comportamiento tipo p asociado a un reducido coeficiente de Seebeck y un incremento en la conductividad eléctrica.

Con una alta concentración de Ni los electrones hacen perder a los huecos la condición de portadores mayoritarios, causando la transición de semiconductor tipo p a tipo n e incrementando el coeficiente de seebeck en las muestras de baja y alta densidad en Ni al 16%.

En las siguientes gráficas (Fig. 5.37. a 5.39.) se observa la variación de ZT en función de la temperatura para diferentes muestras,

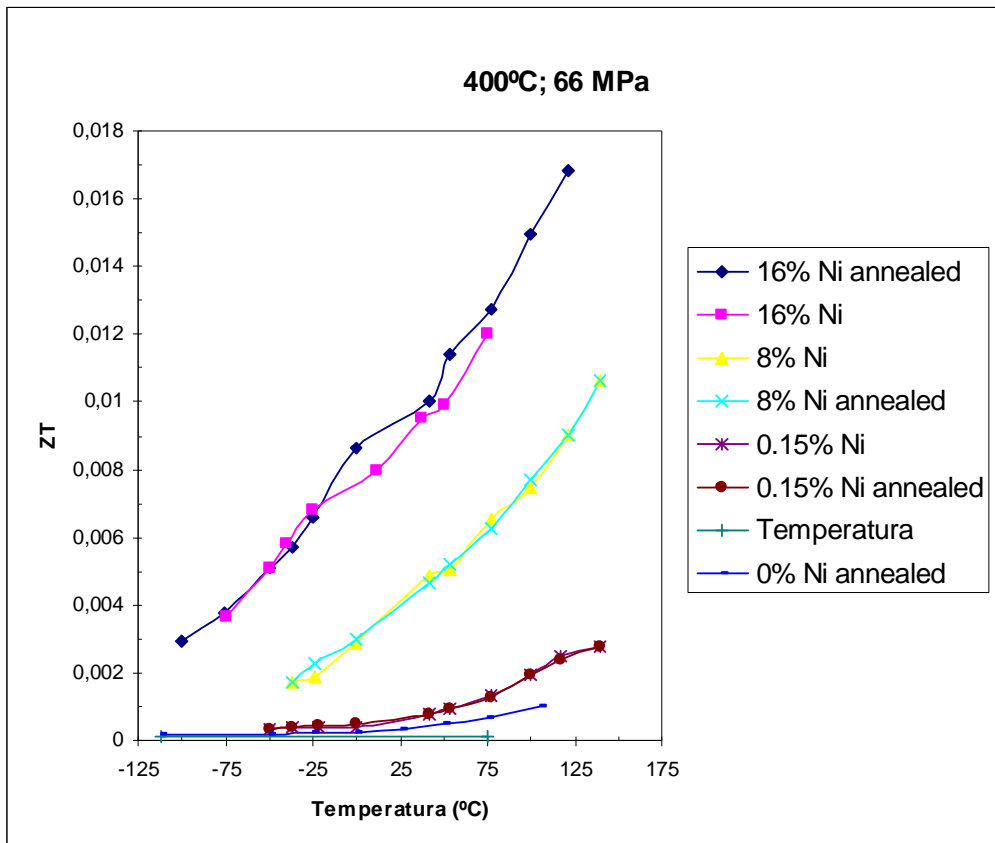


Fig 5.37. Figura de mérito ZT (en unidades de  $1000^{-1}$ ) en función de la temperatura ( $400^{\circ}\text{C}$ ,  $66\text{MPa}$ )

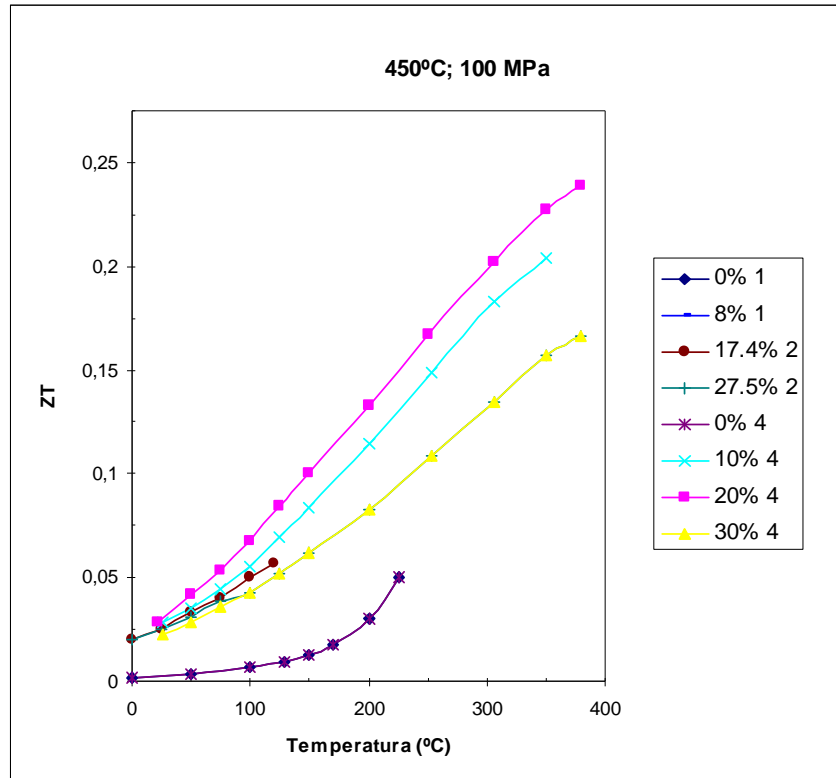


Fig 5.38. Figura de mérito  $ZT$  (en unidades de  $1000^{-1}$ ) en función de la temperatura ( $450^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{MPa}$ )

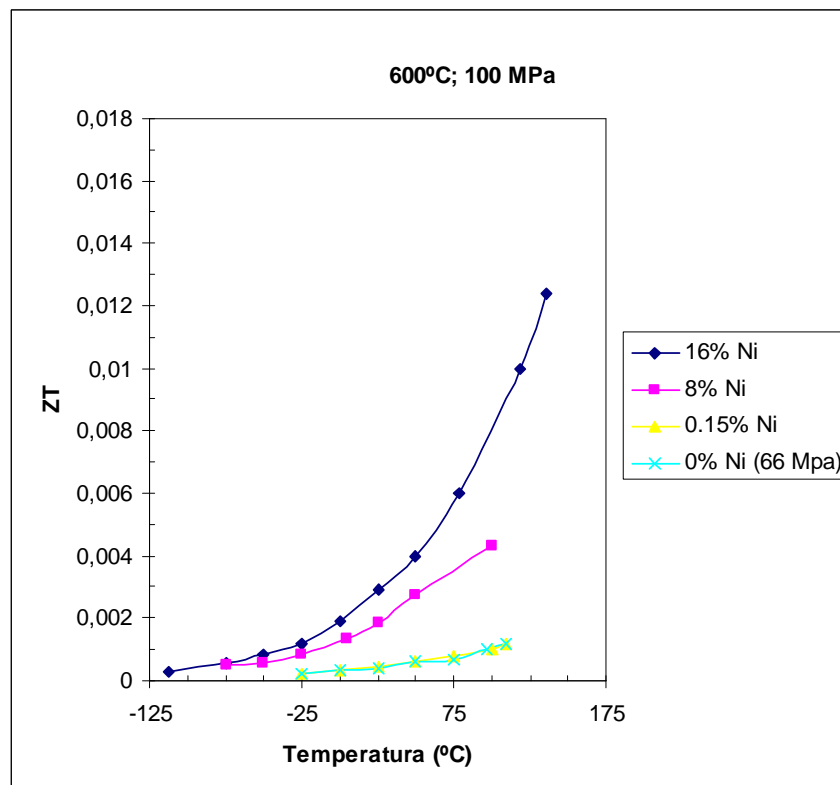


Fig 5.39. Figura de mérito  $ZT$  (en unidades de  $1000^{-1}$ ) en función de la temperatura ( $600^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{MPa}$ )

Se observa que para muestras de alta densidad ZT se reduce principalmente debido a un decremento de la conductividad eléctrica con el incremento de Ni contenido. Por otra parte, se observa que los valores de Z obtenidos son bastante bajos lo cual no es del todo una sorpresa ya que no se ha optimizado la concentración del dopaje. En todo caso con el aumento de temperatura se incrementa la figura de mérito y es posible conseguir altos valores de ZT en temperaturas incluso superiores a 500°C. En la ref. [117] se muestra un desarrollo de este trabajo con un compuesto al que se le ha añadido Te.

Un resumen de resultados se puede observar en la siguiente gráfica (Fig. 5.40.). La relación  $\sigma/\kappa$  está en función de la presión y temperatura para diferentes proporciones de Ni.

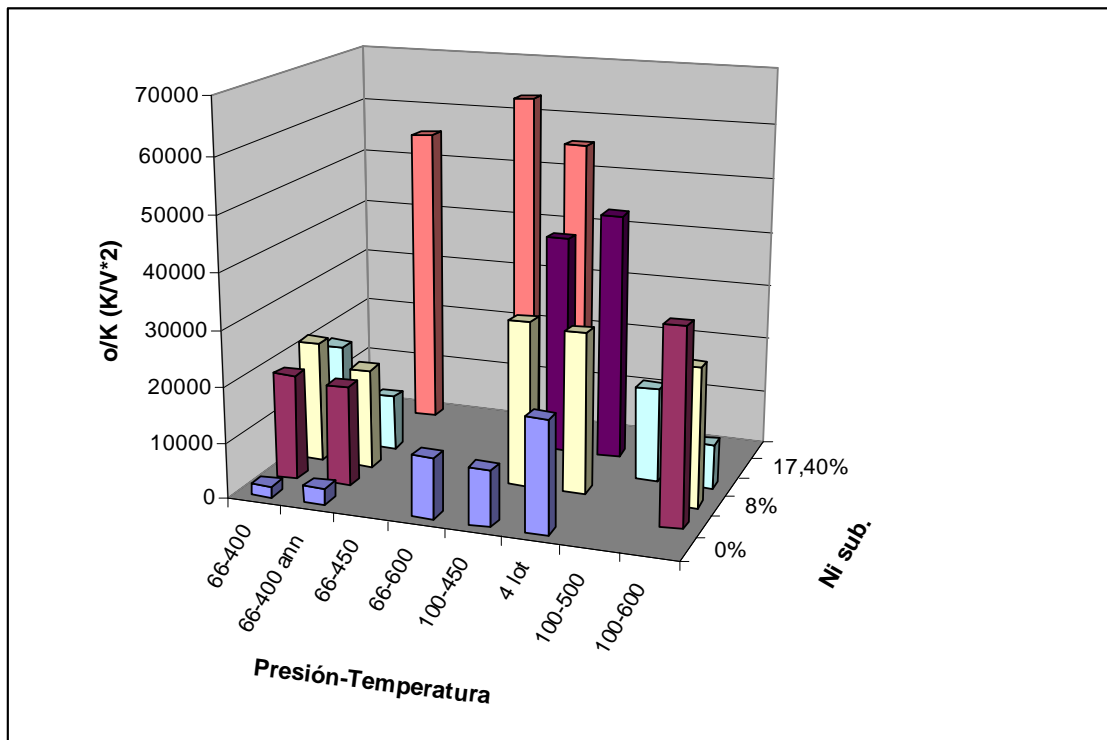
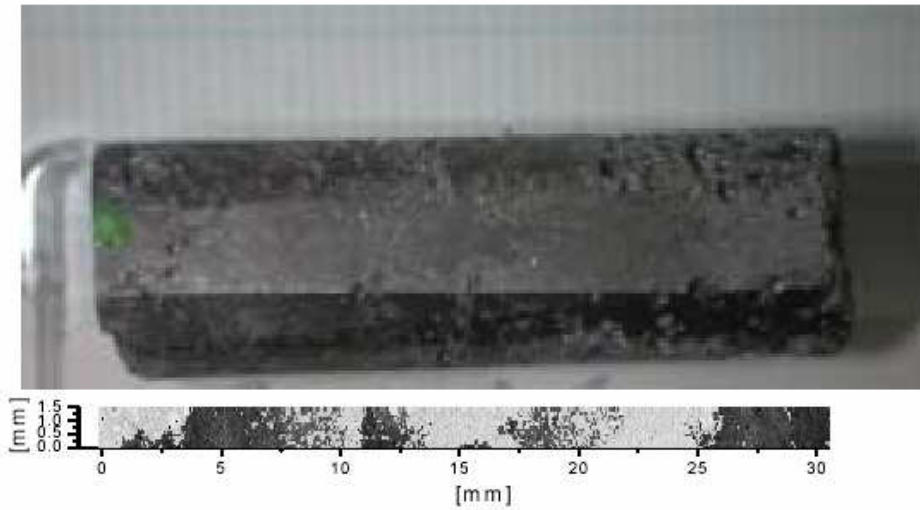


Fig. 5.40. Relación  $\sigma/\kappa$  en función de la presión y temperatura para diferentes proporciones de Ni.

### 5.4. EXPERIMENTO 3

Dos muestras de  $Zn_4Sb_3$  han sido fabricadas en condiciones físicas diferentes y se ha analizado con el microprobe. La muestra 1 tiene una baja homogeneidad y muestra dos fases en el coeficiente de Seebeck en  $70 \mu V/K$  y  $270 \mu V/K$  como se observa en la Fig. 5.41.



Muestra 1 (M1) de  $Zn_4Sb_3$

Fig. 5.41. Muestra 1 de  $Zn_4Sb_3$

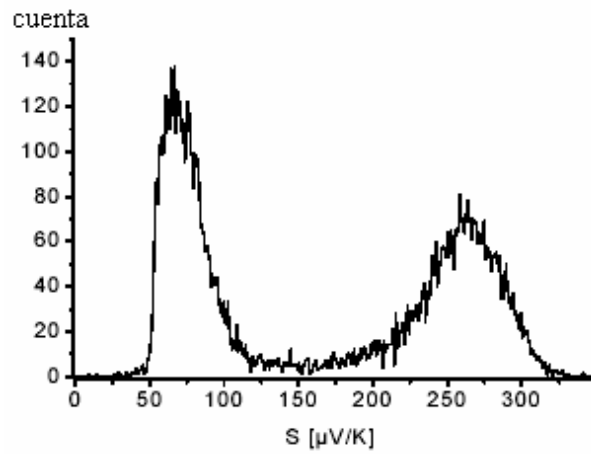
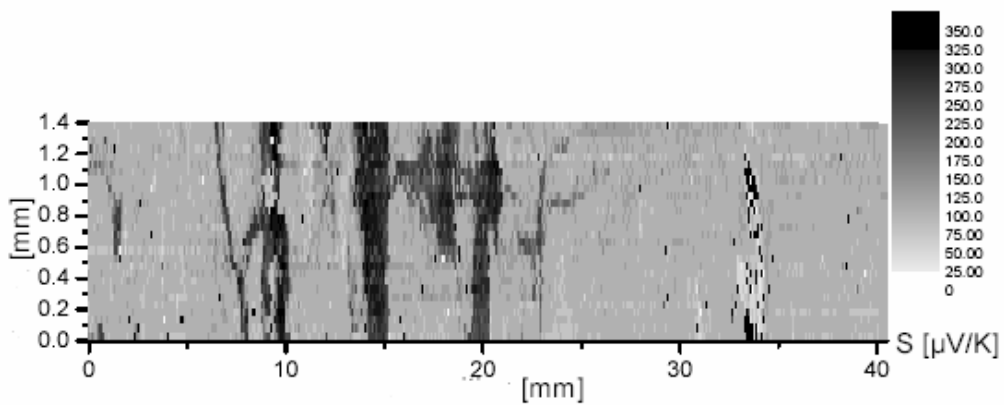


Fig. 5.42. Muestra (M1) de  $Zn_4Sb_3$



Muestra 2 (M2) de  $Zn_4Sb_3$

Fig. 5.43. Muestra 2 de  $Zn_4Sb_3$

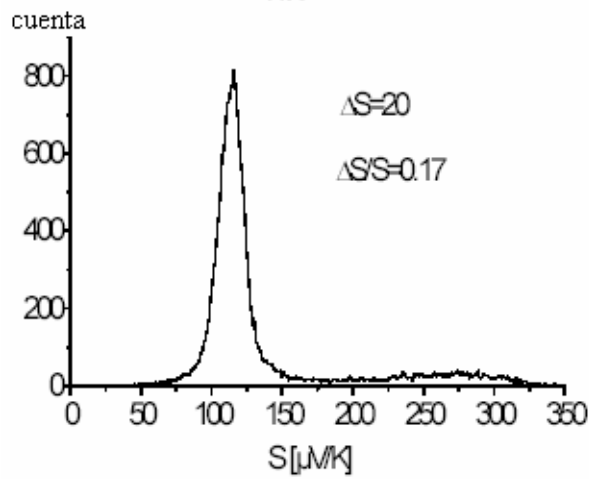


Fig. 5.44. Muestra (M2) de Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>

### 5.4.1. EVALUACIÓN TERMOELÉCTRICA

Las siguientes gráficas corresponden a la muestra M1.

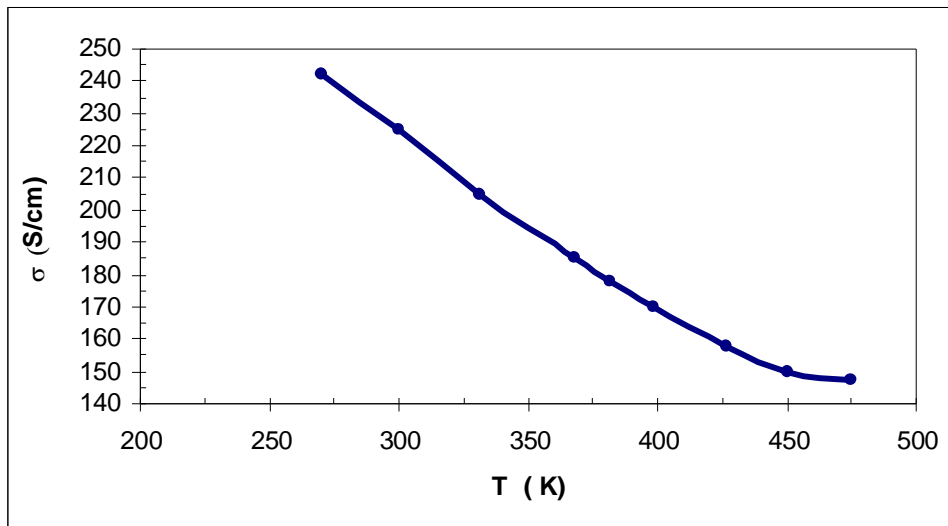


Fig. 5.45.

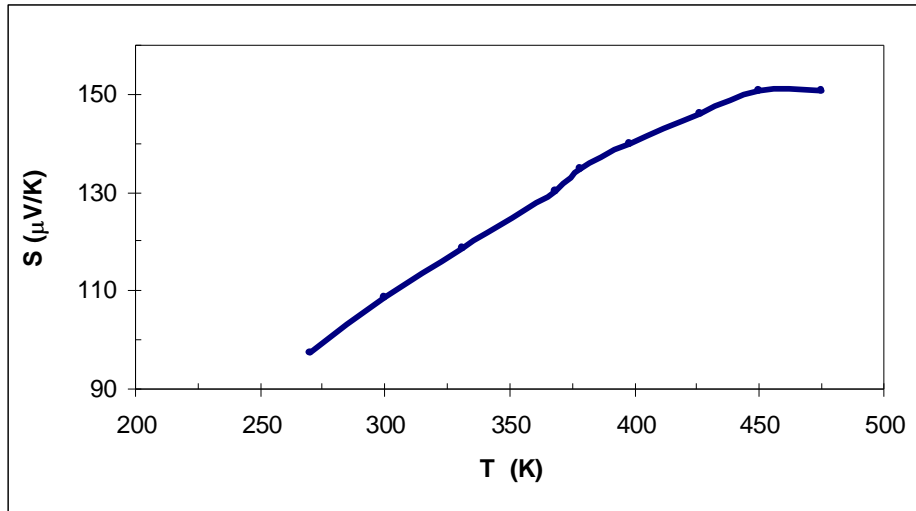


Fig. 5.46.

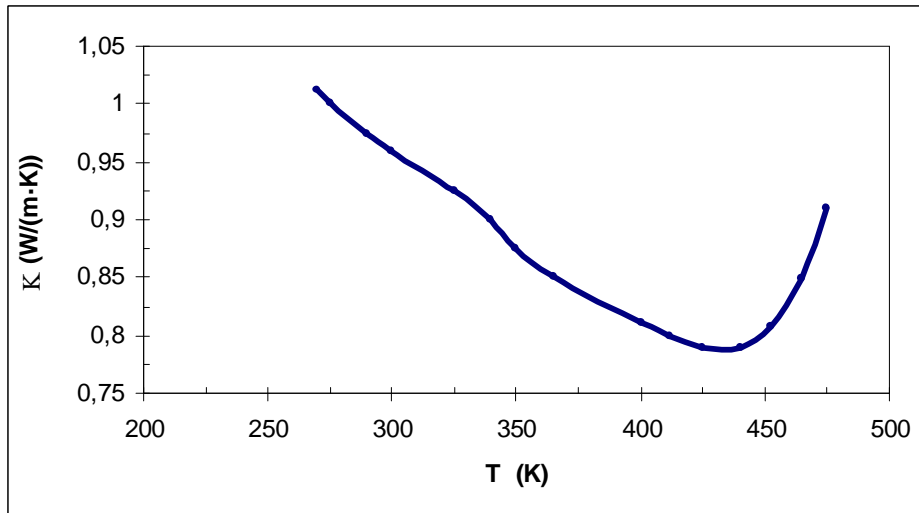


Fig. 5.47.

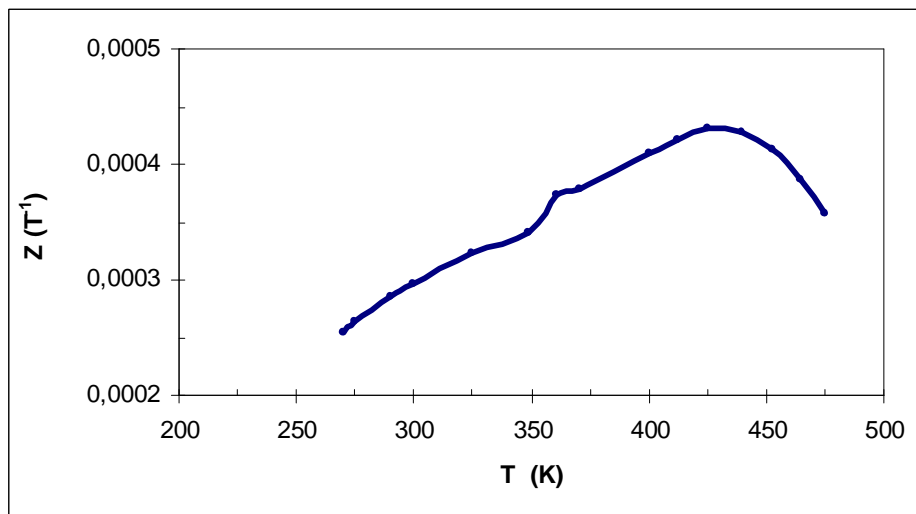


Fig. 5.48.

### 5.4.2. DETECCIÓN DE LA ANISOTROPÍA MEDIANTE MICROPROBE

La mayoría de los materiales semiconductores termoeléctricos presentan un comportamiento anisotrópico en la conductividad eléctrica y térmica. También muestran esta anisotropía en el coeficiente de Seebeck. Dependiendo de la geometría del cristal el coeficiente de Seebeck puede variar en el  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  alrededor del 20% entre dos direcciones, la del eje  $c$  y la perpendicular al eje  $c$ , dirección de crecimiento del cristal.

En las siguientes figuras (Fig. 5.49. y 5.50.) se observan muestras de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  medidas de forma espacial con el microprobe. Las caras adyacentes de la muestra con un vértice común se escanean observándose grandes zonas granuladas que muestran un valor de Seebeck relativamente alto y diferentes a la del resto de la misma superficie. Denota en todo caso una variación en la orientación cristalina.

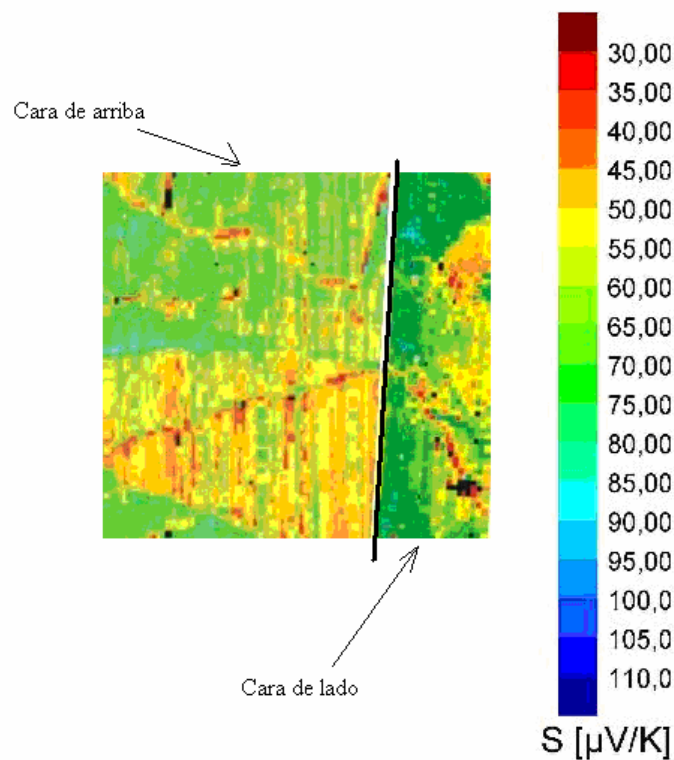


Fig.5.49. Muestras de  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  medidas de forma espacial con el microprobe



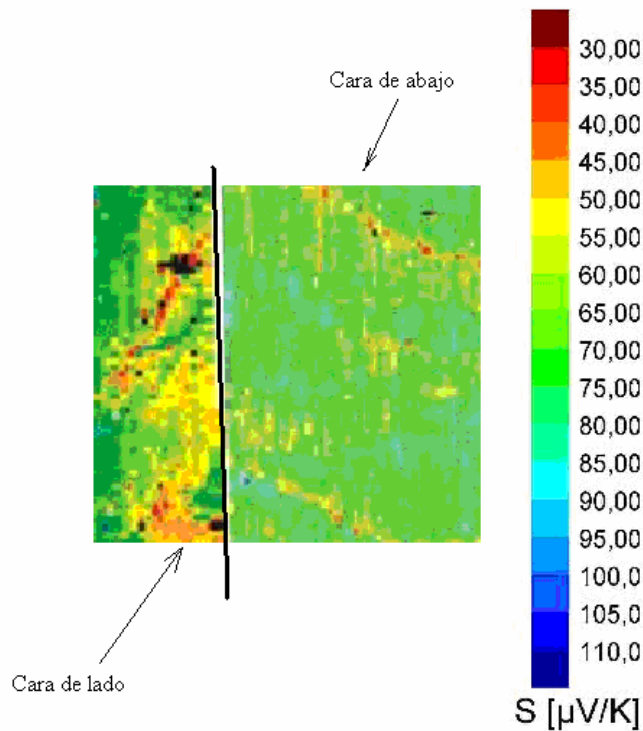


Fig.5.50. Muestras de  $Zn_4Sb_3$  medidas de forma espacial con el microprobe

Está claro que la diferencia en el coeficiente de Seebeck entre las dos caras adyacentes en algún área de la superficie denota una anisotropía en las propiedades termoeléctricas. El coeficiente de Seebeck en la zona más clara de la cara de arriba es del orden de  $50 \mu V/K$ , mientras que en el lateral es del orden de  $85 \mu V/K$ .

## 5.5. CONSIDERACIONES SOBRE LOS EXPERIMENTOS 2 Y 3

Se ha encontrado una buena combinación de parámetros para una Skutterudite de nanoescala en su granulado determinándose que la mejor opción se encuentra en una temperatura de  $450^\circ C$ , presión  $100 \text{ Mpa}$  y  $30$  minutos de duración en el recocido. Varias muestras se han considerado con diferentes grados de pureza, aunque no se ha especificado explícitamente en las pruebas realizadas. Es muy importante que el proceso de fabricación se haga en una atmósfera libre de oxígeno o de agua para garantizar la pureza del proceso. Se ha realizado en presencia de un gas inerte como el argón.

Muy importante es considerar que las medidas realizadas muestran que la nano tecnología es capaz de generar materiales termoeléctricos con una importante reducción de la conductividad térmica. En comparación con elementos volumétricos (bulk) conocidos se obtienen conductividades térmicas reducidas en un factor de  $4$  o  $5$ .

El coeficiente de Seebeck en el material  $Zn_4Sb_3$  es relativamente alto del orden de los  $170 \mu V/K$  a una temperatura de  $450K$  consiguiéndose una figura de mérito de  $0,45$  aproximadamente.

## 5.6. IMPLEMENTACIÓN DE UN MONOMÓDULO CON MATERIAL SKUTTERUDITE

En este apartado se medirá parámetros termoeléctricos de un monomódulo construido con los materiales estudiados en los apartados anteriores. En concreto el material tipo  $\text{CoSb}_3$  (M1) que actúa de pel de tipo n y el  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  que actúa como el pel de tipo p. Para soldar éstos materiales al cobre que sirve de conductor entre ellos se utiliza un compuesto de PbSb. como material de aporte. La soldadura debe ser realizada libre de oxígeno para que no se produzca oxidación (en concreto se utiliza gas argón para crear el ambiente adecuado) y la temperatura de soldadura no es demasiada alta (unos  $450^\circ\text{C}$ ) lo cual es interesante desde el punto de vista de no degradar los materiales a soldar. Otra opción que no se ha contemplado en este experimento es la utilización de ultrasonidos para la soldadura. En la Fig. 5.51. se observa el material  $\text{CoSb}_3$  soldado al cobre,



*Fig. 5.51. Material  $\text{CoSb}_3$  soldado al cobre*

En la siguiente figura se observa un termomódulo simple ,



*Fig. 5.52. Termomódulo simple*

### 5.6.1. EXPERIMENTO

Se dispone el monomódulo así realizado de tal forma que su cara fría se mantiene constante a 370K y la cara caliente a 450K (a temperaturas más altas existen problemas con la soldadura) y se recogen los resultados en el tiempo como se observa en la siguiente gráfica en circuito abierto.

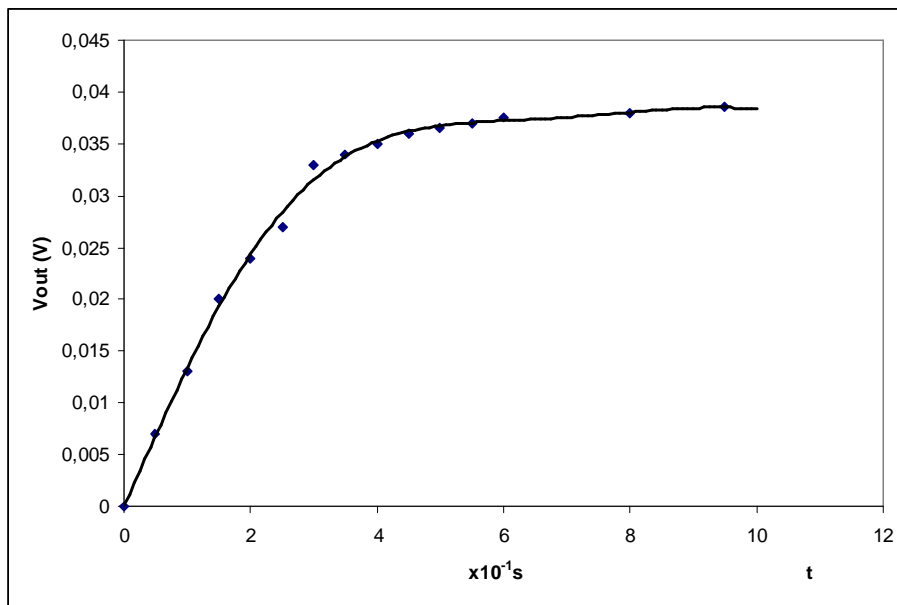


Fig. 5.53. Evolución de la tensión en el termomódulo

En la gráfica se observa que la máxima tensión que se puede obtener es 0,038V con una  $\Delta T$  de 150K aproximadamente, que corresponde a un coeficiente de Seebeck de unos 100  $\mu V/K$ . Los valores que se tienen en el apartado anterior sobre estos materiales se acercan a este resultado.

La eficiencia de un termomódulo es definida como el ratio entre la potencia eléctrica dada por el dispositivo y el flujo de calor a través de dicho módulo si actúa en modo Seebeck. Cuando trabaja justo a la inversa, es decir, como generador de flujo de calor (bomba de calor) o modo Peltier la relación definida anteriormente es a la inversa. Si trabajamos en la última situación (modo Peltier) se define el COP como el cociente entre el flujo de calor de la parte fría del monomódulo ( $Q_c$ ) y la potencia eléctrica dada para alimentar dicho dispositivo si se evalúa el sistema manteniendo la temperatura de la parte caliente constante.

$$COP = \frac{Q_c}{P_e} \quad (5.6)$$

Existen varios métodos para evaluar el flujo de calor en un termomódulo. Un primer método consistiría en medir directamente el flujo en el generador de calor[1]. Es difícil evitar las pérdidas en el sistema de medición. Otra manera es estimar el flujo mediante la medida del gradiente de temperatura a través de una barra de un metal

conocido (como el Ni)[]. La conductividad térmica se sabe en el metal de referencia y a partir de este dato es posible conocer la evolución del flujo de calor a través de ese material.

El inconveniente que puede tener este método es la posible incertidumbre en la conductividad térmica del metal de referencia. Otra forma es medir el incremento (o decremento) de temperatura a través de un flujo de líquido que fluye por una de las caras del termomódulo. El inconveniente es que el incremento no debería ser muy elevado (5 K) ya que se tendría una distribución no homogénea de la temperatura en el fluido. En la siguiente figuras se muestran los esquemas de la configuración para realizar las medidas tanto en modo Peltier como en modo Seebeck,

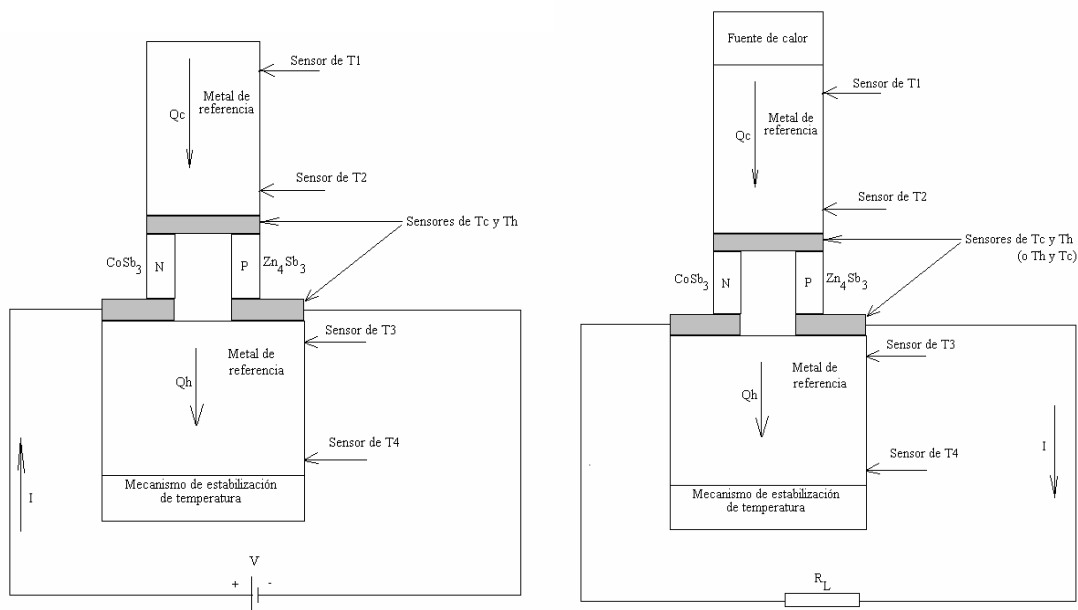


Fig. 5.54. Proceso de medida de  $Q$  según una estructura Peltier o Seebeck

A partir del desarrollo realizado en el apartado 2.2. del capítulo 2 la expresión (5.6) se puede dejar como,

$$\text{COP} = \frac{Q_C}{P_e} = \left( \frac{T_C}{T_H - T_C} \right) \cdot \left( \frac{m_{\text{opt}} - \frac{T_H}{T_C}}{m_{\text{opt}} + 1} \right) = \text{COP}_{\text{Carnot}} \cdot \text{COP}_{\text{relativo}} \quad (5.7)$$

en donde,

$$\text{COP}_{\text{Carnot}} = \left( \frac{T_C}{T_H - T_C} \right) \text{ es la eficiencia de Carnot}$$

$$\text{COP}_{\text{relativo}} = \left( \frac{m_{\text{opt}} - \frac{T_H}{T_C}}{m_{\text{opt}} + 1} \right) \text{ con } m_{\text{opt}} \text{ definido en la ecuación (2.4), es la eficiencia}$$

relativa debida a las características del material termoeléctrico utilizado en la realización del termomódulo.

$Q_C$  es el flujo de calor en la parte fría.

$P_e$  es la potencia eléctrica de entrada.

$T_H$  y  $T_C$  son las temperaturas caliente y fría respectivamente.

También se puede definir el COP desde el punto de vista del flujo de calor en la parte caliente, es decir,  $Q_H$  cuya expresión vendría dada por,

$$\text{COP} = \frac{Q_H}{P_e} = \left( \frac{T_H}{T_H - T_C} \right) \cdot \left( \frac{m_{\text{opt}} - \frac{T_C}{T_H}}{m_{\text{opt}} + 1} \right) = \text{COP}_{\text{Carnot}} \cdot \text{COP}_{\text{relativo}} \quad (5.8)$$

En la siguiente gráfica se observa la evolución de  $m_0$  en función de la temperatura fría ( $T_C$ ) manteniendo a 450 K la temperatura caliente ( $T_H$ ). La figura de mérito  $Z$  es la hallada en apartados anteriores,

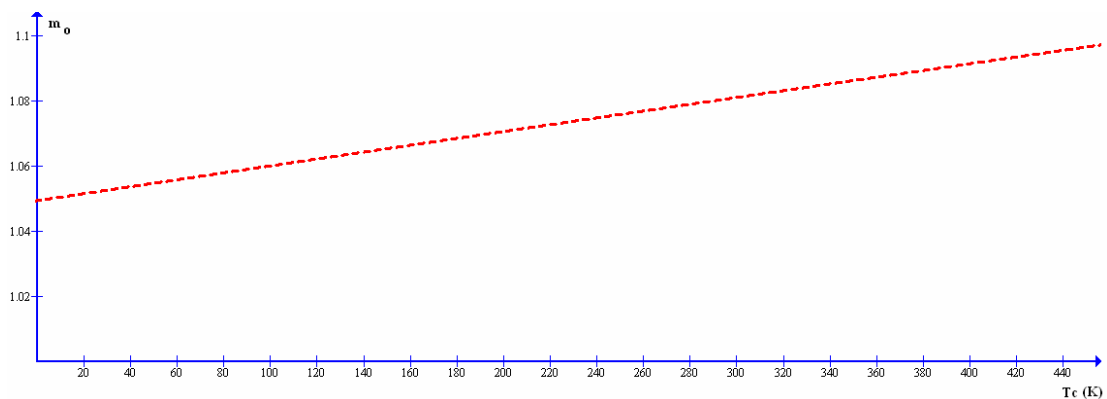


Fig. 5.55. Parámetro  $m_0$  en función de  $T_C$

El COP experimental que se obtiene cuando  $T_C$  es variable y  $T_H$  es constante se observa en la gráfica siguiente (Fig. 5.56.),

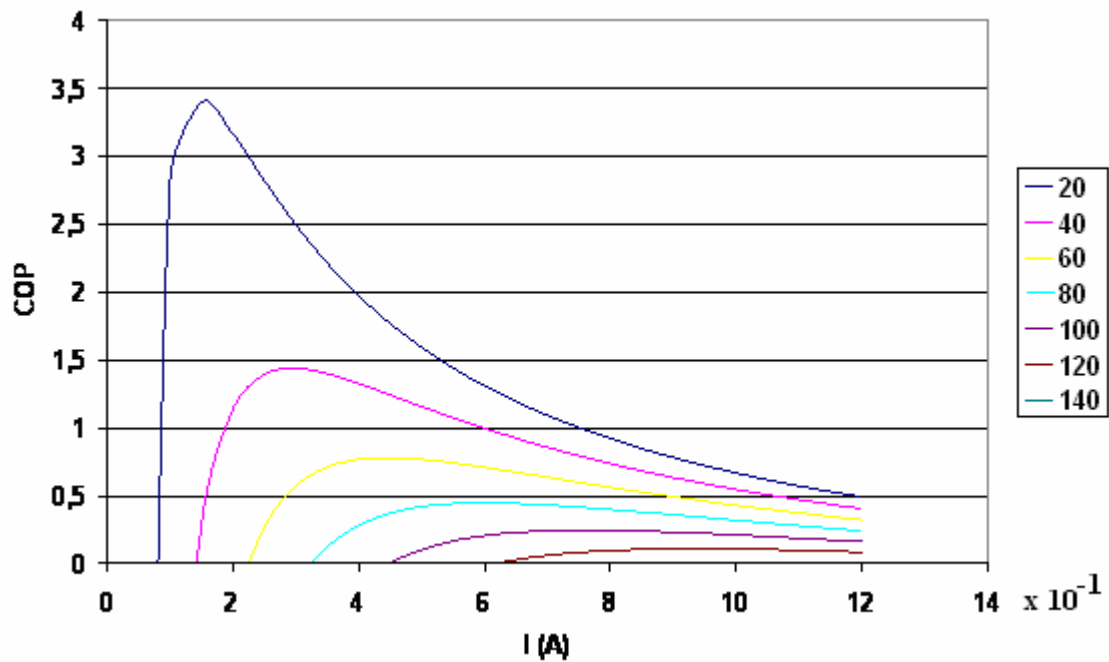


Fig. 5.56. COP experimental con  $T_C$  variable y  $T_H$  constante

Evidentemente cuanto más alto es el salto térmico que se desea menor es el COP del monomódulo estudiado. Una evaluación del flujo en la cara fría en función de la corriente para diferentes saltos térmicos se observan en la figura (Fig.).

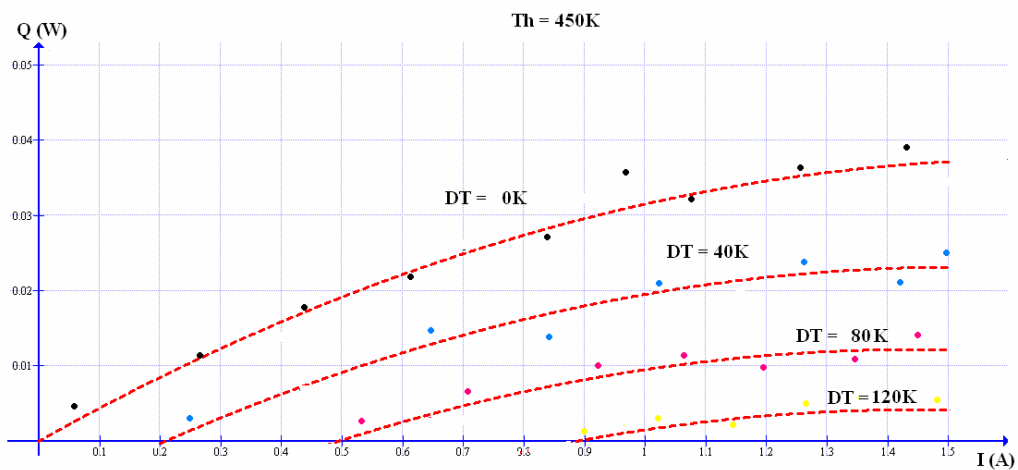


Fig. 5.57. Evaluación del flujo en la cara fría en función de la corriente para diferentes saltos térmicos

Ciertamente como monomódulo no tiene un rendimiento muy alto. El flujo máximo como bomba de calor en su cara fría ( $Q_c$ ) es apenas de 0,03W. De todas formas es interesante comprobar que dependiendo de la nanoestructura (dimensión de grano) el rendimiento varía y mejora en todo caso las características del  $\text{CoSb}_3$  desarrollado con técnica no nanoestructuradas.

## 5.7. CONCLUSIONES.

En este capítulo se han desarrollado varios experimentos en relación con material Skutterudite preparado mediante nanotecnología y desarrollado en colaboración con el DLR y PANCO. Constituye el núcleo de esta tesis y se divide en tres experimentos básicos:

- Estudio del material Co-Sb con nanoestructura.
- Estudio del material Co-Sb nanoestructurado en donde parte del Co se sustituye por Ni.
- Estudio de un monomódulo constituido en base a los materiales estudiados.

Nakagawa et al. [110] estudió el efecto del tamaño de grano en las propiedades termoeléctricas en el  $\text{CoSb}_3$  implementado a alta presión ; los granos tienen un tamaño comprendido en  $1\mu\text{m}$  y  $40\mu\text{m}$ . Una conductividad térmica de unos 4,19 W/mK se obtuvo a  $293^\circ\text{C}$  que es un 40% inferior a un cristal simple del mismo material. Para mejorar las características termoeléctricas es importante entender la relación entre los parámetros del proceso, microestructura y propiedades de transporte [110].

En este trabajo se observa el aumento de ZT mediante un nanoestructurado del material termoeléctrico a través de síntesis de  $\text{CoSb}_3$  no rellenas. Las muestras se prepararon con diferentes tamaños de partículas por “annealing” (recocido) del material nanoestructurado. En esta tesis se miden las propiedades termoeléctricas de las muestras preparadas. Es también realizado un instrumental específico para obtener las mediciones como es la observación del coeficiente de Seebeck mediante escaneo superficial con “microprobe”.

Ha sido observado que la conductividad térmica del  $\text{CoSb}_3$  obtenido por alta presión y temperatura tiene un orden de magnitud inferior cuando se emplea nanopartículas (granulado). Los valores altos de  $\kappa$  son todavía más bajos que los dados en la literatura al respecto en relación con el cristal simple de  $\text{CoSb}_3$  ( $\kappa=11\text{W/mk}$ ). Las Skutterudites nanoestructuradas que han servido como muestras han demostrado una baja conductividad térmica, una relativa baja conductividad eléctrica y unos valores relativamente bajos del coeficiente de Seebeck. A pesar de todo , el alto valor de ZT de 0,17 obtenido a 611 K es mucho mayor que los valores conseguidos en la literatura [111][110] de 0,05 a 750 K y 0,1 a 673 K en Skutterudites no rellenas preparadas por medios convencionales. La optimización en la concentración por dopaje y de las condiciones de compactación puede aumentar las características termoeléctricas en este tipo de estructuras.

A partir de polvo nanoestructurado de Skutterudites no rellenada de  $\text{CoSb}_3$  con una sustitución parcial de Co por Ni se ha desarrollado varias muestras a alta presión y temperatura para realizar su caracterización. El coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica se han medido en función de la temperatura con instrumental similar al utilizado en el experimento 1.

El polvo fue prensado a diferentes combinaciones de temperatura y presión según se observa en la tabla 5.2. Se han creado muestras a bajo valor de presión y temperatura y muestras a alto nivel de presión y temperatura para trabajar al límite de la densidad del grano.

El aumento de temperatura incrementa la figura de mérito y es posible conseguir altos valores de ZT en temperaturas incluso superiores a  $500^\circ\text{C}$ . Un resumen de resultados se puede observar en la gráfica de (Fig. 5.40.). La relación  $\sigma/\kappa$  está en función de la presión y temperatura para diferentes proporciones de Ni. En general la sustitución parcial del Ni por el Co mejora las características del material Skutterudite nanoestructurado investigado.

En este capítulo también se utiliza el material  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  como base para estudiar mediante microprobe sus características anisotrópicas.

Por último en este apartado se ha desarrollado y estudiado un monomódulo termoeléctrico en base a los materiales termoeléctricos estudiados. En concreto el material tipo  $\text{CoSb}_3$  (M1) que actúa de tipo n y el  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  que actúa como el tipo p. Se observa un bajo rendimiento en el monomódulo. Con la utilización de Co-Sb-Ni y con mejoras en la elaboración de la estructura aumentaría fácilmente dicho rendimiento.



## **CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES**

### **6.1. INTRODUCCIÓN**

Este capítulo tiene como objetivo realizar un elenco de las diferentes conclusiones que se han ido exponiendo en los diferentes capítulos de que consta esta tesis. El núcleo de la aportación se centra en el trabajo de caracterización de compuestos nanoestructurados desarrollado por el autor en un ámbito de investigación Europea en colaboración con el DLR (German Aerospace Centre) y PANCO (Physics Technology Development) apoyado por las diferentes herramientas de simulación e instrumentación específica creadas para desarrollar adecuadamente los objetivos que inicialmente se pretendían.

En la última parte de este capítulo se exponen las diferentes líneas de investigación que se desprenden de esta tesis. El estudio de diferentes materiales con características termoeléctricas para obtener un máximo rendimiento es un abanico abierto a un sin fin de posibilidades tanto en la combinación de elementos como en el proceso de fabricación de dichos elementos. Además la estructura de la monoestructura es también un motivo fundamental para el futuro avance en los sistemas termoeléctricos cada vez más efectivos.

### **6.2. ANTECEDENTES**

Este trabajo de investigación se ha centrado en el desarrollo y caracterización de materiales nanoestructurados del grupo de las Skutterudites y previamente se ha diseñado herramientas de simulación que se ha utilizado en rangos de temperatura ambiente en compuestos como los derivados del (BiTe) para después obtener una caracterización adecuada de compuestos que pertenece al grupo de las Skutterudites nanoestructurada.

El rango de temperaturas en la aplicación es amplio en los materiales termoeléctricos y se puede realizar la siguiente división:

#### 1) Compuestos de Bismuto Telurio.

Este material normalmente incluye Selenio para conseguirlos del tipo n. Normalmente la máxima Z se consigue sobre los 300K . Este valor puede variar en función de la temperatura, cambios en su composición y el material de usado para el dopado. La máxima temperatura a la que este material puede ser utilizado es función de su degradación con la temperatura. Está generalmente aceptado que este material termoeléctrico no se debe usar de forma continuada por encima de los 250° C.

## 2) Compuestos del Bismuto Antimonio.

Este compuesto sólo existe como un material tipo n . Goldsmid [83] propone que puede ser usado como un superconductor.

## 3) Materiales en estudio.

Compuestos como las Skutterudites que poseen propiedades de transporte muy adecuadas como materiales termoeléctricos. Estudios de compuestos de  $\text{CoAs}_3$  ,  $\text{RhAs}_3$  ,  $\text{CoSb}_3$  ,  $\text{RhSb}_3$  y  $\text{IrSb}_3$  han mostrado que la caracterización de muestras llevan consigo portadores con masas efectivas bajas con una gran movilidad , pequeña resistencia eléctrica y coeficientes de Seebeck apropiados. En los compuestos de material n la movilidad es menor, aunque se pueden obtener pequeña resistencia eléctrica y apropiados valores de Seebeck con el suficiente dopado en el material. En esta tesis se ha caracterizado compuestos de Skutterudites mediante la medición directa y con instrumental desarrollado para ello. Recientes experimentos han demostrado que algunos compuestos ternarios como el  $\text{Ru}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}\text{Sb}_3$  y Skutterudites rellenas como el  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  consiguen una menor conductividad térmica interna que favorece el proceso termoeléctrico. Se obtienen valores de ZT muy eficientes en estos compuestos para temperaturas alrededor de 500-600°C. Desafortunadamente las figuras de mérito para valores de temperatura de 300K son todavía pequeños y los compuestos de BiTe son todavía más eficientes.

Otros materiales han sido estudiados, en particular intermetálicos como el TiNiSn [99] y compuestos orgánicos.

Varias instituciones Europeas entre las que se encuentra el DLR y PANCO han aunado su esfuerzo para estudiar nuevos compuestos basados en Skutterudites pulverizado con un tamaño de grano del orden de los nanos, es decir, nanoestructurado. La investigación derivada de este esfuerzo conjunto para obtener un mejor rendimiento en la estructura termoeléctrica ha motivado al autor de esta tesis para el estudio de la bibliografía relacionada en el tema de la caracterización de estos elementos. Como fruto de la relación con este ámbito de investigación y la aportación de algunos trabajos relacionados con la instrumentación especializada en los parámetros que caracterizan el elemento termoeléctrico, se inicia el desarrollo de esta tesis.

## 6.3. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de investigación se ha implementado la caracterización del semiconductor en la que se basa la estructura termoeléctrica desarrollada con Skutterudites nanoestructuradas bajo diferentes procesos de fabricación, en concreto compuestos del tipo Co-Ni-Sb, realizando un estudio de sus características intrínsecas relacionadas con las propiedades termoeléctricas como es la figura de mérito mediante herramientas diseñadas para ese propósito haciendo analogías con el comportamiento de materiales clásicos. También se muestra el desarrollo de instrumental específico.

El capítulo 2 se ha dedicado a la presentación de una serie de modelos del monomódulo y de la estructura básica del sistema termoeléctrico con el objetivo de conocer el comportamiento del pellet ante diferentes visiones de simulación. El modelo continuo basa su desarrollo en la utilización de los parámetros medios tomados desde diferentes concepciones en función de la temperatura y sobre todo el material semiconductor. Con la utilización de modelos basados en elementos finitos se simplifica la realización de software de soporte ya que es relativamente más fácil introducir parámetros en cada uno de los elementos en que se divide el material.

Se introduce modelos básicos que permiten la simulación de un monomódulo termoeléctrico utilizando Matlab-Simulink. Se da a conocer el modelo completo de una estructura termoeléctrica donde se va añadiendo diferentes parámetros que completan el modelo unidimensional presentado.

También se desarrolla un modelo en dos dimensiones que permite introducir la naturaleza anisotrópica del material semiconductor termoeléctrico. Se debe mencionar el hecho de que este tipo de estudio es interesante para perfeccionar el comportamiento de instrumental específico como es “microprobe”. Se presenta el desarrollo del modelo en elementos finitos que se aplica a un estudio comparativo con el modelo continuo en un monomódulo básico.

Estas herramientas sirven como soporte en el desarrollo de los materiales estudiados en los capítulos siguientes.

En el capítulo 3 se ha desarrollado el estudio de algunos compuestos termoeléctricos basados en el BiTe. Se ha realizado la caracterización de un compuesto basado en  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  desarrollado en colaboración con PANCO y DLR que intenta explotar las características del BiTe a temperaturas ambientales (sobre 300K). Previamente se ha desarrollado una serie de conceptos teóricos que explican diferentes técnicas en el desarrollo de materiales termoeléctricos como el diseño en 2D quantum well que conlleva multitud de ventajas en cuanto se consiguen figuras de mérito superiores que en bulk.

Un buen material termoeléctrico es el que tiene un alto ZT en reducidas dimensiones de “qw”(quantum well). Los resultados para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  indica que la optimización de  $\zeta$  (potencial electro-químico) lleva a una optimización de la concentración de portadores y como se muestra en la Fig. 3.2. la densidad óptima de dichos portadores ( $n$ ) se incrementa cuando se decrecienta  $d_w$ .

Las soluciones basadas en  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  exhiben una fuerte anisotropía en las propiedades de transporte debido a la propia anisotropía de la masa efectiva y a la anisotropía de los fenómenos de dispersión que son consecuencia de la anisotropía en las vibraciones del propio cristal. El fenómeno de anisotropía se incrementa en el plano 111 y un aumento del factor de mérito Z coincide con un mayor comportamiento anisotrópico.

En los módulos termoeléctricos destinados a generar corriente eléctrica un factor importante a considerar es la longitud del pel en función de su área. Se determina la influencia de este concepto en el comportamiento del monomódulo. Se ha realizado también el estudio de la respuesta del sistema termoeléctrico como monomódulo

cuando aplicamos un pulso de flujo de calor obteniéndose una respuesta en modo Seebeck .

Se han realizado varios experimentos en colaboración con PANCO y el DLR con compuestos del tipo  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$ . Las propiedades termoeléctricas se midieron para tres compuestos:

M1:  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 1 de  $(\text{SbI}_3, \text{Te})$

M2:  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,3}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,67}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$  con dopado 2 de  $(\text{SbI}_3, \text{Te})$

M3:  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,1}$  con dopado de  $(\text{SbI}_3)$

Los resultados generales de dichas propiedades termoeléctricas a temperatura ambiente (300 K) son los que se exponen en la tabla 3.6. El coeficiente de Seebeck de un material no es constante en toda la superficie de éste. Para hallar el coeficiente de seebeck y otras propiedades relacionadas como por ejemplo la homogeneidad del material se ha utilizado la herramienta “microprobe” que nos da una imagen de dicho coeficiente extendido por la superficie del compuesto que se analiza. Como el semiconductor tiene características de anisotropía las pruebas se han realizado en base a un corte perpendicular a la dirección de mayor transporte termoeléctrico.

Por último, en el capítulo 3 se ha estudiado un monomódulo en base a los materiales estudiados. Conocidas las características físicas de los materiales termoeléctricos que sirven como semiconductores: Muestra 1 (tipo P) y Muestra 3 (tipo N) en el último apartado se ha encontrado las características de un monomódulo termoeléctrico constituido por un pel tipo n , por un pel tipo p y por los conductores (cobre) de unión entre ellos básicamente. Se observa que cuando se aplica 0,1V al termomódulo encontrándose a temperatura ambiente inicialmente, alcanza una variación de temperatura  $\Delta T = 0,25^\circ\text{C}$  aproximadamente.

En el capítulo 4 se ha desarrollado el material Skutterudite como base en la experimentación que forma la parte esencial de esta tesis.

El sistema Skutterudite posee las condiciones básicas para obtener una figura de mérito Z alta. Tal como fue descrito por Slack [18][41], la estructura está compuesta por una gran celda unitaria, baja diferencia de electronegatividad entre los átomos que la constituyen con alta movilidad de cargas.

Además, Skutterudites forman estructuras covalentes con bajo índice de coordinación entre los átomos que la constituye lo que contribuye a la posible incorporación de nuevos átomos en el gran vacío intersticial que existe. Nuevos compuestos se pueden formar a partir de nuevos átomos incorporados en el vacío intersticial. La incorporación de ciertos átomos en ese vacío intersticial puede reducir la conductividad térmica del material completo cuestión que es muy interesante para aplicaciones termoeléctricas.

Debido a la importancia de la conductividad térmica en la figura de mérito  $Z$  varios mecanismos son empleados para reducir dicha conductancia térmica en la estructura. Algunos de estos mecanismos son: cambio de dopantes portadores, mezcla de valencias, vacíos rellenos, defectos estructurales, etc. En general estos mecanismos dan lugar a estructuras con características diferentes en cuanto al rango de aplicación. Todos dan lugar a estructuras con conductividad térmica inferior que en las Skutterudites binarias.

Se han estudiado soluciones de Skutterudites basadas en compuestos del tipo  $\text{CoSb}_{3-x}\text{As}_x$  para temperaturas hasta 700K. El experimento realizado es una reproducción desarrollada en colaboración con PANCO (Germany) y que inicialmente se realizó en el JET Propulsión Laboratory. El proceso básico está desarrollado en la influencia del mecanismo de difusión de cargas en una red cristalina con propiedades elásticas. El objetivo en este experimento ha sido la disminución de la conductividad térmica de red dejando intacta las propiedades eléctricas.

El coeficiente de Seebeck y la resistividad eléctrica se ha medido mediante microprobe. La conductividad térmica a alta temperatura se ha determinado mediante laser-flash. En la tabla 4.1. se observan los datos más significativos de diferentes composiciones de  $\text{CoSb}_{3-x}\text{As}_x$ .

En el capítulo 5 se han desarrollado varios experimentos en relación con material Skutterudite preparado mediante nanotecnología y desarrollado en colaboración con el DLR y PANCO. Constituye el núcleo de esta tesis y se divide en tres experimentos básicos: -Estudio del material Co-Sb con nanoestructura. -Estudio del material Co-Sb nanoestructurado en donde parte del Co se sustituye por Ni para estudiar sus características termoeléctricas. -Estudio de un monomódulo constituido en base a los materiales estudiados.

Nakagawa et al. [110] estudió el efecto del tamaño de grano en las propiedades termoeléctricas en el  $\text{CoSb}_3$  implementado a alta presión; los granos tienen un tamaño comprendido en  $1\mu\text{m}$  y  $40\mu\text{m}$ . Una conductividad térmica de unos  $4,19 \text{ W/mK}$  se obtuvo a  $293^\circ\text{C}$  que es un 40% inferior a un cristal simple del mismo material. Para mejorar las características termoeléctricas es importante entender la relación entre los parámetros del proceso, microestructura y propiedades de transporte [110]. En el trabajo total se observa el aumento de  $ZT$  mediante un nanoestructurado del material termoeléctrico a través de síntesis de  $\text{CoSb}_3$  no rellenas. Las muestras se prepararon con diferentes tamaños de partículas por "annealing" (recocido) del material nanoestructurado. En esta tesis se miden las propiedades termoeléctricas de las muestras preparadas. Es realizado un instrumental específico para realizar dichas mediciones como es la observación del coeficiente de Seebeck mediante escaneo de "microprobe".

Ha sido observado que la conductividad térmica del  $\text{CoSb}_3$  obtenido por alta presión y temperatura tiene un orden de magnitud inferior cuando se emplea nanopartículas (granulado). Los valores altos de  $\kappa$  son todavía más bajos que los dados en la literatura al respecto en relación con el cristal simple de  $\text{CoSb}_3$  ( $\kappa=11\text{W/mk}$ ). Las nanoestructuradas Skutterudites que han servido como muestras han demostrado una baja conductividad térmica, una relativa baja conductividad eléctrica y unos valores relativamente bajos del coeficiente de Seebeck. A pesar de todo, el alto valor de  $ZT$  de 0,17 obtenido a 611 K es mucho mayor que los valores conseguidos en la literatura

[111][110] de 0,05 a 750 K y 0,1 a 673 K en Skutterudites no rellenas preparadas por medios convencionales. La optimización en la concentración por dopaje y de las condiciones de compactación puede aumentar las características termoeléctricas en este tipo de estructuras.

A partir de polvo nanoestructurado de Skutterudites no rellena de  $\text{CoSb}_3$  con una sustitución parcial de Co por Ni se ha desarrollado varias muestras a alta presión y temperatura para realizar su caracterización. El coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica se han medido en función de la temperatura con instrumental similar al utilizado en el experimento 1. El polvo fue prensado a diferentes combinaciones de temperatura y presión según se observa en la tabla 5.2. Se han creado muestras a bajo valor de presión y temperatura y muestras a alto nivel de presión y temperatura para trabajar al límite de la densidad del grano.

El aumento de temperatura se incrementa la figura de mérito y es posible conseguir altos valores de ZT en temperaturas incluso superiores a 500°C. Un resumen de resultados se puede observar en la siguiente gráfica (Fig. 5.40.). La relación  $\sigma/\kappa$  está en función de la presión y temperatura para diferentes proporciones de Ni. En general la sustitución parcial del Ni por el Co mejoran las características del material Skutterudite nanoestructurado investigado.

En el capítulo 5 también se utiliza el material  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  como base para estudiar mediante microprobe sus características anisotrópicas.

Por último se ha desarrollado y estudiado un monomódulo termoeléctrico en base a los materiales termoeléctricos estudiados. En concreto el material tipo  $\text{CoSb}_3$  (M1) que actúa de pel tipo n y el  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  que actúa como el pel de tipo p. Se observa un bajo rendimiento en el monomódulo, pero con cambios en la elaboración de la estructura es fácil mejorar su funcionalidad (por ejemplo el sistema de ensamblaje entre elementos tales como el cobre con los materiales semiconductores, soldadura básicamente).

Aunque las medidas mostradas en esta tesis demuestran que la nanotecnología de hecho es capaz de realizar materiales termoeléctricos que reducen apreciablemente la conductividad térmica es necesario realizar más esfuerzos en la obtención de compuestos que mejoren las prestaciones termoeléctricas. De todas formas, en relación con los materiales crecidos en volumen que se conocen, se reduce la conductividad térmica en un orden de 3 a 4.

#### **6.4. FUTURAS LINEAS DE TRABAJO**

En este apartado se dan a conocer algunas propuestas que darían continuidad, en diferentes vertientes de desarrollo, el estudio que se ha realizado en esta tesis doctoral tanto en el área de los materiales termoeléctricos como en la estructura como monomódulo y sistemas de aplicación.

#### 6.4.1. NUEVOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

En este trabajo de investigación se ha abordado primordialmente compuestos Skutterudites basados en la utilización del  $\text{CoSb}_3$  nanoestructurado en donde se ha sustituido el Co parcialmente por Ni para aumentar las características termoeléctricas.

Los resultados que se han obtenido pueden ser la base para el estudio de materiales también basados en el  $\text{CoSb}_3$ , pero con la sustitución de su estructura por nuevos elementos. El Nb (Niobio), es un elemento investigado y actúa como dopante de tipo p sustituyendo a átomos de Co. La conductividad eléctrica es factible de ser incrementada en el compuesto final, aunque futuras líneas de investigación confirmarán su utilidad.

Otras líneas de investigación se pueden abrir en el terreno de los materiales nanoestructurados. Los compuestos de Bi Te son todavía ideales para trabajar en el rango de la temperatura ambiente. La fabricación de material BiTe nanoestructurado en forma de capas (films) mediante la utilización de electrodeposición podría constituir una ventaja sobre todo en la aplicación sobre dispositivos que trabajan a temperaturas elevadas en un área relativamente pequeña. Se trataría del concepto de “thick film” frente al “thin film” donde existe latente el problema de desalojar el calor desarrollado en un área pequeña. Otra idea que aparece es la posibilidad de modular el grosor del “thick film” en función de la cantidad de calor que se deba desalojar.

El efecto del tamaño de grano del orden de nanos solo es posible estudiarlo mediante instrumentación adecuada (EMPA, SEM, TEM). El desarrollo de estos instrumentos también debe ir en paralelo con el desarrollo de la investigación.

#### 6.4.2. ESTRUCTURAS TERMOELÉCTRICAS

Otra línea de investigación que se podría derivar a partir del estudio realizado en esta tesis es la realización de estructuras termoeléctricas (células termoeléctricas) basadas en el material estudiado. El estudio de nuevas cerámicas y nuevos materiales de acoplamiento para formar los monomódulos son esenciales en el ámbito de aplicación de las Skutterudites donde su verdadero rendimiento se muestra a temperaturas más altas que la de ambiente.

Experimentos realizados entorno a la realización de estas estructuras con material combinado de  $\text{CoSb}_3$  y  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  se muestra en la siguiente figura,



*Fig. 6.1. Estructura termoeléctrica en base a material nanoestructurado*



*Fig. 6.2. Otro prototipo de la misma estructura planteada*

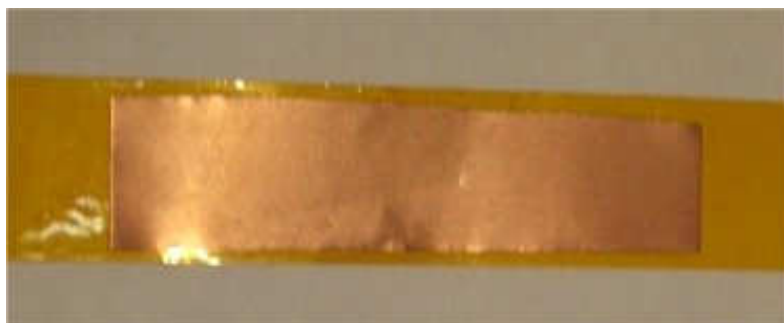
Otra estructura termoeléctrica que puede resolver problemas tales como la flexibilidad de la que carece la cerámica tradicional y que puede combinar perfectamente con los materiales estudiados en esta tesis y futuros que se puedan desarrollar y mejoren sus características termoeléctricas es la que aprovecha las características del Kapton,

1- El Kapton es un material que tiene grandes ventajas ya que soporta temperaturas extremas que van desde  $-220^{\circ}\text{C}$  a  $800^{\circ}\text{C}$ . Añadiendo una fina capa de cobre sobre el Kapton mejorará el comportamiento termoeléctrico global.

2- La combinación con material p y n basado en Skutterudites realizado mediante técnicas de nanoestructuración darían una consistencia ideal para resolver problemas termoeléctricos en un orden de temperaturas altas.

3- El problema de la soldadura entre materiales se podría resolver mediante ultrasonidos.

En las siguientes figuras se muestran algunas realizaciones que muestran la potencialidad de estructuras con Kapton,



*Fig. 6.3. Material Kapton más film de cobre*



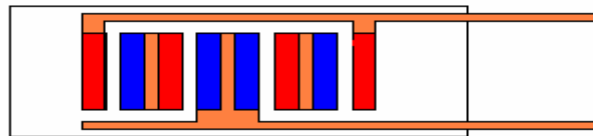
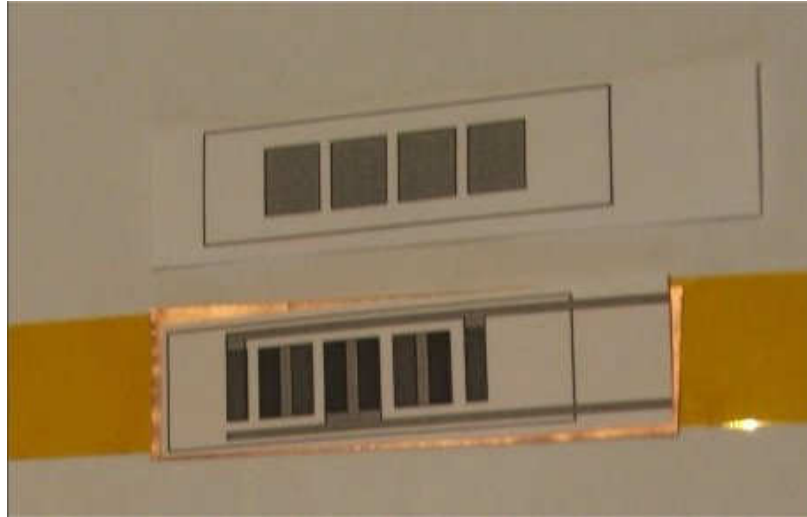


Fig. 6.4. Diseño de un prototipo

El prototipo que se muestra en las figuras siguientes es el inicio de una línea de investigación cuyo objetivo es desarrollar una estructura termoelectrica basada en material nanoestructurado Skutterudite Co-Sb-Ni (se probará con otros materiales también) utilizando electrodeposición para depositarlo en el cobre que forma parte de una estructura basada en el Kapton, cuya flexibilidad es muy interesante. El objetivo es que rinda a temperaturas superiores a 300°C.

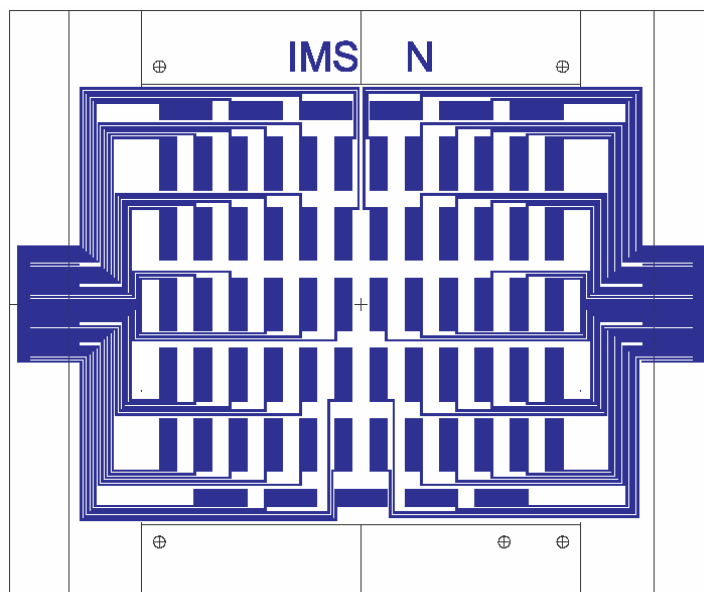


Fig. 6.5. Fitolito de la capa N del diseño en desarrollo

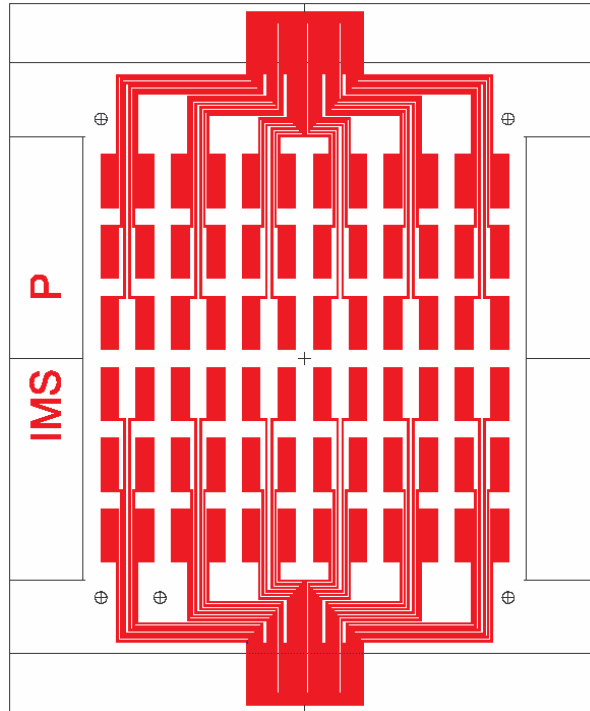


Fig. 6.6. Fotelito de la capa P del diseño en desarrollo

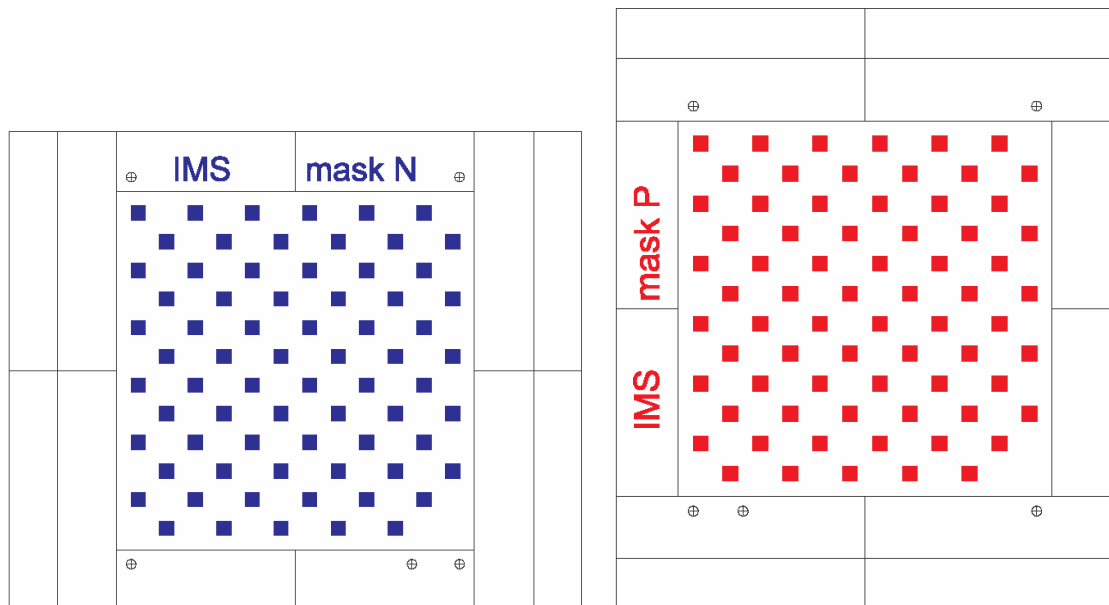


Fig. 6.6. Fotelitos de las máscaras de pellets

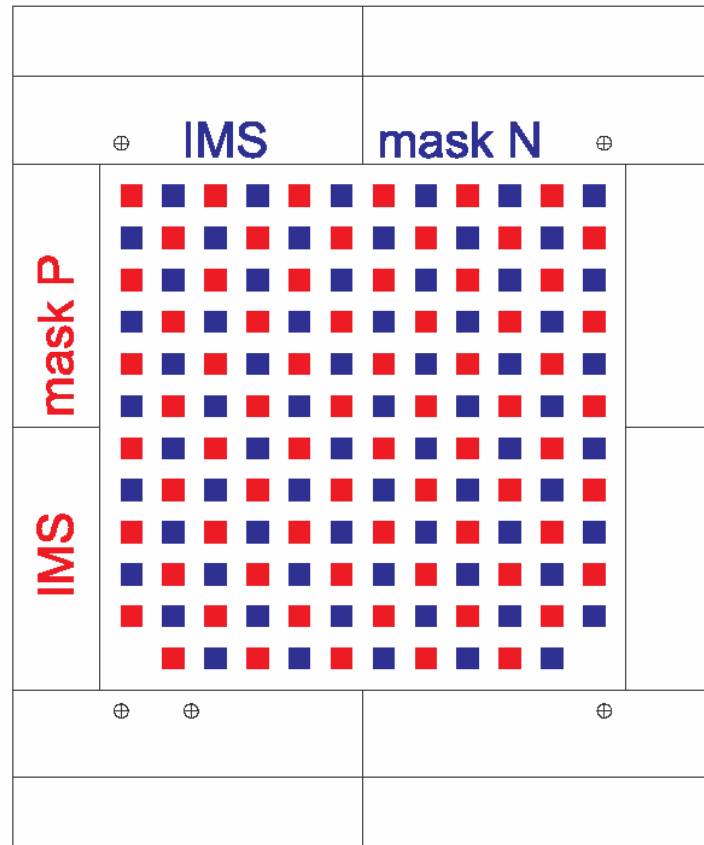


Fig. 6.7. Fotelito de la combinación de las caras de las máscaras de pellets

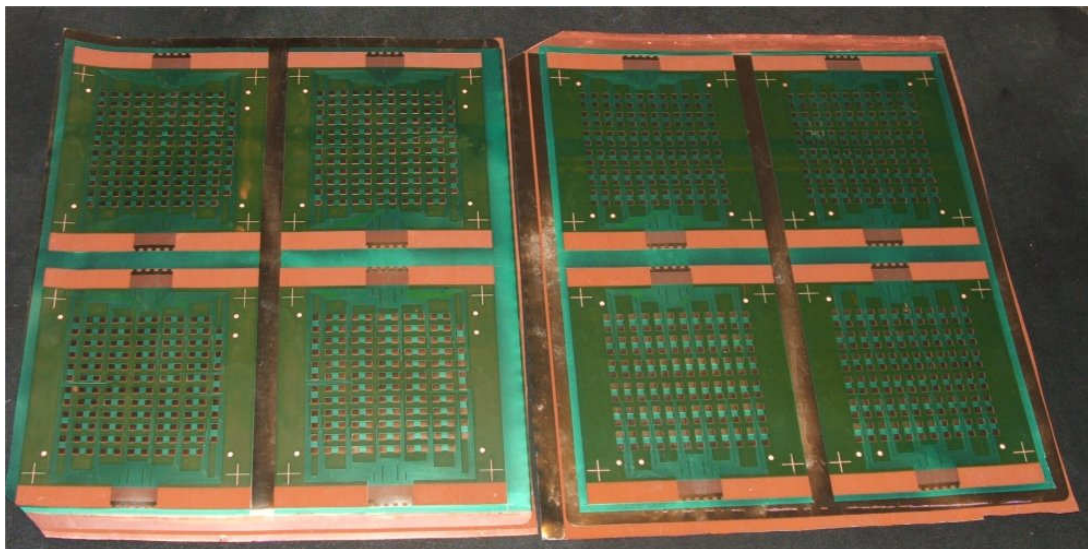


Fig. 6.8. Prototipos de la estructura termoelectrica realizada con Kapton

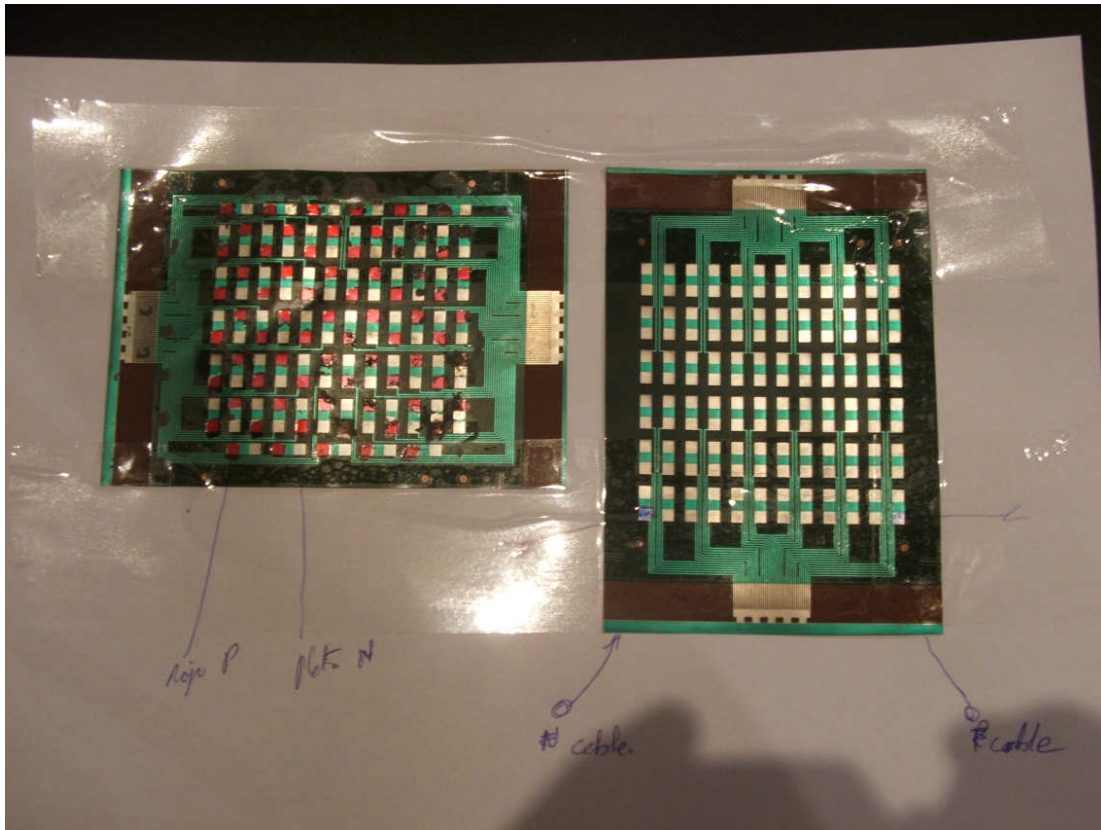


Fig. 6.9. Detalle de ambas caras de la estructura real de la placa termoeléctrica con Kapton



Fig. 6.10. Primer prototipo de la placa completa que se deberá estudiar y analizar

Hay que observar como las placas disponen de pruebas de test que se materializa mediante unos conectores que se conectarán a un software adecuado que permita inspeccionar con detalle el proceso de electrodeposición que se ha realizado para adicionar el material semiconductor al cobre y otro tipos de pruebas.

### 6.4.3. MICROPROBE COMO INSTRUMENTO TERMOELÉCTRICO

La herramienta microprobe se ha desarrollado de forma especial para la realización de la investigación expuesta en esta tesis. Es una herramienta que ha servido para medir de forma espacial el coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica esencialmente.

Microprobe consiste básicamente en una punta de prueba calentada que es posicionada sobre la superficie de una muestra. La punta es conectada a un termopar (normalmente de tipo T, Cu-CuNi) que mide la temperatura que se llamará  $T_1$ . La muestra siempre se pone sobre un buen contacto eléctrico y térmico que también se conecta a un termopar midiéndose la temperatura  $T_0$ . Combinando los cables (Cu-Cu) y (CuNi-CuNi) de los termopares es posible obtener las tensiones que se llamarán  $U_0$  y  $U_1$  que son procesadas adecuadamente para obtener el coeficiente de Seebeck,

$$S_s = f(U_0, U_1, S_{Cu}, S_{CuNi}) \quad (6.1)$$

Igualmente es posible medir la conductividad eléctrica de la muestra de forma espacial. Mediante una punta de prueba adecuada se puede aplicar una corriente eléctrica a la muestra. La diferencia de potencial entre la punta de prueba y la muestra es posible medirla que está relacionado con la conductividad eléctrica de la posición.

Sin duda en los semiconductores la homogeneidad de su constitución es muy importante en la valoración de sus características termoeléctricas. Microprobe ha constituido una herramienta esencial en el conocimiento de dicha homogeneidad. Es un instrumento que también es capaz de detectar diferentes fases de Seebeck, pequeñas diferencias en la concentración de dopaje, que no puede ser detectada por otro tipo de análisis superficial como es el SEM, EDX, etc.

La medida del coeficiente de Seebeck sobre films puede ser dificultoso porque el gradiente de temperatura local debido a la utilización de la punta de prueba del instrumento puede distorsionar la medida en un grado indeseado. En consecuencia es muy importante el material que servirá de sustrato al material que se está analizando. Una línea de investigación que se puede derivar de esta tesis es la mejora en la toma de dichas medidas mediante microprobe.

Las especificaciones generales que actualmente tiene este instrumento se resume en los siguientes puntos,

Resolución en el posicionamiento:  $1\mu\text{m}$

Reproducibilidad (bidireccional):  $3\mu\text{m}$

Recorrido: dirección x, 150mm, dirección y, 50mm

Resolución local del coeficiente de Seebeck, mayor de  $10\mu\text{m}$  (depende de la conductividad térmica de la muestra).

Tiempo de medición: menor de 4 segundos por muestra.

Precisión en la medida del coeficiente de Seebeck, mejor que el 5%

En relación con lo comentado anteriormente, la utilización de una punta de prueba en contacto con el material semiconductor a medir tiene el inconveniente de saber como se distribuye el flujo de calor en una punta que tiene una forma geométrica determinada y valorar lo mejor posible el efecto de unión de ambos materiales. Se realizan estudios en torno a esa cuestión y al comportamiento real de los transitorios iniciales. A partir de ahí se podría afinar en la medición de los parámetros termoeléctricos de interés.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] John G. Stockholm, "Current state of Peltier cooling", ICT 97, p.p. 37-46
- [2] C. Uher, "Thermoelectric property measurement", Naval Research Reviews, four/1996, vol. XLVIII Office of Naval Research, Dep. Of the Navy US p.p. 44-45
- [3] D.M. Rowe, S.K. Williams, A. Kaliazin, G. Min, "Development of High Power Density Modules For Power Generation", 4<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics, Madrid, Spain, 1998, pp. 153-157.
- [4] L. I. Anatyhuk, "Physics of Thermoelectricity", Institute of Thermoelectricity Kyiv, Chernivtsi, 1998
- [5] Paul G. Lau and Richard J. Buist, "Calculation of Thermoelectric Power Generation Performance Using Finite Element Analysis. ", ICT 97, p.p. 563 – 566
- [6] Anatyhuk, L. I. , Vikhor L. N. , "Functionally Graded Materials and New Prospects for Thermoelectricity Use", ICT 97, p.p. 588 – 591
- [7] Daniel Gavela , José L. Pérez – Aparicio, "Peltier Pellet Analysis with a Coupled non-linear, 3D Finite Element Model" , 4<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics, p.p. 145 – 152
- [8] Daniel Gavela, "Proyecto de Análisis y Aplicación mediante Elementos Finitos del Efecto termoeléctrico , I.C.A.I.
- [9] A.F. Ioffe, S.V. Airepetyants et al. Dokl. Akad. Nauk SSSR , Vol 20, (1956), p. 56.
- [10] Solomon M. Gorodetskiy, Richard J. Buist, Paul G. Lau, "Quality Testing of Two-Stage Thermoelectric Cascades", ICT 98, p.p. 668 – 671
- [11] Igor Drabkin, Oleg Jouranlev, "Rapid method of defining the quality of multistage thermoelectric cooler based on measurement of voltage from every stage", ICT 97, p.p. 676 – 678
- [12] G. N. Logvinov, Yu. V. Drogobitskiy, "Unsteady – State Thermoelectric Respose For a Termal Pulse in semiconductors", ICT 99, 749 – 752
- [13] D. Jung, M.H. Whangho, S. Alvarez, 1990, Inorg. Chem. 29:2252-55.
- [14] A. Yamamoto, K. Miki, K. Sakamoto, "Develoment of New Thermoelectric Mesurement System for Samples with Micrometer Dimensions", ICT 2000, p.p. 439 – 442
- [15] Antonio Arenas, Jorge Vázquez, Rafael Palacios, "Bidimensional Analysis of a Thermoelectric Module using Finite Element Techniques", ICT 2000, p.p. 503 – 510

- [16] Naoki Shutoh, Hiroshi Tateishi, "Thermoelectric Properties of the New n-type Skutterudites", ICT 2000, p.p. 387 – 390
- [17] T. Caillat, A. Borshchevsky and J-P Fleurial, *J. Appl. Phys.* (1996) **80**, 4442
- [18] G. S Nolas, H. B. Lyon, J. L Vohn, T. M. Tritt, G. A. Slack, *Proc. 16th Int. Conference on Thermoelectrics* (1997) pp. 321-325
- [19] C. Gatti, TOPOND-98: an electron density topological program for systems periodic in N (N=0-3) dimensions, User's Manual, CNR-CSR SRC, Milano 1999.
- [20] L. Bertini, C. Stiewe, M. Toprak, S. Williams, D. Platzek, A. Mrotzec, Yu Zhang, C. Gatti, E. Muller, M. Muhammed, M. Rowe, *J. Appl. Phys.* **93**, 438-447 (2003).
- [21] G.P. Meisner, D.T. Morelli, S. Hu, J. Yang, C. Uher, 1998, *Phys. Rev. Lett.* **80**:3551-54.
- [22] G.A. Slack and M.S. Hussain, "The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators" , *J. Appl. Phys.*, Vol. 70 , (1991), pp. 2694-2718 .
- [23] G.N. Logvinov , Yu V. Drogobitsky , Yu. G. Gurevich , A. F. Carballo , O. Yu. Titov "Unsteady - State Thermoelectric Respose For a Thermal Pulse in Semiconductors Proceeding", XVI ICT 97 , Dresden, Germany,1997, pp. 749 – 752
- [24] K.E.Goodson, M.I.Flik, L.T.Su and D.A.Antoniadis, "Annealing-Temperature Dependence of the Thermal Conductivity of LPCVD Silicon-Dioxide Layers", *IEEE Electron Device Letters*, VOL. 14, N° 10, pp. 490-492, Octubre 1993.
- [25] M. Llunell, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 1195-1200.
- [26] K.V.Su y J.B.Kuo, "A Non-Local Impact Ionization/Lattice Temperature Model for VLSI Double-Gate Ultrathin SOI NMOS Devices", *IEEE Transaction on Electron Devices*, VOL. 44, N° 2, pp. 324-330, Febrero 1997.
- [27] A.M. López., F.X. Villasevil. "Frequency respose of peltier cell considering a lineal working parameter", *IEEE 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectric*" Baltimore – USA. 1999. pp 105- 108
- [28] F.X. Villasevil A.M. López., "Development of a new experimental method and simulation to know the thermal and electric characteristics of a peltier cell" *IEEE. 18<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectric Baltimore –USA. 1999.* pp 109 – 112



- [29] T.E. Svechnikova, L.E. Shelimova, P.P. Konstantinov, E.S. Avilov, M.A. Kretova, V.S. Zemskov, C. Stiewe and E. Müller, “Functionally graded and segmented thermoelectric materials for power generation based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$  and solid solutions and ternary layered tetradymite-like chalcogenides”, Nancy ETC 2005.
- [30] Svechnikova T.E., Konstantinov P.P., Alekseeva G.T. “Physical Properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  Doped with Cu, In, Ge, S or Se”, *Inorganic Materials*, Vol. 36, N6 (2000) pp. 556-560.
- [31] D.A. Pshenay-Severin, Yu. I. Ravich, M.V. Vedernikov “Calculation of the Thermoelectric Figure of Merit in Layered Structures with Quantum Wells at Different Scattering Mechanisms” 2<sup>nd</sup> European Conference on Thermoelectrics, Poland 2004, pp. 102-106
- [32] T.Masuda, Y. Kikuchi, Y.Seki, S. Tannaka, “Fabrication and Evaluation of an Element for Thermoelectric Generating System” IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 pp 110-114
- [33] Yu. G. Gurevich, Georgiy N. Logvinov, “Barrierless cooling: new thermoelectric effect” IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 pp 110-114
- [34] D. Platzek, P. Ziolkowski, C. Stiewe and E. Müller, “Study of Contact Resistance and Homogeneity on Thermoelectric Film Packages”, 4<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, Cardiff, Wales 2006, pendiente de publicación.
- [35] T. Caillat and J.P. Fleurial, “New Low thermal Conductivity Materials for Thermoelectric Applications “ IEEE, 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics Dresden, Germany, 1997, pp. 446- 450.
- [36] N. Imakoa, S. Yamanaka, T. Nakao, and I. Morimoto, “Microstructure and Thermoelectric Properties of  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  ( $0.9 < x < 1.0$ )” 19<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Wales, 2000, pp.86-89.
- [37] H. Tanahashi, Y.Ohta, H.Uchida, A.Kasama and K.Matsubara, “Optimization of  $\text{CoSb}_3$  based Skutterudite TE-Materials Prepared by Gas Atomizing and Sintering” 19<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Wales, 2000, pp.94-98.
- [38] Fleurial, P.Borshchevsky, A.Caillat, T. Morelli and G.P.Meisner, “High Figure of Merit in Ce Filled Skutterudites” IEEE 15<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Pasadena, USA, 1996, pp. 91- 95.
- [39] A.M. López., F.X. Villasevil. “Thermoelectric - laser detector of a dew point in industrial motor compressors”, Fifth European Workshop on Thermoelectrics” Pardubice - Czech Republic. 1999 pp 133-137.

- [40] Daniel Gavela, José L. Pérez-Aparicio, “Peltier Pellet Analysis with a coupled, Non-Linear, 3D Finite Element Model, 4<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics, Madrid, Spain 1998, pp.145-152.
- [41] G.A. Slack, D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, (London 1995), pp. 407-440.
- [42] F.X. Villasevil, A.M. López, “Thermoelectric portable system pad to cool and heats thermotherapy technology” Pardubice - Czech Republic. 1999 pp 138-142
- [43] J.Tobola, “Effect of disorder on Fermi surface and transport properties from ab initio calculations” 3<sup>rd</sup> European Conference on Thermoelectrics, Nancy, France 2005, (CD).
- [44] L.Gravier, “Detection of thermoelectric properties of nanostructures: the magneto-transport of charges and heat in ferromagnetic metallic nanowires” 3<sup>rd</sup> European Conference on Thermoelectrics, Nancy, France 2005, (CD).
- [45] A. Abrutin, I. Drabkin, V. Osvenski, “Corrections Used when Measuring Materials Thermoelectrics Properties by Harman Method”, 2<sup>nd</sup> European Conference On Thermoelectrics, Poland, 2004, pp. 3-7.
- [46] G. Gromoc, L. Ershova, “Z-meter, easy-to-use Application and Theory”, Proc. 6<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics, Freiburg, 2001, pp.217-221.
- [47] A.M. López., F.X. Villasevil. “Chaotic Signal Control Based in Thermoelectric Cells”. XIX International Conference on Thermoelectrics, Cardiff (Wales, U.K.). 2000 pp 301-305
- [48] Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Yoshiaki Ishikawa and Hajime Shirai, “Numerical Calculation of Magneto-Seebeck coefficient of Bi under a Magnetic Field”, IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 (CD – ISBN 1-4244-0128-3) pp 230-234
- [49] J.S. Dyck, W. Chen, L. Tang, and T. Hirai, “Thermoelectric Properties of the n-type Filled Skutterudite  $Ba_{0.3}Co_4Sb_{12}$  Doped with Ni”, J. Appl. Phys., Vol. 91 (2002), pp. 3698-3705.
- [50] Muhammet S. Toprak, Christian Stiewe, Dieter Platzek et al., “The Impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric  $CoSb_3$ ”, Adv. Funct. Mater., 2004, No. 12, December, pp. 1189-1196.
- [51] T. Caillat, E. Allevato, J.P. Fleurial, and A. Borshchevsky, “Preparation and Some Properties of n-type  $Ir_xCo_{1-x}Sb_3$  Solid Solutions”, Space Technology and Applications International Forum, AIP Conference Proceedings 361, (1996), pp. 1315-1319.

- [52] F.X. Villasevil, A.M. López.. Array of thermoelectric cells behaviour which development is based in electric models. XIX International Conference on Thermoelectrics, Cardiff (Wales, U.K.). 2000 pp 306-400.
- [53] K. Takegahara, H. Harima, “Systematic study of electronic band structures for binary Skutterudite compounds”, *Physica B*, vol. 328, no. 1-2, April 2003, pp. 74-76. Publisher: Elsevier, Netherlands.
- [54] L.P. Bulat, E.V. Buzin and U.S. Whang, “Physical processes in thermoelectric coolers”, *IEEE Proceedings of 20 International Conf. on Thermoelectrics*, Beijing, China, 2001, pp. 435-438.
- [55] T.C. Harman et al. , “ Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices “, *Science*, Vol. 297 (2002), pp. 2229-2232.
- [56] R. Venkatasubramanian et al., “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit”, *Nature*, Vol. 413 (2001), pp. 597-602.
- [57] L.W. Da Silva et al., “Micro thermoelectric cooler fabrication: Growth and characterization of patterned  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  films”, *Proc. 22<sup>nd</sup> International Conference Thermoelectrics*, La Grande-Motte, France, 2003, pp. 665-668.
- [58] J.R. Lim et al. “Thermoelectric device fabrication process and evaluation at the Jet Propulsion Laboratory (JPL)”, *Proc. 21<sup>st</sup> International Conference Thermoelectrics*, Long Beach, CA USA, 2002, pp. 535-539.
- [59] A.M. López., F.X. Villasevil. Mathematical model for a rapid thermoelectric cell in frequency. 7<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics” ; Pamplona - Spain. 2002 pp 99-103.
- [60] R. Jardin et al, “Influence on the physical behaviour of boron substitution in  $\text{Ce}_5\text{Si}_3$ ” , *J. Alloys Comp.*, Vol. 359 (2003), pp. 35-40.
- [61] D.M. Rowe, “Development of Improved Modules for the Economic Recovery of Low Temperature Waste Heat”, *IEEE proceedings, 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics* , Dresden, Germany, 1997, pp.532-538.
- [62] D. Plazek, A. Zuber, C. Stiewe, G. Bähr, P. Reinshaus and E. Müller, “An Automated Microprobe for Temperature Dependent Spatial Scanning of the Seebeck Coefficient” , *ICT 2003*.
- [63] T. Masuda, Y. Kikuchi, Y. Seki, S. Tannaka, S. Yoneda, and Y. Ohmo, “Fabrication and Evaluation of an Element for Thermoelectric Generating System”, *IEEE proceedings, 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics*”, Adelaide, Australia, 2004, pp. (CD)
- [64] N.Ch. Abrikosov, L.d. Ivanona, N.V. Polikarpova, “Thermoelectric properties of the  $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  solid solutions single crystals doped with Pb”, *Zh. Neorgan Materialy*, 9 (1987) 1453.

- [65] I. Edry, Z. Dashevsky, I. Drabkin, M.P. Dariel, "Calculation of Temperature Profile and Power Performance of Thermoelectric Energy Materials" , 2<sup>nd</sup> European Conference on Thermoelectrics, Poland, 2004, pp 62-65.
- [66] E. Müller, C. Drasar, J. Schilz and W.A. Kaysser, "Functionally graded materials for sensor and energy applications", Mat. Science and Eng., Vol. A362 (2003), pp. 17-39.
- [67] M.P. Daniel , Z. Dashevsky, A. Jarashnely et al., "Carrier concentration gradient generated in p-type PbTe crystals by unidirectional solidification", J. Crystal Growth , Vol. 234 (2002). Pp. 164-170.
- [68] P.G. Lau and R.J. Buist , "Calculation of thermoelectric power generation performance using finite element analysis", Proc. 16<sup>th</sup> Intern. Conf. on Thermoelectrics, Dresden, Germany, 1997, pp. 563-566.
- [69] V. Semeyuk, D. Bezverkhov, IEEE "Modeling and Minimization of Intercascade Thermal Resistance in Multo-Stage Thermoelectric Cooler", Proc. Of the 16<sup>th</sup> Int. Conf. on Thermoelectric , Dresden, Germany, 1997, pp. 701-704.
- [70] V. Semeyuk, D. Bezverkhov, "Cascade Thermoelectric Coolers with Branched Electrical Feed" , 4<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics, Madrid, Spain, 1998, pp. 33-37.
- [71] F.X. Villasevil, A.M. López., "High Efficiency Solar Energy System, Thermoelectric-Generator Assisted" IEEE, 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 pp 389- 392
- [72] CRC Handbook of Thermoelectrics, Edited by D.M. Rowe, CRC Press, 1995.
- [73] I. Sur, A. Casian, H. Scherrer, Z. Dashevsky, "Thermoconductivity and thermoelectric figure of merit of PbTe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te quantum wells", Proceedings of 19<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Cardiff, Wales, 2000, pp.454-455.
- [74] V. Da Ros, B. Lenoir, A. Dauscher, C. Stiewe, E. Müller and J. Hejtmanek, "High temperature transport properties of Nd<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> Skutterudite compounds", 4<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, April 2006, pendiente de publicación.
- [75] M. Yosef, C. Erk and S. Schlecht, "Nanoscale antimonide thermoelectrics: nc-Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> ", 3<sup>rd</sup> European Conference on Thermoelectrics, Nancy, France, 2005, (CD).
- [76] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, "Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit", Phys. Rev. B, Vol. 47, No 19 (1993), pp. 12727-12731.

- [77] H. Iwasaki, M. Koyano, Y. Yamamura and H. Hori, "High Efficiency in Thermoelectric Materials by Device Size control", " IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 , (CD).
- [78] TE. Humphrey and H. Linke, "Inhomogeneously doped thermoelectric nanomaterials", IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 , (CD).
- [79] E.A. Gurieva et al, "Thermoelectric Figure de Merit in Solid Solutions with Phonon Scattering by Off-Center Impurities", Semiconductors, Vol. 37, No. 3 (2003), pp. 276-282.
- [80] L.I. Anatyshuk, "Physics of Thermoelectricity", Institute of Thermoelectricity Kyiv, Chernivtsi, 1998.
- [81] D. Chung, T. Hogan, P. Brazis et al. "CsBi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub> a high performance thermoelectric material for low temperature applications" , Science , Vol. 287, (2000), pp. 1024-1027.
- [82] N. Gerovac, G.J. Snyder and T. Caillat, "Thermoelectric properties of n-type polycrystalline Bi<sub>x</sub>Sb<sub>2-x</sub>Te<sub>3</sub> alloys", 21th International Conference on Thermoelectrics, Long Beach, California (2002), pp. 31-34.
- [83] H.J. Goldsmid, "Electronic Refrigeration", Pion (London), 1986.
- [84] D.A. Polvani, J.F. Meng et al. "Large improvement in thermoelectric properties in pressure-tuned p'tipe Sb<sub>1.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>Te<sub>3</sub>", Chem. Mat. Vol. 13, (2001), pp.2068-2071.
- [85] Y-M. Lin, X. Sun, "Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires", Phys Rev. B Vol. 62, (2000), pp. 4610-4623.
- [86] O. Rabin et al. "Anomalously high thermoelectric figure of merit in BiSb nanowires by carrier pocket alignment". , Phys. Rev. B Vol. 62, (2000), pp. 81-83.
- [87] J.P. Heremans et al. "Thermoelectric power of Bi nanocomposites", Phys. Rev. Letters, Vol. 88 (2002), pp. 68011- 68014.
- [88] R. Lackner, Ch. Paul, E. Bauer, P. Rogl, "Reducing lattice thermal conductivity by valence fluctuations: an experimental study on Ce(Pd<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>3</sub>", 2<sup>nd</sup> European conference on thermoelectrics, Poland, 2004, pp. 201-204.
- [89] A.M. López., F.X. Villasevil. "Thermoelectric Low-Energy Generator for High Dynamic Applications" IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 (CD).
- [90] Kajikawa, "Innovate Development of Thermoelectric Materials for Power Generation", The Institute of Electrical Engineers of Japan, 2004, pp. 303-306.

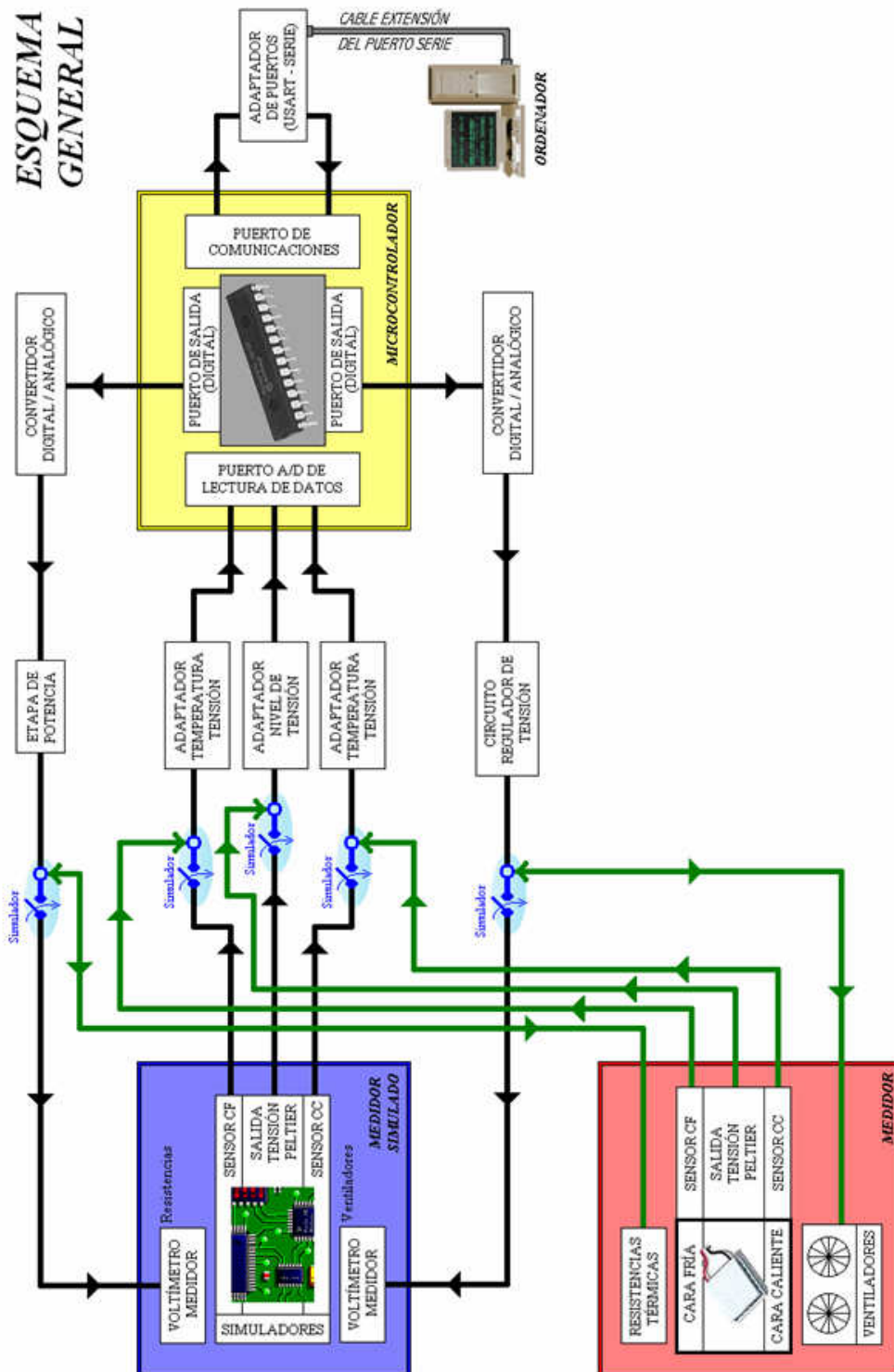
- [91] A.M. López., F.X. Villasevil “Sliding Electronic Method to Control a Thermoelectric Device” 2<sup>nd</sup> European Conference on Thermoelectric. Poland , Krakow . 2004. pp 401- 405.
- [92] A.M. López, F.J. Villasevil, D. Platzek and G. Noriega, “Macroscopic Determination Of The Heat Flux Over A Semiconductor Surface Layer”, 4<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, Cadiff, Wales, April 2006, En espera de ser publicado.
- [93] D. Gutierrez, O. Pena, P. Duran, C. Moure, “Crystaline structure and electrical properties of  $YCu_xMn_{1-x}O_3$  solid solution”, J. Eur. Ceram Soc. 22 (2002), 2939.
- [94] D.Gitsu, T. Huber, L. Konopko and A. Nikolaeva, “Phonon Drag Effect in Bi Microwires”, 2<sup>nd</sup> European Conference on Thermoelectrics, 2004, pp. 62-65.
- [95] J.B Park, S.W. You et alt. “Thermoelectric Properties of Rare-Metal-Doped  $CoSb_3$ ”, IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 (CD).
- [96] G. Nakamoto, N. Akai, M. Kurisu, “Thermoelectric Properties of  $Zn_{4+x}Sb_{3-x}$  Compounds”, IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 (CD).
- [97] F.X. Villasevil, A.M. López., “High Efficiency Solar Energy System, Thermoelectric-Generator Assisted”. 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 pp 389- 392.
- [98] L. Bertini et al., “Standardisation in thermoelectric transport properties measurements-The Cardiff NEDO laboratories and DLR Cologne program”, 22<sup>nd</sup> International Conference on Thermoelectrics, Hérault , France, pp. 532-536.
- [99] H. Kohl, A.P. Ramírez, W. Kaefer, K. Fess et al. “New class of materials  $MNiSn$ ” , Thermoelectric materials-New Directions and Approaches; Materials Research Society Symposium Proceedings vo. 478 , 1997, USA.
- [100] B. Lenoir, A. Dauscher et alt. “ Bi-Sb alloys, an update “ , 15th International Conference on Thermoelectric, 1996, pp 1-13.
- [101] Lyndon D. Hicks, “The effect of quantum well superlattices on the thermoelectric figure de merit. PhD tesis , Massachusetts Institute of Technology, 1996. Departament of Physiscs.
- [102] T.C. Harman, D.L. Spears and M.J. Manfra, J. Electron. Mater. 25, 1121 (1996).
- [103] V.A. Kutasov, L.N. Luk et al. , “Anisotropy of carrier scattering in  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$  and  $Bi_{2-y}In_yTe_3$  solid solutions”, Fiz. Tverd. Tela 32 (1990) 488.

- [104] Z. He, C. Stiewe, D. Platzek, H.Y. Chen, G. Karpinski, E. Müller, B.L. Pedersen and B.B. Iversen, “Processing and Characterization of Nano-Ceramic-Dispersed Thermoelectric Materials”, 4<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, 2006, pendiente de publicación.
- [105] G.A. Slack, V. Tsoukala, 1994, J. Appl. Phys. 76:1665-71.
- [106] H. Sellinschegg, S.L. Stuckmeyer, et al., 1998, Chem. Mater. 10:1096-1101.
- [107] D.j. Sing, LL. Mazin, 1997. Phys. Rev. B 56:1650-53.
- [108] J.W Sharp et al., 1995, J. Appl. Phys. 78:1013-18.
- [109] E. Arushanov, K. Fess, et al., 1997, Phys. Rev. B 56:1911-17.
- [110] H. Nakagawa, H. Tanaka, A. Kasama, H. Anno, K. Matsubara, “Grain size effects on thermoelectric properties of hot-pressed CoSb<sub>3</sub>”, 16<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Germany, , 1997, pp. 351-356.
- [111] Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M Uno and S. Yamanaka, J. Alloy and Comp. 315. 193-197 (2001)
- [112] G.López, J. López, “Cálculo del coeficiente de Seebeck en una célula Peltier”, Proyecto Final de Carrera, UPC, 2002.
- [113] J. Molina, “Hardware y software para el análisis de células Peltier”, Proyecto Final de Carrera, UPC, 2003.
- [114] O. Sancho, R. Ros, “Diseño de Software para el estudio de T.E.C.”, Proyecto Final de Carrera, UPC, 2004.
- [115] C. Guirau, “Adquisició de dades en l’entorno termoelectric mitjançant PIC”, Proyecto Final de Carrera, UPC, 2005.
- [116] R. Tirupathi, D. Ashok, “Elemento finito en ingeniería”, Prentice Hall, 1999.
- [117] Christian Stiewe, Luca Bertini, Muhammet Toprak, Dieter Platzek et al., “Nanostructured Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>(Sb<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>)<sub>3</sub> Skutterudites: Theoretical modeling, synthesis and thermoelectric properties”, Journal of Applied Physics, 2005, pp. 97, 1-1.
- [118] F.X. Villasevil , A.M. López,., “A Novel concept of a Brick Energy Converter, applicable to Intelligent Building Construction”, IEEE 23<sup>rd</sup> International Conference on Thermoelectrics. Adelaide, Australia.2004 , (CD)
- [119] A.M. López, F.J. Villasevil and R. Pindado, “Thermoelectric device input load through a resonant converter”, 3<sup>rd</sup> European Conference on Thermoelectrics, 2005, pp. 103-107.

# ANEXO

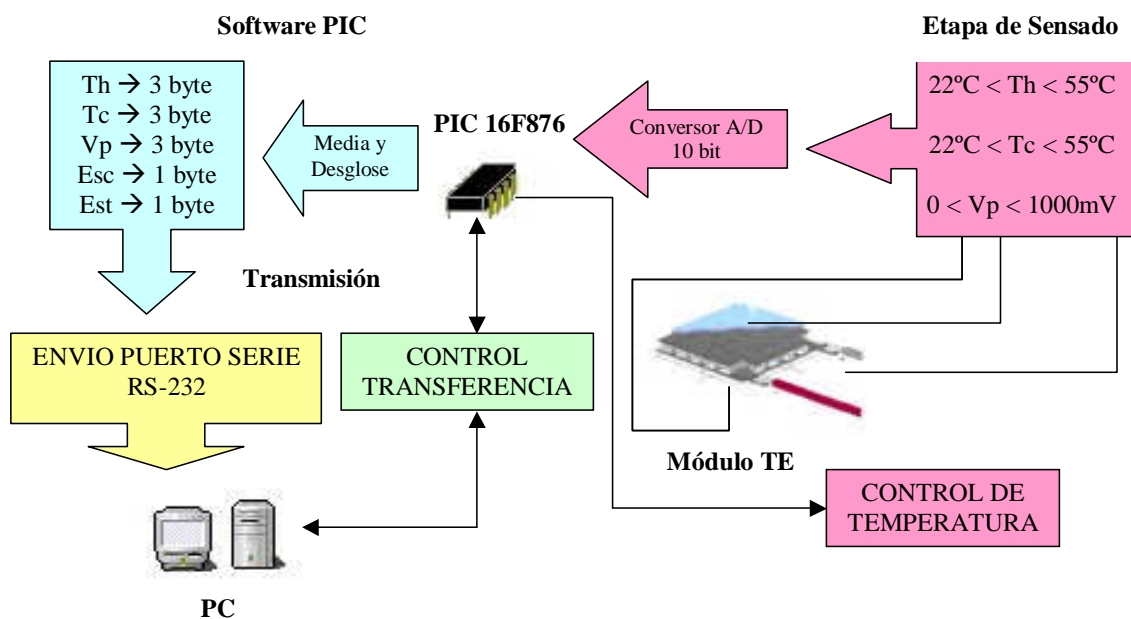


# ESQUEMA GENERAL



## Conexión del sistema completo

El conexionado de los diferentes elementos responde al siguiente esquema, en el que podemos observar los datos que han de ser adquiridos y enviados a la aplicación.

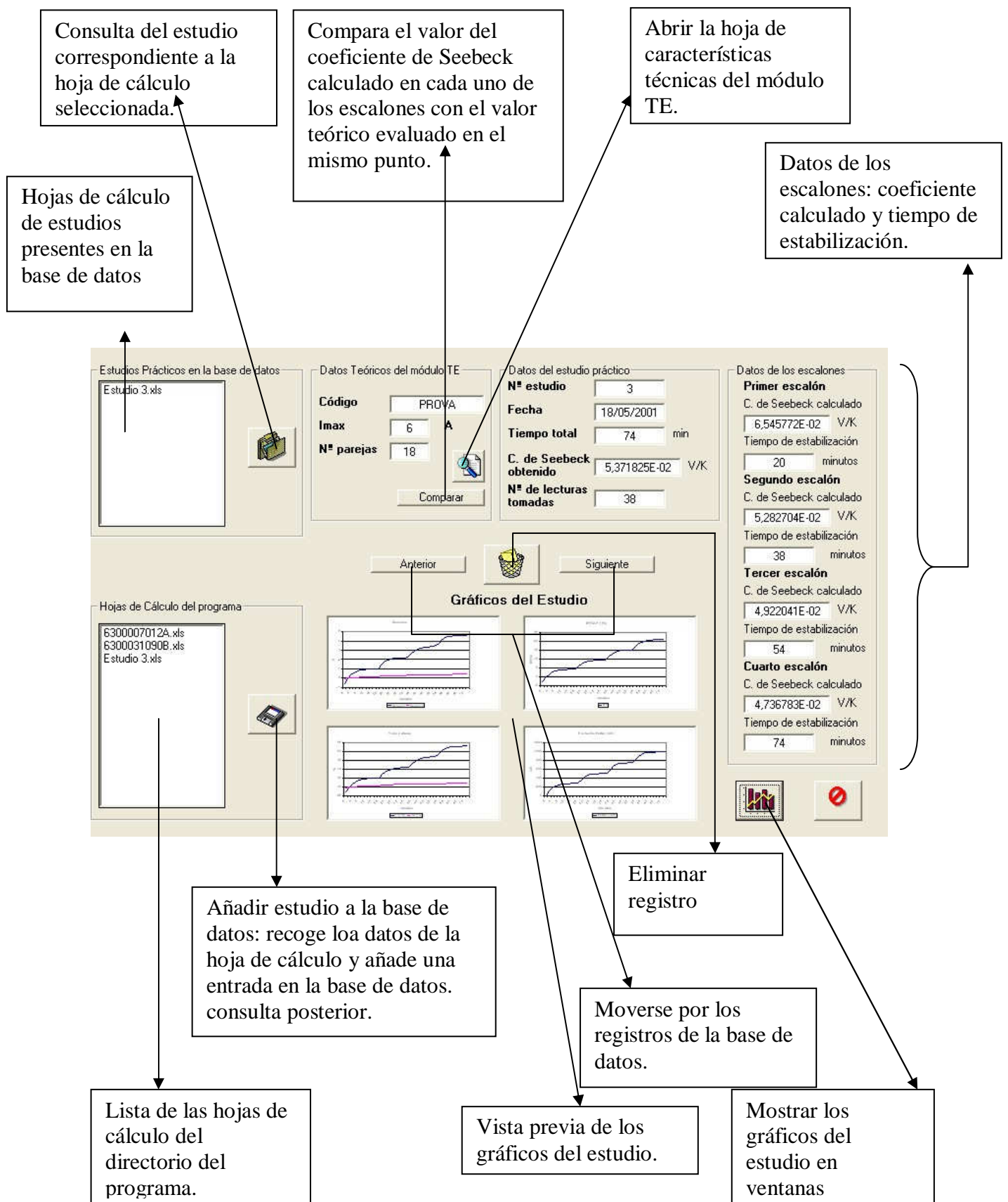


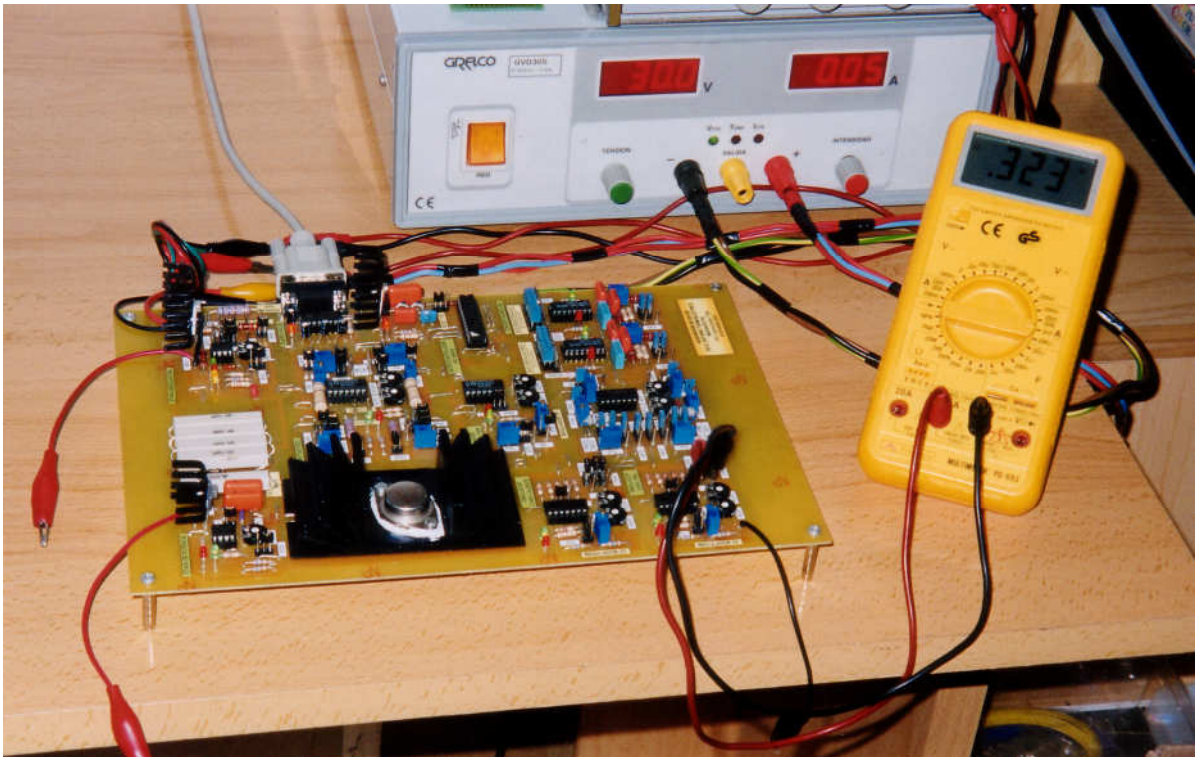
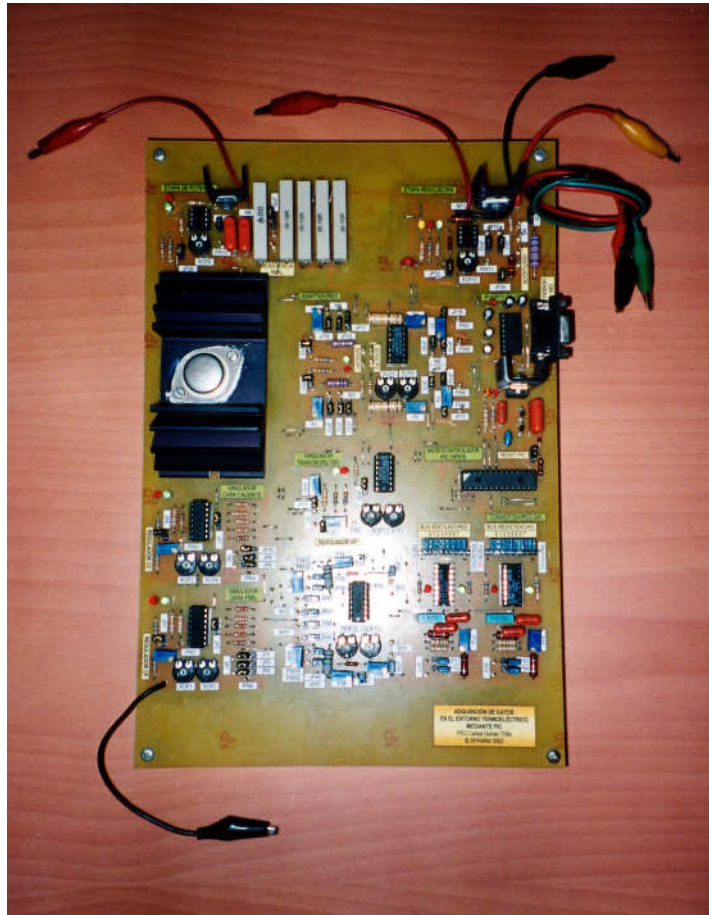
*Esquema del sistema completo de adquisición.*

Como se puede observar en el esquema, la etapa de sensado recoge los datos de los sensores ubicados en el módulo termoelectrico. Estas lecturas pasan por el convertidor A/D y el PIC las recoge. La tensión  $V_p$  es proporcional a la diferencia de temperaturas en las caras del módulo, producida por el control de temperatura que el PIC lleva a cabo en el sistema.

El PIC realiza la media de los valores que va leyendo, para después desglosar la información como se muestra en el esquema. Los 11 byte que conformarán una lectura completa son enviados a través del puerto serie hacia el PC. Paralelamente a este envío de datos existe el control de transferencia, que nos permite asegurar la buena comunicación entre el PC y el PIC.

Una vez recuperados los valores, la aplicación ejecutada en el PC los interpreta y procesa para obtener el resultado final: un estudio completo donde se ha calculado el coeficiente de Seebeck del módulo termoelectrico de forma práctica.







***MICROPROBE***