



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA
MECANICA Y ELECTRICA UNIDAD CULHUACAN

SECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION

Optimización del Desempeño de Materiales Termoeléctricos.

Trabajo de Tesis

*Que para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias de Ingeniería en Sistemas Energéticos*

Presenta:

Nájera Carpio José Ernesto

Directores de Tesis:

*Dr. Miguel Ángel Olivares Robles
Dr. Federico Vásquez Hurtado*

2011

ÍNDICE

Resumen.....	7
Abstract.....	8
Objetivos.....	9
Lista de Figuras y Tablas.....	10
Tabla de Símbolos.....	12
Capítulo 1 - Introducción.....	13
1.1 - Introducción.....	13
1.2 - Principios de conversión de energía termoeléctrica.....	17
1.3 - Materiales termoeléctricos.....	19
1.4 - Materiales nanoestructurados.....	21
Capítulo 2 - El coeficiente optimo Seebeck.....	23
2.1 - Introducción.....	23
2.2 - Efectos de dopaje en materiales termoeléctricos.....	24
2.3 - Los coeficientes óptimos Seebeck para obtener el factor de potencia máximo en materiales termoeléctricos.....	27
2.4 - Conclusiones.....	33
Capítulo 3 - Efectos de tamaño en el desempeño de materiales termoeléctricos.....	34
3.1 - Introducción.....	34
3.2 - Dependencia de la figura de merito respecto del coeficiente Seebeck.....	34
3.3 - Efectos de tamaño en la figura de mérito.....	35
3.4 - Conclusiones.....	39
Capítulo 4 - La frecuencia fononica y el desempeño de materiales termoeléctricos...40	40
4.1 - Introducción.....	40
4.2 - Dependencia de la figura de mérito con respecto a la frecuencia fononica.....	40
4.3 - Conductividad térmica efectiva.....	44
4.4 - Conclusiones.....	46
Capítulo 5 - Análisis y discusión de resultados.....	47
5.1 - Introducción.....	47
5.2 - Observaciones.....	47
5.3 - Ideas para futuros trabajos.....	50
Recomendaciones.....	51
Referencias.....	52
Anexo A - Desarrollo a partir de la ecuación de Boltzmann.....	53
Anexo B - Programa de Mathematica desarrollado.....	55
Anexo C - Ponencias y Congresos.....	78

Dedicatoria

Dedico esta tesis con todo mi amor:

Primeramente a Dios nuestro Señor, por su amor y por el don de la vida.

A mis padres, José Víctor Nájera Macías y Margarita Patricia Carpio Araiza, por su amor, por apoyarme durante toda mi vida, por haberme brindado todas las herramientas necesarias para llegar con éxito hasta esta etapa de mi vida.

A mis hermanos José Asael Nájera Carpio y Eunice Nájera Carpio, por todos los momentos que hemos compartido a lo largo de nuestra vida.

A mi novia Alejandra Vieyra Caballero, quien dio un nuevo sentido a mi vida.

A mis abuelos que en paz descansen, Víctor Nájera Veloz y Pastor Román Carpio Gómez, a quienes les prometí que culminaría mis estudios con la ayuda de Dios.

A mis abuelas, Dolores Macías Villalpando y Elvira Araiza Maldonado, quienes aún viven y son testimonio de amor y de entrega incondicional.

Agradecimientos

A los Doctores Federico Vázquez Hurtado y Miguel Ángel Olivares Robles, directores de ésta tesis, por el apoyo, disposición, orientación, que en conjunto me ayudaron a realizar éste trabajo de investigación.

A los miembros del jurado, en especial al Dr. Guillermo Jarquín López por su orientación, apoyo y por la atención brindada durante las correcciones de la tesis y a todos los demás miembros del jurado les agradezco sus aportaciones para mejorar éste trabajo.

A mis padres, quienes me apoyaron siempre y en todo momento, confiando siempre en mi trabajo y dedicación, la culminación de ésta etapa de mi vida es también un logro de ellos.

A mi novia Alejandra, quien siempre me impulso a seguir adelante, alentándome en los momentos más amargos de ésta etapa, que con mucho amor e compartido a su lado.

A la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Culhuacán, del Instituto Politécnico Nacional, que permitió el uso de sus instalaciones para realizar mis estudios por seis años y medio y que brindo los recursos y herramientas para que pudiera desarrollar éste trabajo de tesis.

A mis compañeros y amigos, que siempre han sido parte fundamental de mi vida, que son testimonio fiel de lucha, trabajo y superación.

A la secretaria Lolita, quien siempre me apoyo y trabajo con actitud de servicio cuando requería de su ayuda y orientación.

A todos y cada uno de los profesores, que durante toda mi vida, impartieron los cursos y materias que contribuyeron a que me formara como un mejor estudiante y ciudadano, con valores y principios únicos, a todos muchas gracias.

A todos y cada uno de los familiares y seres queridos que han contribuido para que alcance todas y cada una de mis metas.

A todos y cada una de las personas que tuvieron alguna aportación en este trabajo de investigación.

Resumen.

La conversión termoeléctrica de energía es un fenómeno donde intervienen una gran cantidad de parámetros como la composición del material, la concentración de portadores de carga y de energía, la temperatura, entre otras.

En este trabajo estudiamos los efectos sobre el factor de mérito ZT provenientes del tamaño de la muestra considerada y la frecuencia fonónica.

Se hace a través de la conductividad térmica de la red atómica del material.

En sistemas pequeños, la proximidad de los límites de la muestra determina la conductividad térmica de la red, dado que la trayectoria media libre de los fonones puede llegar a ser del mismo orden de magnitud que el tamaño de la muestra.

Se calculan tales efectos usando una expresión de la conductividad térmica dependiente de la frecuencia y el tamaño de muestra, la cual se obtiene a partir de la ecuación de transporte de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación.

En dicha aproximación, la ecuación de Boltzmann linealizada se desarrolla en los momentos de la función de distribución y se llega a un conjunto acoplado de ecuaciones que cumplen los momentos a diferentes órdenes. La conductividad térmica se obtiene como un desarrollo en fracciones continuadas.

Se explora formas específicas de la conductividad térmica y sus efectos sobre la figura de mérito ZT resultante para BiTe (Telurio de Bismuto).

Se encuentran las condiciones que conllevan al mejoramiento de la figura de mérito.

Se hacen recomendaciones de construcción de películas delgadas.

Los capítulos 3 y 4 constituyen el análisis realizado y nuestros resultados principales, éstos dos capítulos junto con el capítulo 5, constituyen la parte original de éste trabajo.

Abstract.

Thermoelectric energy conversion is a phenomenon that involves a lot of parameters such as material composition, the charge carrier concentration and energy, temperature, etc.

We study the effects on the figure of merit ZT from the size of the sample considered, the phonon frequency.

We do this through the thermal conductivity of the atomic lattice of the material.

In small systems, the proximity of the boundaries of the sample determines the thermal conductivity of the network, since the middle path free of phonons can be of the same order of magnitude as the sample size.

We estimate these effects using an expression of thermal conductivity dependent on the frequency and sample size, which is obtained from the Boltzmann transport equation in the relaxation time approximation.

In this approach, linearized Boltzmann equation is developed in the moments of the distribution function and arrives at a dock to meet the moment's equations at different orders. The thermal conductivity is obtained as a continued fraction expansion.

Explore specific forms of thermal conductivity and its effect on the resulting figure of merit ZT for BiTe.

We find the conditions that lead to improved figure of merit.

We make recommendations for the construction of thin films.

The chapters 3 and 4 represent the analysis and our main results, these two chapters together with chapter 5, are the original part of this work.

Objetivos.

El presente trabajo tiene como meta lograr una serie de objetivos, generales y particulares que son:

- General:

Cuantificar el mejoramiento en la figura de mérito de BiTe que proviene de los efectos del grosor de película y la densidad fonónica a una temperatura dada.

- Particulares:

- 1) Calcular el factor de potencia de BiTe.
- 2) Introducir la dependencia de la conductividad térmica fonónica respecto del grosor de película y la frecuencia fonónica.
- 3) Calcular la figura de mérito ZT.
- 4) Cuantificar los efectos del grosor y la frecuencia en ZT.

Lista de Figuras y Tablas.

- Figura 1.1 - Muestra la figura de Mérito (ZT) de distintos materiales graficada respecto a la temperatura.
- Figura 1.2 – (a) Esquema de generación de energía termoeléctrica, (b) un modulo termoeléctrico convencional y (c) un ejemplo de la demostración de la generación de energía termoeléctrica.
- Figura 1.3 - ZT contra la concertación de dopaje a 300 K para $\text{Si}_{180}\text{Ge}_{20}$ tipo-n, k se refiere a conductividad térmica, S se refiere al coeficiente Seebeck y σ se refiere a la conductividad eléctrica.
- Figura 2.1 - Muestra una red cristalina de silicio, en la que se aprecia que cada átomo tiene 4 electrones en su última orbita.
- Figura 2.2 - Muestra una red cristalina de silicio, en la que se aprecia una impureza pentavalente en la estructura.
- Figura 2.3 - Muestra una red cristalina de silicio, en la que se aprecia una impureza trivalente en la estructura.
- Figura 2.4 - La variación del coeficiente de Seebeck S de BiTe con el potencial reducido de Fermi. $D = 1$, $r = 1/2$.
- Figura 2.5 - La concentración de portadores normalizado n de BiTe vs. el potencial reducido de Fermi. $D = 1$, $T = 300K$.
- Figura 2.6 - La movilidad de portadores de carga normalizada μ de BiTe en función del potencial reducido de Fermi. $D = 1$, $T = 300K$.
Línea continua: $r = 3/2$, discontinua: $r = 1/2$, punto y raya: $r = 0$.
- Figura 2.7 - Variación de la conductividad eléctrica de BiTe con el potencial reducido de Fermi. $D = 1$, $T = 300K$ y $r = 1/2$.
- Figura 2.8 - Variación del Factor de Potencia $S^2\sigma$ respecto al Potencial Reducido de Fermi η .
- Figura 3.1 - Variación de la conductividad térmica de la red atómica de BiTe en función del espesor de la película de la muestra. La conductividad térmica efectiva es 2.35W/mK.
- Figura 3.2 - Figura de Mérito vs. Potencial reducido de Fermi para BiTe a diferentes temperaturas. Línea continua: 300K, discontinua: 400K, punto y raya: 500K. Número de Knudsen: 1.

Figura 3.3 - Figura de Mérito para BiTe vs. Potencial reducido de Fermi a diferentes números de Knudsen. Línea continua: $k_n=0.1$, discontinua: $k_n=1$, punto y raya: $k_n=5$. Temperatura: 300K.

Figura 3.4 - Figura de Mérito para BiTe vs. Grosor de la película a diferentes temperaturas. Línea continua: 200K, discontinua: 400K, punto y raya: 500K. $\eta=0.67$.

Figura 3.5 - Figura de Mérito para BiTe vs. Temperatura. Número de Knudsen: 0.04, $\eta=0.67$.

Figura 4.1 - Función de distribución fuera de equilibrio del número de fonones vs. la frecuencia a diferentes temperaturas. Línea continua: 200 K , discontinua: 300 K , punto y raya: 500 K .

Figura 4.2 - Conductividad térmica fononica vs. grosor de la película a diferentes frecuencias. Línea continua: 0Hz, discontinua: 1THz, punto y raya 2THz, punteada: 10THz, T=300K.

Figura 4.3 - Figura de Mérito para BiTe vs. Potencial reducido de Fermi para diferentes Frecuencias. Línea continua, caso estacionario; discontinua, 10 THz; punto y raya, 20 THz. Tiempo de relajación: 1 Pico segundo, T=300K, k_n Kn=0.08, ($L = 500nm$).

Figura 4.4 - Figura de Mérito para BiTe vs. frecuencia a diferentes grosores de la película ($k_n < 1$). Trayectoria media libre fononica: 40nm . Línea continua: 40nm , discontinua: 100nm , punto y raya: 500nm . T=300K.

Figura 4.5 - Figura de Mérito para BiTe vs. frecuencia a diferentes grosores de la película (Kn>1). Trayectoria media libre fononica: 40nm . Línea continua: 5nm , discontinua: 10nm , punto y raya: 20nm . T=300K.

Figura 4.6 - Gráfica de la conductividad térmica efectiva de la red vs. la temperatura de operación de la muestra de BiTe. $\Delta T = 100 K$, $L = 40 \mu m$.

Tabla 1 - Porcentajes de incremento en la figura de mérito ZT conforme se disminuye el grosor de la película de BiTe desde $40 \mu m$ hasta $0.4 \mu m$. Referidos al valor obtenido para la conductividad de bulto.

Tabla 2 - Porcentajes de mejoramiento de la figura de mérito ZT como resultado de modificaciones en los parámetros coeficiente Seebeck (S), conductividad eléctrica (σ), conductividad térmica efectiva (k_{ef}) y temperatura de operación (T) por modificación del dopaje del material, el grosor de la película y la temperatura promedio de operación.

Tabla de Símbolos.

Símbolo	Significado	Unidades
ZT	Figura de Mérito	---
S	Coefficiente Seebeck	V/K
σ	Conductividad eléctrica	1/ Ω m
T	Temperatura absoluta de la muestra	K
k_e	Conductividad térmica de la red	W/mK
k_p	Conductividad térmica de la red por fonones	W/mK
k_B	Constante de Boltzmann	J/K
η	Potencial reducido de Fermi	---
n	Concentración de electrones	1/cm ³
e	Carga del electrón	C
N	Número de valles de conducción	---
m_d	Masa efectiva de la densidad de estados	Kg
m_σ	Masa efectiva de la conductividad del material	Kg
D	Dimensionalidad del gas de electrones en el material	---
a	Longitud característica del dispositivo en consideración	m
\hbar	Constante de Planck	Js
μ	Movilidad electrónica	J/T
r	Constante de dispersión	---
E_F	Energía de Fermi	J
E_0	Energía del estado base de los electrones	J
k_n	Número de Knudsen	---
L	Grosor de la película	m
l	Trayectoria media libre fononica	m
ω	Frecuencia fononica	Hz
f	Función de distribución fuera de equilibrio del número de fonones	1/J
k_{ef}	Conductividad térmica efectiva	W/mK

CAPÍTULO 1.**Introducción.****1.1 – Introducción.**

Los materiales termoeléctricos son un tipo de material que puede convertir directamente el calor en electricidad.

Debido a esta capacidad única hay un gran interés en el uso de los materiales termoeléctricos para una variedad de aplicaciones tales como la compactación del calor residual y la refrigeración.

La termoelectricidad ha sido reconocida como una tecnología de conversión de energía debido a su capacidad para convertir el calor directamente en electricidad.

A pesar de esto, los dispositivos termoeléctricos no son de uso común debido a su baja eficiencia, y en la actualidad sólo se utilizan en sectores donde la fiabilidad y la sencillez son más importantes que el rendimiento.

Sin embargo, la capacidad de crear materiales termoeléctricos nanoestructurados ha conducido a un progreso notable en mejorar las propiedades térmicas, por lo que es plausible que puedan comenzar a utilizarse módulos termoeléctricos con una nueva configuración en base a estos materiales en un futuro próximo.

De los diversos tipos de materiales nanoestructurados, los materiales nanoestructurados a granel han mostrado la mayor promesa para el uso comercial, ya que a diferencia de muchos otros materiales nanoestructurados, pueden ser fabricados en grandes cantidades y en una forma que sea compatible con las actuales configuraciones de los dispositivos termoeléctricos.

La primera generación de estos materiales se está desarrollando actualmente para su comercialización, pero la creación de la segunda generación requerirá una comprensión fundamental de la forma de construcción y transporte de estos materiales complejos, que dicho se de paso, en la actualidad se carece de ellos.

En esta sección se introducen los principios y estado actual de la mayor parte de los materiales nanoestructurados. A continuación se describen algunas de las preguntas sin respuesta sobre el estado actual así como el estado de la investigación presente, que es la que se está ocupando de estas cuestiones.

Finalmente, se discuten varias alternativas de investigación que podrían conducir a la próxima generación de materiales nanoestructurados a granel.

El ámbito de la energía y medio ambiente, se han convertido en algunos de los problemas más críticos actualmente.

La necesidad de fuentes de energía distintas a los combustibles fósiles, ha provocado importantes investigaciones en alternativas sobre fuentes de energía y distintos tipos de tecnologías de conversión de energía.

Uno de los tipos de tecnologías de conversión de energía que ha recibido mayor atención es la conversión de energía termoeléctrica, donde el calor se convierte directamente en electricidad usando una clase de materiales conocidos como materiales termoeléctricos.

Estos dispositivos también son capaces de actuar como refrigeradores de estado sólido, y no utilizan ninguna pieza móvil. Debido a su alta fiabilidad y simplicidad los módulos termoeléctricos se utilizan ampliamente en campos como la generación de energía de las sondas espaciales y una variedad de aplicaciones de refrigeración.

En el caso de las sondas espaciales, se necesita de la generación de energía eléctrica a partir de la termoelectricidad, ya que la energía solar a estas distancias es insuficiente para el óptimo desempeño de dichas sondas. Algunos de estas sondas han estado operando más de veinte años, un testimonio a la fiabilidad y la estabilidad de los materiales termoeléctricos.

En el caso de los usos de la refrigeración termoeléctrica incluyen control de temperatura para semiconductores láser y funcionando como máquina de estado sólido encontramos refrigeradores compactos. [8]

Los materiales termoeléctricos sólo requieren una diferencia de temperatura para producir energía. Estos materiales pueden extraer energía del calor o los flujos de residuos y de otras fuentes de baja calidad de energía.

Un ejemplo de aplicación que actualmente está en estudio, es la generación de electricidad basada en dispositivos termoeléctricos en automóviles, ya que los gases del escape salen calientes del motor y éstos pueden ser aprovechados para extraer energía eléctrica a partir de una diferencia de temperatura entre los gases y el medio ambiente.

Esta es sin duda una muy atractiva alternativa para los fabricantes de automóviles ya que los consumidores se interesan cada vez en los coches con el mayor rendimiento de kilometraje por cantidad de combustible consumido.

Los dispositivos termoeléctricos también son capaces de transformar la energía emitida por el sol y generar electricidad, con la ayuda de elementos que permiten captar la energía solar en forma de calor y concentrar ésta en reservorios térmicos. De esta forma se logra tener una diferencia de temperaturas entre dichos reservorios, lo que se conoce como la conversión de energía solar en energía térmica y a su vez en energía eléctrica. [9] y [10]

Teniendo en cuenta las aplicaciones que anteriormente se describieron, es evidente que hay un gran mercado potencial para los dispositivos termoeléctricos.

Sin embargo, hoy, los dispositivos termoeléctricos no son de uso común como se ha mencionado.

Esto es en parte porque tienen una eficiencia baja en relación a los ciclos termo-mecánicos y en parte porque hay problemas de ingeniería relacionados con el uso de estos dispositivos para aplicaciones en general así como sus repercusiones económicas.

Esto podría cambiar pronto, el campo ha sido testigo de los constantes y notables progresos en la mejora de las propiedades de los materiales termoeléctricos debido a la capacidad que recientemente han adquirido y a la creación de materiales nanoestructurados tales como redes superpuestas, puntos cuánticos y nanocables. [11] y [12]

Mediante la explotación de los efectos a nanoescala, estos materiales son capaces de obtener mejoras en las propiedades termoeléctricas que no pueden ser realizados en materiales tradicionales a granel, dando por resultado un gran aumento en la figura termoeléctrica de mérito, que es tradicionalmente identificado por ZT y será más detalladamente estudiado en los siguientes capítulos de este trabajo de tesis.

Entre los materiales para los que ha sido mejorada la figura de mérito ZT en los últimos años se encuentran los asociados al Pb, Bi, Te, Si y el Ge (véase la figura 1.1).

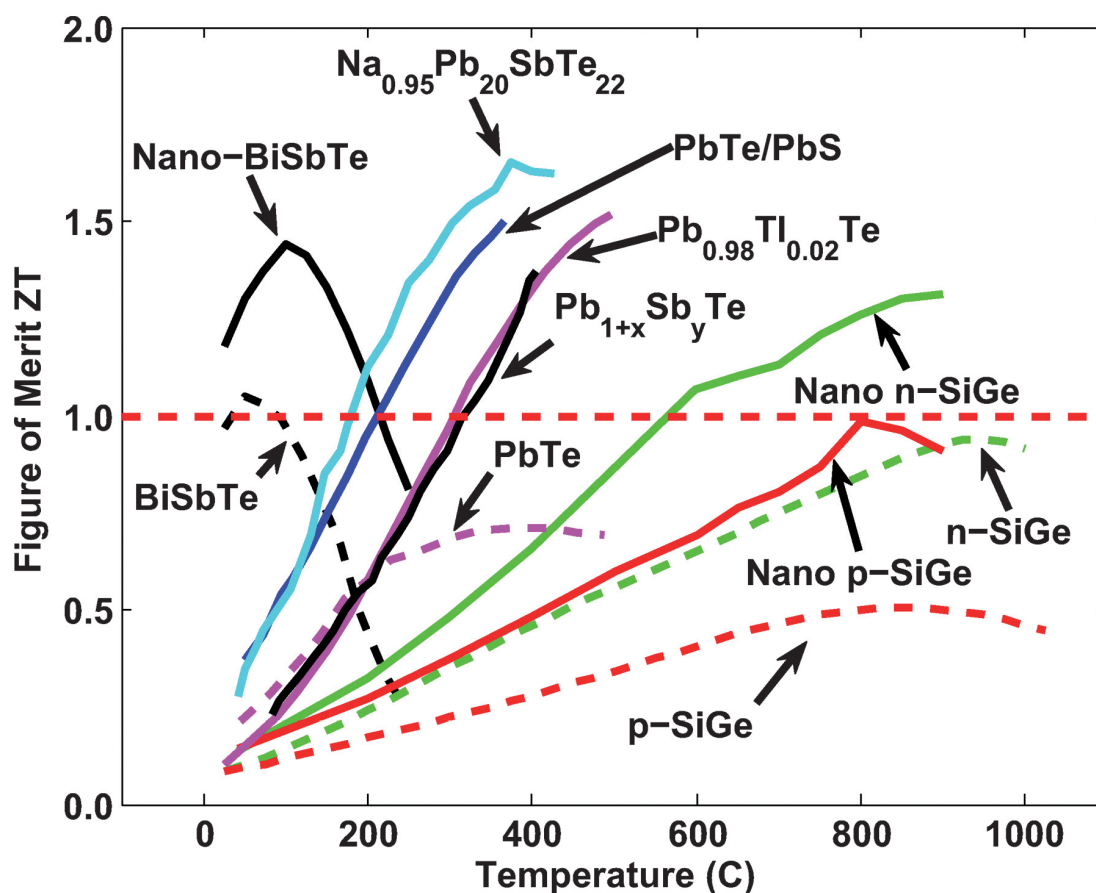


Figura. 1.1. Muestra la figura de Mérito (ZT) de distintos materiales graficada respecto a la temperatura. Las líneas de puntos muestran los máximos ZT para distintos materiales estudiados con anterioridad y las líneas continuas muestran los máximos ZT recientemente reportados, muchos de los cuales se obtuvieron a partir de materiales nanoestructurados. [4]

Muchos materiales presentan diferentes opciones para aumentar la figura de mérito y la mayoría han roto la barrera de $ZT = 1$ que fue la máxima para cualquier material por más de cincuenta años.

También cabe mencionar que hay varios esfuerzos en curso para resolver los retos de ingeniería relacionados con la creación de dispositivos termoeléctricos, aunque ese no es el tema central de esta tesis.

A pesar de tener una alta ZT , que ha sido reportada en materiales nanoestructurados tales como redes superpuestas, puntos cuánticos y nanocables, muchos de estos materiales no son de uso práctico a gran escala, ya que son fabricados por capas atómicas en procesos de deposición epitaxial, de haces moleculares, lo que los hace lentos y costosos de fabricar y restringiendo la cantidad de material que puede ser producida.

Otro tipo de materiales es, como se ha mencionado, el conocido como materiales nanoestructurados a granel, que son materiales que se fabrican mediante un proceso de

bulto en lugar de un proceso de nanofabricación y tiene la ventaja importante de ser capaz de ser producido en grandes cantidades y en una forma que es compatible con los dispositivos disponibles en el mercado.

Hasta el momento, de todos los materiales nanoestructurados que se han producido en cantidad suficiente como para ser utilizado en esta forma, los superpuestos o puntos cuánticos, son estructuras que actualmente sólo pueden ser producidas como películas delgadas.

Esta es la razón clave por la cual hay un gran interés, mayormente hacia los materiales nanoestructurados y sobre la posibilidad del uso comercial de éstos.

De hecho, los esfuerzos para comercializar la primera generación de estos materiales nanoestructurados están en curso así como su implementación en módulos termoeléctricos, que han sido objeto de importantes investigaciones en los últimos años y hay muchos avances importantes al respecto.

El objetivo es centrarnos en discutir los desafíos, en la creación de la próxima generación de materiales nanoestructurados, lo que exigirá un mayor nivel de control en su producción masiva debido a su estructuración en el nivel nanométrico y una comprensión fundamental del movimiento de portadores (de carga y de calor) en estos procesos que resultan muy complejo.

En primer lugar, se discuten los principios de la conversión de energía termoeléctrica junto con algunos de los detalles de sus propiedades y métodos de fabricación.

A continuación se describirán los retos en la comprensión del movimiento de portadores de carga y de calor en estos materiales y se revisarán las líneas de investigación que se centraron en hacer frente a estos desafíos.

Finalmente, se identificarán estrategias y líneas de investigación que podrían conducir a la próxima generación de materiales nanoestructurados con propiedades termoeléctricas.

1.2 - Principios de conversión de energía termoeléctrica.

Los materiales termoeléctricos se basan en el efecto Seebeck, descubierto por Thomas Seebeck Johann en 1821. Seebeck mostró que en una brújula, la aguja se desvía cuando un gradiente de temperatura es aplicado a la unión de dos metales diferentes conectados eléctricamente en un circuito cerrado. La deflexión de la aguja de la brújula se da a causa un campo magnético debido a una corriente eléctrica circulante.

El fenómeno de una corriente eléctrica inducida por un gradiente térmico se denominó *termoelectricidad*.

La explicación física de este fenómeno son los portadores de carga (electrones o huecos) en

el lado caliente de la materiales, en éste punto tienen más energía térmica que los del lado frío, provocando una difusión neta de las cargas móviles para el lado frío.

En este caso, la carga no se presenta con una distribución homogénea de forma tal que el campo eléctrico se opone a la difusión, si el material está en un circuito abierto, el equilibrio se alcanza cuando la velocidad a la que los portadores se mueven desde el lado caliente al lado frío debido a la difusión se compensa con la velocidad a la que las cargas se mueven del lado frío al lado caliente debido al campo eléctrico.

Así, en equilibrio, se forma un potencial electroquímico en respuesta a un gradiente de temperatura. Este potencial electroquímico se conoce como el voltaje Seebeck y la cantidad de voltaje generado por unidad gradiente de temperatura se llama coeficiente de Seebeck.

Si el material está conectado a un circuito, el potencial electroquímico impulsará una corriente que puede ser utilizada para realizar trabajo eléctrico, que es la base de la generación de la energía termoeléctrica.

Esto se ilustra en la figura (1.2 a). En el caso Seebeck, el gradiente de temperatura del potencial electroquímico inducido crea una corriente en el circuito, que a su vez genera un campo magnético que desvía la aguja del compás.

Un dispositivo termoeléctrico típico se muestra en la figura (1.2 b). Los dispositivos modernos constan de muchos bloques que se van alternando entre bloques de materiales tipo-n y tipo-p, lo que permite un flujo de corriente a través de cada bloque de forma secuencial mientras que los flujos de calor a través de cada bloque se presentan en paralelo.

Para poder aplicar el principio de generación, los módulos son sometidos a un gradiente de temperatura a lo largo de los bloques y conectados a un circuito, como en la figura (1.2 c).

En esta imagen, un módulo termoeléctrico comercial está sujeto a una diferencia de temperatura con una fuente de calor y un bloque de aluminio de gran volumen como el disipador de calor en el lado frío.

El gradiente de temperatura impuesto crea una diferencia de potencial electroquímico entre el lado caliente y el lado frío de los materiales termoeléctricos que impulsa una corriente alrededor del circuito, el resultado de este experimento es la iluminación de los LEDs.

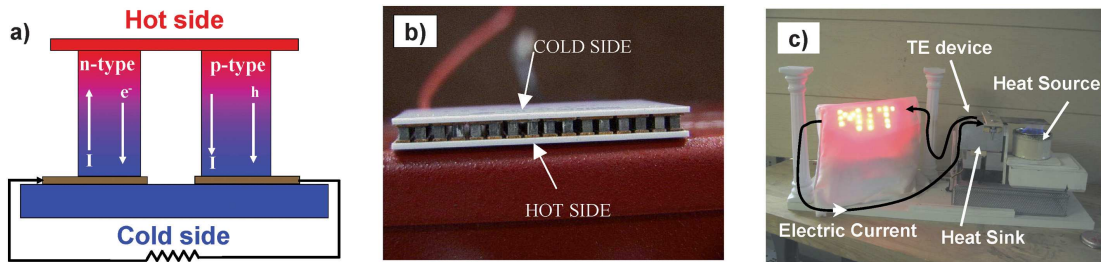


Figura 1.2. (a) Esquema de generación de energía termoeléctrica, (b) un módulo termoeléctrico convencional y (c) un ejemplo de la demostración de la generación de energía termoeléctrica. [4]

Los módulos termoeléctricos también se pueden utilizar como refrigeradores de estado sólido o bombas de calor, por efecto de una corriente eléctrica en un circuito con dos materiales diferentes.

Este caso está basado en el efecto Peltier, descubierto por Jean-Charles Peltier en 1834, donde el calor es absorbido o rechazado en la unión de dos materiales distintos cuando se inyecta una corriente en un circuito.

Esto se explica con el fin de presentar el coeficiente Peltier, que es el parámetro de un material que está relacionado con el coeficiente Seebeck y describe cuánta energía térmica se acarrea por unidad de carga eléctrica acarreada.

El calor debe ser continuo a través de las uniones en dos distintos materiales. Si los materiales tienen diferentes coeficientes de Peltier el calor será rechazado o absorbido a o desde la unión, dependiendo del signo de la diferencia entre los coeficientes de Peltier y la dirección de la corriente.

Cuando se suministra una corriente en una dirección en la que se va a extraer calor de la unión, se está hablando de un caso que es la base para la refrigeración termoeléctrica.

El caso opuesto cuando una corriente se suministra en dirección opuesta al caso anterior en la otra dirección produce calor en la unión y el dispositivo actúa como una bomba de calor.

Por lo general, los materiales son escogidos buscando maximizar la diferencia entre los coeficientes de Peltier y por lo tanto, la cantidad de calor absorbido o generado.

1.3 - Materiales Termoeléctricos.

Se pueden hacer conjeturas en cuanto a las propiedades que serán importantes, basadas en la intuición, desde que un material deba tener la capacidad de conducir una corriente eléctrica, tanto en la generación de energía y en el modo de refrigeración, se necesita de un material con alta conductividad eléctrica.

Dado que queremos un gran voltaje generado por unidad de gradiente de temperatura, es muy importante un gran coeficiente Seebeck.

Por último, tenemos que ser capaces de mantener una diferencia de temperatura a través del material, parece razonable que para buscar materiales apropiados, también tengan una baja conductividad térmica dado que lo contrario tiende a igualar las temperaturas.

Con un simple análisis de transferencia de calor se obtiene el parámetro adimensional buscado, que se denota por ZT , conocido como figura de mérito:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T, \quad (1.1)$$

Donde S es el coeficiente Seebeck que se definió anteriormente, σ es la conductividad eléctrica, k es la conductividad térmica total (por conducción por electrones y por fonones) y T es la temperatura absoluta en la que las propiedades son medidas.

Para visualizar un material como un material termoeléctrico eficiente, queremos que ZT sea lo más alto posible, la ecuación (1.1) muestra que las conjeturas iniciales eran correctas, deseamos materiales con alta conductividad eléctrica, con un alto coeficiente Seebeck y una baja conductividad térmica.

Por desgracia, la naturaleza no ofrece muchos materiales con esas propiedades, los metales tienen una conductividad eléctrica muy alta pero también la conductividad térmica es muy alta. Los cristales son, por el contrario, materiales con muy baja conductividad térmica y de igual forma también tienen una baja conductividad eléctrica.

El material que tiene las mejores propiedades termoeléctricas es denominado “cristal de fonones” ó “cristal de electrones”, porque habría una baja conductividad térmica, como en un vidrio, pero conduciría de forma óptima la electricidad.

Después de mucha experimentación, se determinó finalmente que los semiconductores aleados que tenían una alta concentración de portadores en forma de impurezas son los más eficientes que pueden ser producidos de manera a granel para su uso como materiales termoeléctricos.

La alta concentración de portadores permite una buena conductividad eléctrica, y las propiedades eléctricas se pueden optimizar mediante la variación de la concentración de portadores.

La aleación interrumpe el transporte de fonones (vibraciones cuantizadas de la red atómica que transportan calor), resultando en una conductividad térmica menor.

La conductividad térmica de la red puede reducirse aún más mediante el uso de elementos pesados que causan una baja velocidad del sonido en ellos como Bi, Te, y Pb.

Ejemplos de materiales comerciales termoeléctricos son Bi_2Te_3 y aleaciones tales como $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ a temperatura ambiente, PbTe y aleaciones tales como PbTe-PbSe a temperaturas moderadas, y la aleación $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ a altas temperaturas.

A pesar de tener múltiples parámetros para ajustar, optimizar todos los parámetros en conjunto resulta ser muy difícil porque las propiedades son interdependientes.

Por ejemplo, si encontramos que la conductividad eléctrica es muy baja, lo que se quiere aumentar son las concentraciones de portadores, sin embargo, mientras se incrementa la concentración de portadores aumentará la conductividad eléctrica, pero también disminuirá el coeficiente Seebeck y aumentará la contribución electrónica a la conductividad térmica.

De la ecuación (1.1), vemos que de estos cambios en las propiedades, lo más probable es que permitirá crear una red, aumentando la siembra directa ya que cualquier cambio favorable en una propiedad es acompañado por un cambio desfavorable en sus otras propiedades en ZT.

Estas tendencias contradictorias se ilustran en la figura (1.3), con un material de tipo-n $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$.

1.4 - Materiales nanoestructurados.

Ha habido dos enfoques principales adoptados para superar estos desafíos.

El primer enfoque se centra en la creación de nuevos materiales: los investigadores tratan de sintetizar complejas soluciones sólidas que tienen las propiedades deseadas.

Estos materiales tienen estructuras cristalinas muy complejas que pueden exhibir una red atómica de baja conductividad térmica. El otro enfoque, es la creación de materiales nanoestructurados. Ambos son objeto de estudio en este trabajo. [13]

Al utilizar los mismos materiales pero en una forma nanoestructurada, es posible modificar las propiedades termoeléctricas de maneras que no son posibles con los materiales a granel, esto conduce a una mejora en ZT.

Otra idea consiste en modificar selectivamente las propiedades del material con la reducción en su dimensionalidad.

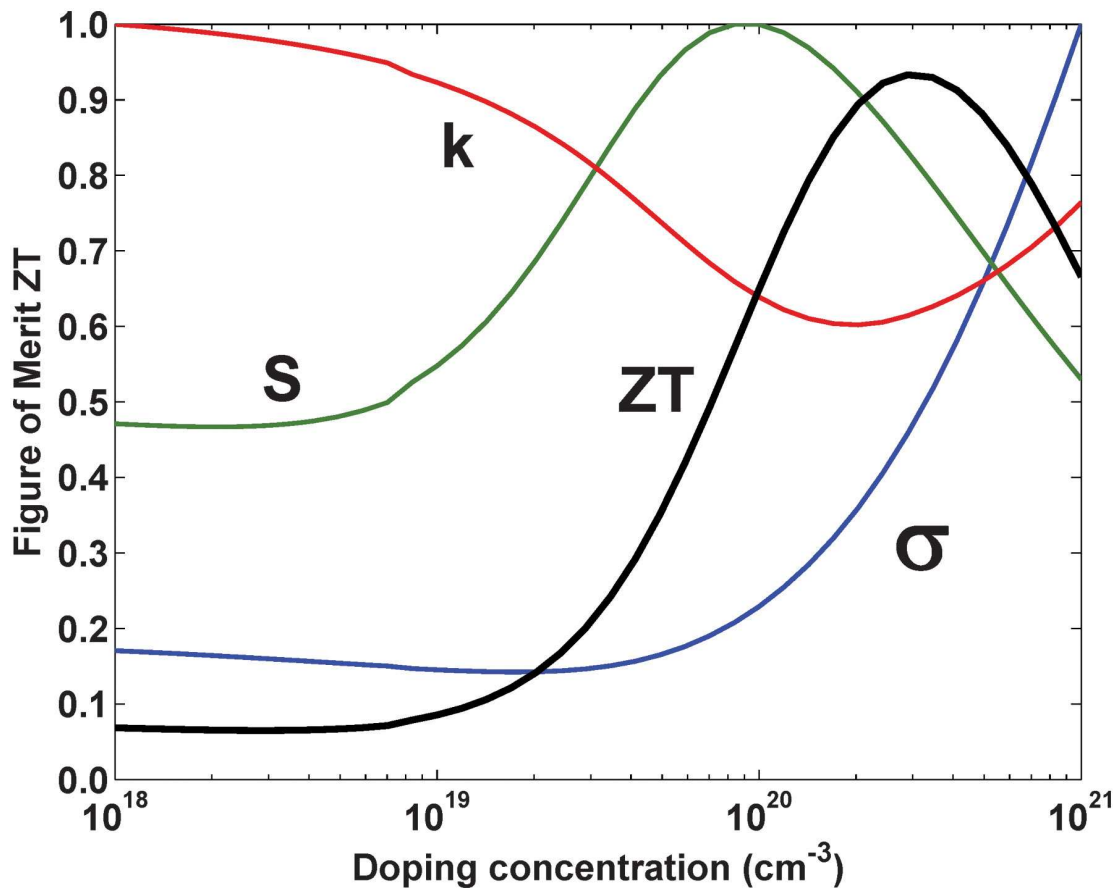


Figura 1.3. ZT contra la concentración de dopaje a 300 K para Si₃₀Ge₂₀ tipo-n, k se refiere a conductividad térmica, S se refiere al coeficiente Seebeck y σ se refiere a la conductividad eléctrica. [4]

Se demostró teóricamente que mediante el uso de dos dimensiones, una dimensión, o estructuras de dimensión cero, se podrían obtener aumentos significativos en las propiedades electrónicas, mucho más allá de lo que se creía posible en materiales a granel.

Más tarde se mostró una reducción significativa en la conductividad térmica y se vio que es posible mediante el uso nanoestructuras, estimulada por estas predicciones. Los investigadores fueron capaces de fabricar nanoestructuras tales como redes superpuestas (estructuras en 2D), nanoalambres (estructuras 1D), y puntos cuánticos (estructuras 0D).

A partir de entonces, las ZT altas fueron reportadas en una película delgada de superredes y un punto cuántico de superredes, los nanocables de silicio también tienen un alto ZT.

Todos estos materiales exhibidos tienen una disminución de la conductividad térmica de frontera.

CAPÍTULO 2.

El coeficiente optimo Seebeck.

2.1 - Introducción.

El objetivo de éste capítulo es dar un panorama más específico y ubicar los objetivos del trabajo, así como dar una perspectiva concreta sobre la dirección de éste y de los resultados esperados.

Los estudios en materiales termoeléctricos proponen la existencia de un coeficiente óptimo Seebeck en tres, dos y una dimensión según la complejidad y características del estudio en cuestión.

Bajo este panorama nos preguntamos cuáles son los factores que inciden en este fenómeno, qué efectos físicos están presentes y de ellos cuáles son de índole despreciable y cuáles son de interés para el desarrollo de éste trabajo de investigación.

La precisión del estudio nos obliga a contemplar aquellos fenómenos que son de interés de los cuales en este capítulo mencionaremos la maximización del coeficiente Seebeck tocando el tema del dopaje de materiales en aleaciones de materiales termoeléctricos.

Los datos experimentales nos dan una comprensión mas clara del comportamiento de los materiales termoeléctricos y de sus características. La dependencia de la concentración de portadores es otro fenómeno a tomar en cuenta, ya que está directamente relacionado con el desempeño de éstos materiales y afecta directamente a la figura de mérito que es el parámetro que nos permite medir el rendimiento de un material termoeléctrico.

Algunas de las aleaciones que se han utilizado en el estudio de materiales cuya principal finalidad es la de conversión de energía calorífica en energía eléctrica son NaCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, In_2O_3 , SrTiO_3 , BiTe entre muchos otros [5].

El desempeño de estos materiales esta ligado también a la temperatura a la que son sometidos en rigurosas pruebas de trabajo. La mayoría de los materiales antes mencionados pueden operar a altas temperaturas que pueden alcanzar los 1000 K.

Una de las características fundamentales que han ayudado a lograr resultados satisfactorios en pruebas de laboratorio es usar muestras que contienen delgadas películas epitaxiales que son obtenidas a través de una técnica de vaporización y posterior condensación de materiales de forma que se logran obtener capas superpuestas de materiales que tiene como resultado un incremento considerable en la figura de mérito.

El dopaje de los materiales consiste en una alteración en la red cristalina, lo que quiere decir que en una porción de la red de un material puro (que de hecho no existen en la naturaleza), se inserta una partícula de un material diferente cuyas propiedades difieren del

resto de la materia de la red que lo rodea. Esta característica dota al material dopado en cuestión, de propiedades cuyo estudio vale la pena realizar. Una de las razones primordiales es que aparte de los efectos de conductividad electrónica que pueden aportar, esta cualidad de los materiales dopados nos permiten abrir una gama de posibilidades en el estudio específico del factor de potencia de éstos ya que esta propiedad se ve directamente reflejada en la figura de mérito.

2.2 - Efectos de Dopaje en Materiales Termoeléctricos.

Los materiales que la naturaleza provee tiene características comunes que han sido estudiadas durante siglos con distintas técnicas y con distintos fines, ésta situación hace comprensible para nuestro conocimiento la gran mayoría de sus propiedades así como su respuesta ante las muy distintas aplicaciones que estos tienen.

En la naturaleza no existen materiales con un grado al 100% de pureza, es decir, que en todos los materiales que el hombre utiliza existen impurezas en mayor o menor media y estas impurezas tienen distintos efectos sobre el material en cuestión.

Por obvias razones, en este trabajo el interés ésta en las propiedades térmicas y eléctricas que estas impurezas ejercen sobre los distintos materiales. Cada combinación de éstos se denomina aleación y cada aleación comparte características con otras pero a la vez cada una posee propiedades totalmente únicas.

Dentro de la termoelectricidad, los materiales provistos por la naturaleza que tienen propiedades de conductividad eléctrica adecuadas son los metales, estos materiales tienen la peculiaridad de que se ordenan en redes cristalinas, sus átomos al ser excitados ceden con gran facilidad electrones y estos fluyen a la red generando una corriente eléctrica.

Una desventaja de estos materiales es que de la misma forma en que son buenos conductores eléctricos también son buenos conductores térmicos, sabemos de la expresión de la figura de mérito que buscamos un material con propiedades eléctricas óptimas y con una conductividad térmica reducida.

La expresión de la figura de merito supone por si sola un acertijo difícil de resolver ya que al poner un material conductor este lo es tanto eléctrica como térmicamente. Caso contrario, al poner un material con una conductividad térmica limitada de igual manera apreciamos que su conductividad eléctrica es limitada.

Es por ello que el dopaje en los materiales con propiedades termoeléctricas resulta de vital importancia, para ejemplificar gráficamente este fenómeno usaremos el ejemplo más común dentro de los materiales usados en la construcción de semiconductores.

Un semiconductor es una substancia que puede comportarse como conductor o como aislante dependiendo de la temperatura del medio en que se encuentre.

La razón por la cual fueron descubiertos, fue por que Michael Faraday descubrió que el sulfuro de plata tenía un coeficiente negativo a la resistividad eléctrica.

El semiconductor más utilizado es el silicio, (véase figura 2.1) que posee una red cristalina de modo tal que, sus uniones atómicas son tetraivalentes, es decir cada átomo de silicio se enlaza con otros 4 átomos de silicio.

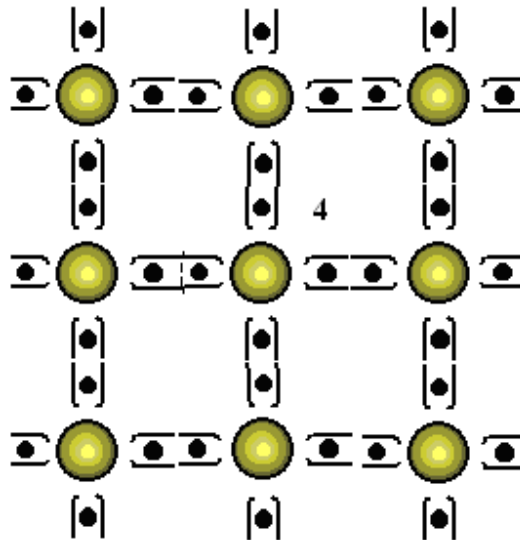


Figura 2.1. Muestra una red cristalina de silicio, en la que se aprecia que cada átomo tiene 4 electrones en su última orbita.

Existen elementos de la tabla periódica que son sustancias semiconductoras en estado puro, estas se les denomina semiconductores intrínsecos. Si a un semiconductor intrínseco se le añaden impurezas, a este último se le denomina semiconductor extrínseco. En este caso y citando el ejemplo anterior, habría que sustituir un átomo de silicio, que tiene propiedades tetraivalentes, por un elemento con propiedades trivalentes o pentavalentes, con la intención de generar un hueco o un electrón libre. La contaminación intencional de impurezas en una red cristalina se le conoce como dopaje. Al agregar una impureza pentavalente en una estructura de silicio, (véase figura 2.2), generamos un electrón libre, es decir, la impureza en la estructura cristalina tetraivalente aporta los electrones necesarios para realizar cuatro enlaces covalentes, sin embargo existe un quinto electrón que queda libre, es por esta razón que se le da esa denominación.

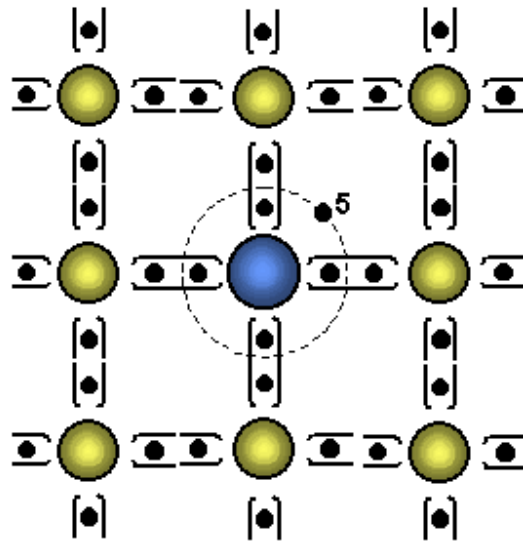


Figura 2.2. Muestra una red cristalina de silicio, en la que se aprecia una impureza pentavalente en la estructura.

En contra posición, si a la estructura tetraivalente, se sustituye un átomo de silicio por una impureza trivalente, (véase figura 2.3), notaremos que ésta última solo es capaz de realizar tres enlaces covalentes, es decir que se genera un hueco, éste no existe como tal en la estructura, pero significa que en la banda de valencia se tiene un nivel menor que el resto de la estructura.

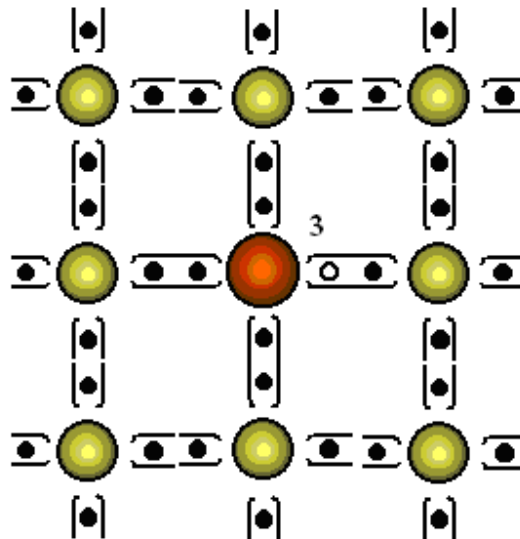


Figura 2.3. Muestra una red cristalina de silicio, en la que se aprecia una impureza trivalente en la estructura.

En ambos casos, el del electrón libre y el del hueco se denominan portadores de carga, estos no se desplazan por la red cristalina, pero afectan sus propiedades eléctricas.

Se conoce vulgarmente como portadores de carga a los electrones y huecos presentes en las estructuras cristalinas de los semiconductores, aunque en la realidad no existen los huecos como tal, el concepto hace referencia a un estado vacante en la banda de valencia.

Pero las impurezas en la red cristalina no solo tienen un efecto en la conducción eléctrica de la red, sino que también afectan a las propiedades involucradas en la conductividad térmica de ésta.

Esto se debe a dos razones fundamentales, la primera es que en la red cristalina la conductividad térmica está en primera instancia afectada por el desplazamiento de electrones en la red impulsados por una corriente eléctrica, en este caso se presenta el efecto Joule que dice que parte de la energía de los electrones se transforma en calor debido a el choque de éstos con los átomos de la red, en segunda instancia esta presente el flujo de calor a través de la red cristalina mediante la propagación fonónica, esta se debe a que este tipo de perturbación recorre la red y transporta energía consigo.

Un fonón es una perturbación en una región de la red cristalina, ésta perturbación es un grupo o paquete de ondas que se propaga asemejando el comportamiento de una partícula sin serlo.

Cualquier onda que se propaga por la red transporta calor por la misma ya que al desplazarse por la red provoca que unos átomos choquen contra otros y esto excita a los átomos generando que vibren manteniéndolos en su lugar. El fonón de forma semejante, es una serie de ondas de distintas frecuencias y amplitudes que se agrupan y forman un paquete de ondas que perturban la red a su paso acelerando la vibración de los átomos de la red en regiones apartadas de ésta.

El efecto que presentan las impurezas en la red es precisamente que funcionan como pequeñas islas en las que estos paquetes de ondas chocan y pierden energía ya que al existir obstáculos que les impidan propagarse libremente, los fonones no pueden transmitir libremente su energía en forma de calor por la red.

Esto se debe a que las impurezas son pequeños granos incrustados dentro de la red, éstos granos están nucleadas alrededor de una región embrionaria y a nivel microscópico lucen como pequeños puntos en la red, mientras que a nivel atómico lucen como grandes y vastas regiones, que al ser de un material distinto al de la red cristalina del material principal poseen una frecuencia natural de vibración distinta generando un efecto de espejo en la frontera de la impureza y el resto de la red.

2.3 - Los coeficientes óptimos Seebeck para obtener el factor de potencia máximo en materiales termoeléctricos.

A fin de aumentar la eficiencia de los materiales termoeléctricos, una amplia gama de espesores y materiales nanoestructurados han sido investigados.

Esta búsqueda ha dado lugar al incremento de la complejidad y la introducción de muchas variables como la composición de la aleación, concentración de portadores, la temperatura y longitud del espesor de la muestra.

La figura de mérito es un parámetro termoeléctrico utilizado para determinar el desempeño de un material termoeléctrico a una temperatura particular T y está dado por: [7]

$$ZT = (S^2 \sigma / (k_e + k_p))T. \quad (2.1)$$

En esta expresión intervienen el coeficiente Seebeck S , conductividad eléctrica σ , y la conductividad térmica por los electrones k_e y de la red k_p , cada uno de ellos responde de manera diferente a las variables presentes en la conversión termoeléctrica de energía de modo que la maximización de ZT puede ser una tarea muy compleja.

Es necesario y útil hacer un balance de la situación e identificar los criterios de optimización.

En este trabajo de tesis, se presentan las condiciones bajo las cuales el factor de potencia $S^2 \sigma$ se puede maximizar en cualquier material, en cualquier temperatura y para una determinada dimensionalidad electrónica utilizando el potencial de Fermi reducido:

$$\eta = \frac{E_F - E_0}{k_B T}. \quad (2.2)$$

El potencial η se correlaciona con la concentración de portadores, n , determinada tanto por E_F (energía de Fermi), medida desde un estado fundamental hasta un nivel de energía E_0 y la temperatura dada T .

Tal criterio nos permite establecer un coeficiente Seebeck universal, donde el factor de potencia es máximo.

Nuestras conclusiones son válidas para los sistemas que pueden ser descritos por la ecuación de transporte de Boltzmann (véase *Anexo A* ecuación A1) (BTE), suponiendo (a) una estructura de bandas parabólicas, (b) la aproximación de una sola banda/sub-banda y (c) ley de potencia relacionada con el tiempo de relajación en forma de $\tau(E) = \tau_0 E^r$, donde r y τ_0 son las constantes de dispersión.

Estos supuestos se cumplen en la mayoría de los materiales, y cualquier desviación ligera no afectará mucho a los resultados presentados aquí.

En la mayoría de los materiales, la conductividad eléctrica σ y el coeficiente Seebeck S son la manifestación del transporte, es decir (los electrones / huecos) de difusión a lo largo de un gradiente de concentración, que es establecida por un gradiente de E_F o la

temperatura T , (no consideramos otras contribuciones posibles, por ejemplo, arrastre de fonones).

Los coeficientes de interés se dan por la solución en estado de equilibrio de las BTE como sigue:

$$S = \mu \frac{k_B}{e} \left[\frac{\left(r + \frac{D}{2} + 1\right) F_{r+D/2}(\eta)}{\left(r + \frac{D}{2}\right) F_{r+D/2-1}(\eta)} - \eta \right], \quad (2.3)$$

$$\sigma = ne\mu, \quad (2.4)$$

donde la concentración de portadores n y la movilidad de electrones, μ , son:

$$n = \frac{N}{g_D a^{3-D}} \left(\frac{2k_B T m_d}{\eta^2} \right) F_{(D/2)-1}(\eta), \quad (2.5)$$

$$\mu = \frac{e \left(\frac{2r}{D} + 1 \right)}{m_\sigma} \tau_0 (k_B T)^r \left[\frac{F_{r+(D/2)-1}(\eta)}{F_{(D/2)-1}(\eta)} \right], \quad (2.6)$$

Aquí,

$$F_j(\eta) = \int [x^j / \exp(x - \eta) + 1] dx$$

es la integral de Fermi de orden j la cual se evaluará numéricamente y T la temperatura absoluta de la muestra. N , m_d y m_σ , hacen referencia al número de valles de conducción, la masa efectiva de la densidad de estados y la masa efectiva de la conductividad del material, respectivamente. D es la dimensionalidad del gas de electrones en el material ($D = 3, 2, 1$ para bulto, pozo cuántico, nanoalambre) y a una longitud característica del dispositivo en consideración. Las constantes k_B y \hbar corresponden a la constante de Boltzmann y la constante de Planck reducida, mientras que e es la unidad de carga elemental.

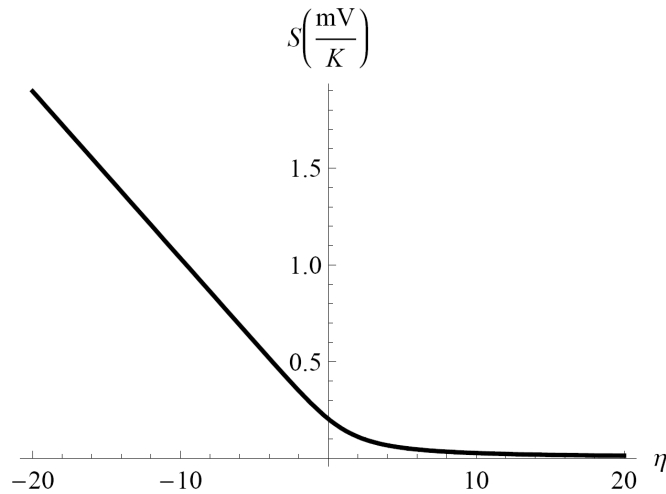


Figura 2.4 La variación del coeficiente de Seebeck S de BiTe con el potencial reducido de Fermi. $D = 1$, $r = 1/2$.

Para determinados D y r , el coeficiente de Seebeck como función del potencial reducido de Fermi es una propiedad universal en el sentido de que no depende de parámetros del material. El coeficiente S siempre crece cuando el potencial reducido disminuye, lo cual ocurre cuando ya sea que la energía de Fermi disminuya o la temperatura promedio de la muestra aumente (figura 2.4).

De las ecuaciones (2.5) y (2.6), la concentración de portadores y la movilidad dependen de parámetros del material y la temperatura, pero su forma normalizada, n en la figura (2.5) y μ en la figura (2.6), son universalmente aplicables a cualquier material en cualquier temperatura. Finalmente, la figura (2.7) muestra la dependencia de la conductividad eléctrica (dada en *Siemens/m* ó $1/\Omega m$) respecto del potencial reducido de Fermi. La ecuación utilizada para obtener la gráfica es la Ec. (2.4).

De acuerdo a los resultados anteriores, es importante para los propósitos del presente trabajo mencionar que el factor de potencia $S^2\sigma$ aumenta con el contaminado de la muestra pero esto tiene un límite ya que a partir de cierto nivel de contaminación el coeficiente de Seebeck disminuye espectacularmente y aunque la conductividad eléctrica sigue en ascenso, este no compensa la caída de S de modo que el efecto neto es que el factor de potencia disminuye. Este efecto se traslada a la figura de mérito con el consiguiente descenso de su valor a partir de cierto nivel de contaminado (véase por ejemplo, la figura 3 del capítulo anterior para el caso del $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$).

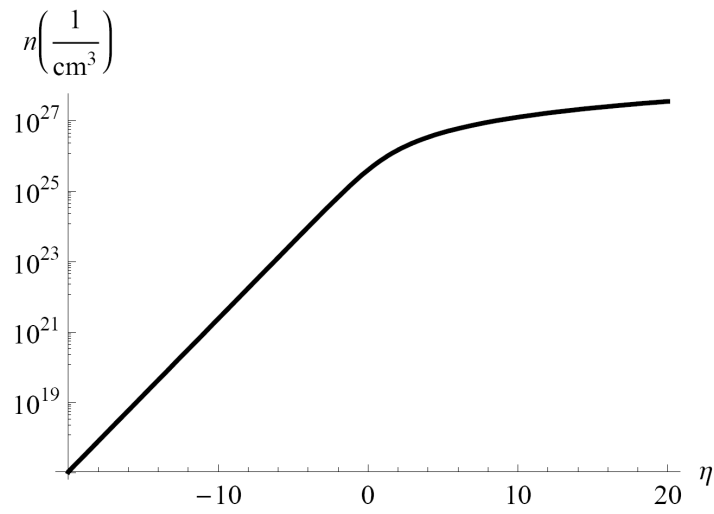


Figura 2.5 La concentración de portadores normalizado n de BiTe vs. el potencial reducido de Fermi. $D = 1$, $T = 300K$.

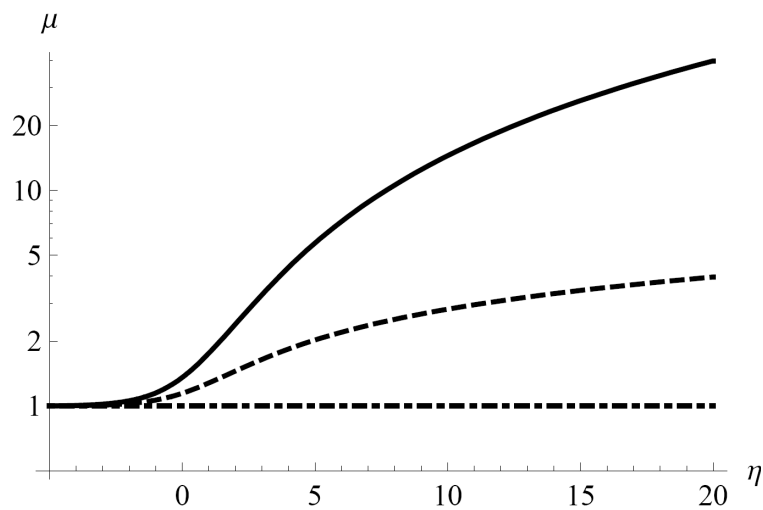


Figura 2.6 La movilidad de portadores de carga normalizada μ de BiTe en función del potencial reducido de Fermi. $D = 1$, $T = 300K$. Línea continua: $r = 3/2$, discontinua: $r = 1/2$, punto y raya: $r = 0$.

En el siguiente capítulo se analizará una técnica para disminuir la conductividad térmica de la muestra lo cual redundará en una mejora adicional de la figura de mérito.

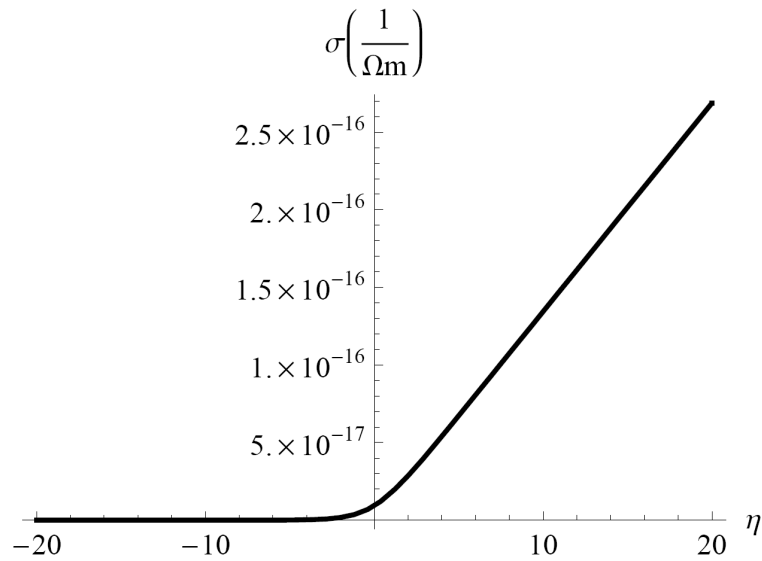


Figura 2.7. Variación de la conductividad eléctrica de BiTe con el potencial reducido de Fermi. $D = 1$, $T = 300K$ y $r = 1/2$.

Por ultimo mostramos la grafica (2.8), en la cual podemos ver el factor de potencia con respecto a el potencial reducido de Fermi, en éste caso apreciamos claramente, que experimenta un valor máximo cuando el potencial de Fermi es $\eta=0.67$, a este valor le llamamos el potencial optimo de Fermi η_{opt} .

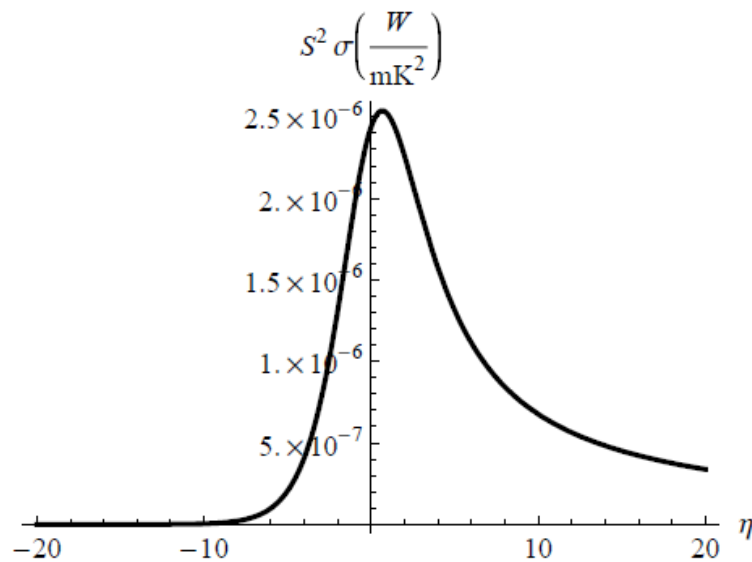


Figura 2.8 - Variación del Factor de Potencia $S^2 \sigma$ respecto al Potencial Reducido de Fermi η .

2.4 - Conclusiones.

Podemos observar, que en todos los parámetros en los que analizamos el desempeño de la figura de mérito, experimentamos máximos y mínimos que nos indican claramente que para poder aprovechar las ventajas de cada uno de ellos, debemos comprender y trabajar en los rangos óptimos de cada uno de ellos para lograr una mejora substancial.

Por último podemos decir que en éste capítulo, finalizamos la parte recopilación de información, reproducción de gráficas y confirmación de datos analíticos, para dar paso a el desarrollo que tiene carácter de auténtico y que se mostrara a partir del siguiente capítulo.

CAPÍTULO 3.

Efectos de tamaño en el desempeño de materiales termoeléctricos.

3.1 – Introducción.

El desempeño de un material termoeléctrico a la temperatura T está dado por medio de la figura de mérito ZT que es un parámetro adimensional en el cual están involucrados el coeficiente Seebeck S , la conductividad eléctrica σ y las conductividades de transporte de calor por fonones k_p [7] (también conocida como conductividad térmica de la red atómica) y por electrones k_e , (véase ecuación 2.1).

Las formas de obtener un ZT máximo varían desde un simple dopaje de materiales, la reducción de la conductividad térmica, el incremento de la conductividad eléctrica entre otras. Esto resulta en un problema muy complejo ya que la expresión matemática ZT supone un acertijo por sí sola que ha tenido una total atención tanto teórica como experimental.

3.2 - Dependencia de la figura de mérito respecto del coeficiente Seebeck

El efecto de dopaje consiste en introducir átomos sustitutos a la red que dispersan los fonones causando una disminución de la conductividad térmica de la red k_p . También se ha estudiado el incorporar partículas nanoscópicas en el material para producir el mismo efecto [4]. Generalmente, a k_p se le considera constante cuando se introduce en la ecuación (2.1), para calcular ZT [6] asignándole el valor de bulto. Esto tiene, sin embargo un límite que se conoce como *el límite de la aleación* y que lleva a que la figura de mérito no va más allá del valor 1. Por ello, exploramos aquí otra forma de reducir la conductividad térmica de la red considerando los efectos del tamaño de la muestra.

Es bien sabido que la conductividad térmica de películas metálicas o de silicio disminuye con el grosor, por ejemplo, en el caso del silicio, la conductividad térmica de bulto es 120 W/mK , mientras que en películas de grosor del orden de 100nm puede ser de 40 W/mK . [1] y [2]

En este trabajo se usa una expresión para la conductividad térmica de la red en películas delgadas de BiTe que se obtiene a partir de la ecuación de Boltzmann (véase Anexo A). Esto permite escribir la función del grosor de la película y estudiar las modificaciones que esto trae sobre ZT . Su derivación la mostramos brevemente con el fin de hacer autocontenida la presentación.

El resto de parámetros de la figura de mérito (S , σ y k_e) también los calculamos a partir de resultados obtenidos de la ecuación de Boltzmann, mismos que se hallan expuestos en la literatura. [6] y [7]

Nuestros resultados permiten cuantificar una disminución adicional en k_p y por ende, según se desprende de la ecuación (1), el incremento en la figura ZT cuando se utilizan películas de grosor nanoscópico.

Las expresiones para el cálculo del factor de potencia ($S^2\sigma$) y las conductividades térmicas electrónica y de la red expuesta en esta sección son válidas para sistemas materiales que pueden describirse adecuadamente por la ecuación de Boltzmann (véase *Anexo A*) bajo las siguientes condiciones:

- A) Una estructura parabólica de bandas
- B) La aproximación de una sola banda/sub-banda
- C) La relajación en forma de ley de potencias

Los coeficientes S y σ están dados bajo tales condiciones por las ecuaciones expuestas en el capítulo anterior (2.3) y (2.4), respectivamente, donde la concentración de portadores n y la movilidad electrónica μ están dadas por las ecuaciones (5) y (6) a las que adicionamos la ecuación:

$$k_e = L_o \sigma T. \quad (3.1)$$

En la ecuación (3.2) L_o es el número de Lorentz que determina el transporte de calor por electrones. Estas expresiones son las que necesitamos para poder describir de forma muy precisa y detallada a ZT . En particular el factor de potencia está dado por:

$$S^2\sigma = k_B^2 \frac{\left(\frac{2r}{D} + 1\right)}{m_\sigma} \tau_0 (k_B T)^r \frac{N}{g_D a^{3-D}} \left(\frac{2k_B T m_d}{\eta^2}\right) F_{(D/2)-1}(\eta) \times \left[\frac{F_{r+(D/2)-1}(\eta)}{F_{(D/2)-1}(\eta)} \right] \left[\frac{\left(r + \frac{D}{2} + 1\right) F_{r+D/2}(\eta)}{\left(r + \frac{D}{2}\right) F_{r+D/2-1}(\eta)} - \eta \right]^2. \quad (3.2)$$

En estas expresiones k_B , \hbar , e , D son la constante de Boltzmann, la constante de Planck reducida, la carga del electrón y la dimensionalidad del gas de electrones en el material ($D=3, 2, 1$ para bulto, pozo cuántico o nanoalambre), respectivamente.

3.3 - Efectos de tamaño en la figura de mérito

Describimos ahora la forma de calcular la conductividad térmica debida a fonones k_p (la obtención a partir de la ecuación de transporte de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación se encuentra en el Anexo) y la forma de incorporar la dependencia en el tamaño de la muestra para el caso particular de películas delgadas. Los fonones son vibraciones cuantizadas de la red que transportan una cantidad $\hbar\nu$ y cantidad de

movimiento $\hbar\vec{k}/2\pi$, siendo h la constante de Planck, ν la frecuencia del fonón y \vec{k} su vector de onda.

Como se ha mencionado, los fonones no sólo interaccionan entre ellos sino también con las fronteras de la muestra, las impurezas e imperfecciones de la red atómica. Las colisiones de los fonones con todos estos agentes pueden clasificarse esencialmente en dos grupos. Por un lado, las colisiones que conservan la cantidad de movimiento, conocidas como normales, y las que no lo conservan, conocidas como procesos umklapp.

En materiales semiconductores como los que son de interés en la conversión termoeléctrica de energía, la densidad de electrones de conducción es muy baja, por ello, los responsables directos de la conductividad térmica son los fonones. Como se verá más adelante la trayectoria media libre de los fonones (TML) y el tamaño de la muestra son factores que determinan la conductividad térmica de la red. Específicamente, el reducir las dimensiones de la muestra a las escalas micro o nanométrica trae como consecuencia una reducción de la conductividad térmica de la red que puede llegar a varios órdenes de magnitud.

Partimos de la ecuación (A9) del Anexo:

$$k_p(\omega, k) = \frac{k_p^0 L^2}{2\pi^2 l^2} \left(-(1 + i\omega\tau) + \sqrt{(1 + i\omega\tau)^2 + \frac{4\pi^2 l^2}{L^2}} \right), \quad (A9)$$

Particularizando los resultados que presentamos al estado estacionario.

Éste se obtiene de (véase Anexo A ecuación A9) aproximando $\omega \rightarrow 0$, lo cual arroja la expresión que utilizaremos inicialmente aquí:

$$k_p(k_n) = \frac{k_p^0}{2\pi^2 k_n^2} \left(-1 + \sqrt{1 + 4\pi^2 k_n^2} \right), \quad (3.3)$$

Con $k_n = l/L$.

Obsérvese que en el caso de que la magnitud del grosor de la muestra sea macroscópica ($k_n \ll 1$), $k_p \rightarrow k_p^0$.

Ahora presentamos los efectos que el grosor de la película L tiene sobre el factor de mérito ZT a través de $k_p(k_n)$. Para ello utilizamos las expresiones (3.1) a (3.3), para calcular el resto de parámetros que intervienen en la determinación de ZT .

Iniciamos con la figura (3.1) en la que se muestra la variación de la conductividad térmica de la red dada por la ecuación (18) con respecto al grosor de la película de BiTe.

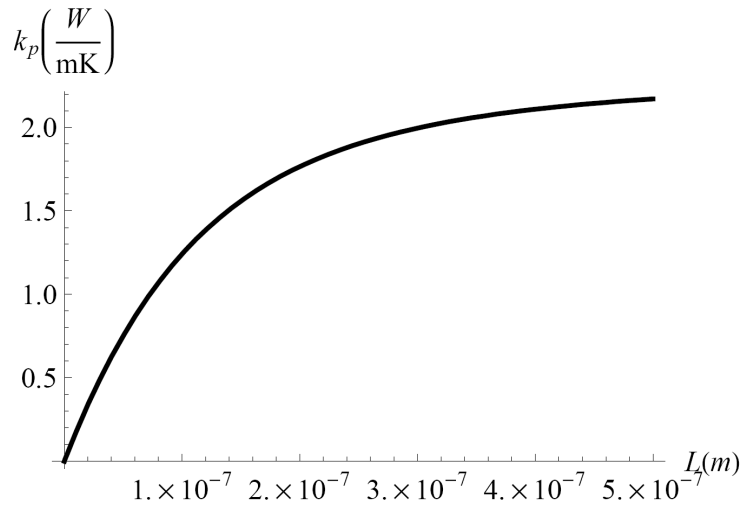


Figura 3.1 – Variación de la conductividad térmica de la red atómica de BiTe en función del espesor de la película de la muestra. La conductividad térmica efectiva es $2.35 \frac{W}{mK}$.

El BiTe es un material que ha reportado evidentes ventajas para su uso en la conversión termoeléctrica de energía.

Como puede observarse, se presenta una reducción significativa en k_p para valores más pequeños que $40 \mu m$ hacia la región de órdenes de magnitud nanoscópicos ($kn \geq 1$). Los datos de ajuste para BiTe son $K_p^0 = 2.35 \frac{W}{mK}$ y $l = 50 nm$.

En la figura (3.2) se encuentra la gráfica de la Figura de Mérito como función del potencial reducido de Fermi η a diferentes temperaturas.

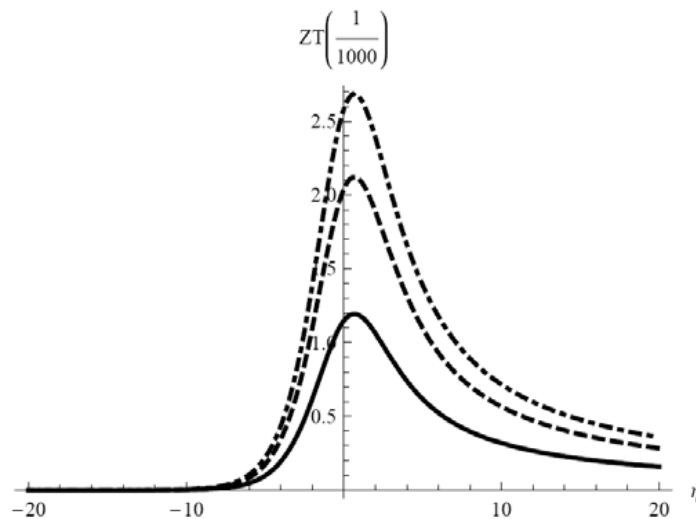


Figura 3.2- Figura de Mérito vs. Potencial reducido de Fermi para BiTe a diferentes temperaturas. Línea continua: 300K, discontinua: 400K, punto y raya: 500K. Número de Knudsen: 1.

La gráfica muestra un máximo en $\eta=0.67$, valor al que llamamos η_{opt} .

Presentamos en la figura (3.3) la gráfica de ZT como función del potencial reducido para diferentes valores de k_n con la temperatura fija en 300K.

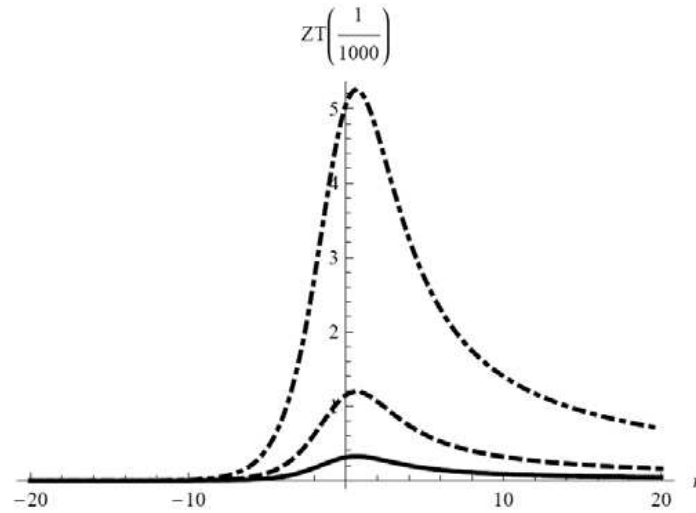


Figura 3.3- Figura de Mérito para BiTe vs. Potencial reducido de Fermi a diferentes números de Knudsen. Línea continua: $k_n=0.1$, discontinua: $k_n=1$, punto y raya: $k_n=5$. Temperatura: 300K.

En la figura (3.4) hacemos lo mismo pero en esta ocasión como función del grosor de la película expresado en función del número de Knudsen.

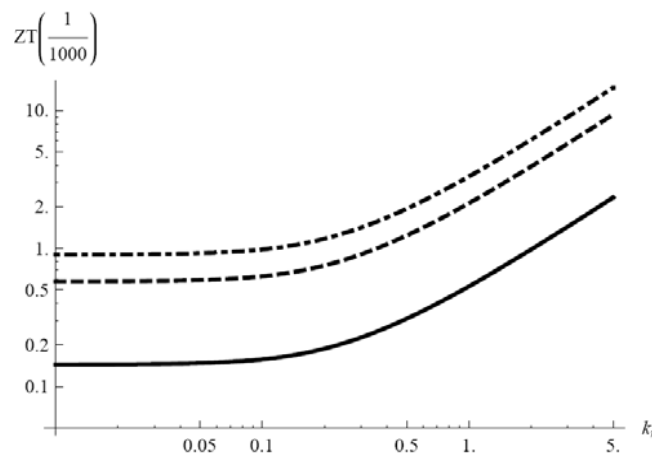


Figura 3.4 – Figura de Mérito para BiTe vs. Grosor de la película a diferentes temperaturas. Línea continua: 200K, discontinua: 400K, punto y raya: 500K. $\eta=0.67$.

Finalmente en la figura (3.5) se puede observar el comportamiento de ZT óptimo como función de la temperatura de la muestra con k_n fijo en 0.04, $\eta = \eta_{opt}$.

La selección de los materiales enfocados a la conversión termoeléctrica de energía, el dopaje de los mismos, su estructura atómica, propiedades de transporte, etc., son factores que determinan el desempeño de las muestras.

En este capítulo hemos estudiado analíticamente el llevar las dimensiones del grosor de películas delgadas BiTe al orden de magnitud nanoscópico para obtener un mejoramiento adicional en la figura de mérito del material. Los efectos son sobre la conductividad térmica de la red del material y a través de ella sobre la figura de mérito. Lo hemos hecho con una expresión para ella obtenida de la ecuación de Boltzmann linealizada.

Los resultados revelan un incremento por un factor de 10 respecto a los valores de ZT en grosores macroscópicos (figura 3.4).

La temperatura de la muestra es también determinante de la figura de mérito, ésta se incrementa con un aumento en la temperatura. Hemos encontrado que a temperaturas mayores a los 300K se obtienen los mejores valores de la figura de mérito no existiendo una temperatura óptima.

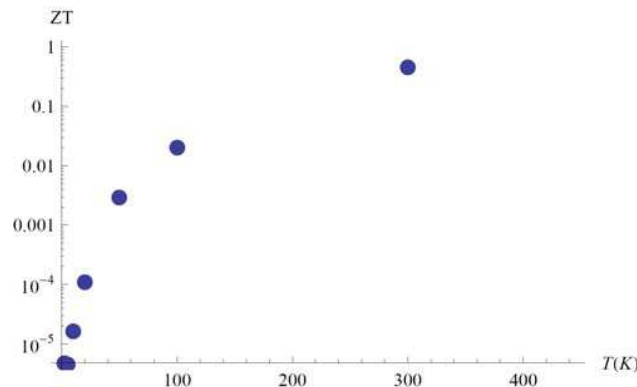


Figura 3.5- Figura de Mérito para BiTe vs. Temperatura. Número de Knudsen: 0.04, $\eta=0.67$. Los datos de la conductividad térmica de bulto como función de la temperatura utilizados para obtener los puntos de esta gráfica son experimentales y están reportados en [14].

3.4 – Conclusiones.

En éste capítulo pudimos apreciar, que la conductividad térmica de la red por fonones, puede ser disminuida al decrementar el espesor de la muestra, de forma tal que, cuando tenemos muestras con espesores del orden nanoscópico, observamos incrementos sobresalientes en el desempeño de la muestra y eso se ve reflejado directamente en ZT .

CAPÍTULO 4.

La frecuencia fononica y el desempeño de materiales termoeléctricos.

4.1 - Introducción.

En el capítulo anterior se estudió por separado, el efecto del grosor de la película sobre la figura de mérito de materiales de interés termoeléctrico. La ecuación (véase el *Anexo A* ecuación A9) se particularizó al caso estacionario para aislar la influencia del tamaño sobre la conductividad térmica. En realidad, cuando un material es puesto a la temperatura T se tiene toda una población de fonones de todas las frecuencias del espectro. Pero el número de fonones con la misma energía varía de acuerdo al valor de ésta última y de la temperatura. Esto da origen a lo que se llama la función de distribución del número de ocupación fononica. La interpretación de la función de distribución que se denotará por $f(E,T)$, es directa: el producto $f(E,T)dE$ representa la cantidad de fonones con energías entre E y $E + dE$ a una temperatura promedio de la muestra T .

En este capítulo analizamos la distribución de fonones con respecto a su energía, $h\omega$ y las consecuencias que esta distribución tiene sobre la conductividad térmica de la red.

4.2 - Dependencia de la figura de mérito ZT con respecto a la frecuencia fononica.

En primer lugar, la presencia de fonones con distintas energías implica que en realidad la conductividad no tiene un solo valor. Por decirlo así, cada fonón que se transporta por la red atómica lo hace con una oposición distinta (recordemos que esta oposición se debe a procesos de dispersión básicamente, ver capítulo anterior).

El primer problema a resolver es entonces definir una conductividad efectiva que represente de la mejor manera la oposición que todos los fonones presentes en la red experimentan al transportarse. Para ello revisamos primero la función de distribución para el caso de equilibrio térmico en el que la muestra está a temperatura constante sin gradientes externos aplicados (a pesar de que la muestra está en equilibrio térmico existen fonones transportándose en la red). Dicha función es la que se conoce como la distribución de Bose-Einstein y está dada por la ecuación [3]

$$f_0(\omega, T) = \frac{1}{e^{h\omega/2\pi k_B T} - 1}, \quad (4.1)$$

Donde hemos substituido a la energía por la expresión $h\omega$ y, por ende, la función de distribución es ahora una función de la frecuencia fononica ω y la temperatura de equilibrio de la muestra. El subíndice 0 se agregó para indicar que se trata de la función de distribución en equilibrio térmico.

Cuando se aplica una diferencia de temperaturas a la muestra, la función de distribución está dada al orden más bajo por la expresión (véase Anexo A ecuación A3) del capítulo anterior. Dicha expresión muestra la corrección que hay que considerar al orden más bajo, misma que depende de la diferencia de temperaturas aplicadas a la muestra y otros parámetros.

La figura (4.1) muestra un hecho general, a saber, que los fonones de alta frecuencia son más escasos que los de baja frecuencia. Por ejemplo, a 200K el número de fonones de frecuencia 0.1MHz es del orden de 10^9 , en tanto que el número de ellos con frecuencia de 20KHz es de aproximadamente 10^{10} . Pero por otro lado, un hecho de gran importancia para los propósitos de este trabajo también puede observarse en dicha figura. Si se incrementa la temperatura el número de fonones de altas frecuencias también se incrementa. Como veremos en lo que sigue, esto va a traer como resultado una disminución en la conductividad térmica de la red con el consiguiente incremento en la figura de mérito.

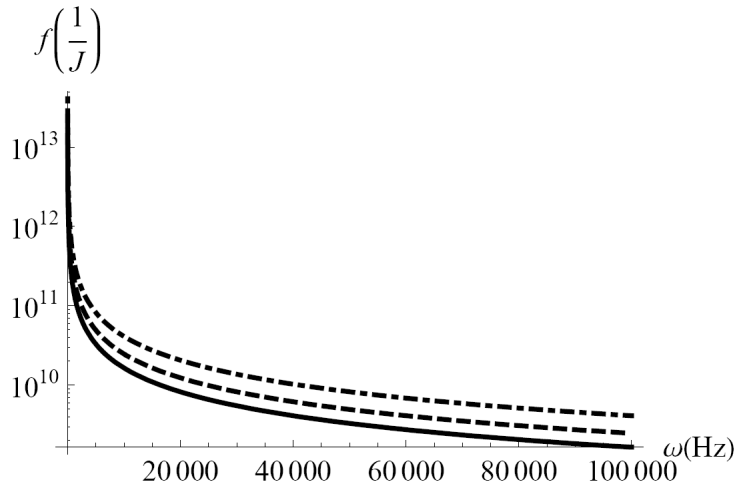


Figura 4.1. Función de distribución fuera de equilibrio del número de fonones vs. la frecuencia a diferentes temperaturas. Línea continua: 200 K , discontinua: 300 K , punto y raya: 500 K .

Para ello reescribimos la ecuación (véase Anexo A ecuación A9) del capítulo anterior, que describe la dependencia de la conductividad de la red respecto de la frecuencia fononica y el grosor de la película muestra [2]

$$k_p(\omega, L) = \frac{k_p^0 L^2}{2\pi^2 l^2} \left(-(1 + i\omega\tau) + \sqrt{(1 + i\omega\tau)^2 + \frac{4\pi^2 l^2}{L^2}} \right), \quad (4.2)$$

y en la figura (4.2) graficamos a k_p con respecto al grosor de la película L a distintas frecuencias.

En la gráfica observamos que para las frecuencias distintas de cero consideradas (1 THz, 2 THz y 5 THz), la conductividad de la red presenta valores más bajos que los de bulto para grosores mayores que $2 \times 10^{-7} m$, sobre todo a frecuencias altas. Debajo de este grosor, las curvas tienen máximos de la conductividad y ésta vuelve a descender drásticamente conforme el grosor se acerca a la escala nanométrica de longitudes. De este modo, la red atómica ofrece más resistencia al transporte de fonones de alta frecuencia que la que ofrece a los de baja frecuencia.

Esto traerá importantes consecuencias para los criterios de diseño de dispositivos termoeléctricos basados en películas. Antes de analizar este punto presentamos algunos resultados sobre la figura de mérito a frecuencias fonónicas específicas y los efectos del grosor de la película. A este tipo de resultados (a frecuencias específicas) se les denomina espectrales.

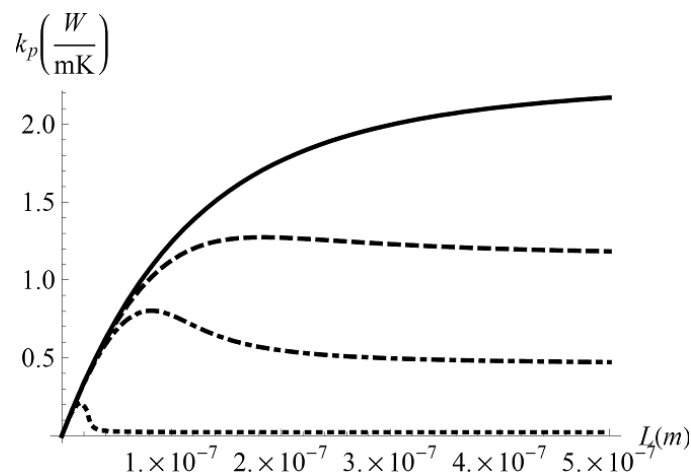


Figura 4.2. Conductividad térmica fonónica vs. grosor de la película a diferentes frecuencias. Línea continua: 0Hz, discontinua: 1THz, punto y raya 2THz, punteada: 10THz, T=300K.

Primeramente, la figura (4.3) muestra el comportamiento de la figura de mérito para distintas frecuencias poniendo como referencia la curva del caso estacionario $\omega = 0$. ZT mantiene un máximo en $\eta = 0.67$. A este valor del potencial reducido de Fermi le hemos denominado el óptimo en el capítulo anterior. Lo que cabe resaltar es que la

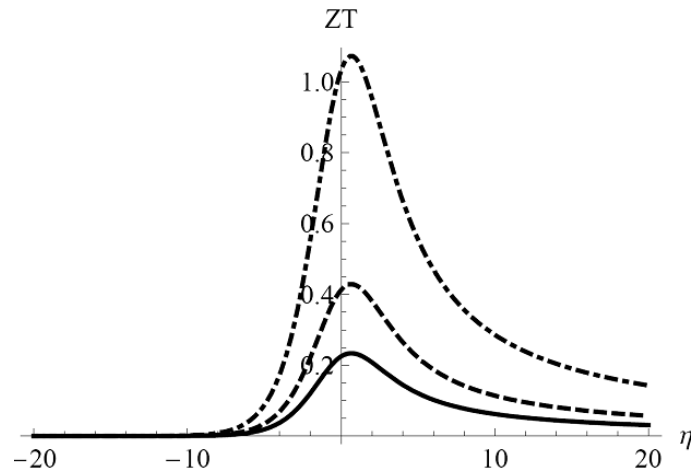


Figura 4.3. Figura de Mérito para BiTe vs. Potencial reducido de Fermi para diferentes Frecuencias. Línea continua, caso estacionario; discontinua, 10 THz; punto y raya, 20 THz. Tiempo de relajación: 1 Pico segundo, $T=300K$, $k_n=0.08$, ($L = 500nm$).

figura de mérito espectral se ve incrementada significativamente cuando la frecuencia fononica es mayor y su valor se encuentra en el orden de los THz . En la siguiente gráfica (4.4) podemos observar el incremento de ZT con respecto a la frecuencia para distintos grosores de la película de la muestra.

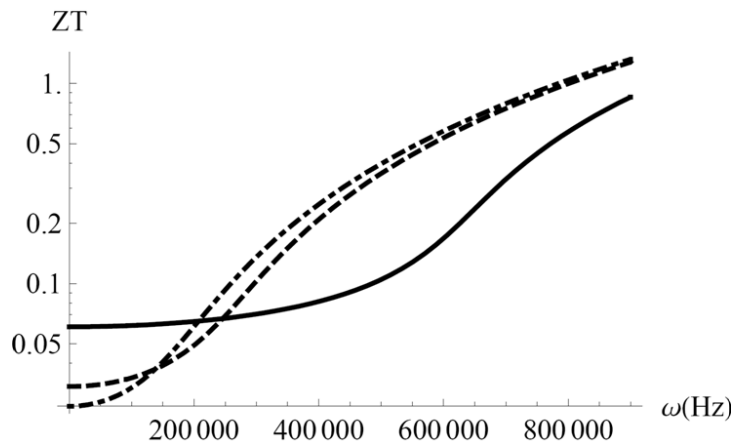


Figura 4.4. Figura de Mérito para BiTe vs. frecuencia a diferentes grosores de la película ($k_n < 1$). Trayectoria media libre fononica: $40nm$. Línea continua: $40nm$, discontinua: $100nm$, punto y raya: $500nm$. $T=300K$.

Por ultimo en la figura (4.5) podemos apreciar que el comportamiento de ZT con respecto la frecuencia a distintos grosores de la película pero más pequeños que la trayectoria media libre, muestra un comportamiento casi constante. De cualquier manera sigue vigente el hecho de que a menor grosor de la película la figura de mérito es mayor.

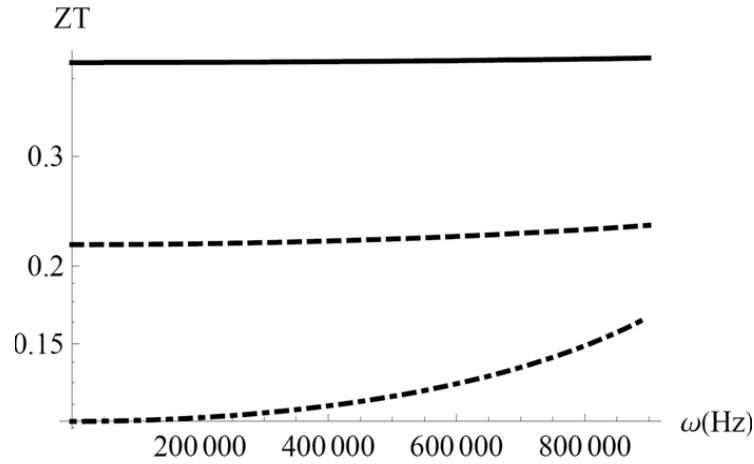


Figura 4.5. Figura de Mérito para BiTe vs. frecuencia a diferentes grosores de la película ($K_n > 1$). Trayectoria media libre fonónica: $40nm$. Línea continua: $5nm$, discontinua: $10nm$, punto y raya: $20nm$. $T=300K$.

4.3 - Conductividad térmica efectiva.

Hemos visto que la conductividad térmica de la red es de carácter espectral, esto es, que depende de la frecuencia de los fonones. Esto hace necesario concretar esta dependencia en una sola expresión para la conductividad de la red que contenga toda la información de la dependencia espectral de la misma.

Definimos para ello lo que denominaremos la conductividad térmica efectiva de la red, cuya definición es muy simple. Esta definición está basada en el hecho de que las poblaciones fonónicas a una temperatura varían para las distintas frecuencias y que esta distribución está dada por la ecuación (11) del capítulo anterior. Definimos entonces la conductividad térmica efectiva de una película de grosor L , a la que se aplica una diferencia de temperaturas ΔT como sigue:

$$k_{ef}(L, T, \Delta T) = \frac{\int_0^{\omega_{max}} k_p(\omega, L) f(\omega, T, \Delta T) d\omega}{\int_0^{\omega_{max}} f(\omega, T) d\omega}, \quad (4.3)$$

Donde $f(\omega, T, \Delta T) = f_0(\omega, T) - \nu \Delta T \frac{df_0}{dT}$, que es la ecuación (17) del capítulo anterior. La relación entre la temperatura promedio T de la muestra y el gradiente es

$$T = T_f + \frac{1}{2} \Delta T, \quad (4.4)$$

Con T_f la temperatura menor aplicada a la película. La frecuencia ω_{max} en la expresión (4.3) es una frecuencia de corte a partir de la cual prácticamente el número de fonones de frecuencia mayor que ω_{max} es nulo. La ecuación (4.3) tiene una interpretación directa, es el promedio de las frecuencias fonónicas $k_p(\omega, L)$ pesado con la función de distribución de ocupación de los fonones.

Debe recordarse que esta función es función de la temperatura promedio de la muestra y de la diferencia de temperaturas aplicadas a la misma. Ahora, a la luz de la figura (4.1), es evidente que la operación del dispositivo termoeléctrico debe realizarse a la más alta temperatura posible, régimen en el que las poblaciones de fonones de alta frecuencia se incrementan causando un decremento en la conductividad térmica de la muestra. Esto, como reiteradamente ha sido dicho, redundará en un mejoramiento de la figura de mérito.

Pasamos ahora a cuantificar la magnitud del decremento en la conductividad. Para ello mostramos en la figura (4.6) el decremento de la conductividad térmica efectiva de la red cuando la temperatura de operación, dada por la ecuación (4.3), se incrementa.

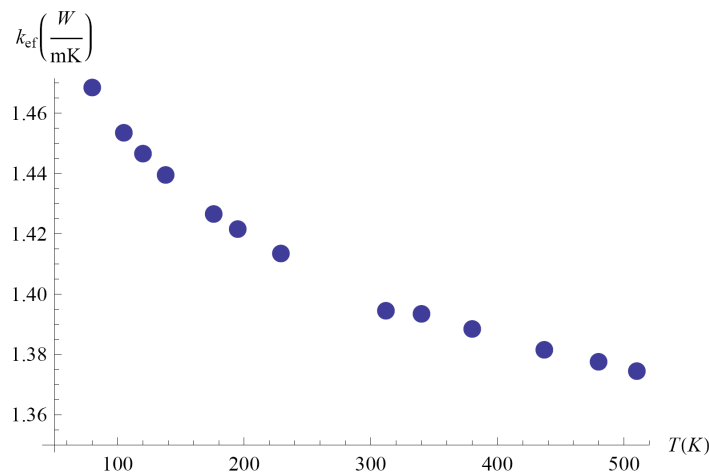


Figura 4.6. Gráfica de la conductividad térmica efectiva de la red vs. la temperatura de operación de la muestra de BiTe. $\Delta T = 100 K$, $L = 40 \mu m$.

Como puede observarse en la figura al incrementarse la temperatura de operación de 100 a 500 K la conductividad efectiva decrece alrededor de 10%. En el siguiente y último capítulo discutimos estos resultados a la luz del mejoramiento de la figura de mérito ZT y sacamos nuestras conclusiones y recomendaciones para el diseño de películas termoeléctricas.

4.4 – Conclusiones.

En éste capítulo pudimos apreciar que cuando estamos en estado transitorio, el espesor de la muestra no juega un papel tan importante como si lo hace la frecuencia fonónica.

En éste estado, están presentes fonones de todas las frecuencias y al incrementar la temperatura de la muestra, también incrementamos la densidad de fonones de alta frecuencia, lo que se ve reflejado en un incremento adicional de ZT, al que ya se había registrado en el capítulo anterior al modificar el espesor de la muestra.

Cabe señalar que todos los materiales presentan un rango de operación térmica y es en este en el que debemos manejarnos, siempre buscando trabajar el punto más próximo a la temperatura más alta, en la que nuestra muestra pueda operar con total seguridad.

CAPÍTULO 5.

Análisis y discusión de resultados.

5.1 – Introducción.

En este trabajo de tesis hemos analizado la influencia que los parámetros físicos involucrados tienen sobre el desempeño de películas hechas de materiales semiconductores con propiedades termoeléctricas. El desempeño lo hemos medido por medio de la figura de mérito, ZT expresado en la ecuación (1.1) del capítulo 1, que condensa toda la información sobre la dependencia que ella tiene respecto de los parámetros físicos.

El conjunto de los parámetros incluye al coeficiente Seebeck, la conductividad eléctrica, la conductividad térmica (compuesta por la que se debe al transporte por electrones y por fonones) y la temperatura de la muestra. En última instancia, hemos analizado la influencia de tres factores sobre dichos parámetros, a saber, el dopaje del material, la reducción de la escala del grosor de la película y la temperatura de la misma.

5.2 – Observaciones.

El incremento de la densidad de átomos de dopaje tiene varias consecuencias. Por un lado, el coeficiente Seebeck se incrementa hasta un cierto valor de la densidad para decaer luego a valores mayores de ésta.

Lo mismo ocurre con la conductividad eléctrica pero, en general, el incremento se desfasa del incremento del Seebeck y ocurre a densidades de dopaje mayores hasta por un orden de magnitud o más (ver por ejemplo la figura 1.3). Dado que el coeficiente Seebeck aparece al cuadrado en la figura de mérito, conviene mantener la densidad de dopaje en el orden de magnitud en que aquel es máximo.

De este modo, el incremento de la conductividad eléctrica es marginal y no contribuye significativamente al mejoramiento de la figura de mérito. Por otro lado, el dopaje también causa un efecto en la conductividad térmica efectiva de la muestra llevándolo a un valor mínimo que muchas veces coincide con el máximo del coeficiente Seebeck.

Por el lado de la conductividad térmica, hemos estudiado los efectos de la reducción del grosor de la película y de la temperatura de operación del dispositivo. Esta parte constituye la aportación original del presente trabajo de tesis. Los capítulos 3 y 4 contienen el análisis realizado y nuestros resultados principales. Las figuras (3.3) a (3.5) y la Tabla 1 del capítulo 5 y las figuras (4.3) a (4.6) del capítulo 4 contienen dichos resultados.

El capítulo 3 se dedicó a establecer la relación entre ZT y el grosor de la película. La figura (3.3) muestra el incremento que tiene ZT cuando el grosor de la muestra disminuye a la escala nanométrica. Las tres curvas mostradas corresponden a grosores distintos y se observa que la de valores mayores ocurre a un grosor de $1/5$ de la TML que es igual a $8nm$. La curva más baja corresponde a un grosor de 10 veces la TML

que es igual a $0.4\mu m$. Esta gráfica muestra la dependencia de ZT con respecto al potencial reducido de Fermi.

Por ser un poco más clara, la figura (3.4) contiene la dependencia de ZT respecto al grosor de la película (desde valores macroscópicos hasta $8nm$) manteniendo el potencial de Fermi en el valor óptimo $\eta_{opt} = 0.67$. Cada curva es a un valor distinto de temperatura de operación. Claramente, el mayor incremento ocurre a un temperatura de $500K$.

Para terminar con las figuras de este capítulo, la 3.5 muestra cómo aumenta la figura de mérito con la temperatura de operación a un grosor fijo en $1.6nm$, al valor óptimo del potencial reducido de Fermi.

Cerramos la discusión de este capítulo con la siguiente tabla que sintetiza los resultados anteriores al traducir el mejoramiento al porcentaje que aumenta la figura de mérito ZT tiene cuando se disminuye el grosor de la película de BiTe. El porcentaje se refiere siempre al valor de ZT para el material de bulto.

k_n	L (μm)	ZT	Incremento en ZT %
0.01	40	3.262	0.1
0.1	4	3.554	9.1
0.3	1.3	5.107	56.7
0.7	0.57	8.98	175.5
1	0.4	11.998	268.1

Tabla 1. Porcentajes de incremento en la figura de mérito ZT conforme se disminuye el grosor de la película de BiTe desde $40\mu m$ hasta $0.4\mu m$. Referidos al valor obtenido para la conductividad de bulto.

Las limitaciones tecnológicas determinan el grosor de la muestra que el fabricante puede producir. La tabla indica por ejemplo que reducir el grosor a la escala micrométrica ya implica un incremento significativo en la figura de mérito de aproximadamente 60%. Un paso de un orden de magnitud menor trae un sobresaliente incremento de 268%.

Pasando a los resultados del capítulo 4, mencionamos primero que este capítulo se dedicó a analizar la influencia de la frecuencia fonónica sobre ZT . La figura (4.3)

describe el comportamiento de ZT como función del potencial reducido de Fermi a tres frecuencias fonónicas distintas. Al igual que en su análoga figura (3.3), se observa que para los fonones de más alta frecuencia la figura de mérito se ve incrementada sustancialmente.

Las figuras (4.4) y (4.5) muestran el comportamiento espectral de ZT a grosores de película mayores que la TML del material y menores que la misma, respectivamente.

El resultado relevante es que para el segundo caso, es decir, para grosores menores que la TML, la figura de mérito no muestra un mejoramiento a frecuencias altas como es el caso de grosores mayores que la TML.

De aquí se puede concluir que en lo que respecta a la influencia de la frecuencia fonónica sobre ZT el grosor puede mantenerse por arriba de la TML y obtener mejores resultados que en caso contrario.

Aquí cabe recordar, como fue explicado en el capítulo, que a una temperatura dada se generan fonones de todas las frecuencias (energías) pero que las poblaciones de ellos a energías específicas están descritos por una función de distribución del número de ocupación fonónica, la cual, fuera de equilibrio (aplicado un gradiente de temperaturas externo), está dada por la ecuación (A9) del capítulo 3.

Por esta razón, la conductividad térmica debe ser representada por un valor que contenga la contribución de los fonones de cada frecuencia que coexisten en la muestra. Llamamos a dicho valor la conductividad térmica efectiva y la calculamos por medio de la ecuación (4.3).

La figura (4.1) reveló que la población de fonones de alta energía se incrementa con la temperatura, de modo que nuestros resultados de esta parte los expresamos como el incremento que experimenta ZT proveniente del incremento del número de ocupación debido del incremento de la temperatura.

Esto puede verse en la Tabla 2, donde, además, pueden verse los incrementos porcentuales provenientes de los demás factores analizados en este trabajo. En este sentido, la tabla resume la mayoría de nuestras conclusiones, lo cual nos dará pie para establecer una serie de recomendaciones de fabricación de películas semiconductoras con propósitos de transformación termoeléctrica de energía.

En la columna izquierda extrema, aparecen los parámetros físicos que involucra el cálculo de la figura de mérito, mientras que en el renglón superior los factores que reducen o incrementan cada uno de ellos.

En las entradas de la matriz se colocaron los porcentajes de mejora de ZT en cada caso. Una flecha dirigida hacia arriba indica que el parámetro se ve incrementado y viceversa.

En la columna extrema derecha se muestran los incrementos porcentuales incidiendo sobre ZT . Cada valor de las entradas de la matriz se ha referido a un valor específico que se indica en el pie de tabla.

Por lo que se refiere al aporte de este trabajo, puede observarse en la tabla que la reducción del grosor de la película de escalas macroscópicas a décimas de micra trae consigo un sustancial incremento en la figura de mérito.

El incremento obtenido por incrementar la población de fonones de alta energía por control de la temperatura de operación es diez veces inferior pero de cualquier modo significativo.

Parám.\Factor	Dopaje	Reducción en L	Incremento en T	ZT
S	112% (*) ↑	---	---	349% ↑
σ	35% (*) ↑	---	---	35% ↑
k_{ef}	66% (*) ↓	98% (#) ↓	10% (+) ↓	184% ↑
T	---	---	240% (\$) ↑	240% ↑

Tabla 2. Porcentajes de mejoramiento de la figura de mérito ZT como resultado de modificaciones en los parámetros coeficiente Seebeck (S), conductividad eléctrica (σ), conductividad térmica efectiva (k_{ef}) y temperatura de operación (T) por modificación del dopaje del material, el grosor de la película y la temperatura promedio de operación.

(*) Porcentajes obtenidos para SiGe a una concentración de dopaje de $10^{20} \text{ atomos} / \text{cm}^3$, referido al valor a una concentración de $10^{18} \text{ atomos} / \text{cm}^3$.

(#) Porcentajes obtenidos para BiTe a un grosor de película de $L = 0.2 \mu\text{m}$, referido al valor de bulto $k_{ef} = 2.35 \text{ W} / \text{mK}$.

(+) Porcentajes obtenidos para BiTe a una temperatura promedio de operación de $T = 340 \text{ K}$, referido a su valor a $T = 100 \text{ K}$.

(\$) Porcentajes obtenidos para BiTe para un incremento de temperatura de 100 K a 340 K .

5.3 – Ideas para futuros trabajos.

Un trabajo futuro puede hacer uso de los resultados aquí mostrados.

Todas las posibles aplicaciones que deriven de éste trabajo, dependen directamente de la creatividad y los recursos de quien decida implementarlos con el fin de elaborar un producto tecnológicamente innovador.

La propuesta mas clara, es la de construir dispositivos termoeléctricos basados en materiales nanoestructurados, generando bloques de materiales tipo N y tipo P en nanocapas, haciendo éstas, lo mas delgadas posibles, colocándolas una sobre otra, con la finalidad de poner en practica los resultados mostrados en éste trabajo de forma teórica.

Recomendaciones.

- 1.- El dopaje del material de la película debe ubicarse por arriba de una concentración de átomos contaminantes de $10^{18} \text{ atomos / cm}^3$.
- 2.- El grosor de película debe estar por debajo de los micrómetros.
- 3.- Las temperaturas de operación deben estar en los límites superiores permitidos por el material de la muestra.

Por último, una consecuencia de los resultados es que es recomendable estructurar la película en micro capas o aún mejor, en nanocapas para obtener desempeños termoeléctricos sustancialmente mayores.

Referencias.

- [1] Alvarez, F.X., D. Jou. Memory and nonlocal effects in heat transport: from diffusive to ballistic regimes, *Applied Physics Letters*, 90 (2007), 083109.
- [2] Alvarez, F.X., D. Jou. Size and frequency dependence of effective thermal conductivity in nanosystems, *Journal of Applied Physics*, 103 (2008), 094321.
- [3] McQuarrie, D.A., *Statistical Mechanics* (Harper & Row, N.Y., 1973).
- [4] Minnich, A.J., M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren and G. Chen, Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, *Energy & Environmental Science* 2 (2009), 466-479.
- [5] Nolas, G.S., J. Sharp and H.J. Goldsmid, *Thermoelectrics-Basic Principles and New Materials Development* (Sprenger, N.Y., 2001).
- [6] Otha, S., T. Nombra. Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped SrTiO epitaxial film at high temperature, *Applied Physics Letters* 87 (2005), 092108.
- [7] P. Pichanusakorn, P. R. Bandaru, The optimal Seebeck coefficient for obtaining the maximum power factor in thermoelectrics, *Applied Physics Letters* 94 (2009), 223108.
- [8] L. E. Bell, *Science*, 2008, 321, 1457
- [9] H. Scherrer, L. Vikhor, B. Lenoir, A. Dauscher and P. Poinas, *J. Power Sources*, 2003, 115, 141.
- [10] S. Maneewan, J. Khedari, B. Zeghmami, J. Hirunlabh and J. Eakburanawat, *Renewable Energy*, 2004, 29, 743.
- [11] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren, *Science*, 2008, 320, 634.
- [12] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren, *Nano Lett.*, 2008, 8, 4670.
- [13] G. Slack, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, 1995, pp. 407–440.
- [14] Jing Wang, Anistur Rahman, Avik Ghosh, Gerhard Klimeck and Mark Lundstrom, School of Electrical and Computer Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907, USA.

Anexo A - Desarrollo a partir de la ecuación de Boltzmann.

Empezamos nuestro análisis con la ecuación de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\vec{v} \times \nabla) f = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (\text{A1})$$

Donde f y f_0 son las funciones de distribución del número de ocupación de fonones fuera de equilibrio y en equilibrio respectivamente, v la velocidad de los fonones, el tiempo de relajación τ se aproxima usando la regla de Mathiessen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_u} + \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_b}, \quad (\text{A2})$$

Siendo τ_u el tiempo de relajación de procesos de umklapp, τ_i colisiones con impurezas y τ_b dispersión con las fronteras de la muestra.

La aproximación del tiempo de relajación a la ecuación de Boltzmann supone que la ocupación por los fonones de estados de energía específicos decae exponencialmente a su valor de equilibrio. En un sistema al que se le aplica un gradiente de temperatura ∇T la solución a la ecuación de Boltzmann (A1), al orden más bajo, es

$$f = f_0 - \tau \nabla T \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \right) \quad (\text{A3})$$

Donde ΔT es la diferencia de temperaturas aplicadas a la película. Para obtener la conductividad térmica de la red como función del número de onda y la frecuencia se resuelve la ecuación (A1) a órdenes mayores escribiendo la solución en la forma

$$f = f_0 (1 + \phi), \quad (\text{A4})$$

Donde ϕ se desarrolla como sigue:

$$\phi = a_\mu^{(1)} \Phi_\mu^{(1)} + a_{\mu\nu}^{(2)} \Phi_{\mu\nu}^{(2)} + \dots \quad (\text{A5})$$

En la ecuación (13) los $\Phi_{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_l}^{(l)}$ son tensores (simétricos, sin traza, de rango l) mutuamente ortogonales que corresponden a los momentos de alto orden de la velocidad.

Los coeficientes $a_{\mu\nu}^{(l)}$ están relacionados con promedios de los tensores $\Phi_{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_l}^{(l)}$ y puede mostrarse, multiplicando (A1) por $\Phi_{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_l}^{(l)}$ e integrando término a término, que satisfacen la jerarquía de ecuaciones de evolución temporal

$$\frac{\partial a_{\mu\nu\dots}^{(l)}}{\partial t} = -\frac{l}{\tau_l} a_{\mu\nu\dots}^{(l)} + \beta_l \nabla a_{\mu\nu\dots}^{(l-1)} + \nabla \times a_{\mu\nu\dots}^{(l+1)}. \quad (\text{A6})$$

Finalmente, llevando al espacio de Fourier la jerarquía (A6) y obteniendo la solución para el coeficiente de rango l de la l -ésima ecuación de la jerarquía y substituyéndola en la ecuación para el coeficiente $l-1$, en el caso particular de que se tome el operador como $\Phi\mu^{(1)}$ el flujo de calor, se llega a la siguiente expresión para la conductividad térmica de la red del material:

$$k_p(\omega, k) = \frac{k_p^0(T)}{1 + i\omega\tau_1 + \frac{k^2 l_1^2}{1 + i\omega\tau_2 + \frac{k^2 l_2^2}{1 + i\omega\tau_3 + \dots}}} \quad (\text{A7})$$

Con $k_p^0(T)$ la conductividad térmica de bulto dependiente de la temperatura de la muestra, k el número de onda y los l_i son longitudes equivalentes a las TML de los fonones.

Los tiempos de relajación están dados por $\tau_i = l_i/v$, siendo v la velocidad promedio de los fonones. A expresiones como la ecuación (A7) se les conoce como expresiones en fracciones continuas.

Ahora, para llevar a (A7) al ámbito de aplicación de películas delgadas con grosores del orden de nanómetros, simplemente restringimos los números de onda k a magnitudes relacionadas con longitudes de onda del orden del grosor de la película:

$$k = 2\pi / L \quad (\text{A8})$$

Donde L es el grosor de la película.

De este modo, uno puede estudiar distintas distribuciones de las TML y de los tiempos de relajación en (A7). En particular, en el caso en que todas ellas sean iguales (e igual a l) y los tiempos de relajación también (e igual a τ), se llega a la siguiente forma para (15)

$$k_p(\omega, k) = \frac{k_p^0 L^2}{2\pi^2 l^2} \left(-(1 + i\omega\tau) + \sqrt{(1 + i\omega\tau)^2 + \frac{4\pi^2 l^2}{L^2}} \right), \quad (\text{A9})$$

Donde se usó también (A8).

La razón l/L recibe el nombre de número de Knudsen y describe la relación entre el grosor de la película y la longitud de onda de los fonones (las películas nanoscópicas tienen $kn \geq 1$).

Anexo B – Programa de Mathematica desarrollado.

En el desarrollo de ésta tesis hicimos uso de una herramienta computacional para desarrollar los cálculos y graficas aquí reportados.

El software utilizado fue Mathematica 6 Wolfram, que es el programa que mas adecuado para cubrir nuestras necesidades, el código así como sus resultados son mostrados a continuación.

**(*EFECTOS DE TAMAÑO
Y FRECUENCIA EN EL
DESEMPEÑO DE MATERIALES
TERMOELÉCTRICOS*)**
**(*Declaración
de constantes*)**

2 | fonones-1.nb

```

kB = 1.38 * 10-23
e = 1.60 * 10-19
h = 1.0546 * 10-34
V = 100
a = 2
m0 = 9.11 * 10-31
md = 10-2 m0
mσ = 10 m0
τ0 = 5.6704 * 10-8
LL = 2.5 * 10-8

1.38 * 10-23
1.6 * 10-19
1.0546 * 10-34
100
2
9.11 * 10-31
9.11 * 10-33
9.11 * 10-30
5.6704 * 10-8
2.5 * 10-8

(* "kB" Constante de Boltzmann, "e" carga del electrón, "h" constante de Planck,
"V" numero de Valleys, "D" y "a" son factores de la dimensionalidad del electrón del gas,
"m0" masa del electrón, "md" masa efectiva del hueco,
"LL" trayectoria media libre fononica, "τ0" tiempo de relajación *)

```

(*Cálculo de distribución de número de ocupación de fonones "f"*)

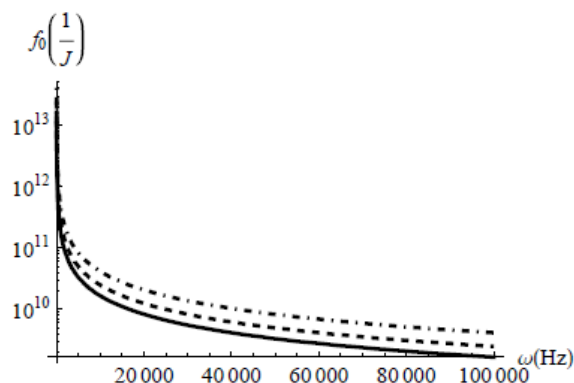
```

20 * 1.602 * 10-22 / h
3.0381187179973445 * 1013
f0[ω_, T_] := 1 / (Exp[h ω / (2 π kB T)] - 1)

LogPlot[{f0[ω, 200], f0[ω, 300], f0[ω, 500]}, {ω, 10, 105}, PlotRange -> Full,
  AxesLabel -> {ω[Hz], f0[1/J]}, LabelStyle -> {Directive[Medium]},
  PlotStyle -> {Directive[Black, Thick], Directive[Black, Thick, Dashed],
    Directive[Black, Thick, DotDashed], Directive[Black, Thick, Dotted]}]

```

(*En equilibrio térmico*)



$\partial_T (1 / (\text{Exp}[h \omega / (2 \pi k_B T)] - 1))$

$$\frac{1.21627 \times 10^{-12} e^{\frac{1.21627 \times 10^{-12} \omega}{T}} \omega}{\left(-1 + e^{\frac{1.21627 \times 10^{-12} \omega}{T}}\right)^2 T^2}$$

$$\text{Dff}[\omega_, T_] := \frac{1.216266688 \times 10^{-12} e^{\frac{1.216266688 \times 10^{-12} \omega}{T}} \omega}{\left(-1 + e^{\frac{1.216266688 \times 10^{-12} \omega}{T}}\right)^2 T^2}$$

$f[\omega_, T_, \text{fac}_] := f_0[\omega, T] + \text{Dff}[\omega, T] \text{fac}$

$$\text{kpn}[\omega_, l1_, L_, \tau_, k0_] := \frac{k0}{2 \pi^2 \left(\frac{l1}{L}\right)^2} \left(-(1 + i \omega \tau) + \left(4 \pi^2 \left(\frac{l1}{L}\right)^2 + (1 + i \omega \tau)^2\right)^{1/2} \right)$$

(*Referencia, $\Delta T=100$, $L=400\text{nm}$, $\text{fac}=1.6 \times 10^{-5}$,
temperaturas de operacion distintas $T1=80, T2=340$ *)

$\text{NIntegrate}[\text{Re}[\text{kpn}[\omega, 40 \times 10^{-9}, 4 \times 10^{-7}, 10^{-10}, 2.35]] f[\omega, 510, 1.6 \times 10^{-5}], \{\omega, 100, 5 \times 10^{15}\}] /$
 $\text{NIntegrate}[f[\omega, 510, 1.6 \times 10^{-5}], \{\omega, 100, 5 \times 10^{15}\}]$

1.3752 + 0. i

(*Cálculo de la conductividad térmica efectiva*)

$\text{NIntegrate}[\text{Re}[\text{kpn}[\omega, 40 \times 10^{-9}, 4 \times 10^{-7}, 10^{-10}, 2.35]] f[\omega, 340, 1.6 \times 10^{-5}], \{\omega, 100, 5 \times 10^{15}\}] /$
 $\text{NIntegrate}[f[\omega, 340, 1.6 \times 10^{-5}], \{\omega, 100, 5 \times 10^{15}\}]$

1.39466 + 0. i

4 | fonones-1.nb

1.469 / 1.395

1.05305

```
ListPlot[{{(80, 1.469), (105, 1.454), (120, 1.447),
  (138, 1.44), (176, 1.427), (195, 1.422), (229, 1.414), (312, 1.395),
  (340, 1.394), (380, 1.389), (437, 1.382), (480, 1.378), (510, 1.375)},
  AxesOrigin -> {50, 1.35}, PlotMarkers -> {Automatic, 12}, AxesLabel -> {T[K], kef[W/mK]}
```

(*Figura 4.6
exportada en PDF*)

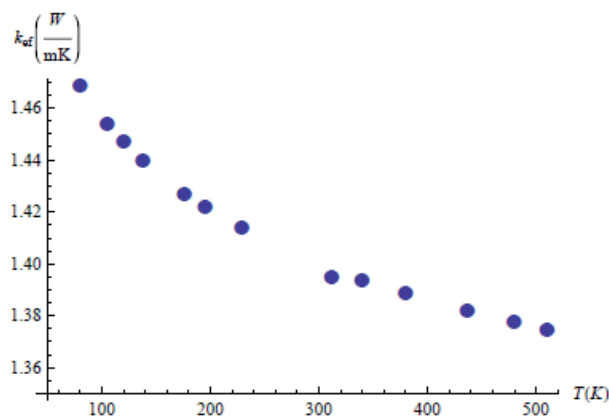


Figura 4.6.pdf

(*Figura 4.1
exportada en PDF*)

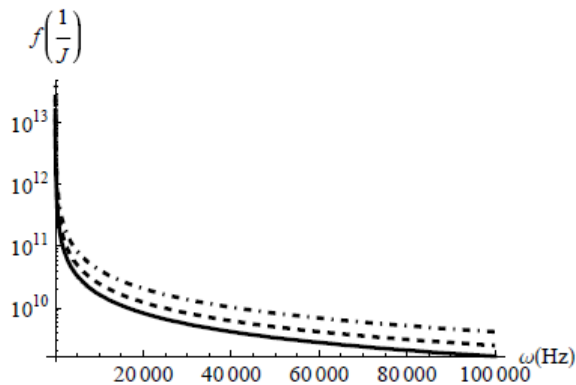


Figura 4.1.pdf

(*Cálculo de coeficiente Seebeck "S"*)

$$F_1[\eta_-, r_-, D_] := \text{NIntegrate}\left[\frac{x^{r_-(D/2)}}{e^{x-\eta} + 1}, \{x, 0, \text{Infinity}\}\right]$$

$$F_2[\eta_-, r_-, D_] := \text{NIntegrate}\left[\frac{x^{r_-(D/2)-1}}{e^{x-\eta} + 1}, \{x, 0, \text{Infinity}\}\right]$$

$$S[\eta_-, r_-, D_] := \frac{k_B}{e} \left(\frac{(r_+ \frac{D}{2} + 1) * F_1[\eta, r, D]}{(r_+ \frac{D}{2}) * F_2[\eta, r, D]} - \eta \right)$$

(*en mV/K*)

```
Plot[{N[S[\eta, 0.5, 1]] 10^3}, {\eta, -20, 20}, AxesLabel -> {\eta, S[mV / K]},
LabelStyle -> {Directive[Medium]}, PlotStyle -> {Directive[Black, Thick]}]
```

(*Figura 2.4 exportada en PDF*)

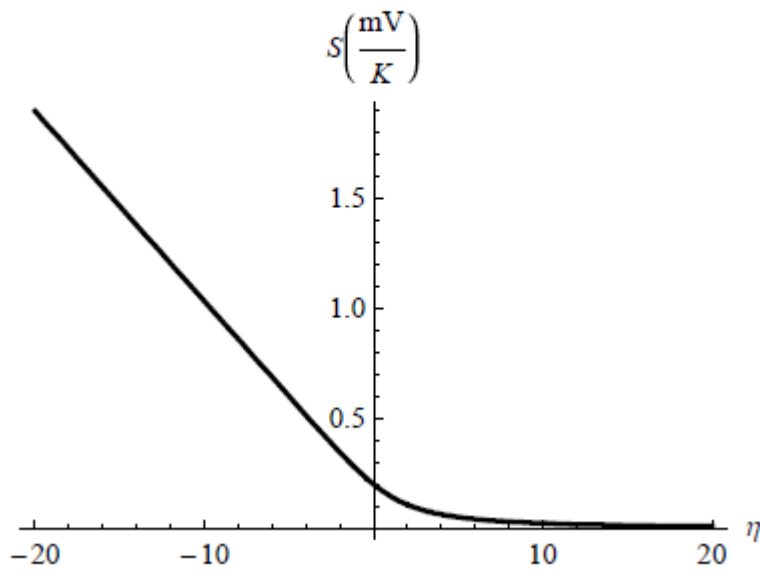
6 | *fonones-1.nb*

figura 2.4.pdf

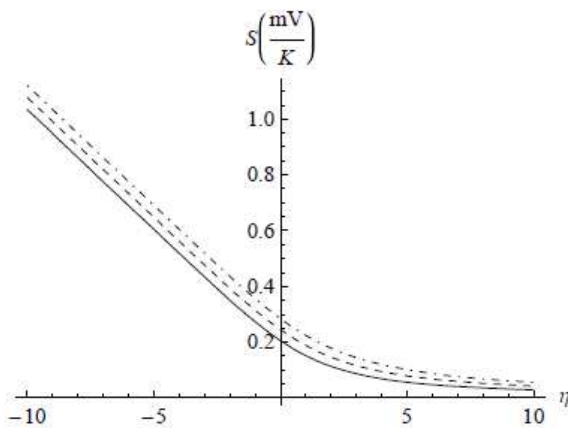


figura 2.4.pdf

(*Cálculo de la
concentración de
portadores "n"*)

$$F[\eta_, D_] := NIntegrate\left[\frac{x^{(D/2)-1}}{e^{x-\eta} + 1}, \{x, 0, \text{Infinity}\}\right]$$

$$g[D_] := D * \pi$$

$$n[\eta_, D_, T_] := \frac{V}{g[D] * a^{3-D}} * \left(\frac{2 k_B * T * m_d}{h^2}\right)^{D/2} * F[\eta, D]$$

$$\theta[D_, T_] := \frac{V}{(a)^{3-D}} * \left(\frac{m_d}{m_0} * \frac{T}{300}\right)^{D/2}$$

$$n2[\eta_, D_, T_] := \frac{n[\eta, D, T]}{\theta[D, T]}$$

```
LogPlot[{n2[\eta, 1, 400]}, {\eta, -20, 20}, AxesLabel -> {\eta, n[1/cm^3]}, PlotRange -> Full,
LabelStyle -> {Directive[Medium]}, PlotStyle -> {Directive[Black, Thick]}]
```

(*figura 2.5
exportada en PDF*)

8 | fonones-1.nb

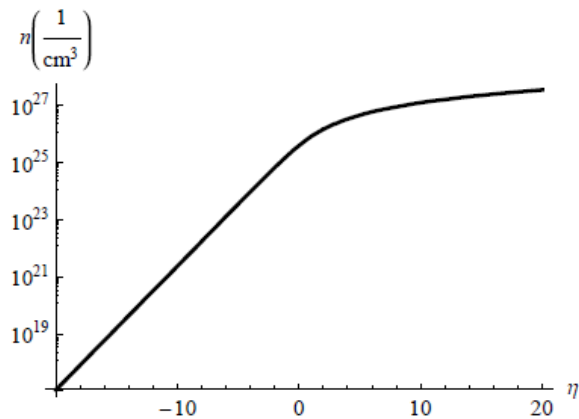


figure 2.5.pdf

(*Cálculo de la movilidad electrónica " μ "*)

$$\mu[\eta_-, r_-, D_-, T_-] := \frac{e \left(\frac{2r}{D} + 1 \right)}{m_\sigma} \tau_0 (k_B * T)^r \left(\frac{F_1[\eta, r, D]}{F[\eta, D]} \right)$$

$$\mu_2[r_-, D_-, T_-] := \frac{e \left(\frac{2r}{D} + 1 \right)}{m_\sigma} \tau_0 (k_B * T)^r \left(\frac{F_1[-5, r, D]}{F[-5, D]} \right)$$

$$\mu_T[\eta_-, r_-, D_-, T_-] := \frac{\mu[\eta, r, D, T]}{\mu_2[r, D, T]}$$

(*rango de valores correcto*)

```
LogPlot[{N[μ_T[η, 3/2, 1, 300]], N[μ_T[η, 1/2, 1, 300]], N[μ_T[η, 0, 1, 300]]}, {η, -5, 20},
  AxesOrigin → {-5, 0.5}, AxesLabel → {η, μ}, LabelStyle → {Directive[Medium]},
  PlotStyle → {Directive[Black, Thick], Directive[Black, Thick, Dashed],
    Directive[Black, Thick, DotDashed], Directive[Black, Thick, Dotted]}
```

(*figura 2.6 exportada en PDF*)

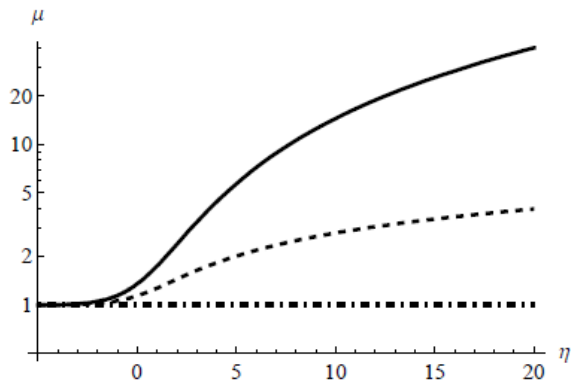


figura 2.6.pdf

(*Cálculo de
la conductividad
eléctrica " σ "*)

```
 $\sigma[\eta_, D_, T_, r_] := \text{en}[\eta, D, T] \mu[\eta, r, D, T]$ 
```

```
Plot[{N[ $\sigma[\eta, 1, 300, 1/2]$ ]}, { $\eta$ , -20, 20}, AxesLabel -> { $\eta$ ,  $\sigma[1/\Omega\text{m}]$ }, PlotRange -> Full,  
LabelStyle -> {Directive[Medium]}, PlotStyle -> {Directive[Black, Thick]}}
```

(*figura 2.7
exportada en PDF*)

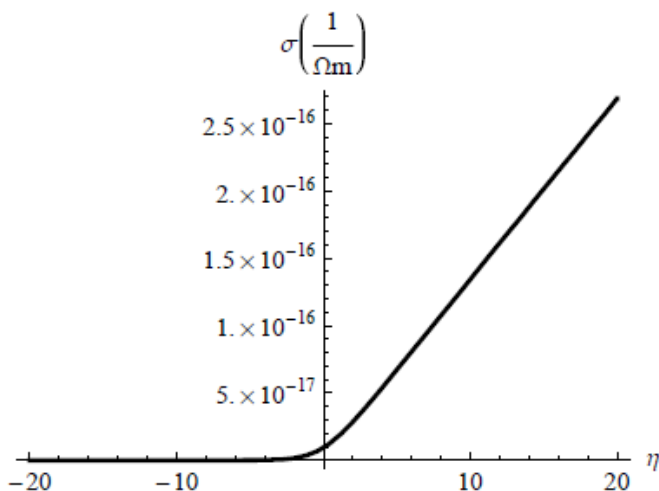


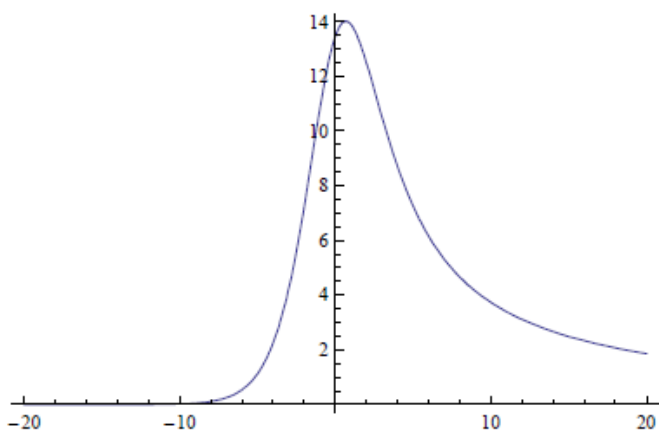
figura 2.7.pdf

(*Cálculo de factor de potencia "S2σ"*)

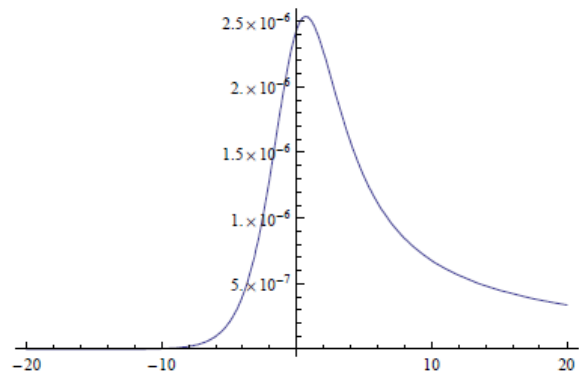
$$S2\sigma[\eta_-, r_-, D_-, T_-] := \left(\frac{k_B}{e} \left(\frac{(r + \frac{D}{2} + 1) * F_2[\eta, r, D]}{(r + \frac{D}{2}) * F_1[\eta, r, D]} - \eta \right) \right)^2 n[\eta, D, T] \mu[\eta, r, D, T]$$

$$S\mu n[\eta_-, r_-, D_-] := \left(\frac{k_B}{e} \left(\frac{(r + \frac{D}{2} + 1) * F_2[\eta, r, D]}{(r + \frac{D}{2}) * F_1[\eta, r, D]} - \eta \right) \right)^2 \frac{n[\eta, D, T]}{\Theta[D, T]} \frac{\mu[\eta, r, D, T]}{\mu_2[r, D, T]}$$

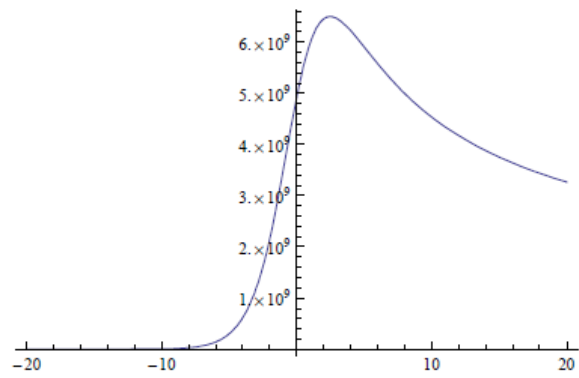
```
Plot[{N[Sμn[η, 1/2, 1]]}, {η, -20, 20}]
```

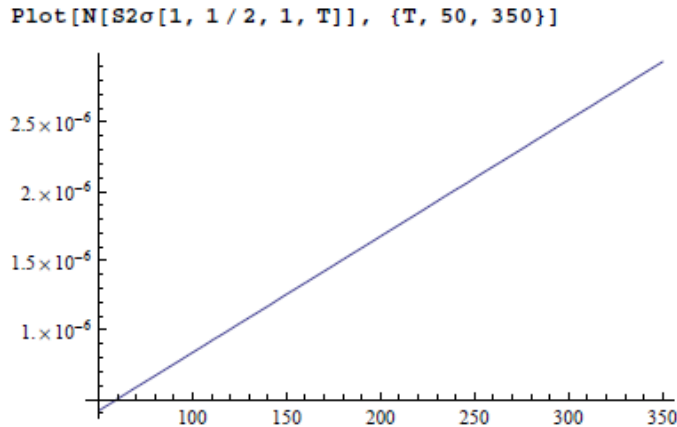


```
Plot[N[S2σ[η, 1 / 2, 1, 300]], {η, -20, 20}]
```



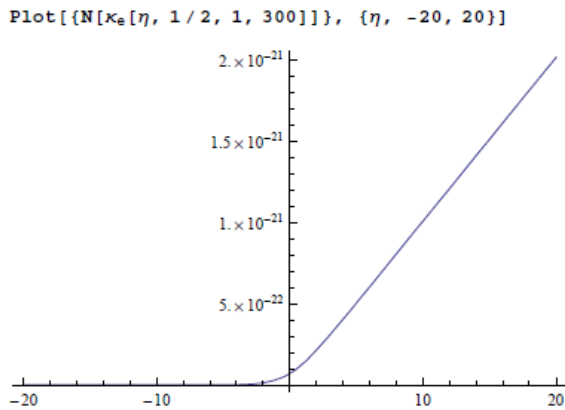
```
Plot[{N[Sμn[η, 1 / 2, 2]]}, {η, -20, 20}]
```





(*Cálculo de
conductividad termica
por electrones "κe"*)

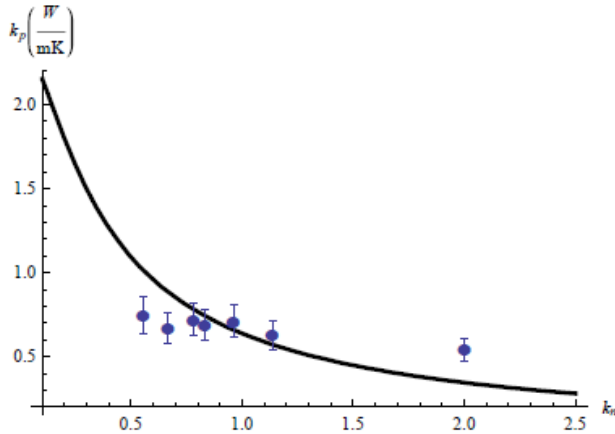
```
κe[η_, r_, D_, T_] := LLn[η, D, T] e μ[η, r, D, T] T
```



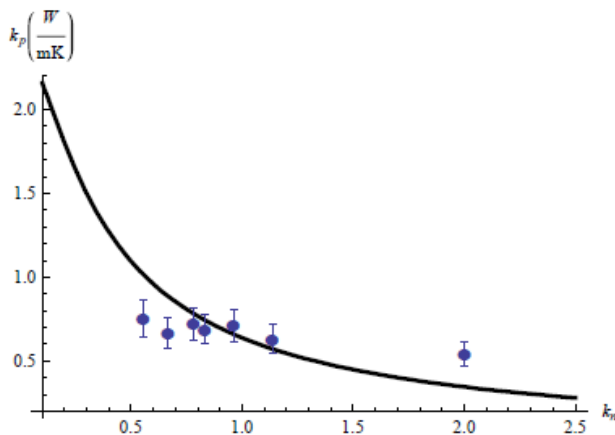
(*Cálculo de
conductividad termica
por fonones "κp"*)

$$\kappa_p[\kappa_n, \kappa_0] := \frac{\kappa_0}{2 \pi^2 \kappa_n^2} \left(-1 + (4 \pi^2 \kappa_n^2 + 1)^{1/2} \right)$$


```
Show[Plot[kp[kn, 2.35], {kn, 0.1, 2.5}, AxesOrigin -> {0.1, 0.20},
  AxesLabel -> {kn, kp[W/mK]}, PlotStyle -> {Directive[Black, Thick]}],
  ErrorListPlot[{{(50/90, 0.75), ErrorBar[0.11]}, {(50/75, 0.67), ErrorBar[0.09]},
  {(50/64, 0.72), ErrorBar[0.095]}, {(50/60, 0.69), ErrorBar[0.09]},
  {(50/52, 0.71), ErrorBar[0.095]}, {(50/44, 0.63), ErrorBar[0.085]},
  {(50/25, 0.54), ErrorBar[0.07]}}, PlotMarkers -> {Automatic, 10}]]
```



(*Conductividad vs
Kn exportada en PDF*)

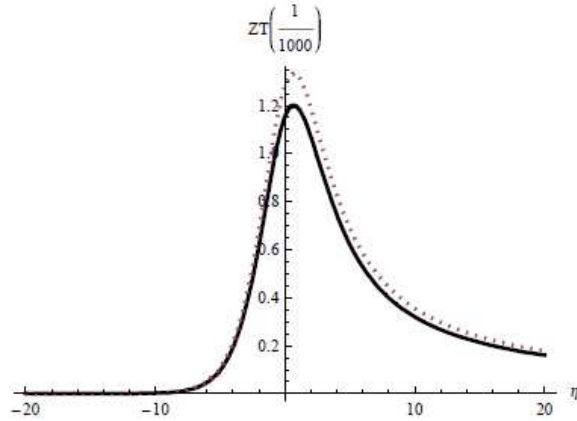


conductividad vs kn.pdf

(*Cálculo de la
Figura de Mérito "ZT"*)

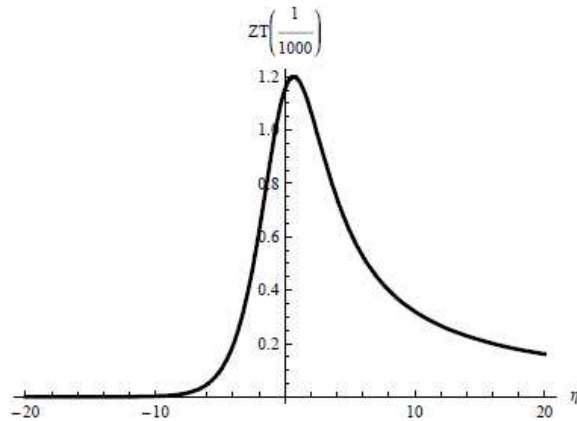
```
ZT[η_, r_, D_, T_, k0_, kn_] := T S 2σ[η, r, D, T] / (κe[η, r, D, T] + kp[kn, k0])
```

```
Plot[{ZT[η, 1/2, 1, 300, 2.335, 1] × 103, ZT10[η, 1/2, 1, 300, 2.335, 1] × 103},
{η, -20, 20}, AxesOrigin → {0, 0}, AxesLabel → {η, ZT[10-3]},
PlotStyle → {Directive[{Black, Thick}], Directive[{Dotted, Thick}]}
```



```
ZT10[η_, r_, D_, T_, k0_, kn_] := T S2σ[η, r, D, T] / (κa[η, r, D, T] + 0.9 kp[kn, k0])
```

```
Plot[{ZT[η, 1/2, 1, 300, 2.335, 1] × 103}, {η, -20, 20}, AxesOrigin → {0, 0},
AxesLabel → {η, ZT[10-3]}, PlotStyle → {Directive[{Black, Thick}]}
```

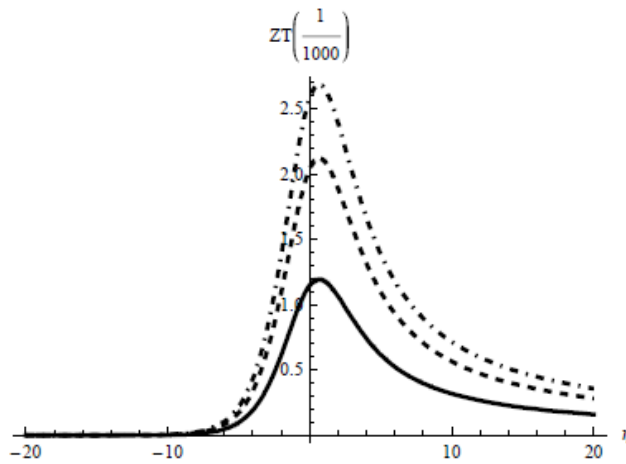


```
PlotStyle → {Directive[Dashed, Red], Directive[Black]}
```

```
Plot[{ZT[η, 1/2, 1, 300, 2.35, 1] × 103, ZT[η, 1/2, 1, 400, 2.35, 1] × 103,
ZT[η, 1/2, 1, 450, 2.35, 1] × 103}, {η, -20, 20}, AxesOrigin → {0, 0},
AxesLabel → {η, ZT[10-3]}, PlotStyle → {Directive[Black, Thick],
Directive[Black, Dashed, Thick], Directive[Black, DotDashed, Thick]}]
```

**(*Figura 3.2
exportada en PDF*)**

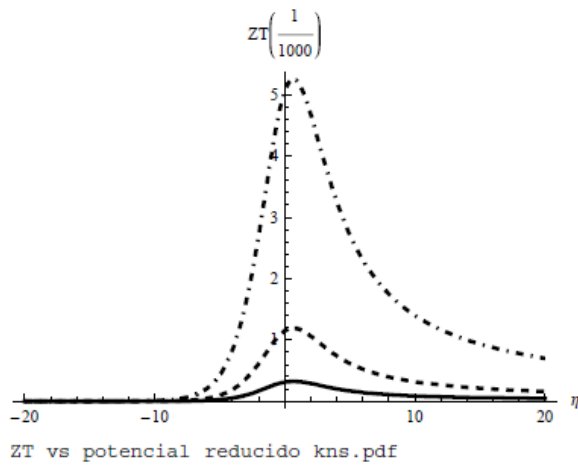
16 | fonones-1.nb



ZT vs potencial reducido temperaturas.pdf

```
Plot[{ZT[η, 1/2, 1, 300, 2.35, 0.01] × 103, ZT[η, 1/2, 1, 300, 2.35, 1] × 103,
      ZT[η, 1/2, 1, 300, 2.35, 5] × 103}, {η, -20, 20}, AxesOrigin → {0, 0},
      AxesLabel → {η, ZT[10-3]}, PlotRange → Full, PlotStyle → {Directive[Black, Thick],
      Directive[Black, Dashed, Thick], Directive[Black, DotDashed, Thick]}]
```

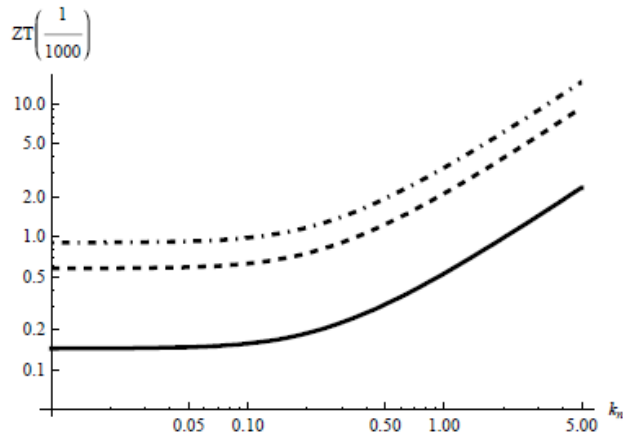
(*Figura 3.3
exportada en PDF*)



```
LogLogPlot[{ZT[0.67, 1/2, 1, 200, 2.35, kn] × 103, ZT[0.67, 1/2, 1, 400, 2.35, kn] × 103,
  ZT[0.67, 1/2, 1, 500, 2.35, kn] × 103}, {kn, 0.01, 5}, AxesOrigin → {10-2, 0.05},
  AxesLabel → {kn, ZT[10-3]}, PlotStyle → {Directive[Black, Thick],
  Directive[Black, Dashed, Thick], Directive[Black, DotDashed, Thick]}]
```

(*Figura 3.4
exportada en PDF*)

18 | fonones-1.nb



ZT vs kn temperaturas.pdf

(*Cálculo de ZT
vs conductividad
termica por fonones a
distinas temperaturas*)

```
ZT[0.67, 1 / 2, 1, 2.4, 10, 0.04]
```

```
4.94658 × 10-9
```

```
ZT[0.67, 1 / 2, 1, 5, 45, 0.04]
```

```
4.77101 × 10-9
```

```
ZT[0.67, 1 / 2, 1, 10, 50, 0.04]
```

```
1.71756 × 10-8
```

```
ZT[0.67, 1 / 2, 1, 20, 30, 0.04]
```

```
1.14504 × 10-7
```

```
ZT[0.67, 1 / 2, 1, 50, 7, 0.04]
```

```
3.06708 × 10-6
```

```
ZT[0.67, 1 / 2, 1, 100, 4, 0.04]
```

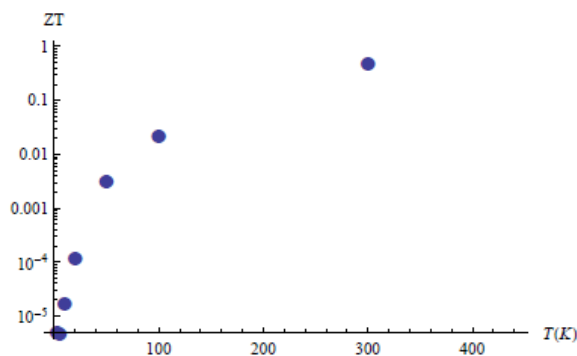
```
0.0000214695
```

```
ZT[0.67, 1/2, 1, 300, 1.6, 0.04]
```

```
0.000483065
```

(*Figura 3.5 exportada en PDF*)

```
ListLogPlot[{{2.4, 4.94658 × 10-6}, {5, 4.77101 × 10-6}, {10, 1.71756 × 10-5}, {20, 1.14504 × 10-4},  
{50, 3.06708 × 10-3}, {100, 2.14695 × 10-2}, {300, 4.83065 × 10-1}, {700, 4.83065 × 10-4}},  
PlotMarkers → {Automatic, 12}, AxesLabel → {T[K], ZT}]
```



ZT vs temperatura.pdf

$$\text{kpn}[\omega_-, \text{ll}_-, L_-, \tau_-, \text{k0}_-] := \frac{\text{k0}}{2 \pi^2 \left(\frac{\text{ll}}{L}\right)^2} \left(-(1 + i \omega \tau) + \left(4 \pi^2 \left(\frac{\text{ll}}{L}\right)^2 + (1 + i \omega \tau)^2 \right)^{1/2} \right)$$

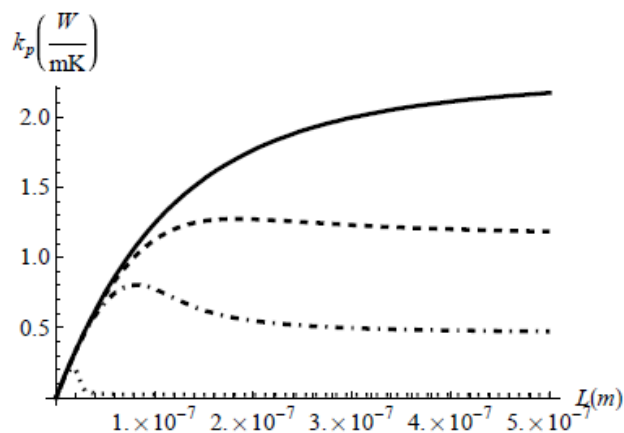
```
kpn[108, 40 × 10-9, 500 × 10-9, 10-5, 2.3]
```

```
2.3 × 10-6 - 0.0023 i
```

(*Figura 4.2 exportada en PDF*)

```
Plot[{kpn[0, 40 × 10-9, L, 10-12, 2.3], Re[kpn[1012, 40 × 10-9, L, 10-12, 2.3]],  
Re[kpn[2 × 1012, 40 × 10-9, L, 10-12, 2.3]], Re[kpn[10 × 1012, 40 × 10-9, L, 10-12, 2.3]]},  
{L, 0, 500 × 10-9}, AxesLabel → {L[m], kp[W/mK]}, LabelStyle → {Directive[Medium]},  
PlotStyle → {Directive[Black, Thick], Directive[Black, Thick, Dashed],  
Directive[Black, Thick, DotDashed], Directive[Black, Thick, Dotted]}]
```

20 | fonones-1.nb



cnf4.pdf

```
Plot[{kpn[0, 40 × 10-9, L, 10-12, 2.3]}, {L, 0, 500 × 10-9}, AxesLabel → {L[m], kp[W/mK]}
LabelStyle → {Directive[Medium]}, PlotStyle → {Directive[Black, Thick]}]
```

(*figura 3.1
exportada en PDF*)

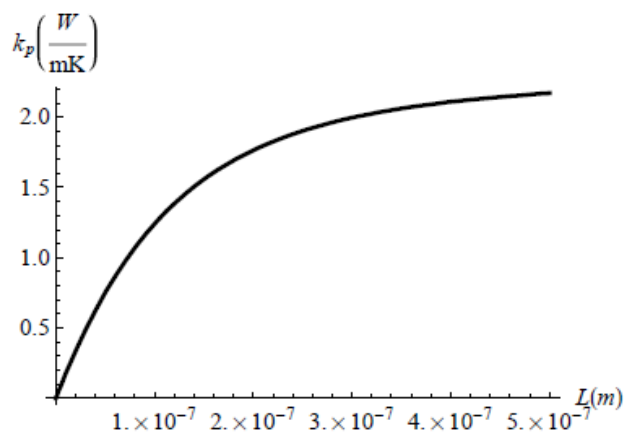


figura 3.1.pdf

```
kpn[0, 40 × 10-9, 200 × 10-9, 10-5, 2.3]
```

1.76518

```
kpn[105, 40 × 10-9, 200 × 10-9, 10-5, 2.3]
```

1.27169 - 0.885233 i

```
ZTn[η_, r_, D_, T_, k0_, ω_, ll_, L_, τ_] :=
T S2σ[η, r, D, T] / (κe[η, r, D, T] + Re[kpn[ω, ll, L, τ, k0]])
```

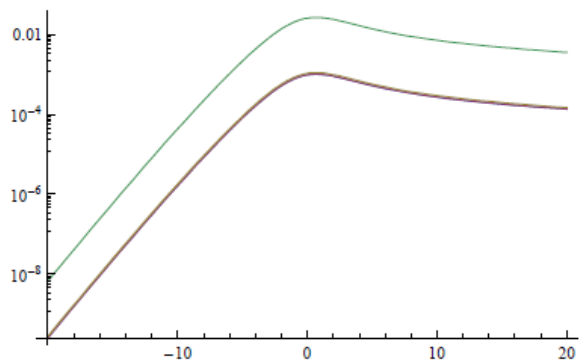
```
Re[ZTn[0.67, 1/2, 1, 300, 2.3, 0, 40 × 10-9, 2 × 10-7, 10-5]
```

```
0.000431157
```

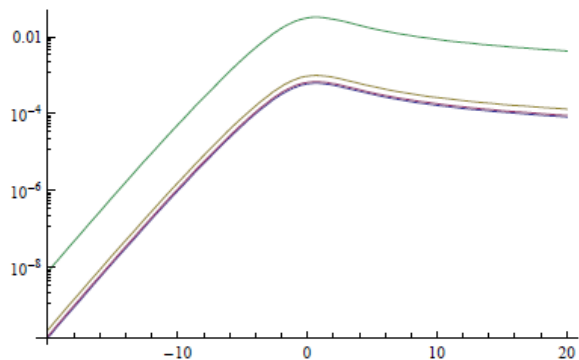
```
Re[ZTn[0.67, 1/2, 1, 300, 2.3, 105, 40 × 10-9, 2 × 10-7, 10-5]]
```

```
0.00059847
```

```
LogPlot[{ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 0, 40 × 10-9, 50 × 10-9, 10-5],  
Re[ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 105, 40 × 10-9, 50 × 10-9, 10-5]],  
Re[ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 2 × 105, 40 × 10-9, 50 × 10-9, 10-5]],  
Re[ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 10 × 105, 40 × 10-9, 50 × 10-9, 10-5]]}, {η, -20, 20}, PlotRange → Full]
```

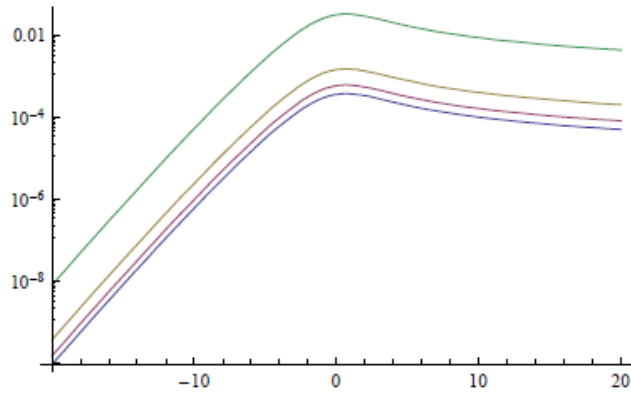


```
LogPlot[{ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 0, 40 × 10-9, 100 × 10-9, 10-5],  
Re[ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 105, 40 × 10-9, 100 × 10-9, 10-5]],  
Re[ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 2 × 105, 40 × 10-9, 100 × 10-9, 10-5]],  
Re[ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 10 × 105, 40 × 10-9, 100 × 10-9, 10-5]]}, {η, -20, 20}]
```



22 | fonones-1.nb

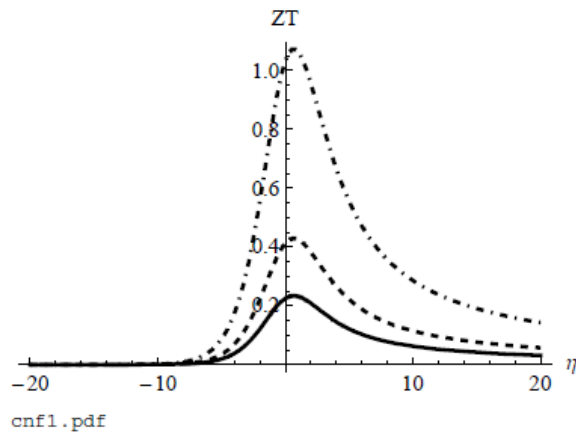
```
LogPlot[{ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 0, 40 × 10-9, 300 × 10-9, 10-5],
  Re[ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 105, 40 × 10-9, 300 × 10-9, 10-5]},
  Re[ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 2 × 105, 40 × 10-9, 300 × 10-9, 10-5]},
  Re[ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 10 × 105, 40 × 10-9, 300 × 10-9, 10-5]}], {η, -20, 20}]
```



```
Plot[{ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 0, 40 × 10-9, 500 × 10-9, 10-12]/0.0015,
  Re[ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 1012, 40 × 10-9, 500 × 10-9, 10-12]/0.0015,
  Re[ZTn[η, 1/2, 1, 300, 2.3, 2 × 1012, 40 × 10-9, 500 × 10-9, 10-12]/0.0015},
  {η, -20, 20}, PlotRange → Full, AxesLabel → {η, ZT},
  LabelStyle → {Directive[Medium]}, PlotStyle → {Directive[Black, Thick],
  Directive[Black, Thick, Dashed], Directive[Black, Thick, DotDashed]}]
```

(*Figura 4.3

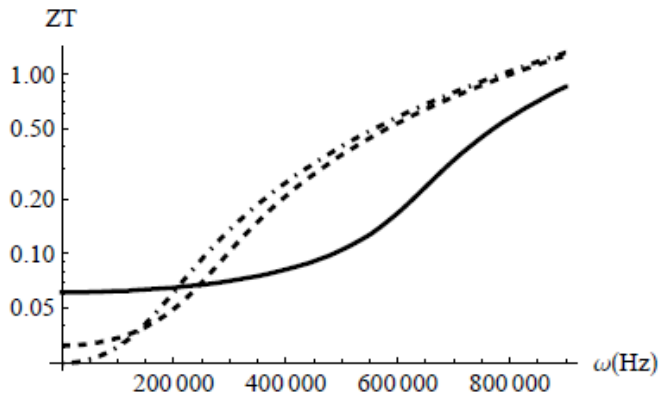
exportada en PDF*)



```
LogPlot[{ZTn[0.67, 1/2, 1, 300, 2.3, ω, 40×10-9, 40×10-9, 10-5]/0.02,
  ZTn[0.67, 1/2, 1, 300, 2.3, ω, 40×10-9, 100×10-9, 10-5]/0.02,
  ZTn[0.67, 1/2, 1, 300, 2.3, ω, 40×10-9, 150×10-9, 10-5]/0.02},
{ω, 0, 9×105}, PlotRange → Full, AxesLabel → {ω[Hz], ZT},
LabelStyle → {Directive[Medium]}, PlotStyle → {Directive[Black, Thick],
  Directive[Black, Thick, Dashed], Directive[Black, Thick, DotDashed]}]
```

(*Figura 4.4
exportada en PDF*)

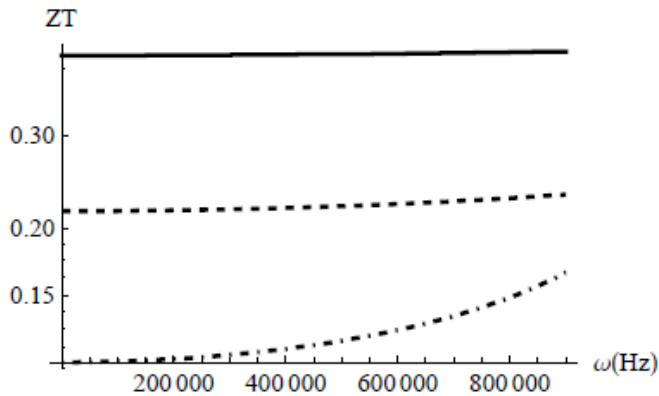
24 | fonones-1.nb



cnf2.pdf

```
LogPlot[{ZTn[0.67, 1/2, 1, 300, 2.3, ω, 40×10-9, 5×10-9, 10-5]/0.02,
  ZTn[0.67, 1/2, 1, 300, 2.3, ω, 40×10-9, 10×10-9, 10-5]/0.02,
  ZTn[0.67, 1/2, 1, 300, 2.3, ω, 40×10-9, 20×10-9, 10-5]/0.02},
{ω, 0, 9×105}, AxesLabel → {ω[Hz], ZT}, LabelStyle → {Directive[Medium]},
PlotStyle → {Directive[Black, Thick],
  Directive[Black, Thick, Dashed], Directive[Black, Thick, DotDashed]}]
```

(*Figura 4.5
exportada en PDF*)



cnf3.pdf

Anexo C – Ponencias y Congresos.

El trabajo de tesis fue sometido a revisión por un panel de especialistas, aceptado y presentado en dos eventos que fueron:

- 1- **SENIE 2010** (Semana Nacional de Ingeniería Electrónica), que se presentó en Huajuapán de León, Oaxaca, el día 13 de octubre del año 2010.

Se presentó el trabajo “Efectos de tamaño en el desempeño de materiales termoeléctricos”, que comprende el trabajo de ésta tesis en estado de relajación.

Con número **ISBN: 978-607-477-363-7**.

- 2- **CNF 2010** (Congreso Nacional de Física), que se presentó en Boca del Río, Veracruz, el día 28 de octubre del año 2010.

Se presentó el trabajo “Optimización de materiales termoeléctricos, dependencia en la frecuencia y en el tamaño de muestra”, que comprende el trabajo de ésta tesis tanto en estado de relajación como en estado transitorio.

Se presentó en sesión simultánea con especialidad en “Física de Estado Sólido”, clave de **registro: 3SB05**.

A continuación se muestran los programas, resúmenes, artículos y constancias obtenidas.



senie 10

VI Semana Nacional de Ingeniería Electrónica

13-15 octubre 2010
Huajuapán de León, Oaxaca México

Universidad Tecnológica de la Mixteca

Memorias del Congreso

Miércoles 13 de Octubre		Sala 1	Sala 2	Sala 3
9:00 – 10:00	Inscripción			
10:00 – 10:40	Inauguración			
10:40 – 10:50	Receso			
10:50 – 11:40	<p>Magistral I Lazos de Corriente en Sistemas Electromecánicos Dr. Victor Manuel Hernández Guzmán Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro</p>			
11:40 – 12:00	Receso			
12:00 – 13:40	Control Aplicado al Convertidor Buck-Boost por Retroalimentación de Todos los Estados Arturo Pablo Sandoval García Instituto de Electrónica y Mecatrónica.UTM.	Clustering for Virtual Environments. Carlos Delgado Mata Universidad Panamericana campus Bonaterra	Importancia de la Simulación de Circuitos Electrónicos como Técnica Educativa Zulma Janet Hernández Pavón Universidad de la Cañada	
	Regulador de Voltaje de CA Rápido. Basado en un Transformador Multi-Tap Luis Carlos Gallegos Hernández Instituto Tecnológico de Celaya	Serpientes y Escaleras: Un videojuego Educativo para Implementar m-learning. Luis Antonio Alvarez Oval Facultad de Contaduría Pública del Campus IV de la Universidad Autónoma de Chiapas	Paradigma de Mejora al Proceso software para el diseño de Sistemas Emportados Herrera Huerta Andrea Ismael Universidad Tecnológica de la Mixteca	
	Inversor de 200VAC Alimentado con el Puerto FireWire para un videocontrolómetro de campo plano (VQC-P) Juan Ricardo Domínguez Zamora CYADET-UNAM	Sistema de Detección de Invasiones Basado en Teoría de Información Pablo Velarde Alvarado Universidad Autónoma de Nayarit	Las Redes de Petri en la Paralelización Eficiente de Aplicaciones. Caso de Uso M. Alcaraz-Mejía Centro Universitario de la Ciénega, Universidad de Guadalajara	
13:40 – 15:00	Convertidor Do-Flyback para CFP Utilizando un solo Interruptor Luis Alejandro Flores Oropeza Universidad Autónoma De Aguascalientes	Física Adaptiva para Balancear Dificultad en Juegos de Video. Carlos Delgado Mata Universidad Panamericana campus Bonaterra		
15:00 – 15:30	<p>CONIDA Conferencia Técnica I Automation Studio Roger García Morales SIDISA</p>			
15:30 – 15:40	Receso			
15:40 – 16:55	Efectos de Tamaño en el Desempeño de Materiales Termoelectrónicos. José Ernesto Nájera Carpio Instituto Politécnico Nacional.	Comparación de Desempeño de Tres Algoritmos MADM para Movilidad Perciatal en Redes Inalámbricas de Cuarta Generación (4G) José Victor Ortiz Perales Facultad de Ciencias Universidad Autónoma de San Luis Potosí	Estudio Comparativo de Esquemas de Control Aplicado a un Módulo Didáctico de Nivel de Agua Juan José Martínez Nolasco Instituto Tecnológico de Celaya	
	High-Performance Voltage Controlled Oscillators for Local Clock Networks Oscar González Díaz Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica	Propiedades de Correlación de la Envoltura Cuadrada de Simuladores Ergódicos de Sumas de Cúbitos para Radio Comunicaciones Móviles con Desvanecimientos Rayleigh Carlos A. Gutiérrez Universidad Panamericana Campus Bonaterra	Diseño y Construcción de un Interfaz Alfanumérico para PLC. Ricardo Godínez Rivas Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco	
	Diseño de Microcontroladores Tipo Resonador con Tecnología MemS Bernardo Hato Martínez Universidad Autónoma De Guadalajara	Análisis de Propagación en Función del Tiempo y Espacio de un Sistema WCDMA Jorge Roberto Sosa Pedraza Instituto Politécnico Nacional	SDK/Flexi8, Tarjeta Embebida en Sistemas Operativos Embebidos Andrés Gerardo Fuentes Covarrubias Universidad de Colima	
16:55 – 17:05	Receso			
17:05 – 18:45	Desarrollo de una Interfaz Gráfica de Usuario para la Interpretación del Lenguaje Fátima Nayohly Ortega Cruz Universidad De La Sierra Sur	Inspección de Ejes Vacos Mediane Técnicas de Histogramas José Jorge Hernández Constante Universidad De Guadalajara	Controlador Pasivo del Convertidor c/ed tipo SEPIC Esteban Osvaldo Guerrero Ramírez Instituto de Electrónica y Mecatrónica Universidad Tecnológica de la Mixteca	
	Desarrollo de un Sistema Experto para el Diagnóstico de Fallos Mecánicos en Automóviles Utilizando Lenguaje Prolog Ricardo Fuentes Covarrubias Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad de Colima	ProtoGraph: Desarrollo de un Sistema Gráfico para la Visualización de Protocolos Criptográficos. Juan Carlos Lechero Ortiz Universidad Tecnológica de la Mixteca	Estudio de un Balastro Electrónico con Transformador Piezoeléctrico y Alto FP Carlos Alberto Correa Betanzo Instituto Tecnológico De Celaya	
	Automatic Data Extraction of Web Based Weather Data Using Wrappers José Alberto Hernández Aguilar Universidad Autónoma del Estado de Morelos	Vistas como Mecanismo de Seguridad en Bases de Datos Fidencio Serrán Juárez Universidad de la Sierra Juárez	Solución práctica para la implementación de Convertidores CDCA en paralelo Luis Carlos Gallegos Hernández Instituto Tecnológico de Celaya	
	Titulación por Certificación Profesional Ricardo Armando Barrera Cárdena Universidad Autónoma del Carmen-DES-DACI	Método de Clasificación para Inspección Visual Automática de Uniones de Soldadura de PCB Utilizando Pruebas de Hipótesis y Filtros Acoplados. Eduardo Velázquez Mora Universidad de Guadalajara	Desarrollo e Implementación de un Control PI Basado en una Plataforma FPGA para Aplicaciones Fotovoltáicas Adolfo Rafael López Núñez Instituto Tecnológico de Celaya	

Efectos de tamaño en el desempeño de materiales termoeléctricos.

* Federico Vázquez Hurtado, **Miguel Ángel Olivares Robles, ** José Ernesto Nájera Carpio

* Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Chamilpa, Cuernavaca 62209, Mor., 01 (777) 3297020, vazquez@uaem.mx.

**Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, ESIME-Culhuacan IPN, Av. Santa Ana No 1000, Coyoacan 04430 México D.F., 555 7296000 Ext. 73025, olivares67@mailaps.org, najerarpio@gmail.com

Resumen

La conversión termoeléctrica de energía es un fenómeno en el que intervienen una gran cantidad de parámetros como la composición del material, la concentración de portadores de carga y de energía, la temperatura, etc. En este trabajo estudiamos los efectos sobre el factor de mérito ZT [1] provenientes del tamaño de la muestra considerada. Lo hacemos a través de la conductividad térmica de la red atómica del material. En sistemas pequeños, la proximidad de los límites de la muestra determina la conductividad térmica de la red, dado que la trayectoria media libre de los fonones puede llegar a ser del mismo orden de magnitud que el tamaño de la muestra. Calculamos tales efectos usando una expresión de la conductividad térmica dependiente de la frecuencia y la longitud de onda, la cual se obtiene a partir de la ecuación de transporte de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación. En dicha aproximación, la ecuación de Boltzmann linealizada se desarrolla en los momentos de la función de distribución y se llega a un conjunto acoplado de ecuaciones que cumplen los momentos a diferentes órdenes. La conductividad térmica se obtiene como un desarrollo en fracciones continuadas [2]. Exploramos formas específicas de ella y la figura de mérito ZT resultante para BiTe. Encontramos las condiciones que conllevan el mejoramiento de la figura de mérito.

Palabras Clave: Conversión de energía, efectos de tamaño, factor de mérito, termoelectricidad.

I. Introducción

El desempeño de un material termoeléctrico a la temperatura T se valora por medio de la figura de mérito ZT definida como [1]

$$ZT = (S^2 \sigma / k_e + k_p) T, \quad (1)$$

siendo S el coeficiente Seebeck, σ la conductividad eléctrica y k_e y k_p las conductividades del transporte de calor por electrones y por la red del material, respectivamente. Las formas de obtener un valor máximo de ZT puede incluir el dopaje, la reducción de la conductividad térmica, el

incremento de la conductividad eléctrica. Esto es en general, un problema complejo que ha recibido mucha atención tanto teórica como experimental. El efecto del dopaje es introducir átomos sustitutos en la red que dispersan los fonones causando una disminución de la conductividad térmica k_p . También se ha estudiado el incorporar partículas nanoscópicas en el material para producir el mismo efecto [3]. Generalmente, a k_p se le considera constante cuando se introduce en la Ec. (1) para calcular ZT [4] asignándosele el valor de bulto. Esto tiene, sin embargo un límite que se conoce como el "límite de la aleación" y que lleva a que

difícilmente puede llevarse la figura de mérito más allá del valor 1. Por ello, exploramos aquí otra forma de reducir la conductividad térmica de la red considerando los efectos del tamaño de la muestra. Es bien sabido que la conductividad térmica de películas metálicas o de silicio [2] disminuye con el grosor. Por ejemplo, en el caso del silicio, la conductividad térmica de bulto es 120 W/mK , mientras que en películas de grosor del orden de 100 nm puede ser de 40 W/mK [6]. En este trabajo usamos una expresión para la conductividad térmica de la red en películas delgadas de BiTe que se obtiene a partir de la ecuación de Boltzmann. Como se menciona en el resumen, esto permite escribir a k_p como función del grosor de la película y estudiar las modificaciones que esto trae sobre ZT . Su derivación la presentamos brevemente en la siguiente sección. El resto de parámetros de la figura de mérito (S , σ y k_e) también los calculamos a partir de resultados obtenidos de la ecuación de Boltzmann, mismos que se hallan expuestos en la literatura [seebeck optimo, otha, otros]. Nuestros resultados permiten cuantificar una disminución adicional en k_p y por ende, según se desprende de la Ec. (1), in incremento en la figura ZT cuando se utilizan películas de grosor nanoscópico.

II. Desarrollo

Las expresiones para el cálculo del factor de potencia ($S^2\sigma$) y las conductividades térmicas electrónica y de la red expuestas en esta sección son válidas para sistemas materiales que pueden describirse adecuadamente por la ecuación de Boltzmann bajo las siguientes condiciones:

- una estructura parabólica de bandas,
- la aproximación de una sola banda/subbanda, y
- la relajación en forma de ley de potencias (para más detalles puede verse la referencia 5 de [1]).

Los coeficientes de transporte, S y σ , están dados bajo tales condiciones por [1,4]:

$$S = \mp \frac{k_B}{e} \left[\frac{\left(r + \frac{D}{2} + 1\right) F_{r+D/2}(\eta)}{\left(r + \frac{D}{2}\right) F_{r+D/2-1}(\eta)} - \eta \right], \quad (2)$$

$$\sigma = ne\mu, \quad (3)$$

respectivamente, donde la concentración de portadores n y la movilidad electrónica μ están dadas como sigue:

$$n = \frac{N}{g_D a^{3-D}} \left(\frac{2k_B T m_d}{\hbar^2} \right) F_{(D/2)-1}(\eta), \quad (4)$$

$$\text{con } g_D = 2\pi^2 (D=3), D\pi (D=1,2), \quad (5)$$

$$\mu = \frac{e \left(\frac{2r}{D} + 1 \right)}{m_\sigma} \tau_0 (k_B T)^r \left[\frac{F_{r+(D/2)-1}(\eta)}{F_{(D/2)-1}(\eta)} \right], \quad (6)$$

$$k_e = L_o \sigma T. \quad (7)$$

En estas expresiones k_B , \hbar , e , D son la constante de Boltzmann, la constante de Planck reducida, la carga del electrón y la dimensionalidad del gas de electrones en el material ($D=3,2,1$ para bulto, pozo cuántico, nanoalambre), respectivamente. Las constantes r y τ_0 son las constantes de dispersión y N , m_d , m_σ se refieren al número de valles de conducción, la masa efectiva de la densidad de estados y la masa efectiva de la conductividad del material. Por último,

$$F_j(\eta) = \int [x^j / \exp(x - \eta) + 1] dx \quad (8)$$

es la integral de Fermi de orden j y T la temperatura absoluta de la muestra; el potencial reducido de Fermi η se define como $E_F - E_0 / k_B T$, siendo E_F la energía de Fermi y E_0 la energía del estado base de los electrones. En (7), L_o es el número de Lorentz.

Las Ecs. (2-8) permiten entonces el cálculo del factor de potencia y la conductividad térmica electrónica. Describimos ahora la forma de obtener la conductividad térmica de la red, k_p , a partir de la ecuación de transporte de Boltzmann también en la aproximación del tiempo de relajación y la forma de incorporar la

dependencia en el tamaño de la muestra para el caso particular de películas delgadas. Empezamos con la ecuación de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\vec{v} \times \nabla) f = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (9)$$

donde f y f_0 son las funciones de distribución del número de fonones fuera de equilibrio y en equilibrio respectivamente, \vec{v} la velocidad de los fonones. El tiempo de relajación τ se aproxima usando la regla de Mathiessen

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_u} + \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_b}, \quad (10)$$

siendo τ_u el tiempo de relajación de procesos de Umklapp (colisiones entre fonones que no conservan la cantidad de movimiento), colisiones con impurezas y dispersión con las fronteras de la muestra, respectivamente. En un sistema al que se le aplica un gradiente de temperatura ∇T , la solución a la ecuación de Boltzmann (9), al orden más bajo es

$$f = f_0 - \tau (\vec{v} \times \nabla T) \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \right). \quad (11)$$

Para obtener la conductividad térmica de la red como función del número de onda y la frecuencia se resuelve la ecuación (9) a órdenes mayores escribiendo la solución en la forma [5]

$$f = f_0 (1 + \phi), \quad (12)$$

donde ϕ se desarrolla como sigue:

$$\phi = a_{\mu}^{(1)} \Phi_{\mu}^{(1)} + a_{\mu\nu}^{(2)} \Phi_{\mu\nu}^{(2)} + \dots \quad (13)$$

En la Ec. (13) los $\Phi_{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_l}^{(l)}$ son tensores (simétricos, sin traza, de rango l) mutuamente ortogonales que corresponden a los momentos de alto orden de la velocidad. Los coeficientes $a_{\mu\nu}^{(l)}$ están relacionados con promedios de los tensores $\Phi_{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_l}^{(l)}$ y puede mostrarse, multiplicando (9) por $\Phi_{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_l}^{(l)}$ e integrando término a término, que satisfacen la jerarquía de ecuaciones de evolución temporal

$$\frac{\partial a_{\mu\nu\dots}^{(l)}}{\partial t} = -\frac{l}{\tau_l} a_{\mu\nu\dots}^{(l)} + \beta_l \nabla a_{\mu\nu\dots}^{(l-1)} + \nabla \times a_{\mu\nu\dots}^{(l+1)}. \quad (14)$$

Finalmente, llevando al espacio de Fourier la jerarquía (14) y obteniendo la solución para el coeficiente de rango l de la l -ésima ecuación de la jerarquía y substituyéndola en la ecuación para el coeficiente $l-1$, en el caso particular de que se tome el operador $\Phi_{\mu}^{(1)}$ como el flujo de calor, se llega a la siguiente expresión para la conductividad térmica de la red del material:

$$k_p(\omega, k) = \frac{k_p^0(T)}{1 + i\omega\tau_1 + \frac{k^2 l_1^2}{1 + i\omega\tau_2 + \frac{k^2 l_2^2}{1 + i\omega\tau_3 + \dots}}} \quad (15)$$

con $k_p^0(T)$ la conductividad térmica de bulto dependiente de la temperatura de la muestra, k el número de onda y los l_i son longitudes equivalentes a la trayectoria media libre (tml) de los fonones. Los tiempos de relajación están dados por $\tau_i = l_i / v$, siendo v es la velocidad promedio de los fonones. La Ec. (15) es la expresión mencionada en el resumen y se conoce como de fracciones continuadas.

Ahora, para llevar a (15) al ámbito de aplicación de películas delgadas con grosores del orden de nanómetros, simplemente restringimos los números de onda k a magnitudes relacionadas con longitudes de onda del orden del grosor de la película:

$$k = 2\pi / L, \quad (16)$$

con L el grosor de la película. De este modo, uno puede estudiar distintas distribuciones de las tml y de los tiempos de relajación en (15). En particular, en el caso en que todas ellas sean iguales (e igual a l) y los tiempos de relajación también (e igual a τ), se llega a la siguiente forma para (15)

$$k_p(\omega, k) = \frac{k_p^0 L^2}{2\pi^2 l^2} \left(-(1 + i\omega\tau) + \sqrt{(1 + i\omega\tau)^2 + \frac{4\pi^2 l^2}{L^2}} \right) \quad (17)$$

donde se usó también (16). La razón l/L recibe el nombre de número de Knudsen y describe la relación relativa entre el grosor de la película y la longitud de onda de los fonones (las películas nanoscópicas tienen $k_n \geq 1$). Los resultados que presentamos en la siguiente sección serán obtenidos en el estado estacionario. Éste se obtiene de (17) aproximando $\omega \rightarrow 0$, lo cual arroja la expresión que utilizaremos aquí:

$$k_p(k_n) = \frac{k_p^0}{2\pi^2 k_n^2} \left(-1 + \sqrt{1 + 4\pi^2 k_n^2} \right), \quad (18)$$

donde $k_n = l/L$. Obsérvese que en el caso de que la magnitud del grosor de la muestra sea macroscópica ($k_n \ll 1$), $k_p \rightarrow k_p^0$.

En la sección de Resultados presentamos los efectos que el grosor de la película L tiene sobre el factor de mérito a través de $k_p(k_n)$. Utilizamos las expresiones (2), (3), (4), (6) y (7) para calcular el resto de parámetros que intervienen en la determinación de ZT .

III. Resultados

Iniciamos esta sección con la gráfica en la que se muestra la variación de la conductividad térmica

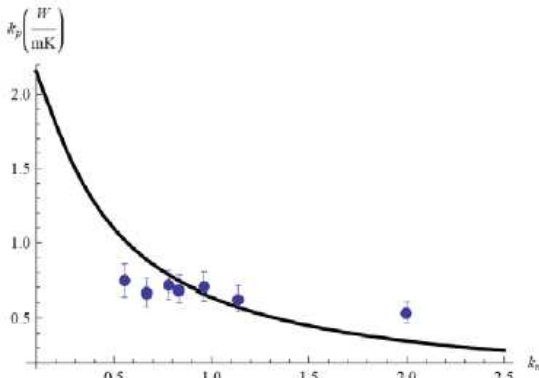


Fig. 1. Variación de la conductividad térmica de la red atómica de BiTe en función del número de Knudsen. La conductividad térmica efectiva es 2.35 W/mK. Los valores experimentales fueron obtenidos de [7].

de la red dada por (18) con respecto al grosor de la película de BiTe (Fig. 1). El BiTe es un material

que ha reportado evidentes ventajas para su uso en la conversión termoeléctrica de energía [1]. Como puede observarse, se presenta una reducción significativa en k_p en la región de órdenes de magnitud nanoscópicas ($k_n \geq 1$). Los datos de ajuste para BiTe son $k_p^0 = 2.35W/mK$ y $l = 50nm$. En la Fig. 2 se encuentra la gráfica del factor de potencia $S^2\sigma$ como función del potencial reducido de Fermi η a diferentes temperaturas.

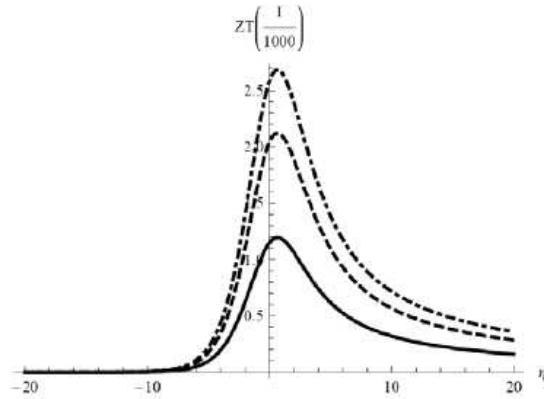


Fig. 2. Figura de mérito vs. Potencial reducido de Fermi para BiTe a diferentes temperaturas. Línea continua: 300K, discontinua: 400K, punto y raya: 500K. Número de Knudsen: 1.

La gráfica muestra un máximo en $\eta = 0.67$, valor al que llamamos η_{opt} . Presentamos en la Fig. 3 la gráfica de ZT como función del potencial reducido para diferentes valores de k_n con la temperatura fija en $300K$. En la Fig. 4 hacemos lo propio pero para diferentes valores del grosor de la película expresados en función del número de Knudsen. Finalmente en la Fig. 5 se puede observar el comportamiento de ZT óptimo como función de la temperatura de la muestra con k_n fijo en 0.04, $\eta = \eta_{opt}$.

IV. Discusión

Como es natural, se busca un desempeño de la película delgada en el que la figura de mérito sea máxima. Iniciamos esta sección discutiendo las

condiciones en las que esto es posible. El dopaje del material de la muestra incrementa el valor de

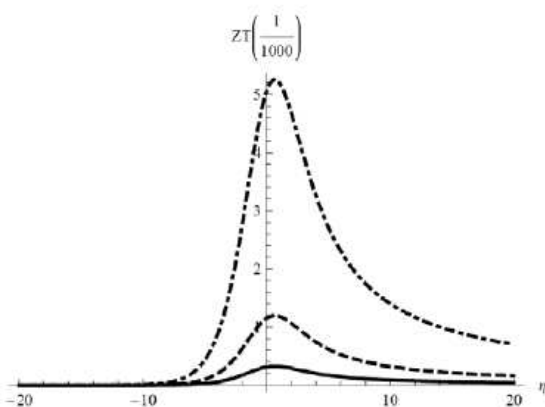


Fig. 3. Figura de mérito para BiTe vs. Potencial reducido de Fermi a diferentes números de Knudsen. Línea continua $k_n=0.1$, discontinua: $k_n=1$, punto y raya: $k_n=5$. Temperatura: 300K.

la energía de Fermi E_F , lo que provoca un aumento en el potencial reducido η cuando la temperatura se mantiene constante. De manera

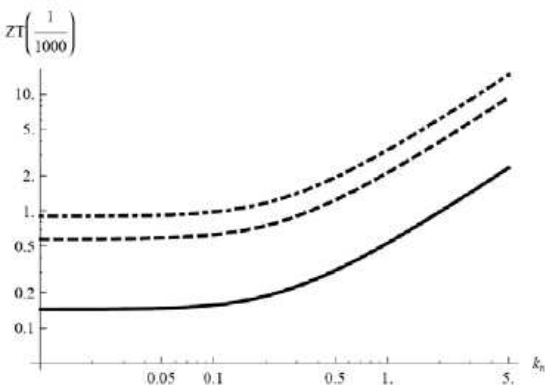


Fig. 4. Figura de mérito para BiTe vs. Grosor de la película a diferentes temperaturas. Línea continua: 200K, discontinua: 400K, punto y raya: 500K. $\eta=0.67$.

similar, si la energía de Fermi es constante el incremento de la temperatura trae un aumento en

el potencial reducido. En ambos casos, al aumentar éste último, el coeficiente de Seebeck S siempre disminuye según la Ec. (2). Debe notarse que la expresión (2) para S es independiente de parámetros intrínsecos del material. Por otro lado, σ tiene el comportamiento inverso, es decir, crece cuando el potencial reducido crece. La gráfica en la Fig. 2 se explica entonces por la combinación de los dos comportamientos descritos para S y σ , respectivamente. Existe, por tanto, un valor óptimo de la energía de Fermi para el cual el factor de potencia tiene un valor máximo. El dopaje juega entonces un papel relevante en la maximización de ZT pues permite, junto con la temperatura de la muestra, colocar el funcionamiento del dispositivo en la zona de valores óptimos del potencial reducido. Al

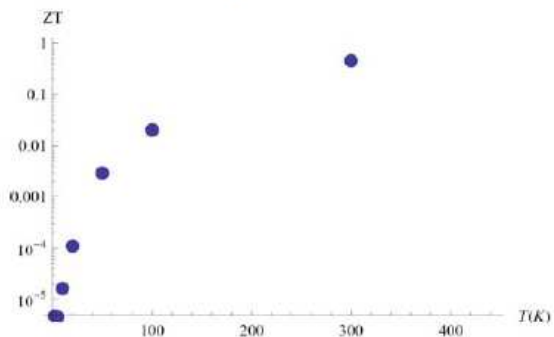


Fig. 5. Figura de Mérito para BiTe vs. Temperatura. Número de Knudsen: 0.04, $\eta=0.67$. Los datos de la conductividad térmica de bulto como función de la temperatura utilizados para obtener los puntos de esta gráfica son experimentales y están reportados en [8].

tiempo que se busca un valor lo más alto posible para el factor de potencia, se tiene que reducir en lo posible la conductividad térmica total que aparece en el denominador de (1). Por su lado, la conductividad térmica electrónica depende también del potencial reducido de modo que siempre que aumenta éste último, la primera también aumenta de acuerdo a (7). Operando en el valor óptimo del potencial reducido para asegurar el máximo factor de potencia, la única posibilidad de producir una disminución

adicional en el denominador de (1) es reduciendo el valor de la conductividad térmica de la red atómica del material. Esto se logra, según puede verse en la Fig. 1 llevando el grosor de la película a valores nanoscópicos o, en otras palabras, el número de Knudsen hacia el valor 1 y mayores que 1. La valoración del efecto de la reducción en el grosor de la película sobre la figura de mérito es la aportación de este trabajo y se muestra en la Fig. 4, que constituye nuestro resultado principal, donde se ve claramente cómo en la medida en que el grosor de la película se acerca al valor de la tml ($k_n \rightarrow 1$), la figura de mérito empieza a aumentar. La gráfica termina en $k_n = 5$ ($L = l/5$) donde la figura de mérito ha aumentado por un factor de 10, aproximadamente. Esto mismo se observa para las tres temperaturas analizadas. Finalmente, en la Fig. 5 presentamos la figura de mérito como función de la temperatura. Mantenemos el potencial reducido de Fermi en su valor óptimo, es decir, 0.67, el número de Knudsen se obtuvo tomando la tml igual a $50nm$. Los cálculos se hicieron tomando en cuenta la dependencia de la conductividad térmica efectiva respecto de la temperatura de la muestra de BiTe. No obstante que ésta exhibe un máximo alrededor de los $10K$ de $50W/mK$ para disminuir hasta $1.5W/mK$ alrededor de los $300K$ [8], esto no se refleja en la gráfica de la Fig. 5 donde se observa un incremento sistemático de la figura de mérito con la temperatura. No existe por tanto un valor óptimo para la temperatura de la muestra.

V. Conclusiones

La selección de los materiales enfocados a la conversión termoeléctrica de energía, el dopaje de los mismos, su estructura atómica, propiedades de transporte, etc., son factores que determinan el desempeño de las muestras. En este trabajo hemos estudiado analíticamente el llevar las dimensiones del grosor de películas delgadas BiTe al orden de magnitud nanoscópico para obtener un mejoramiento adicional en la figura de mérito del material. Los efectos son sobre la conductividad térmica de la red del material y a través de ella sobre la figura de

mérito. Lo hemos hecho con una expresión para ella obtenida de la ecuación de Boltzmann linealizada. Nuestros resultados revelan un incremento por un factor de 10 respecto a los valores de ZT en grosores macroscópicos (Fig. 4). La temperatura de la muestra es también determinante de la figura de mérito. Hemos encontrado que a temperaturas mayores a los $300K$ se obtienen los mejores valores de la figura de mérito no existiendo un temperatura óptima.

VI. Referencias

- [1] P. Pichanusakorn, P.R. Bandaru, "The optimal Seebeck coefficient for obtaining the maximum power factor in thermoelectrics". Applied Physics Letters. Vol. 94. Año 2009. Págs. 223108.
- [2] F.X. Alvarez, D. Jou. "Size and frequency dependence of effective thermal conductivity in nanosystems". Journal of Applied Physics. Vol.103. Año 2008. Págs. 094321.
- [3] A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. "Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects". Energy and Environmental Science. Vol. 2. Año 2009. Págs. 466-479.
- [4] S. Otha, T. Nombra. "Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped SrTiO₃ epitaxial film at high temperature". Applied Physics Letters. Vol. 87. Año 2005. Págs. 092108.
- [5] F.X. Alvarez, D. Jou. "Size and frequency dependence of effective thermal conductivity in nanosystems". Journal of Applied Physics. Vol.103. Año 2008. Págs. 094321.
- [6] F.X. Alvarez, D. Jou. "Memory and nonlocal effects in heat transport: from diffusive to ballistic regimes". Applied Physics Letters. Vol. 90. Año 2007. Págs. 083109.

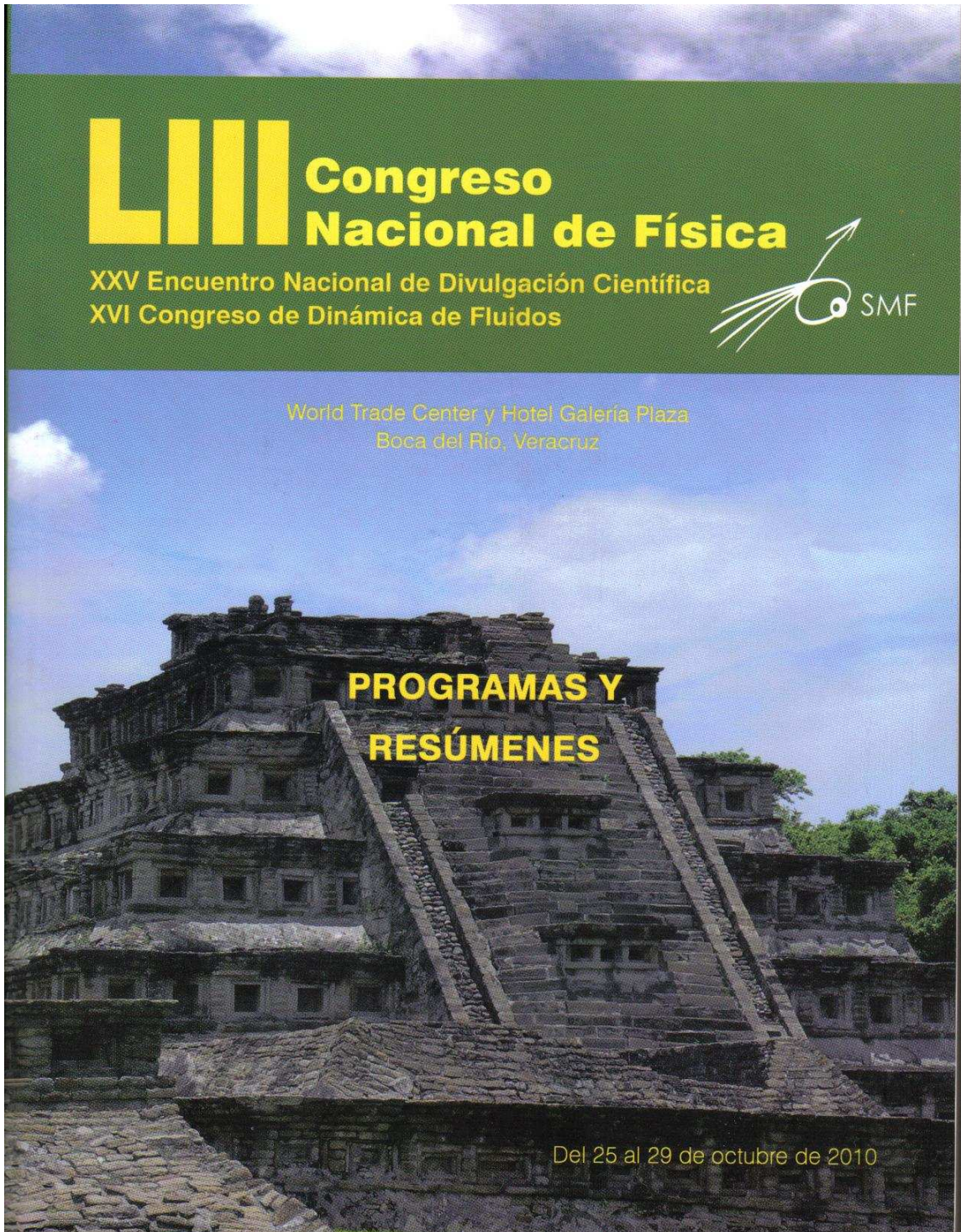
- [7] C. Chiritescu, C. Mortensen, D. G. Cahill, D. Johnson, P. Zschack “Lower limit to the lattice thermal conductivity of nanostructured Bi₂Te₃-based materials”. *Journal of Applied Physics*. Vol. 106. Año 2009. Págs. 073503.
- [8] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics–Basic Principles and New Materials Development*, Springer, New York, 2001.

VII. Autores

Federico Vázquez Hurtado es Doctor en Ciencias con especialidad en Física por la Universidad Nacional Autónoma de México. Pertenece a la Academia Mexicana de Ciencias, a la Academia de Ciencias de Morelos y al Sistema Nacional de Investigadores.

Miguel Ángel Olivares Robles es Doctor en Ciencias en el área de Física por la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Pertenece al Sistema Nacional de Investigadores

José Ernesto Nájera Carpio es Ingeniero Mecánico por la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Culhuacan.



3SB05 OPTIMIZACIÓN DE MATERIALES TERMOELÉCTRICOS: DEPENDENCIA EN LA FRECUENCIA Y EN EL TAMAÑO DE MUESTRA Federico Vázquez Hurtado, *vazquez@uaem.mx*, Facultad de Ciencias, UAEM; José Ernesto Nájera Carpio, *najerarcario@gmail.com*, SEPI Esime Culhuacan, IPN; Miguel Angel Olivares Robles, *olivares67@gmail.com*, SEPI Esime Culhuacan, IPN;

Estudios de la conversión termoeléctrica de energía se centran en mejorar la figura de mérito $ZT = (S^2\sigma/k_e + K_p)T$, donde S es el coeficiente Seebeck, σ la conductividad eléctrica y k_e y k_p las conductividades del transporte de calor por electrones y por la red del material, respectivamente. En este trabajo nos enfocamos en la reducción de k_p que proviene de las limitaciones impuestas sobre el tamaño de la muestra y en la dependencia de k_p respecto de la frecuencia del flujo de calor impuesto. Una mayor reducción de la longitud efectiva del dispositivo en la dirección del flujo de calor trae consigo una disminución de k_p y esto produce un aumento adicional en ZT , sin embargo, para altas frecuencias existe un máximo en k_p que debe ser evitado. Utilizamos la conductividad térmica de la red que se obtiene como un desarrollo en fracciones continuas dependiente de la frecuencia y la longitud de onda a partir de la ecuación de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación [1]. En condiciones óptimas encontramos incrementos de hasta por un factor 10^2 . [1] Álvarez, F.X., D. Jou, J. Appl. Phys. 103, 094321 (2008).

3SB06 Auto-ensamblado de sistemas coloidales bidimensionales con arquitectura núcleo-corona no concéntricos Daniel Ignacio Salgado Blanco, *prometeos.daniel@gmail.com*, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM; Carlos Ignacio Mendoza Ruiz, *cmendoza@im.unam.mx*, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Los sistemas físicos con arquitectura núcleo-corona, como pueden ser los polímeros dendríticos o polímeros de estrella hiper-ramificados que están caracterizados por dos escalas de repulsión distintas, muestran la formación espontánea de fases conformadas por bandas. Este tipo de sistemas se pueden modelar mediante un núcleo duro rodeado por una corona blanda concéntrica al núcleo. En este trabajo estudiamos mediante simulaciones de Monte Carlo cuán robusto es el proceso de formación de bandas al desplazar el centro del núcleo con respecto al de la corona, en un sistema bidimensional de partículas coloidales. Encontramos así que para distintos desplazamientos, los patrones de bandas se pueden transformar en redes cristalinas o plástico-cristalinas que consisten de una red regular de coronas dentro de las cuales coexisten agregados desordenados de núcleos. También se observa el efecto inverso, es decir, para ciertos valores del desplazamiento y densidad, patrones cristalinos se transforman en bandas. El modelo utilizado en este trabajo sería útil para el diseño de cristales coloidales plásticos así como para entender cómo la anisotropía se puede usar para ayudar o frustrar

la cristalización.

3SC Información Cuántica I
Olmeca 3

Moderador: Octavio Castaños

3SCMP01 Estudio de las Propiedades de los Estados Coherentes Proyectados para el Modelo de Tavis-Cummings Ramón López Peña, *lopez@nucleares.unam.mx*, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM; Octavio Castaños, *ocasta@nucleares.unam.mx*, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM; Eduardo Nahmad Achar, *nahmad@nucleares.unam.mx*, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM; Jorge G. Hirsch, *hirsch@nucleares.unam.mx*, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Los estados coherentes proyectados han resultado muy útiles como funciones de prueba en el estudio de las transiciones de fase del estado base del modelo de Tavis-Cummings [1,2]. Estos estados se construyen como el producto tensorial de estados coherentes y estados coherentes atómicos, $hw(1) \times su(2)$, proyectando de manera que se conserve la constante de movimiento del modelo, i.e., la suma del número de fotones y el número de átomos en el estado excitado. Con ellos se logra una excelente aproximación del estado base exacto. En esta contribución estudiamos las propiedades de estos estados, calculando los valores esperados de las principales observables del modelo, la compresión, el enredamiento, y la distribución de población de fotones y de átomos excitados. [1] O. Castaños, et al, Phys. Scr. 79 (2009) 065405 (14pp). [2] O. Castaños, et al, Phys. Scr. 80 (2010) 055401 (11pp).

3SC01 Subespacios de equivalencia entre mediciones locales y no locales en el control e identificación de pares enmarañados Francisco Javier Delgado Cepeda, *fdelgado@itesm.mx*, Campus Estado de México, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey.

El control de correlaciones cuánticas y enmarañamiento son recursos fundamentales en la teoría cuántica de la información. La identificación y reconstrucción de dichos sistemas es necesaria pues no son estables para fines de ingeniería cuántica. Trabajo experimental en creación de pares en gases electrónicos y trabajo teórico reciente en el área de control muestran cómo se requiere y se podría realizar este tipo de control para preservar su naturaleza cuántica. El presente trabajo mejora algunos esquemas de control e identificación de pares ya establecidos e introduce algunas mediciones adecuadas y alternativas para poder hacerlo, poniendo de manifiesto diversas alternativas que facilitan la implementación de medidas óptimas locales o no locales, derivando en subespacios para los operadores de medición en donde la fidelidad de los procesos de control e identificación permanece invariante. Con esto, los procesos de control propuestos tienen una eficiencia prác-