



Cinvestav

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO

**Estudio de las Propiedades Termoeléctricas de la
Aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Preparada por Molienda Mecánica**

QUE PRESENTA:

Ing. Araceli Flores Conde

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestro en Ciencias

EN LA ESPECIALIDAD DE:

Ingeniería Eléctrica

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. Yasuhiro Matsumoto Kuwabara

Dr. Mauricio Ortega López

“Todo lo puedo en Cristo que me fortalece”

Filipenses 4,13

Quiero agradecer infinitamente a Dios ser maravilloso que me dio fuerza y fe para terminar la tesis. Asimismo, a mi mamá, mi tía Hilda, mi hermano, mi tío German y a mi abuelita Ana, por ser mi luz en este camino, y darme la fortaleza y seguridad en que algún día alcanzaría la meta.

En este trabajo, se presenta un estudio del efecto de preparación de la aleación nanoestructurada $Bi_{1-x}Sb_x$, con $x = 0.10, 0.14$ y 0.20 sobre las propiedades termoeléctricas. Las muestras se prepararon mediante Molienda Mecánica (BM) considerando 3 tiempos diferentes de molido, 3.5, 6 y 9 horas, utilizando una razón entre el peso de los balines y el peso del elemento de: 10:1, y una velocidad angular de 400 rpm; donde se espera que al incrementar el tiempo de molienda, el tamaño de cristalito disminuya.

Después del proceso de BM, al material obtenido se le realizó caracterización química como: la técnica de difracción de Rayos-X y Microscopia Electrónica de Barrido, mejor conocido como SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscope). De la primera, se calculó el tamaño de cristalito, donde se comprobó que al incrementar el tiempo de molienda, el tamaño de cristalito disminuye (70 nm-35 nm), y de la segunda se obtuvo la morfología y la composición química, donde, se observó presencia de oxígeno en nuestras aleaciones; $Bi_{90}Sb_{10}$, $Bi_{86}Sb_{14}$ y $Bi_{80}Sb_{20}$.

Al completar la caracterización química, al material obtenido se le aplicaron dos tratamientos térmicos: recocido y Sinterizado de Plasma por Chispa (SPS), a una temperatura de 220 °C y 240 °C, respectivamente, utilizando una atmosfera inerte en ambos procesos. Donde, al caracterizar dos de sus propiedades termoeléctricas (coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica), se observó que éstas son afectadas por dichos procesos térmicos. Tal es el caso de la muestra $Bi_{90}Sb_{10}$ con SPS como proceso térmico, la cual tuvo un $FP = 1 W/mK$, $S = -120\mu V/K$ y $\rho = 0.4 m\Omega - cm$ que son comparables con los mejores materiales termoeléctricos, aun teniendo la presencia de oxígeno.

No está por demás mencionar que el tema que se realizó en esta tesis es de interés actual, por dos motivos:

- En los últimos diez años ha surgido un gran interés en temas relacionados a la termoelectricidad, como una alternativa limpia para generar energía eléctrica a partir de calor residual que producen los motores o enseres domésticos.
- Por las propiedades físicas novedosas que se han descubierto recientemente en estas aleaciones, lo cual involucra el concepto de aislante topológico.

Abstract

In this work it has done a study of the effect of the preparation the nanostructured $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloy prepared with $x = 0.10, 0.14$ and 0.20 over the thermoelectric properties. The samples were made through Ball Milling (BM) with 3 different milling times of: 3.5, 6 and 9 h, with a Ball to Power Ratio (BPR) 10:1 and an angular velocity of 400 rpm. It is expected that when the milling time is increased, the grain size will be decreased.

After completed the BM, the material obtained was performed chemical characterization as: X-ray diffraction and Scanning Electron Microscope (SEM). With X-Ray diffraction to calculate the grain size and we prove that when the milling-time was increased, also the grain size was decreased, By using SEM to get information about morphology and chemical composition. In own samples, where it showed oxygen traces in samples.

When completed the chemical characterization, the sample was applied two different thermal processes as: Annealing and Spark Plasma Sintering (SPS) at a temperature of 220 and 240 °C, respectively with inert atmosphere. After thermal process, the samples were performed thermoelectric characterization. The results show that the best sample is $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ with SPS like thermal process, which had a $FP = 1 \text{ W/mK}$, $S = -120 \mu\text{V/K}$ y $\rho = 0.4 \text{ m}\Omega - \text{cm}$ which comparable with the best reported thermoelectric materials, however the samples had traces oxygen

It is important to mention that this thesis is the actual interest:

- In the last ten years there has been a great interest in topic related to thermoelectricity as a clean alternative to generate electricity from residual heat produced by engines or household.
- For the novel physical properties that have recently been discovered in these alloys, which involves the concept of topological insulator.

Agradecimientos

A la Virgen María, por iluminar mi camino y guiar mis pasos en cada momento de mi vida.

Quiero agradecer infinitamente el esfuerzo y la entrega que pusieron los Doctores; Mauricio Ortega, Yasuhiro Matsumoto, Arturo Escobosa y Alejandro Ávila, para que la versión final de la tesis tuviera una adecuada presentación. Así mismo al Dr. Jaime Mimila Arroyo por su dedicación y esfuerzo que puso en la revisión, en la parte de inicial, sobre los fundamentos de física de semiconductores y de termoelectricidad.

Al Dr. Roberto Escudero y Dr. Francisco Morales del Instituto de Investigación en Materiales (IIM UNAM) por permitirme hacer las mediciones termoeléctricas: Coeficiente Seebeck y resistencia eléctrica, así como compartir sus conocimientos en dicha área.

Al Dr. Raúl Escamilla IIM UNAM por la utilización del equipo de Arco por Plasma.

A Aurora, Lety, Mago, y a Risé y Michael Sheriff; por el apoyo que me ofrecieron durante la maestría.

A mis amigos: Rosa María, Mónica, Mauricio, Didier, Esteban, Neri, Alma, Rebeca y Alejandro, que siempre estuvieron presentes en cada etapa de la tesis, brindándome su apoyo incondicional y cariño.

A los auxiliares: Gabriela López, Álvaro Guzmán, Adolfo Tavira, Josué Esaú Romero y Miguel Galván, por el apoyo que me brindaron y sus conocimientos, para la tesis.

A Yesenia por la gran ayuda y asesoramiento en los trámites administrativos.

A los Dres; Terry M. Tritt (Universidad de Clemson), Guillermo Pérez Luna (Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)) y Mauricio Ortega (CINVESTAV), por brindarme la oportunidad de realizar una estancia en el extranjero, apoyándome con el equipo y el personal necesario para el trabajo de investigación realizado y estar al pendiente de éste.

A las Dras. Sriparna Battacharya y. Pooja Poonet, y a los Dres. Dale Hitchcock y Jian He (Universidad de Clemson), por ayudarme a la realización de materiales termoeléctricos en base Bi_2Te_3

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento de maestría y por la estancia en CLEMSON UNIVERSITY.

INDICE

RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS	IV
TABLA DE SÍMBOLOS.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
INDICE DE TABLAS.....	XIII

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN..... 1

1.1 EFECTOS TERMOELÉCTRICOS Y SUS APLICACIONES	1
1.1.1 BREVE RESEÑA HISTORICA DE LOS EFECTOS TERMOELÉCTRICOS	1
1.1.2 GENERADORES TERMOELÉCTRICOS	2
1.1.3 FIGURA DE MÉRITO	3
1.2 ESTADO DEL ARTE	6
1.3 MOTIVACIÓN DEL PROYECTO Y OBJETIVOS	11
1.3.1 OBJETIVOS	11

CAPÍTULO II CONCEPTOS TEORICOS Y PROPIEDADES DE LA ALEACIÓN $Bi_{1-x}Sb_x$. 13

2.1 EFECTOS SEEBECK Y PELTIER: DESCRIPCIÓN FENOMENOLÓGICA	13
2.1.1 EFECTO SEEBECK.....	13
2.1.2 EFECTO PELTIER	14
2.1.3 EFECTO THOMSON Y RELACIONES DE KELVIN	16
2.1.4 ELEMENTOS TERMOELÉCTRICOS.....	17
2.1.5 EFICIENCIA DE UN GENERADOR TERMOELÉCTRICO [2]	19
2.2 TRANSPORTE ELÉCTRICO.....	22
2.2.1 ECUACIÓN DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN.....	22
2.2.2 TRANSPORTE ELÉCTRICO	29

2.3 DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA CON LA TEMPERATURA	33
2.4 TRANSPORTE DE CALOR POR LA RED	33
2.5 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS MATERIALES Bi y Sb	35
2.5.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE Bi y Sb.....	35
2.5.2 DIAGRA DE FASE DE LA ALEACIÓN $Bi_{1-x}Sb_x$	36
2.5.3 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	37
2.6 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LA ALEACIÓN $Bi_{1-x}Sb_x$	38
CAPÍTULO III TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN	41
3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	42
3.1.1 MOLINO DE BOLAS TIPO PLANETARIO	42
3.1.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS	43
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	46
3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	46
3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	47
3.3 CARACTERIZACIÓN TERMOELÉCTRICA	48
3.3.1 MEDICIONES TERMOELÉCTRICAS.....	48
3.3.2 MEDICIONES TERMOELÉCTRICAS.....	50
3.4 DETALLES DE LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	52
CAPÍTULO IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	57
4.1 ESTRUCTURA CRISTALINA Y COMPOSICIÓN DE FASES	57
4.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MORFOLOGÍA	62
4.3 MEDICIONES TERMOELÉCTRICAS: COEFICIENTE SEEBECK Y RESISTIVIDAD ELÉCTRICA	63
4.3.1 COEFICIENTE SEEBECK Y RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE MUESTRAS RECOCIDAS	64
4.3.2 RESUMEN DE RESULTADOS.....	70
4.4 MEDICIONES DEL COEFICIENTE SEEBECK Y DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS POR SPS.....	71

4.5 COMPARACIÓN DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS Y SINTERIZADAS.....	73
CONCLUSIONES	75
REFERENCIAS	77
ANEXO A_MUESTRAS DE $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ y $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$.....	84
ANTECEDENTES	84
ANEXO B MICROGRAFÍAS DE LOS ELEMENTOS Bi y Sb MOLIDOS POR 3 H	92
ANEXO C ECUACIÓN DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN	93
ANEXO D CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	96
ANEXO E SINTESIS DE ARCO POR PLASMA	98

TABLA DE SÍMBOLOS

ZT	Figura de mérito
S	Coeficiente Seebeck
T	Temperatura
σ	Conductividad eléctrica
κ	Conductividad térmica
k_l	Conductividad térmica
k_e	Conductividad térmica electrónica
FP	Factor de Potencia
L_0	Número de Lorenz
k_B	Constante de Boltzmann.
ρ	Resistividad
I	Corriente eléctrica
S_{AB}	Coeficiente Seebeck diferencial de la unión
dV_{AB}	Diferencia de potencial de la unión
S_A	Coeficiente Seebeck absoluto del conductor A
S_B	Coeficiente Seebeck absoluto del conductor B
ΔT	Diferencia finita de temperatura
T_0	Temperatura del conductor sin gradiente de temperatura
T_1	Temperatura del lado más frío
T_2	Temperatura del lado más caliente
$dQ_{AB}/dt,$	Rapidez de absorción o expulsión de calor en las uniones
Π_{AB}	Coeficiente Peltier diferencial,
Π_A	Coeficiente Peltier absoluto del conductor A.
Π_B	Coeficiente Peltier absoluto del conductor B.
J	Densidad de corriente
τ	Coeficiente Thomson
$\frac{dQ}{dt}$	Rapidez con la que absorbe o expulsa calor un conductor
η	Eficiencia de una celda termoeléctrica
W_0	Energía suministrada a la carga
W_i	<i>Energía térmica absorbida</i>
T_H	Temperatura del lado caliente
T_C	Temperatura del lado frío
R	Resistencia
Q_C	Conductividad de calor
V	Diferencia de potencial
\vec{k}	Vector de onda del electrón
∇T	Gradiente de temperatura.
\vec{E}	Campo eléctrico externo
f	Función de distribución
\hbar	Constante de Planck
\vec{v}	Velocidad de una partícula
f_0	Función de distribución de equilibrio de Fermi-Dirac
τ_r	Tiempo de relajación
E	Energía

E_f	Nivel de Fermi
q	Carga eléctrica
Φ	Potencial electroquímico
Π	Coeficiente Peltier
P_P	Calor Peltier generado o absorbido
T_c	Temperatura del disipador de calor
\vec{J}_{drift}	Corriente de arrastre
μ_n	Movilidad de electrones,
μ_p	Movilidad de huecos
n	Concentración de electrones
p	Concentración de huecos
$\vec{J}_{difusion}$	Corriente de difusión
D_n	Difusión de electrones
D_p	Difusión de huecos
\vec{J}_n	Densidad de corriente total de electrones
\vec{J}_p	Densidad de corriente total de huecos
τ_e	Tiempo de relajación de los electrones
τ_h	Tiempo de relajación de los huecos
m_e^*	Masa efectiva de los electrones
m_h^*	Masa efectiva de los huecos.
N_D	Concentración de átomos donadores
N_A	Concentración de átomos aceptores
E_i	Energía de ionización
E_{con}	Energía de activación
E_b	Energía asociada a la barrera de potencial intergranular
E_c	Energía de la banda de conducción
E_d	Nivel donador
c_v	Calor específico por unidad de volumen por la vibración de la red
v_s	Velocidad del sonido
l_t	Trayectoria libre media del fonón
a_A°	Contante de red del componente A
a_B°	Contante de red del componente B
a_H y c_H	Son constantes de red
(hkl)	Planos
δ	Tamaño de cristalito
F	Factor de forma
λ	Longitud de onda de los Rayos-X
β	Ancho medio de la altura

CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 1.1	a) Componentes de un módulo termoeléctrico para un sistema de refrigeración y generación eléctrica, y b) una celda termoeléctrica mostrando la dirección del flujo de la carga en un generador termoeléctrico y sistema de enfriamiento	3
Figura 1.2	Optimización de la figura de mérito (ZT) a través de la concentración de portadores.	5
Figura 1.3	Gráfica de la eficiencia de Carnot (η_{TE}/η_C) en función de la figura de mérito	5
Figura 1.4	Gráfica de una diferencia de temperatura vs corriente eléctrica (I) de una celda termoeléctrica fabricada de nanocompuestos de $Bi_xSb_{2-x}Te_3$.	6
Figura 1.5	a) Estructura de Skutterudites basada en el modelo de acomodamiento por coordenadas fraccionales, b) Estructura del cristal VII Clatrato $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$, c) estructura cristalina de Half-Heusler, utilizando el elemento Sn (Estaño) en una estructura cúbica, d) estructura cúbica del cristal $Yb_{14}MnSb_{11}$, e) Estructura del cristal $NaCo_2O_4$	9
Figura 1.6	a) Estructura cristalina de Tl_9BiTe_6 , b) Estructura cristalina del compuesto β - $k_2Bi_8Se_{13}$ y c) Estructura romboédrica del material Bi_2Te_3	10
Figura 2.1	Descripción del efecto Seebeck,	14
Figura 2.2	Descripción del efecto Peltier.	14
Figura 2.3	Descripción del efecto Peltier en la unión de dos materiales conductores	16
Figura 2.4	Descripción del efecto Thomson	17
Figura 2.5	Diagrama de un elemento termoeléctrico típico	18
Figura 2.6	Descripción del efecto Seebeck en un elemento termoeléctrico	19
Figura 2.7	Descripción del efecto Peltier en un elemento termoeléctrico	19
Figura 2.8	Descripción del efecto Thomson en un semiconductor tipo-N.	28
Figura 2.9	Esquema de un termoelemento operando en modo Peltier	28
Figura. 2.10	Efecto del dopaje en un semiconductor extrínseco a 0 K.	31
Figura 2.11	Grafica de $\ln(\sigma)$ vs T de un semiconductor extrínseco, donde ocurren tres regímenes que son: extrínseco, saturación e intrínseco.	32
Figura 2.12	Celda unitaria primitiva romboédrica del grupo V de los semimetales	36
Figura 2.13	Estructura del material Bi utilizando una celda unitaria hexagonal y dentro de ésta, la cubica centrada en las caras.	36
Figura 2.14	Diagrama de fase isomorfo de la aleación $Bi_{1-x}Sb_x$, donde L es la fase líquida y S la fase sólida	36
Figura 2.15	Comparación de estructuras de bandas de:	37
Figura 2.16	Comparación de la densidad de portadores del grupo V con un metal (Cobre) y un semiconductor (Silicio con una concentración de impurezas de $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$),	38
Figura 2.17	Diagrama de bandas de la aleación $Bi_{1-x}Sb_x$, en función de la concentración de antimonio,	
Figura 3.1	Molino Planetario de marca RETSCH modelo PM 400, b) jarras de BM, c) Balines de BM	43
Figura 3.2	Esquema del movimiento de los balines y materiales, dentro de la jarra del Ball Milling	43
Figura 3.3	Breve descripción de los procesos que ocurren dentro del recocido continuo.	44
Figura 3.4	Equipo Dr. SINTER SPS-515S, donde, se llevó a cabo el proceso de sinterizado. CAML Universidad de Clemson.	45
Figura 3.5	Dado, donde fueron colocadas las diferentes composiciones de la aleación en polvo $Bi_{1-x}Sb_x$	45
Figura 3.6	Descripción del proceso de sinterización SPS a) formación del plasma y b) Flujo de corriente pulsada a través de partículas de polvo	46
Figura 3.7	Descripción de la ley de Bragg en una secuencia de planos del mismo espaciado	47
Figura 3.8	Diferentes señales que se producen cuando el haz de electrones interacciona con la muestra.	48
Figura 3.9	Esquema del portamuestras para realizar medición del coeficiente Seebeck.	49
Figura 3.10	Posición de los alambres para realizar la medición de resistencia eléctrica a través de la técnica de cuatro terminales	50
Figura 3.11	Equipo de medición para Coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica, del laboratorio CAML Universidad de Clemson.	51
Figura 3.12	Esquema del portamuestras, donde la muestra en bulto es montada sobre el chip conector de 24 pines.	51

	(b) Muestra física montada sobre el chip	
Figura 3.13.	Esquema del proceso experimental.	52
Figura 3.14	Pastilla que se obtiene del proceso de sinterizado SPS.	55
Figura 3.15.	Portamuestras del equipo de Medición de Coeficiente Seebeck , b) Esquema físico del portamuestras para medir resistencia (IIM UNAM)	56
Figura 4.1.	Espectro de Rayos-X de muestras antes y después del recocido.	58
Figura 4.2	Difractograma de la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ a diferentes composiciones con un tiempo de molido de 9 h	59
Figura 4.3	Dependencia de las constantes de red (a_H y c_H) con $x = 10, 16.80$ y 21.50 con 9 h de molienda	60
Figura 4.4	Difractograma de Rayos-x de la composición $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ $x= 20$ para diferentes tiempos de molienda x significa la composición nominal	61
Figura 4.5	Dependencia de las constantes de red (a_H y c_H) con diferentes tiempos de molienda (3.5, 6 y 9 h)	62
Figura 4.6.	Micrografías SEM y Mapeo Químico de la muestra de $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ con 6 h de molienda, antes y después del tratamiento térmico	63
Figura 4.7	Curvas de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$, para la composición $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ sujeta a diferentes tiempos de molienda	65
Figura 4.8.	Comportamiento del coeficiente Seebeck vs temperatura de la composición $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ a diferentes tiempos de molienda. La línea en sólido, indica un ajuste de la ecuación 4.3.	67
Figura 4.9	Curvas de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$, para la composición $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$ a diferentes tiempos de molienda.	68
Figura 4.10.	Comportamiento del Coeficiente Seebeck vs Temperatura para la estequiometría $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$ a diferentes tiempos de molienda. La línea en sólido, indica un ajuste de la ecuación 4.3.	68
Figura 4.11	Curvas de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$, para la composición $\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$ a diferentes tiempos de molido.	69
Figura 4.12	Comportamiento del coeficiente Seebeck vs Temperatura de la composición $\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$ a diferentes tiempos de molido. La línea en sólido, indica un ajuste de la ecuación 4.3.	70
Figura 4.13.	Curvas de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ de las composiciones $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ y $\text{Bi}_{83.20}\text{Sb}_{16.80}$ con 9h de molienda.	72
Figura 4.14.	Comportamiento del Coeficiente Seebeck vs Temperatura de las composiciones $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ y $\text{Bi}_{83.20}\text{Sb}_{16.80}$ con 9 h de molido. La línea sólida, indica un ajuste de la ecuación 4.3.	73
Figura 4.15	Comportamiento del Factor de Potencia vs Temperatura	74

Lista de tablas

Tabla 1.1	Dispositivos termoelectricos comerciales	6
Tabla 1.2	Características de potencia eléctrica generada mediante dispositivos termoelectricos como fuente de energía térmica nuclear, usados en sistemas para misiones espaciales en los Estados Unidos de América, que ha operado por más de 15 años sin falla, considerando una proposición mecánica	7
Tabla 2.1	Definiciones de los coeficientes de transporte de interés en termoelectricidad. En esta tabla T es la temperatura absoluta (K)	25
Tabla 2.2	Resumen de la dependencia de los tiempos de dispersión y conductividad eléctrica y térmica con la temperatura.	33
Tabla 3.1	Características atómicas de los elementos Bi y Sb.	41
Tabla 3.2.	Procedimiento para el método de sinterizado SPS	55
Tabla 4.1.	Composición y tiempo molienda de las aleaciones $Bi_{1-x}Sb_x$ estudiadas en este trabajo.	57
Tabla 4.2	Concentración de Sb después del proceso de síntesis, para una concentración de x nominal de: 10, 16.80 y 21.50 con 9 h de molienda.	59
Tabla 4.3	Concentración de Sb después del proceso de síntesis, para una concentración de Sb nominal de: 21.50, 20.92, 20.37 y 19.74 a diferentes tiempos de molienda.	61
Tabla 4.4	Energía de activación que necesita un electrón de la composición $Bi_{90}Sb_{10}$ con 9, 6 y 3.30 h de molienda.	66
Tabla 4.5	Ancho en el mínimo del Coeficiente Seebeck, así como a temperatura ambiente de la aleación $Bi_{86}Sb_{14}$	69
Tabla 4.6	Resultados obtenidos de la composición $Bi_{80}Sb_{20}$ a diferentes tiempos de molienda.	70
Tabla 4.7	Resultados obtenidos de la composición $Bi_{90}Sb_{10}$ a diferentes tiempos de molienda.	71
Tabla 4.8	Resultados obtenidos de la composición $Bi_{86}Sb_{14}$ a diferentes tiempos de molienda.	71
Tabla 4.9	Energía de activación que necesita un electrón, de las composiciones $Bi_{90}Sb_{10}$ y $Bi_{83.20}Sb_{16.80}$ con 9, h de molienda, en muestras sinterizadas por SPS	72

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se abordará una breve reseña de cómo surgieron los fenómenos termoeléctricos y la evolución que han tenido hasta nuestros días, así como sus posibles aplicaciones en generadores eléctricos y refrigeradores Peltier.

Cabe resaltar que, en los últimos diez años ha surgido un gran interés en temas relacionados a la termoelectricidad como una alternativa para generar energía eléctrica a partir de calor residual que, producen los motores o equipos domésticos. La física del estado sólido, la ingeniería de materiales y el control de potencia eléctrica son algunas de las disciplinas que participan en esta interesante área de investigación.

1.1 EFECTOS TERMOELÉCTRICOS Y SUS APLICACIONES

1.1.1 BREVE RESEÑA HISTORICA DE LOS EFECTOS TERMOELÉCTRICOS

El descubrimiento de los efectos termoeléctricos comenzó con la observación de Alessandro Volta que, a su vez se basó en el trabajo de Luigi Galvani, el cual consistió en utilizar el músculo de una rana y un termopar (elemento formado por dos materiales conductores diferentes), para demostrar que al estar en contacto estos, se generaba una corriente eléctrica. Por ésta razón Volta realizó un estudio más extenso acerca de este fenómeno, utilizando únicamente la unión de dos conductores diferentes, encontrando que, sólo se necesitaba la unión de dos conductores diferentes para generar una corriente eléctrica [1]. Para corroborar experimentalmente la existencia de este desequilibrio eléctrico (tensión), Volta empleó su electroscope y condensador. Esto, dio paso a la construcción de la primera pila eléctrica.

Sin embargo, no fue hasta el siglo XIX cuando Seebeck, Peltier y Thomson descubrieron los efectos termoeléctricos que llevan sus nombres, y que son la base del desarrollo actual de la termoelectricidad. Estos efectos involucran el transporte de carga eléctrica y calor en cuerpos sólidos, así como su conversión mutua, es decir, el movimiento de cargas eléctricas y su interacción con las partículas del medio (mecanismos de dispersión), el transporte de energía eléctrica y térmica, y las vibraciones de los átomos del sólido con respecto a sus posiciones de equilibrio.

Al descubrirse los efectos termoeléctricos, aún no se conocía la teoría del electrón libre de Drude y Lorentz, la cual considera a los electrones libres en los materiales como un gas de partículas libres, y aún menos con la teoría cuántica del electrón que predice la existencia de materiales aislantes, semiconductores, semimetálicos y conductores. Por ello, en aquel momento, se estableció una relación

empírica entre el voltaje generado por la diferencia de temperatura entre los extremos del material bajo estudio, mejor conocido como efecto Seebeck.

Seebeck, en su experimento utilizó un termopar, al cual le aplicó un gradiente de temperatura entre las uniones, dando origen a una diferencia de potencial eléctrico en las terminales libres del termopar. Por otra parte, Peltier utilizó un artefacto similar al empleado por Seebeck; él en vez de establecer un gradiente de temperatura, estableció una diferencia de potencial eléctrico entre las terminales del termopar y observó que al pasar la corriente eléctrica a través de la unión se expulsaba o absorbía calor, dependiendo la dirección en que fluía la corriente eléctrica.

Thomson (lord Kelvin) predijo y observó que, en un conductor homogéneo sujeto a un gradiente de temperatura, por el cual pasa una corriente eléctrica, los electrones liberaban o absorbían energía dependiendo la dirección de su movimiento, relativo al gradiente de temperatura. Esta energía es absorbida o liberada en forma de calor a lo largo del material conductor. Una explicación más detallada de este efecto se da en el Capítulo II sección 2.1.3.

De los tres efectos termoeléctricos, sólo dos de éstos (Seebeck y Peltier) dieron paso a la construcción del primer Generador Termoeléctrico (TEG), el cual se construyó en el año de 1947, teniendo una eficiencia menor al 1% [2]. Dicho generador se fabricó con materiales conductores que se conocían en aquella época, como; níquel y la aleación de selenio-plata-cobre. En la actualidad, los TEG's se fabrican con materiales semiconductores. Un ejemplo, es el TEG de Bi_2Te_3 que tiene 7 pares de termoelementos, el cual produce un voltaje de 260 Volts y una corriente eléctrica alrededor de 1.5A a un gradiente de temperatura de 180 °C, teniendo una eficiencia del 10 % [3].

1.1.2 GENERADORES TERMOELECTRICOS

Los Generadores Termoeléctricos (TEGs), son dispositivos de estado sólido carentes de partes móviles que han cobrado especial importancia en el aprovechamiento de calor residual, producido de la transformación industrial o el sistema escape/radiador de un vehículo, convirtiéndolo directamente en energía eléctrica. Éstos también pueden funcionar en sentido inverso, aplicando un voltaje externo para dirigir una corriente eléctrica a través de la estructura, el cual actuará como un refrigerador Peltier [4, 5, 6].

En la práctica, un TEG, está compuesto por varios elementos termoeléctricos soportados por placas cerámicas que funciona como base y aislamiento eléctrico (Fig. 1.1a). Los elementos termoeléctricos (o termoelementos) consisten de dos semiconductores, uno tipo-N y el otro tipo-P, los cuales están conectados eléctricamente en serie a través de un metal (Fig. 1.1b) y térmicamente en paralelo a través de las placas cerámicas. Generalmente, los semiconductores utilizados están altamente impurificados ($\approx 10^{19}$ portadores- cm^{-3}) y el material que hace la conexión es cobre (Cu). En cada una de estas interfaces, al circular una corriente convencional del material N al P ocurren los

efectos Seebeck y Peltier, provocando el enfriamiento del metal que conecta en serie los elementos P y N. Los contactos en los extremos son conductores que introducen y extraen la corriente de la estructura, indicado en la figura 1.1a. Algunas de las aplicaciones que tienen estos generadores termoeléctricos se resumen en:

- Generación de energía eléctrica (Misiones espaciales)
- Sistemas de refrigeración (Refrigeradores Peltier)
- Sensores de energía térmica.

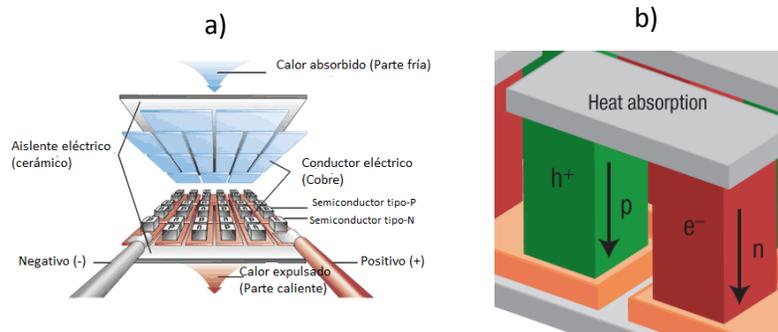


Figura 1.1 a) Componentes de un módulo termoeléctrico para un sistema de refrigeración y generación eléctrica, y b) una celda termoeléctrica mostrando la dirección del flujo de la carga en un generador termoeléctrico y sistema de enfriamiento [4].

La transformación de energía térmica a eléctrica y viceversa ocurre en el interior del dispositivo, y por lo tanto es libre de emisión de contaminantes.

1.1.3 FIGURA DE MÉRITO

Los TEGs, por lo tanto, son dispositivos de estado sólido que transforman la energía térmica en energía eléctrica. La eficiencia de la tecnología termoeléctrica está limitada por las propiedades de los materiales termoeléctricos existentes.

Las propiedades de los materiales termoeléctricos son caracterizadas por una figura de mérito (ZT) [7], dada por:

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

Donde ZT es la figura de mérito, S es el coeficiente Seebeck, T es la temperatura, σ es la conductividad eléctrica y κ es la conductividad térmica. En esta expresión, σ y κ son determinadas por las propiedades de transporte, que a su vez, dependen de la concentración de portadores libres (Fig. 1.2 (a) y (b)) y de los mecanismos de dispersión de portadores dominante (por defectos puntuales o extendidos, fronteras de grano y fonones).

Cabe resaltar que el transporte de calor es por mediación de las vibraciones de la red y por el movimiento de los portadores libres (Ec. 1.2).

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e \quad (1.2)$$

Donde κ_l es la conductividad térmica de la red y κ_e es la conductividad térmica electrónica

Por lo que, la ecuación 1.1 se reescribe como:

$$ZT = \frac{(FP)T}{\kappa_l + \kappa_e} \quad (1.3)$$

Donde FP es el Factor de Potencia (Ec. 1.4), el cual proporciona un primer indicio acerca de las bondades termoeléctricas de un material.

$$FP = \sigma S^2 \quad (1.4)$$

Retomando la ecuación 1.1, ZT es función de propiedades físicas únicas para cada material. Si tenemos una T fija, ZT puede incrementar su magnitud incrementando la conductividad eléctrica (σ) y coeficiente Seebeck (S), y reduciendo la conductividad térmica (κ). Es decir, el material termoeléctrico idóneo debe tener una baja conductividad térmica como los aislantes, y una alta conductividad eléctrica como los metales (Fig. 1.2a y b, respectivamente).

Satisfacer este requerimiento no es tan fácil, pues las cantidades σ y κ_e están interrelacionadas por la Ley de Wiedemann-Franz, que establece que, **“a cierta temperatura, la conductividad térmica y eléctrica de los metales son proporcionales”** (Ec. 1.5). Por lo que, en el transporte eléctrico y térmico, están implicados los electrones libres del metal [8].

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = L_0 T \quad (1.5)$$

donde L_0 es el número de Lorenz, el cual está definido como;

$$L_0 = \frac{\kappa_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3q^2} = 2.4453 \times 10^{-8} \text{VK}^{-2} \quad (1.6)$$

Donde q es la carga del electrón y k_B es la constante de Boltzmann.

Sin embargo, en los semiconductores, la relación anterior puede no ser tan restrictiva, dado que las propiedades de los mismos pueden ajustarse para que el transporte eléctrico sea por electrones o huecos; en tanto que el transporte térmico sea predominado por vibraciones de la red.

Por ejemplo, G. Jeffrey y colaboradores han propuesto que, κ (κ_e , κ_l), σ y S^2 pueden modularse al variar la concentración de portadores [4]. En la figura 1.2a se ilustra dicha propuesta. Es visto que ZT

alcanza su máximo en el intervalo de 10^{19} – 10^{21} por cm^3 . Estas concentraciones de portadores corresponden a semiconductores altamente impurificados.

En la figura 1.2b se compara κ_e y κ_l variando la concentración de portadores. Se observa que al disminuir la conductividad térmica de la red la ZT se incrementa a más del 100% a valores ligeramente superiores de ~ 2 .

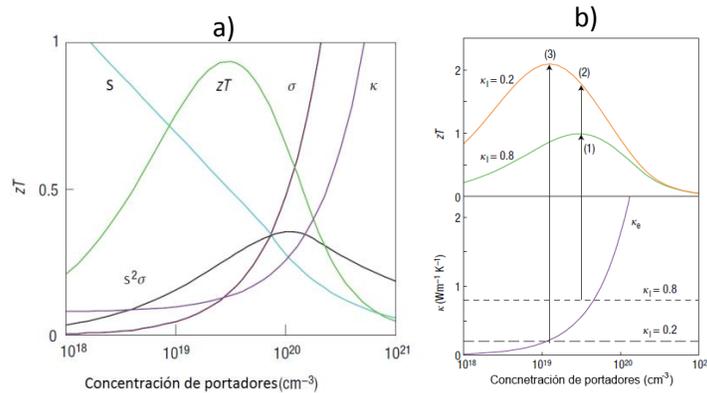


Figura 1.2 Optimización de la figura de mérito (ZT) a través de la concentración de portadores. a) Maximización de ZT involucrando: coeficiente Seebeck (S), conductividad eléctrica (σ) y térmica (κ). b) Una reducción de la conductividad térmica de la red (κ_l) conduce a un doble beneficio para la ZT ; i) al reducir $\kappa_l = 0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a $\kappa_l = 0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ la ZT incrementa de 1 a 1.7 (2), ii) además de que, una baja conductividad térmica de la red permite que la concentración de portadores se reoptimice, disminuyendo así la conductividad térmica electrónica (κ_e) (3) [4].

Las tendencias de la conductividad térmica mostradas en la figura 1.2 han servido como una guía a los investigadores en termoelectricidad para desarrollar modelos teóricos con el fin de incrementar la ZT . Se ha propuesto que, con una ZT del orden de 4, se puede llegar a una eficiencia Carnot (es el rendimiento que produce un equipo, cuando trabaja, absorbiendo calor de una fuente de alta temperatura y cediendo calor a una de baja temperatura) del $\sim 50\%$ [9] (véase Fig. 1.3), lo cual haría atractivo el uso de TEGs a gran escala del que actualmente se tiene [$ZT \sim 1$, que significa una eficiencia Carnot del 10 % a temperatura ambiente (Fig. 1.3)]

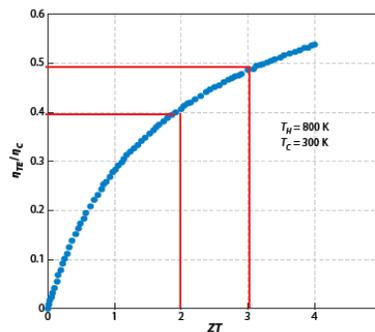


Figura. 1.3 Gráfica de la eficiencia de Carnot (η_{TE}/η_C) en función de la figura de mérito. La eficiencia máxima o eficiencia de Carnot está dada por $\eta_c = (T_H - T_C)/T_H$ [7]. Esta figura no asume las pérdidas parasitas como la resistencia de los contactos o de los efectos de radiación. Las líneas rojas denotan temperaturas altas y la azul temperaturas bajas [9].

1.2 ESTADO DEL ARTE

Hasta antes del año 2008, el interés por industrializar la fabricación de generadores termoeléctricos no era tan marcado como en la actualidad. Sin embargo, en el año 2008, Poudel y sus colaboradores realizaron una celda termoeléctrica, utilizando aleaciones nanoestructuradas tipo-N ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$) y tipo-P ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$), donde, sus termoelementos tuvieron un volumen de $1*1*2 \text{ mm}^3$. A dicha celda termoeléctrica se le estableció un gradiente de temperatura y fue impresionante observar la corriente tan alta que puede generar un sólo termoelemento (Fig. 1.4). Dichas aleaciones se prepararon por Ball Milling (BM) y se sinterizaron por prensado caliente (HT) [10].

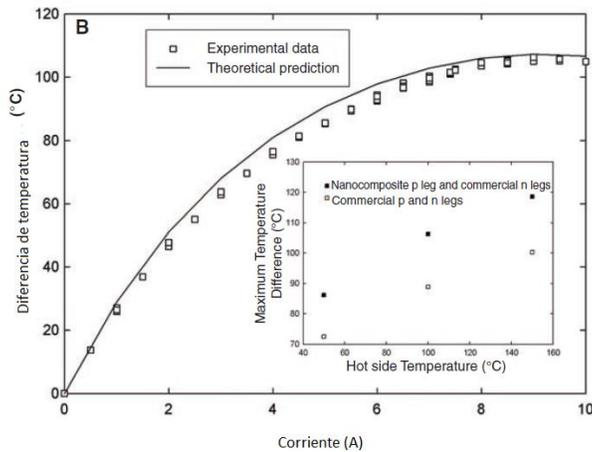


Figura 1.4. Gráfica de una diferencia de temperatura vs corriente eléctrica (I) de una celda termoeléctrica fabricada de nanocompuestos de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$. El inserto en esta figura compara el máximo de diferencia de temperatura que se puede alcanzar cuando la parte caliente del termoelemento tiene una temperatura 50° , 100° y 150°C [10].

Descubrimientos como Estos, han impulsado el interés en la fabricación de dispositivos termoeléctricos. Por ejemplo: Global Thermoelectric y Hi-Z technology están fabricando módulos termoeléctricos de dos etapas, tres etapas, cuatro etapas y multietapas (Tabla 1.1), de los cuales se logran alcanzar corrientes eléctricas altas. Por ejemplo: en la tabla 1.1 se dan valores característicos de su desempeño, así como corrientes y voltajes de operación.

Tabla 1.1 Dispositivos termoeléctricos comerciales

TYPE	Test: $T_{\text{hot}}=27^\circ\text{C}$ Air			
#	DTmax (C)	I _{max} (A)	Q _{max} (W)	V _{max} (V)
InbC2-040-065-31-17	85	2.10	3.10	3.8
InbC2-055-065-31-17	85	4.00	6.05	3.8
InbC2-055-065-71-31	85	4.30	12.65	8.6
InbC2-040-050-127-63	85	2.80	16.10	15.4
InbC2-055-045-127-63	85	6.00	34.55	15.4

Otro aspecto de conversión termoeléctrica es su confiabilidad en operación bajo condiciones extremas. Tal es el caso de las aplicaciones que realiza la NASA (tabla 1.2) en sus misiones espaciales y es ilustrativo señalar que los generadores desarrollados para las sondas Galileo (a Jupiter) Ulises y Cassini funcionando a las temperaturas de 1273 y 566 K, funcionaron sin ninguna falla. En el caso de Galileo, los TEG's funcionaron durante 15 años.

Lo anterior ilustra la confiabilidad de ésta opción de generación de energía eléctrica. Se espera que esta misma confiabilidad sea extrapolable a otras condiciones de operación incluyendo gradientes de temperatura ligeramente mayores a la ambiente [4] para generar energía eléctrica con estos dispositivos.

Tabla 1.2 Características de potencia eléctrica generada mediante dispositivos termoeléctricos como fuente de energía térmica nuclear, usados en sistemas para misiones espaciales en los Estados Unidos de América, que ha operado por más de 15 años sin falla, considerando una proposición mecánica [11].

Power Source	Spacecraft	TE Material	NPS Internal Environment	Thermal ^a Coupling	T/E Mounting	T_{hot}/T_{cold}^b (K)	Mass (kg)	Nominal Power at BOM (We)	Nominal Efficiency ^c	Specific Power (We/kg)
SNAP-3B7	Transit 4A	PbTe 2n/2p	Soft vacuum	Conductive	Spring + piston	783/366	2.1	2.7	5.1%	1.3
SNAP-3B8	Transit 4B	PbTe 2n/2p	Kr + H ₂	Conductive	Spring + piston	783/366	2.1	2.7	5.1%	1.3
SNAP-9A	Transit 5BN-1, 5BN-2, 5BN-3 (aborted)	PbTe 2n/2p	Ar	Conductive	Spring + piston	790/431	12.3	26.8 (5BN-2) (25) ^d	5.1%	2.2
SNAP-10A	SNAPSHOT	SiGe	Vacuum	Conductive	Bonded	777/611	435	≥ 500	1.3%	1.2
SNAP-19B	Nimbus III, nimbus B-1 (aborted)	PbTe 2n/3p	Ar	Conductive	Spring + piston	800/452	13.6	30	4.5%	2.2
SNAP-19	Pioneer 10 & 11, Viking lander 1 & 2	PbTe 2n/TAGS-85	Ar + He	Conductive	Spring + piston	785/430 (Pioneer) 819/450 (Viking)	13.6 15.2	40.3/(30) ^d 42.7/(35) ^d	6.2% 6.2%	3.0 (Pioneer) 2.8 (Viking)
SNAP-27	Apollo 12, 14-17 Apollo 13 (Aborted)	PbTe 3n/3p	Argon	Conductive	Spring + piston	866/547 ^e	31 (including 11 kg cask)	73.4/(63.5) ^{df}	5.0%	2.3
Transit-RTG	TRIAD	PbTe 2n/3p	Vacuum	Radiative	Panel	674/410	13.5	35.6/(30) ^d	4.2%	2.6
MHW-RTG	LES-8 & 9, Voyager 1 & 2	SiGe	Vacuum	Radiative	Cantilever	1273/573	39.7 (LES) 37.7 (Voyager)	153 (LES) 158 (Voyager)	6.6%	3.9 (LES) 4.2 (Voyager)
GPHS-RTG	Galileo, Ulysses, Cassini, proposed for new horizons Pluto-Kuiper	SiGe	Vacuum	Radiative	Cantilever	1273/566	55.9	292 (Galileo) (≥ 285) ^d ~ 300 ^f	6.6% (Galileo)	5.2 (Galileo)
MMRTG	In development. proposed for MSL and solar probe	PbTe/TAGS	Ar	Conductive	Spring + piston	808/481	43 ^h	125 (DS) 123 (Mars)	6.3% (DS) 6.2% (Mars)	2.8 (DS) 2.8 (Mars)
SRG	In development	Stirling convertor	Helium	N/A	N/A	923/315	34 ^h	116 (DS) 103 (Mars)	23.4% (DS) 20.7% (Mars)	3.4 (DS) 3.0 (Mars)

Lo antes señalado, ha abierto varias líneas de investigación para incrementar la ZT. Todas ellas encaminadas a reducir la conductividad térmica e incrementar la conductividad eléctrica. Con este fin se investiga el desarrollo de nuevos materiales termoeléctricos [12], con novedosas estructuras cristalográficas, tales como: *Skutterudites* [13], *Clathrates* [14], *Zintl Phases* [15] (Fig. 1.2.b) y *nanoestructuras* [16, 17]. Por lo que los materiales termoeléctricos más estudiados con la finalidad de incrementar ZT son:

Materiales de fase simple o monofásica.

- *Skutterudites*: El material más estudiado es CoSb_3 . Tiene un FP relativamente alto a temperatura ambiente (0.225 mW/cmK^2) [18], al igual que su conductividad térmica ($10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Estudios al respecto, han mostrado que la conductividad térmica de CoSb_3 está determinada por las vibraciones de la red. Las propuestas para reducir la conductividad térmica de este material son: generación de defectos (intersticiales y dislocaciones) en la estructura cristalina y la impurificación con lantánidos, actínidos, metales alcalinos o elementos del grupo IV (Fig. 1.5a) [12].
- *Clatratos*: Es una estructura, donde, los átomos son encerrados en espacios similares y generalmente se utilizan compuestos tetraédricos coordinados, tales como; *Al, Ga, Si, Ge* o *Sn*. A su vez, los *Clatratos* cuenta con dos tipos de estructuras principales que son: Tipo I y Tipo II (Fig. 1.5b). El tipo I tiene la fórmula $X_2Y_6E_{46}$, donde *X* y *Y* son átomos adicionales atrapados en dos redes tetraédricas E_{20} y E_{24} , donde, *E* representa los átomos tetraédricos coordinados que dan una conductividad térmica baja. El material más común que utiliza la estructura tipo I es: $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_x\text{Ge}_{30-x}$, el cual tiene: $\kappa_e = 1.2 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$, $S = -96 \mu\text{V}$ y $\rho = 6.5 \text{ m}\Omega$ [19]. En el caso del tipo II está compuesta por E_{20} y E_{28} y el material más común en este tipo de estructura es: $\text{Cs}_8\text{Na}_{16}\text{Ge}_{136}$, el cual tiene un $S = -0.8 \text{ mV/K}$, $\rho = 0.1 \text{ m}\Omega - \text{cm}$ [20].
- *Compuestos Intermetálicos Half-Heusler (HH)*. Se tiene un considerable interés en este sistema para ser usado en materiales termoeléctricos que trabajan a temperaturas altas. La fórmula general es “*X,Y,Z*”, donde *X* y *Y* son metales de transición y *Z* es el elemento del grupo principal. El material comúnmente utilizado es “*TiNiSn*”, donde, *Ti* y *Sn* ocupan la red del cloruro de sodio (*NaCl*) y *Ni* ocupa la subred de una cubica centrada en las caras (FCC) (Fig. 1.3c). Al dopar el material *TiNiSn* con *Sb* se tiene un $FP = 70 \mu\text{W/cmK}^2$ y una $\kappa = 10 \text{ W/mK}$ a 650 K [12]. La fase *X* y *Y* tiene la estructura cristalina (*MgAgAs*), la cual consiste en tres subredes FCC, dos son interpenetrantes llenas y una subred vacante.
- *Fase Zintl $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$* (Fig. 1.5d). Esta estructura al igual que los compuestos intermetálicos Half-Heusler operan a alta temperatura. La familia Zintl está dada por la siguiente fórmula: $\text{A}_{14}\text{MPn}_{11}$, donde *A* es una tierra Alcalina o un metal de tierra rara, *M* es un elemento de transición o metal del grupo principal y *Pn* es un *pnico*gen (*P, Sb, As, Bi*). El material comúnmente utilizado es “*Yb₁₄MnSb₁₁*”, el cual tiene una $\sigma = 185 \text{ S/cm}$, $S = 180 \mu\text{V/K}$ y $\kappa = 0.9 \text{ W/mK}$ [12].
- *Óxidos metálicos*: Esta estructura ha despertado un gran interés en el campo de materiales termoeléctricos, porque aparte de ser usado a altas temperaturas para generar energía eléctrica, presenta una gran estabilidad térmica y química en el aire. El material comúnmente utilizado es NaCo_2O_4 , el cual tiene un $S = -100 \mu\text{V/K}$ y $\sigma = 5000 \text{ Scm}^{-1}$ (Fig. 1.5e).

Calcogenuros metálicos.

El *calcogenuro* es un compuesto químico que contiene un anión (es un ion con carga eléctrica negativa) formado por un elemento anfígeno (grupo VI) y un elemento metal de carácter electropositivo. Estos comprenden una gran gama de materiales, en el cual predominan los materiales semiconductores tipo-N y tipo-P. Este compuesto tiene características deseables para ser usado como material termoeléctrico. Una de estas características, es la gran versatilidad que tiene al combinarse con otros elementos y una pequeña variación en electronegatividad entre: *Se (Selenio)*, *S (Sulfuro)* y *Te (Telurio)*. Con esto, es posible obtener semiconductores de ancho de banda pequeño de alrededor 0.1 a 0.8 eV [12] sobre un amplio intervalo de temperatura. Entre la gran variedad de calcogenuros, los estudiados para termoelectricidad son los siguientes:

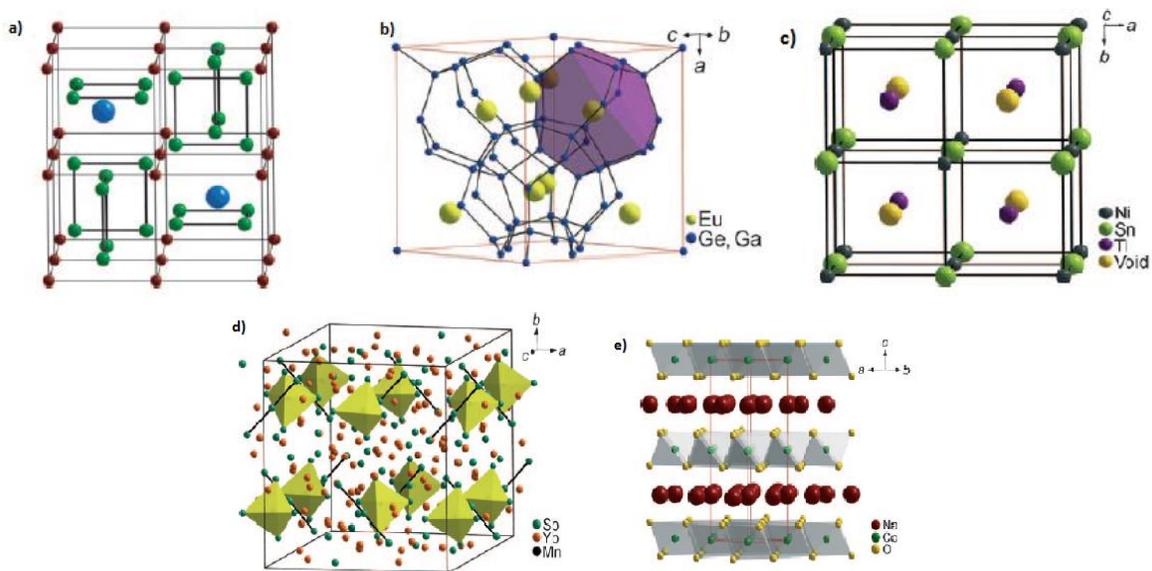


Figura 1.5 a) Estructura de Skutterudites basada en el modelo de acomodamiento por coordenadas fraccionales, b) Estructura del cristal VII Clatrato $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, c) estructura cristalina de Half-Heusler, utilizando el elemento Sn (Estaño) en una estructura cúbica, d) estructura cúbica del cristal $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, e) Estructura del cristal NaCo_2O_4 [12]

Materiales Anisotrópicos. Estos tienen propiedades eléctricas y térmicas que dependen en la dirección en la que ocurre el transporte [21]. Los materiales más estudiados son:

- Tl_9BiTe_6 , Ag_9TlTe_5 y Tl_2SnTe_5 . Los calcogenuros de talio tienen una baja conductividad térmica y alto coeficiente Seebeck, pero una conductividad eléctrica baja. Para incrementar el factor de potencia, es necesario controlar la concentración de portadores a través del dopaje. El material termoeléctrico Tl_9BiTe_6 , es una derivación del componente isoestructural Tl_5Te_3 , formado por el reemplazamiento Tl^{3+} por Bi^{3+} en $2 [\text{Tl}_5\text{Te}_3] = [\text{TL}^+_8(\text{Tl}^+\text{Tl}^{3+})\text{Te}^{2-}_3]$, originándose una coordinación poliédrica (Fig. 1.6a). Los átomos vecinos cerca de Te son exclusivamente de Tl, sin embargo en la parte central se tiene Tl y Bi. Este material termoeléctrico tiene una $ZT \approx 1.2$ a 500 K [12].

- *Calcogenuros de Bismuto Metal-alcálico*. Los calcogenuros de Bismuto (Bi) tienen un gran potencial como materiales termoeléctricos por sus propiedades termoeléctricas (conductividad térmica baja, y conductividad eléctrica y FP mayores). Lo que ha dado paso a realizar un amplio estudio de esta estructura; además por la abundancia de éste material en la corteza terrestre. Algunos compuestos de calcogenuros de Bismuto son: KBi_3S_5 , $KBi_{6.33}S_{10}$, $K_2Bi_8S_{13}$ (Fig. 1.5b), $K_{2.5}Bi_{8.5}Se_{14}$, $CsBi_4Te_6$, $Sn_4Bi_4Se_7$, $CdBi_2S_4$, $Cd_{2.8}Bi_{8.1}S_{1.5}$. Sin embargo, el material $CsBi_4Te_6$ tiene una $ZT \approx 0.8$ a $225K$ [12].
- Bi_2Te_3 (*Teluro de Bismuto*): Este sistema es uno de los más utilizados para construir celdas termoeléctricas, por tener un comportamiento semiconductor con un ancho de banda pequeño del orden de 0.15 eV. A su vez, cuenta con una estructura romboédrica del grupo espacial $R\bar{3}m$ y se caracteriza por tener una estructura compuesta por capas (Fig 1.6c). Al utilizar un sistema de superredes con baja dimensión, el valor de ZT aumenta, como resultado del efecto de confinamiento sobre la densidad de estados. Tal es el caso de la superred Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 , donde se alcanza una $ZT = 2.4$ a temperatura ambiente [12].

Materiales Isotrópicos: son aquellos materiales, donde, sus propiedades termoeléctricas son las mismas en cualquier dirección. Dentro de esta gama se encuentran los siguientes materiales:

- $PbTe$ (*Teluro de plomo*): es el mejor material termoeléctrico adecuado para una temperatura de operación de 600-800 K. Su estructura es muy semejante al NaCl (Cloruro de Sodio), donde, los átomos de plomo (Pb) ocupan los sitios del catión (es un ión con carga eléctrica positiva) y Te toma el lugar de los aniones (es un ión con carga eléctrica negativa). Este material tiene una $ZT \approx 0.8 - 1.0$ a $650 K$ y $\kappa \approx 2.2 Wm^{-1}K^{-1}$ a temperatura ambiente [12].
- $AgSbTe_2$. Este material ternario tiene una ZT que depende de la temperatura, porque sufre cambios de fase. El valor máximo de $ZT \approx 1.3$ a $720 K$ [12].
- $AgSbTe_2/GeTe$. Al unir $AgSbTe_2$ con $GeTe$, se obtiene la aleación $(AgSbTe_2)_{1-x}(GeTe)_x$, mejor conocida como TAGS-m, donde m representa el porcentaje molar de GeTe, al igual que x en la fórmula anterior. Generalmente, dicha aleación tiene conductividad tipo-P, pero, para obtener conductividad tipo-N se cambia el elemento Ge por *plomo (Pb)*. Cabe resaltar, que la figura de mérito depende de la composición, es decir, si se tiene un porcentaje molar (m) de 80 y 85 se obtiene una $ZT = 1.4, 1.5$ a $750 K$ respectivamente.

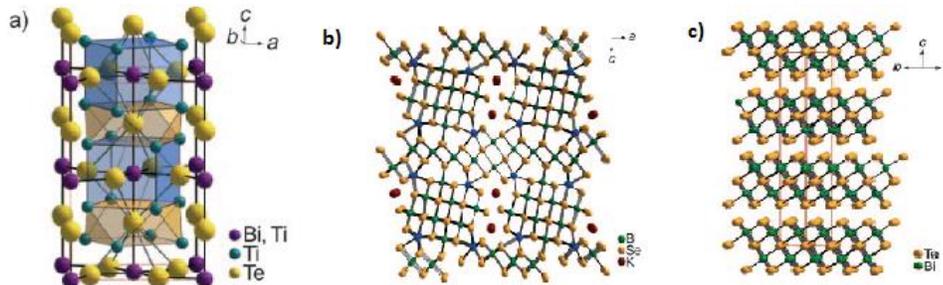


Figura 1.6 a) Estructura cristalina de Ti_9BiTe_6 , donde, los átomos pesados desordenados empiezan a ocupar sitios de Bi y Ti, b) Estructura cristalina del compuesto $\beta\text{-}k_2Bi_8Se_{13}$. La cual consiste en dos bloques de construcción de Bi/Se, conectados por K/Bi, donde los átomos de K actúan como canales y c) Estructura romboédrica del material Bi_2Te_3 , con cinco capas atómicas que se encuentran a lo largo del eje-C por las interacciones de Vander-Walls [12].

Todos estos nuevos sistema y materiales TE prometen un mejoramiento de la ZT, para que el uso de dispositivos termoeléctricos sea rentable.

1.3 MOTIVACIÓN DEL PROYECTO Y OBJETIVOS

Actualmente, la energía eléctrica se produce principalmente mediante la quema de combustibles fósiles. El resultado de esta práctica ha sido el deterioro del medio ambiente, por lo que es importante buscar otros medios para generar energía eléctrica que sean más amigables con éste y que a largo plazo, permitan sustentar la creciente demanda de energía eléctrica.

Una forma de generar energía eléctrica de manera limpia, es transformar el calor residual en energía eléctrica. Este tipo de energía (calor), es producida como un desecho durante el funcionamiento de las maquinas usadas en los procesos industriales, de los motores de combustión interna o enseres domésticos. El dispositivo que realiza esta conversión de energía es el llamado Generador Termoeléctrico (TEG's). Este dispositivo funciona como generador de electricidad cuando se establece un gradiente térmico entre sus terminales, pero también puede funcionar como refrigerante al establecer una corriente eléctrica a través de él.

1.3.1 OBJETIVOS

En este trabajo se realizó un estudio prospectivo de las propiedades termoeléctricas de la aleación $Bi_{1-x}Sb_x$. Los materiales derivados de esta aleación son utilizados en refrigeración de estado sólido y su temperatura de operación como material termoeléctrico está en el intervalo 100-150 K.

Una revisión extensiva de la literatura indicó que la Molienda Mecánica (BM, Ball Milling) es una técnica útil para producir materiales con altos valores de ZT [22, 23, 24]. Las bondades de esta técnica son su bajo costo y alta reproducibilidad en la producción de materiales nanoestructurados, los cuales son la base de la producción comercial de generadores termoeléctricos [22].

Objetivo general: El objetivo central de esta tesis es probar mediante molienda mecánica, la posibilidad de obtener elementos termoeléctricos basados en la aleación $Bi_{1-x}Sb_x$, cuyos parámetros termoeléctricos sean semejantes a los reportados en la literatura [17, 25].

Objetivos particulares:

- Preparar la aleación $Bi_{1-x}Sb_x$ con diferentes concentraciones de Sb ($x = 0.10, 0.14$ y 0.20) *variando el parámetro experimental del tiempo de molido*
- *Realizar dos tratamientos térmicos, para observar si tienen alguna influencia sobre las propiedades termoeléctricas*
- *Establecer un protocolo para preparar elementos termoeléctricos, que incluya proceso de; síntesis y sinterizado*

- Realizar la caracterización termoeléctrica del elemento termoeléctrico

Esta aleación ha sido estudiada por varios autores. En su forma cristalina, la aleación se ha preparado por: Traveling Heater Method (T.H.M) [26, 27, 28, 29], Czochralski [30]; mientras que su forma policristalina se ha preparado por: Aleación Mecánica (MA) [31, 32], Pulverización por arco de plasma [33], Soluciones Sólidas por Horno de Arco [34] y Grinding of zone-melted rods [35, 36]. Los resultados relevantes se incluyen en la tabla 1.3

Además, este mismo material está siendo utilizado como aislante topológico [material que conduce electricidad por su superficie (por las mismas leyes físicas que en el grafeno), pero que es un aislante en su volumen interior], por las propiedades que tiene este material, dependiendo el contenido de Sb [37]. Por lo que es claro que, este material aún sigue siendo de gran interés en nuestros días.

Tabla 1.3. Propiedades termoeléctricas de la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ preparada por diferentes métodos de síntesis.

Método	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	ρ ($\mu\Omega$ * m)	ZT (10^{-3}K^{-1})	
Traveling Heater Method [26]	-145	2.5	0.9	
Czochralski [30]	-150	1.5	3	
Nivelación de zona	-160	3	5	
Aleación Mecánica [31]	-----	3	1.3	

CAPITULO II

CONCEPTOS TEORICOS Y PROPIEDADES DE LA ALEACIÓN $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

2.1 EFECTOS SEEBECK Y PELTIER: DESCRIPCIÓN FENOMENOLÓGICA

Los efectos termoeléctricos Peltier, Seebeck y Thomson, implican el transporte de carga eléctrica y calor, y su conversión mutua. Estos efectos, junto con el efecto Joule que se desarrolla en paralelo con ellos, son termodinámicamente irreversibles. Dichos efectos, fueron demostrados usando metales, como lo es el caso de Seebeck y Peltier, los cuales usaron uniones de dos conductores diferentes, mientras que Thomson utilizó un sólo metal.

2.1.1 EFECTO SEEBECK

La figura 2.1, esquematiza lo que hoy se conoce como un termopar. Aunque en este momento no es relevante, se supondrá que $\phi_A < \phi_B$, siendo ϕ_A y ϕ_B las funciones de trabajo de los conductores diferentes A y B, respectivamente. La Fig. 2.3 (a) y (b) describe esquemáticamente los procesos que ocurren al formarse la unión entre dos metales, cuyas propiedades electrónicas son similares a las que se ocupan en los TEGs.

El efecto Seebeck se manifiesta cuando se eleva la temperatura de una de las uniones con respecto a la temperatura de la otra. Al establecer una diferencia de temperatura ($T_1 < T_2$) en las uniones del termopar, la energía cinética de los electrones aumenta en la unión con mayor temperatura, promoviendo su difusión hacia la unión mantenida a menor temperatura. Este movimiento de carga eléctrica y el gradiente térmico provocan una separación relativa de los niveles de Fermi en las uniones, generándose una diferencia de potencial (o fuerza electromotriz termoeléctrica), dada por:

$$dV_{AB} = S_{AB}dT \quad (2.1)$$

la cual puede medirse en las terminales libres del conductor B, es decir, en circuito abierto. En esta ecuación dT es una diferencial de la temperatura y

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (2.2)$$

Donde S_{AB} es el coeficiente Seebeck diferencial de la unión, y S_A y S_B son los coeficientes Seebeck absolutos de los conductores A y B, respectivamente.

En general S_{AB} depende de la temperatura, de manera que para una diferencia finita de temperaturas $\Delta T = T_2 - T_1$ se tiene:

$$V_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} S_{AB}(T) dT \quad (2.3)$$

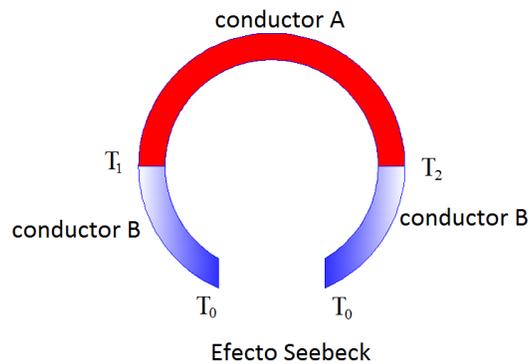


Figura 2.1. Descripción del efecto Seebeck, donde, T_0 es la temperatura del conductor sin gradiente de temperatura, T_1 temperatura del lado más frío y T_2 temperatura más caliente. Al establecer un gradiente de temperatura en un material conductor, los electrones del lado más caliente, tienen de mayor energía cinética, por lo que se difunden hacia la parte fría. Este movimiento de cargas y el gradiente térmico provocan una separación relativa de los niveles de Fermi en las uniones. Esta separación es el voltaje Seebeck que puede medirse en las terminales libres del conductor B.

2.1.2 EFECTO PELTIER

Peltier utilizó un artefacto similar al de Seebeck [38], pero en lugar de establecer un gradiente de temperatura en las uniones, estableció una diferencia de potencial, donde, al circular una corriente eléctrica a través de ellas, una de ellas se enfría y la otra se calienta (Fig. 2.2). Peltier notó que el enfriamiento o calentamiento de estas uniones dependía de la dirección en la que fluye la corriente eléctrica [9].

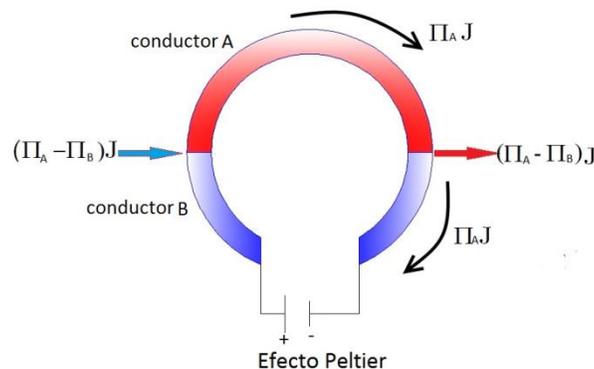


Figura 2.2. Descripción del efecto Peltier. Cuando el conductor "B" es conectado a una fuente de voltaje, una corriente eléctrica fluiría de derecha a izquierda. Para que los electrones del conductor B entren al conductor A, éstos deben vencer una barrera de potencial, es decir, si los electrones que vienen del conductor B tienen mayor energía potencial que la barrera a vencer, se expulsará calor, mientras que en el caso contrario se absorberá calor del medio, es decir, habrá un enfriamiento [39].

Para obtener una descripción cualitativa del efecto Peltier, se considera la figura 2.3, en la que se esquematizan los procesos físicos que ocurren al formar la unión y al alcanzar el equilibrio (Fig. 2.3 (a) a (b)), y al hacer circular una corriente de electrones en la dirección indicada (Fig.2.3c).

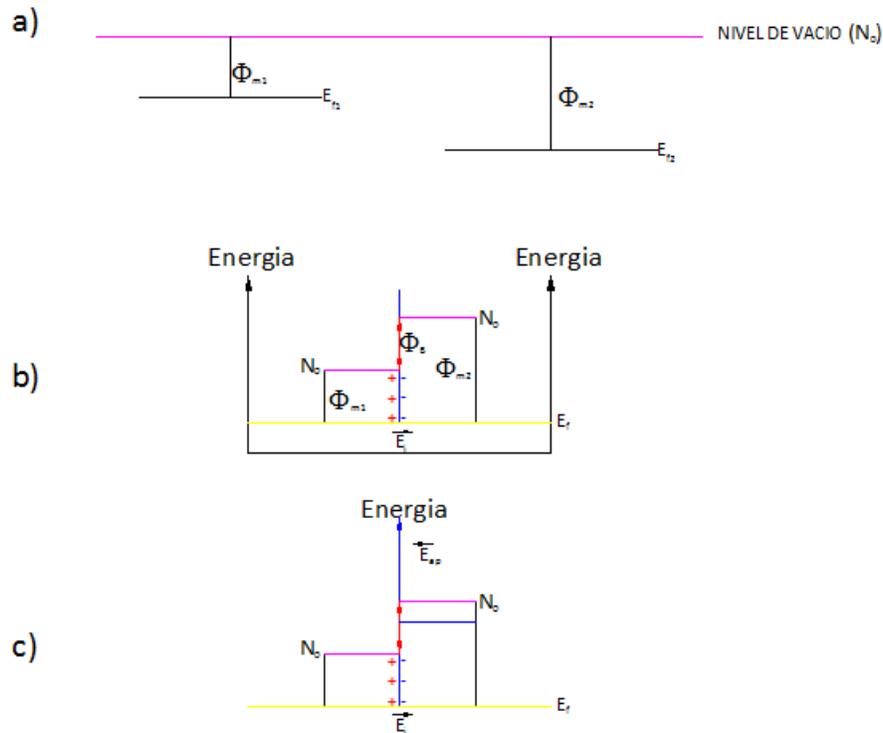


Figura 2.3 Descripción del efecto Peltier en la unión de dos materiales conductores. a) niveles de Fermi y funciones de trabajo de dos metales antes del contacto, b) formación de la unión metal-metal. Al unir dos metales con funciones de trabajo diferentes, habrá una transferencia de electrones del metal con menor función de trabajo, hacia el metal con mayor función de trabajo. Como $\phi_{m1} < \phi_{m2}$, los electrones se mueven del metal 1 al metal 2, se originan dos regiones de carga espacial en las vecindades de la unión, originado una barrera de potencial (Φ_B); y c) al establecer un campo eléctrico en las terminales se originara un flujo de corriente eléctrica, por lo que, los electrones absorben calor del medio para poder sortear la barrera. Esto provoca un enfriamiento del medio circundante.

Al unir dos conductores con diferentes funciones de trabajo (Fig. 2.3b), se origina una corriente que transfiere electrones del conductor con menor función de trabajo al conductor con mayor función de trabajo. El resultado de esta transferencia, es la aparición de una delgada región de carga espacial en las vecindades de la unión (Fig. 2.3b), con el consecuente desarrollo de una barrera de energía potencial (Fig. 2.3b). El campo electrostático, asociado a la barrera, está orientado de manera tal que impide que el flujo de electrones continúe indefinidamente.

En la unión mostrada en la figura 2.3c, el campo eléctrico se dirige de derecha a izquierda, en tanto que en la otra unión (no mostrada) el campo eléctrico apuntaría en sentido opuesto. Al establecer una corriente de electrones en la dirección indicada en la figura. 2.3c, la barrera de potencial se opone a su libre flujo. Los electrones no tienen la suficiente energía para sortearla, entonces absorben calor del medio que circunda en la unión (provocando un enfriamiento). El calor

“ganado” en este proceso, es liberado en la otra unión provocando el calentamiento de la misma. Los eventos que ocurren en las uniones constituyen el efecto Peltier.

La rapidez de absorción o expulsión de calor en las uniones en un ciclo es la misma dQ_{AB}/dt , la cual es directamente proporcional a la intensidad de la corriente eléctrica (I) que circula por el circuito, que está dada como:

$$\frac{dQ_{AB}}{dt} = \Pi_{AB}I \quad (2.4)$$

donde la constante de proporcionalidad

$$\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B \quad (2.5)$$

es conocida como coeficiente Peltier diferencial, y Π_A y Π_B son los coeficiente Peltier absolutos de los conductores A y B, respectivamente.

2.1.3 EFECTO THOMSON Y RELACIONES DE KELVIN

Thomson (Lord Kelvin) demostró que, los efectos Seebeck y Peltier están interrelacionados, y que existe un efecto termoeléctrico adicional a los anteriores que lleva su nombre. En sus experimentos Thomson ocupó una barra conductora, a la que le aplicó simultáneamente un gradiente de temperatura y un flujo de corriente. Él observó que la barra expulsaba o absorbía calor dependiendo de la dirección del flujo de la corriente eléctrica, relativa al gradiente de temperatura. Esto, se debe principalmente a la transferencia de energía cinética (calor) desde o hacia la red cristalina por los portadores libres, provocando un enfriamiento o calentamiento local (Fig. 2.4), esto es conocido como **efecto Thomson**.

En el **efecto Thomson**, el calor absorbido o expulsado es directamente proporcional a la corriente, por ello cambia de signo. Cuando la corriente eléctrica y la calorífica están en la misma dirección la barra metálica libera calor. Pero, cuando sus direcciones se oponen la barra absorbe calor.

La rapidez con la que absorbe o expulsa calor un conductor, por el cual fluye una densidad de corriente (J_x) en presencia de un gradiente de temperatura dT/dx es:

$$\frac{dQ}{dt} = -\tau J_x \frac{dT}{dx} + \rho J_x^2 \left(\frac{J}{m^3 s} \right) \quad (2.6)$$

Donde ρ es la resistividad del conductor, τ el coeficiente de Thomson y J_x es la densidad de corriente. El primer término representa la rapidez de absorción (emisión) de calor Thomson, y el término ρJ_x^2 representa la rapidez con la que el conductor disipa calor por efecto Joule. Note que su dependencia cuadrática con J_x hace que el efecto Joule sea independiente de la dirección del flujo de electrones.

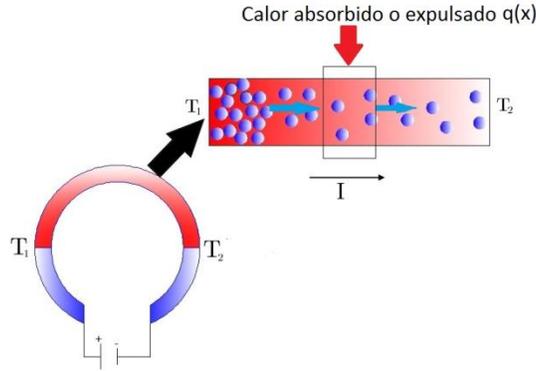


Figura 2.4 Descripción del efecto Thomson. Al establecer simultáneamente una corriente eléctrica y un gradiente de temperatura se expulsara o absorberá calor dependiendo del sentido de estos. Es decir, cuando la corriente eléctrica y el gradiente de temperatura tienen el mismo sentido, se expulsara calor al medio. Esto sucede porque al viajar los electrones del lado caliente al frío los electrones irán perdiendo energía cinética, la cual es expulsada en forma de calor.

Además de proponer y demostrar la existencia del efecto que lleva su nombre, Thomson hizo contribuciones adicionales a la teoría de los fenómenos termoeléctricos. Él propuso que los efectos Peltier y Seebeck no son independientes, y para probar su propuesta usó conceptos de termodinámica de procesos reversibles, para obtener las ahora denominadas **“Relaciones de Kelvin”**, que relacionan los diferentes coeficientes termoeléctricos.

$$S_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T} \quad (2.7)$$

y

$$\frac{dS_{AB}}{dT} = \frac{[\tau_A - \tau_B]}{T} \quad (2.8)$$

En la actualidad, aún se reconoce que los efectos termoeléctricos y termomagnéticos son procesos irreversibles que se desarrollan fuera del equilibrio termodinámico. Aunque las relaciones de Kelvin son formalmente correctas, en la actualidad se prefiere derivarlas usando la termodinámica de procesos irreversibles.

2.1.4 ELEMENTOS TERMOELÉCTRICOS

En la actualidad, se siguen utilizando conductores para construir dispositivos que hacen uso de los efectos Peltier y Seebeck (termopares para medir temperatura). Sin embargo, para usos en la generación de energía eléctrica o en la refrigeración de estado sólido, los dispositivos son normalmente fabricados en base a materiales semiconductores o semimetales, dependiendo de la aplicación.

La figura 2.5(a) ilustra un elemento termoeléctrico operando en el modo Seebeck. En este caso hay flujo de electrones y huecos en la misma dirección (del lado caliente al frío). En circuito abierto hay

una acumulación de carga en la parte fría de los semiconductores. El resultado es una diferencia de potencial que puede ser medida en las terminales frías de los semiconductores N y P. Este proceso modifica las bandas de los semiconductores, como se ilustra en la figura 2.6

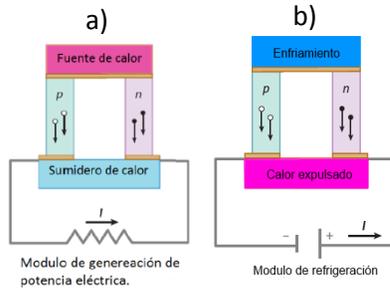


Figura 2.5 Diagrama de un elemento termoelectrico tipico. Note que los semiconductores tipo N y P están conectados electricamente en serie y termicamente en paralelo. Las figuras ilustran el sentido del flujo de portadores de carga mayoritarios cuando el elemento termoelectrico funciona en; a) modo Seebeck y b) modo Peltier. Las flechas indican la direccion convencional para la corriente electrica.

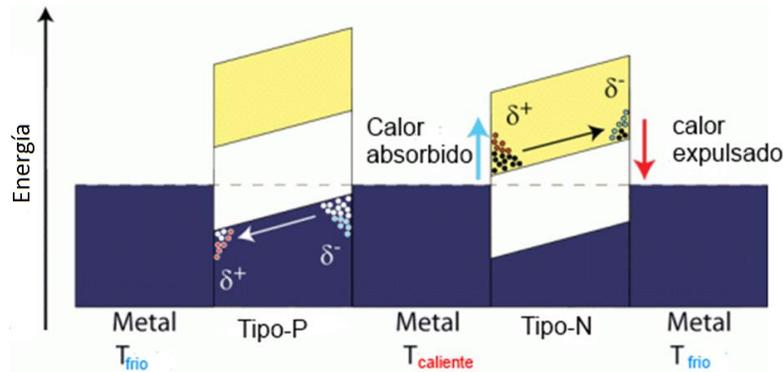


Figura 2.6 Descripción del efecto Seebeck en un elemento termoelectrico. Al establecerse el gradiente de temperatura los electrones con mayor energia cinetica pasaran al lado más frio, provocando un acumulamiento de carga, originándose una diferencia de potencial.

Por otra parte, cuando el elemento termoelectrico funciona en el modo Peltier (Fig. 2.5b), una fuente de voltaje, conectada a las terminales del termoelemento, establecerá una corriente electrica que fluirá hasta el semiconductor tipo-N, de derecha a izquierda. Para que el electrón que proviene del metal, transite al semiconductor tipo-P, éste deberá de vencer una barrera de potencial (Fig. 2.3b). Generalmente los electrones de un metal tienen mayor energia potencial que los electrones de un semiconductor, por lo que, en esta unión, habrá una expulsión de calor. Al existir dicha expulsión de calor, el electrón perderá parte de su energia potencial, por lo que, al transitar del semiconductor tipo-P al metal y del metal al semiconductor tipo-N tendrá que vencer una barrera de potencial, por lo cual, éste absorberá energia del medio, originándose una absorción de calor en esta unión, es decir, un enfriamiento. Y nuevamente, cuando el electrón transita del semiconductor tipo-N al metal habrá una expulsión de calor. El diagrama de bandas de este termoelemento se observa en la figura 2.7.

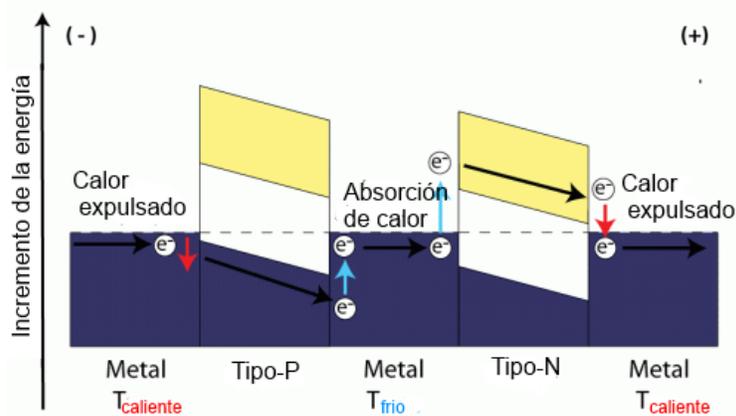


Figura 2.7 Descripción del efecto Peltier en un elemento termoeléctrico. Cuando un potencial es aplicado a través del dispositivo, una corriente eléctrica fluirá a través de los materiales. Como el electrón se mueve del metal al semiconductor tipo-P, perderá su energía en forma de calor en la BV (generalmente los electrones no se transportan en un semiconductor tipo-P, solo los huecos, pero en este caso se asume que hay un par electrón-hueco), por lo cual el metal se calienta. Como en dicho proceso hay una pérdida de energía, el electrón al transitar del metal al semiconductor tipo-N debe vencer una barrera de potencial, por lo cual absorbe calor del medio, originándose un enfriamiento en la región metálica.

2.1.5 EFICIENCIA DE UN GENERADOR TERMOELÉCTRICO [2]

En el capítulo I, sección 1.1.3, se abordó como se obtiene la eficiencia de los materiales termoeléctricos. Sin embargo, como en todas las máquinas de combustión interna, al igual que en celdas solares, es necesario conocer la eficiencia del dispositivo; en este caso particular la eficiencia termoeléctrica se define como: **“la razón entre la energía suministrada a la carga (W_0) y la energía térmica absorbida (W_i) en la unión caliente” (Ec. 2.9).**

$$\eta = \frac{W_0}{W_i} \quad (2.9)$$

Para analizar los factores que determinan la magnitud de la eficiencia, es necesario expresarla en términos de las propiedades eléctricas y térmicas de los materiales, y del gradiente de temperatura.

Al existir una diferencia finita de temperatura (ΔT) entre los extremos del elemento termoeléctrico [2] (Fig. 2.1)

$$\Delta T = T_H - T_C \quad (2.10)$$

donde T_H es la temperatura del lado caliente y T_C es la temperatura del lado frío.

se origina un movimiento de los portadores de carga del lado caliente al lado frío, lo cual genera una diferencia de potencial. En circuito abierto se tiene:

$$S = V \Delta T \quad (2.11)$$

donde S es el coeficiente Seebeck y V es la diferencia potencial

Pero, si se considera un circuito cerrado de resistencia interna (R_i) conectado a una resistencia externa (R_e), de la misma magnitud, la corriente que fluirá en el circuito es:

$$I = \frac{S}{2R} \quad (2.12)$$

Por lo que el potencial podría reducirse a $\frac{1}{2}V$. Por lo tanto, la potencia de salida será:

$$W_0 = \frac{1}{2}VI = \frac{V^2}{4R} \quad (2.13)$$

Por lo que la energía eléctrica total producida por un elemento termoeléctrica es " $2W_0$ ".

Para producir dicha energía eléctrica, es necesario contar con energía térmica (W_i), donde, parte de ésta, es usada para producir dicha energía, mientras que la otra es transportada como calor en todo el elemento termoeléctrico. Por lo que, al aplicar la segunda ley de la termodinámica, la cantidad requerida para producir energía eléctrica es:

$$\frac{2W_0T_H}{T_H - T_C} = \frac{2W_0T_H}{\Delta T} \quad (2.14)$$

Donde ΔT es el intervalo de temperatura, W_0 es la potencia eléctrica, W_i es la energía térmica absorbida, T_H es la temperatura máxima y T_C es la temperatura mínima.

Utilizando las ecuaciones 2.13 y 2.14 se obtiene:

$$\eta = \frac{W_0}{\frac{T_H 2W_0}{\Delta T} + Q_C} = \frac{1}{\frac{2T_H}{\Delta T} + \frac{Q_C}{W_0}} = \frac{1}{\frac{2T_H}{\Delta T} + \frac{4Q_C R}{S^2}} \quad (2.15)$$

Donde Q_C es la conductividad de calor.

Para hacer el cálculo más sencillo, se aísla el sistema y se considera una conductividad térmica específica (κ', κ''), una resistencia específica (ρ', ρ'') y un factor de forma (d', d''). Este factor de forma es utilizado porque la simetría de los elementos termoeléctricos no tiene ninguna influencia sobre la eficiencia.

Entonces, la resistencia eléctrica (ec.2.16) y la conductividad de calor (ec. 2.17) son:

$$R = \frac{\rho'}{d'} + \frac{\rho''}{d''} \quad (2.16)$$

$$Q_C = \Delta T(\kappa' d' + \kappa'' d'') \quad (2.17)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.16 y 2.17 en 2.15 se tiene:

$$\frac{4Q_C R}{S^2} = \frac{4 \left(\kappa' \rho' + \kappa'' \rho'' + \frac{\kappa' \rho'' d'}{d''} + \frac{\rho' \kappa'' d''}{d'} \right)}{V^2 \Delta T} \quad (2.18)$$

Para que el flujo de calor en los elementos termoeléctricos sea igual, al igual que la resistencia eléctrica, es necesario utilizar los factores de forma de las ecuaciones 2.16 y 2.17, por lo que se obtienen las siguientes expresiones:

$$d''/d' = \kappa'/\kappa''$$

$$d''/d' = \rho''/\rho'$$

Combinando estas expresiones tenemos:

$$\frac{d''}{d'} = \left(\frac{\kappa' \rho''}{\kappa'' \rho'} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

Sustituyendo la ecuación 2.19 en 2.18 se tiene

$$\frac{4Q_C R}{S^2} = \frac{4 \{ (k'' \rho'')^{1/2} + (k' \rho')^{1/2} \}^2}{V^2 \Delta T} \quad (2.20)$$

Combinando la ecuación 2.19 en 2.20 se obtiene la eficiencia.

$$\eta = \frac{1}{\frac{2T_H}{VT} + \frac{4 \{ (k'' \rho'')^{1/2} + (k' \rho')^{1/2} \}^2}{V^2 \Delta T}} \quad (2.21)$$

En la ecuación 2.21, las expresiones $\kappa' \rho'$ y $\kappa'' \rho''$ son la base de observaciones experimentales que *Wiedemann-Franz* encontró. Es decir, la proporción de la conductividad térmica y la conductividad eléctrica es constante a temperatura ambiente: $k/\sigma = 7.3 * 10^{-6}$ para muchos metales y aleaciones [8].

Por otra parte, *Lorenz* encontró que la constante de Wiedemann-Franz realmente depende de la temperatura.

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \kappa \rho = 2.45 * 10^{-8} T \quad (2.22)$$

El desarrollo descrito, permite obtener la eficiencia de un elemento termoeléctrico, operando a diferentes temperaturas sin importar su geometría.

2.2 TRANSPORTE ELÉCTRICO

Como se ha descrito en párrafos anteriores, al establecer un gradiente de temperatura (∇T) o una diferencia de potencial en un termoelemento surgirán diferentes fenómenos de transporte, tanto de energía eléctrica, como de energía térmica (calor), por electrones o huecos. Para estudiar dichos fenómenos se utiliza la ecuación de transporte de Boltzmann. Esta forma de abordar el problema de transporte no toma en cuenta la propagación del calor por medio de las vibraciones de la red y debe analizarse por separado.

2.2.1 ECUACIÓN DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN

Cuando los electrones están en equilibrio térmico con la red cristalina, su distribución entre los niveles de energía permitidos obedece la función de distribución de equilibrio de Fermi-Dirac (f_o). Bajo estas condiciones no hay un transporte neto de carga o energía, ya que esta función es simétrica respecto al origen del espacio del vector de onda del electrón (\vec{k}). De acuerdo con la descripción previa, los efectos Seebeck, Peltier y Thomson implican el movimiento de cargas eléctricas y calor en presencia de un campo eléctrico o un gradiente de temperatura. En situaciones fuera del equilibrio termodinámico, la función de distribución f_o ya no es aplicable.

Para estudiar dichos fenómenos fuera del equilibrio se utiliza la ecuación de transporte de Boltzmann (Ec. 2.22). Una vez resuelta, esta ecuación produce una función de distribución que puede aplicarse en las situaciones previamente descritas. En el anexo C se describe la deducción de la ecuación de transporte de Boltzmann y se bosqueja el método de solución que se reporta en la literatura al establecerse un gradiente de temperatura y un campo eléctrico externo.

En presencia de un gradiente de temperatura (∇T) y un campo eléctrico externo (\vec{E}), la función de distribución $f = f(\vec{r}, \vec{k})$ que satisface la ecuación de Boltzmann en estado estacionario es:

$$\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{q\vec{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \quad (2.23)$$

Donde $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col}$ representa la variación temporal de f debida a la colisión de una partícula con algún obstáculo que se encuentre en su viaje, \vec{v} es la velocidad de la misma y, $\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}$ da la variación espacial de f .

En la resolución de esta ecuación, normalmente se toman dos aproximaciones:

1. La perturbación debida a los campos y las fuerzas externas se supone que es pequeña, de modo que la función de distribución puede ser linealizada, y se escribe como:

$$f(\vec{r}, \vec{k}) = f_o(\vec{r}, \vec{k}) + f_1(\vec{r}, \vec{k}) \quad (2.24)$$

Donde,

$$f_o(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E(\vec{k}) - E_f(\vec{r})}{K_B T}\right)} = \quad (2.25)$$

$f_o(\vec{r}, \vec{k})$ es la función de distribución de equilibrio (la función de Fermi) que sólo depende de la energía (E), mientras que $f_1(\vec{r}, \vec{k})$ es el término de perturbación fuera del equilibrio.

2. El término que toma en cuenta las colisiones de los portadores de carga es expresado en la aproximación del tiempo de relajación($\tau(\vec{k})$) del sistema:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = -\frac{f(\vec{r}, \vec{k}) - f_o(\vec{r}, \vec{k})}{\tau_r(\vec{k})} = -\frac{f_1(\vec{r}, \vec{k})}{\tau_r(\vec{k})} \quad (2.26)$$

Físicamente, $\tau_r(\vec{k})$ es el tiempo promedio en el cual el sistema de cargas vuelve al equilibrio de manera uniforme, después de haber apagado la fuente de excitación. El tiempo de relajación depende, en general, de la energía de los portadores de carga.

Sustituyendo (2.25) en (2.23) y resolviendo para f_1 , se obtiene:

$$f_1 = \tau_r(\vec{k}) \vec{v} \cdot \left[-\frac{E(\vec{k}) - E_f(\vec{r})}{T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} + q \left(\vec{E} - \frac{1}{q} \frac{\partial E_f}{\partial \vec{r}} \right) \right] \left(-\frac{\partial f_o}{\partial E} \right) \quad (2.27)$$

Para llegar a esta ecuación, se considera la aproximación

$$\frac{\partial f}{\partial E} \approx \frac{\partial f_o}{\partial E}$$

2.2.1.1 Fenómenos de transporte

En los metales y semiconductores la corriente eléctrica y térmica están acopladas. Este acoplamiento entre el transporte carga y el transporte de calor da lugar a fenómenos termoeléctricos [40]. Para analizarlos se comienza por definir la densidad de corriente eléctrica y térmica como:

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_{\vec{k}}} q \vec{v}(\vec{k}) f dV_k = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_{\vec{k}}} q \vec{v}(\vec{k}) f_1 dV_k \quad (2.28)$$

$$\vec{J}_Q(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_{\vec{k}}} [E(\vec{k}) - E_f(\vec{r})] \vec{v}(\vec{k}) f dV_k = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_{\vec{k}}} [E(\vec{k}) - E_f(\vec{r})] \vec{v}(\vec{k}) f_1 dV_k \quad (2.29)$$

respectivamente. Las integrales deben evaluarse sobre el volumen de la primera zona de Brillouin (dV_k) e involucran únicamente a f_1 , ya que los flujos de carga y calor son cero en el equilibrio. Es decir,

$$\frac{1}{4\pi^3} \int_{V_{\vec{k}}} [E(\vec{k}) - E_f(\vec{r})] \vec{v}(\vec{k}) f_o dV_k = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_{\vec{k}}} \vec{v}(\vec{k}) f_o dV_k = 0 \quad (2.30)$$

Sustituyendo (2.27) en (2.28) y (2.29), se obtienen

$$\vec{J}(\vec{r}) = q^2 L_o \left(-\frac{1}{q} \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{r}} \right) + \frac{q}{T} L_1 (-\nabla T) \quad (2.31)$$

$$\vec{J}_Q(\vec{r}) = q L_1 \left(-\frac{1}{q} \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{r}} \right) + \frac{1}{T} L_2 (-\nabla T) \quad (2.32)$$

Donde ∇T es el gradiente de temperatura y Φ es el potencial electroquímico definido a través de la relación

$$-\frac{1}{q} \nabla \Phi = \vec{E} - \frac{1}{q} \nabla E_f \quad (2.33)$$

Y los coeficientes de transporte son definidos por la integral

$$L_n = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_{\vec{k}}} \tau_r(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) [E - E_f]^n \left(-\frac{\partial f_o}{\partial E} \right) dV_k \quad (2.34)$$

Las ecs. (2.28) y (2.29) muestran interrelación entre la corriente eléctrica y térmica. De hecho, tales ecuaciones permiten obtener la conductividad eléctrica y la conductividad térmica, debida a los electrones y el coeficiente Seebeck.

Las propiedades electrónicas de cada material están contenidas en los coeficientes de transporte (2.34). La forma explícita de éstos depende de la estructura de bandas de los materiales y las aproximaciones que se tomen al evaluar las integrales. Para los metales y los semiconductores degenerados, en los cuales la función de distribución de Fermi Dirac en equilibrio debe ser usada, la principal contribución a la integral (2.34) proviene de los estados de energía cercanos al nivel de Fermi (ya que $-\frac{\partial f_o}{\partial E} \approx \delta(E - E_f)$). Esta propiedad se hace más evidente cuando el volumen (dV_k) se expresa en términos de la densidad de estados de energía.

2.2.1.2 Efectos termoeléctricos y sus coeficientes [41]

Para obtener la conductividad térmica y eléctrica, y el coeficiente Seebeck, se supone que el campo eléctrico y los gradientes de potencial y temperatura están en la dirección x , de otro modo se

tendría que considerar el carácter tensorial (matrices 3x3) de los coeficientes de transporte. Esta aproximación es equivalente a considerar materiales isotrópicos.

En la dirección x se tiene:

$$J_x = q^2 L_o \left(E_x - \frac{1}{q} \frac{dE_f}{dx} \right) + \frac{q}{T} L_1 \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (2.35)$$

$$J_{Qx} = q L_1 \left(E_x - \frac{1}{q} \frac{dE_f}{dx} \right) + \frac{1}{T} L_2 \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (2.36)$$

$$L_n = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_{\vec{k}}} \tau_r v_x^2 [E - E_f]^n \left(-\frac{\partial f_o}{\partial E} \right) dV_{\vec{k}} \quad (3.37)$$

La Tabla 2.1, lista los efectos termoeléctricos con su correspondiente coeficiente. Los coeficientes termoeléctricos de la última columna se obtuvieron de las ecuaciones 2.23 y 2.24, aplicando las condiciones de determinación que aparecen en la tercera columna. La forma analítica de los coeficientes termoeléctricos claramente muestra la interdependencia de los tres efectos antes mencionados.

Tabla 2.1. Definiciones de los coeficientes de transporte de interés en termoelectricidad. En esta tabla T es la temperatura absoluta (K)

Propiedad termoeléctrica	Definición	Condición de determinación	Coefficientes de transporte
Conductividad Eléctrica (σ)	$J_x = \sigma E_x$	$\frac{dT}{dx} = 0$	$\sigma = q^2 L_o$
Conductividad Térmica electrónica (κ_e)	$J_{Qx} = -\kappa_e \frac{dT}{dx}$	$J_x = 0$	$\kappa_e = \frac{1}{T} \frac{L_2 L_o - L_1 L_1}{L_o}$
Coefficiente Seebeck (S)	$E_x = S \frac{dT}{dx}$	$J_x = 0$	$S = \frac{1}{qT} \frac{L_1}{L_o}$
Coefficiente Peltier (Π)	$J_{Qx} = \Pi J_x$	$\frac{dT}{dx} = 0$	$\Pi = TS$
Coefficiente Thomson (τ)	$E_x = \tau \frac{dT}{dx}$	$J_x = 0$	$\tau = T \frac{\partial S}{\partial T}$

2.2.1.3 Efectos termoeléctricos y la ecuación de Boltzmann

Resulta útil e ilustrativo derivar las ecuaciones 2.23 a 2.25 utilizando los conceptos desarrollados previamente. Para el caso del coeficiente Seebeck o termopotencia cabe recordar que, es una medida del voltaje que se desarrolla en las terminales de una unión entre dos metales A y B, en condiciones de circuito abierto ($\vec{J} = 0$), en consecuencia de una diferencia de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$ entre ellas.

Considerando el esquema de la figura 2.1, con las terminales del metal B mantenidas a una temperatura T_0 ; la diferencia de potencial entre los extremos libres del conductor B, es:

$$V_{AB} = -\oint \vec{E} \cdot d\vec{r} = -\oint S\nabla T \cdot d\vec{r} = \int_{T_0}^{T_1} S_B dT + \int_{T_1}^{T_2} S_A dT + \int_{T_2}^{T_0} S_B dT = \int_{T_1}^{T_2} (S_A - S_B) dT$$

de donde se sigue que

$$S_{AB} = S_A - S_B.$$

Nótese que, V_{AB} es independiente de T_0 , y que midiendo V_{AB} y T_2 , digamos, T_1 puede determinarse consultando las tablas de calibración del termopar

En la ecuación anterior se ha ocupado la identidad vectorial

$$\vec{E} = S\nabla T \quad (2.38)$$

La cual se obtiene mediante las ecuaciones (2.35) y (2.36) con $\nabla E_f = 0$

Sin embargo, como se ha mencionado, el efecto Peltier se refiere al transporte de una corriente térmica $\vec{J}_Q = \Pi\vec{J}$, en presencia de una densidad de corriente \vec{J} y en ausencia de un gradiente térmico ($\nabla T = 0$). El calor Peltier generado o absorbido (P_P) por unidad de tiempo, puede calcularse usando la identidad vectorial $\vec{E} \cdot \vec{J}_Q = \Pi\vec{E} \cdot \vec{J}$. Al pasar por alguna de las uniones, el calor es absorbido o generado con una rapidez (Fig. 2.2), tal como:

$$P_P = \vec{E} \cdot (\vec{J}_{QA} - \vec{J}_{QB}) = (\Pi_A - \Pi_B)\vec{J} \cdot \vec{E} = \Pi_{AB}\vec{J} \cdot \vec{E}$$

es decir,

$$\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B \quad (2.39)$$

De acuerdo con esta expresión, los materiales que tienen coeficientes Seebeck grandes también tienen coeficientes Peltier grandes. Más aún, S puede ser positivo o negativo dependiendo del signo de la carga eléctrica (q) (véase Tabla 2.1) y asimismo Π .

Por último, el efecto Thomson consiste en un circuito de un sólo material. La potencia generada en una muestra tal como un semiconductor tipo-N (Fig. 2.8) es

$$P = \vec{j} \cdot \vec{E} \quad (2.40)$$

Ya que $\vec{j} = \sigma \vec{E} + \tau \nabla T$,

$$\vec{E} = \frac{\vec{j}}{\sigma} - \tau \nabla T \quad (2.41)$$

De donde se obtiene

$$P = \frac{j^2}{\sigma} - \tau \vec{j} \cdot \nabla T \quad (2.42)$$

El primer término de la ecuación 2.42 representa el calentamiento Joule convencional, mientras que el segundo término es la contribución del efecto Thomson al calor expulsado o absorbido. Para un semiconductor tipo-N todos los coeficientes termoeléctricos son negativos. Así, cuando \vec{j} y ∇T son paralelos, habrá un calentamiento (Fig. 2.8a). Sin embargo, cuando, \vec{j} y ∇T son antiparalelos, como lo indica la figura 2.8b se producirá un enfriamiento. Por lo tanto, la inversión de la dirección de \vec{j} sin cambiar la dirección de ∇T producirá una inversión del signo de la contribución Thomson. Del mismo modo, un cambio en la dirección de ∇T manteniendo la dirección de \vec{j} sin cambios, también invertirá el signo de la contribución Thomson.

En resumen, una inversión de la dirección de \vec{j} o ∇T , pero no de ambas, resulta en una absorción de calor de los alrededores. El efecto Thomson es utilizado en los refrigeradores termoeléctricos, en el laboratorio como enfriadores de baja temperatura.

Una vez establecidas las relaciones entre los coeficientes termoeléctricos que caracterizan los efectos Seebeck, Peltier y Thomson, se resumen sus propiedades relevantes, a saber:

- El coeficiente Seebeck puede ser positivo o negativo, sea metal, semimetal o semiconductor. En el caso de los semiconductores, S es negativo para tipo-N y positivo para tipo-P.
- Las implicaciones del signo algebraico de S, se extrapolan a los coeficientes de Peltier (Π) y de Thomson (τ).
- En cuanto a las magnitudes, los materiales con coeficientes Seebeck grandes también tienen coeficientes Peltier grandes.

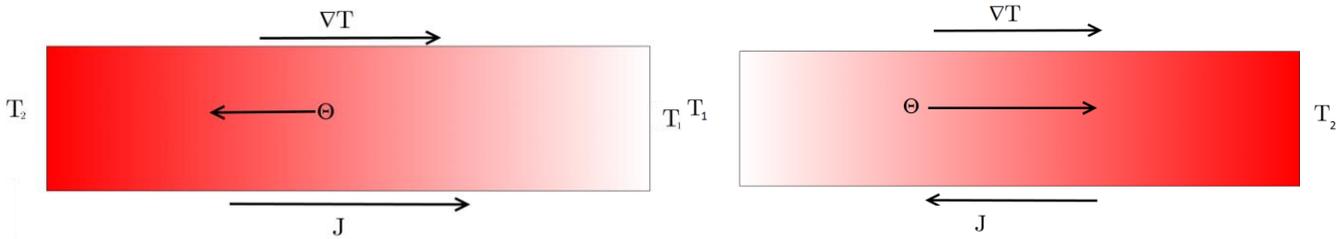


Figura 2.8 Descripción del efecto Thomson en un semiconductor tipo-N. a) Cuando la dirección del ∇T y la corriente eléctrica es igual hay expulsión de calor hacia el medio y b) Cuando la dirección del ∇T y la corriente eléctrica es diferente el semiconductor absorberá calor del medio. Esto se origina porque los electrones que se difunden por el efecto del ∇T , tendrán que vencer la barrera del campo eléctrico, que se opone al flujo de este, por lo que el medio le sede energía a ese electrón. En ambos caso (a) y (b) habrá expulsión de calor por efecto Joule.

2.2.1.4 Refrigerador Peltier

En la figura 2.9, se esquematiza un diagrama que explica el funcionamiento de un refrigerador termoeléctrico. Si se considera un semiconductor degenerado tipo-N, donde S , π y τ son negativos, se produce enfriamiento en el metal, cuando \vec{J} y ∇T son antiparalelas, el calor se extrae de la unión fría y se transfiere al disipador de calor a temperatura (T_c). Para el semiconductor tipo-P, todos los coeficientes termoeléctricos son positivos, por lo que la ecuación. 2.42 muestra que se produce el enfriamiento cuando \vec{J} y ∇T son paralelas. Así, ambos semiconductores N y P contribuyen al enfriamiento en el refrigerador termoeléctrico, también conocido como refrigerador Peltier.

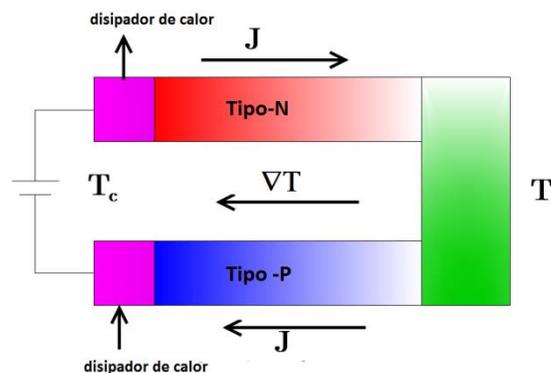


Figura 2.9 Esquema de un termoelemento operando en modo Peltier

2.2.1.5 Relaciones de Kelvin

Se ha observado que los tres efectos termoeléctricos se desarrollan simultáneamente. Esto se deduce de las relaciones que existen entre sus coeficientes, las cuales fueron derivadas primeramente por Thomson (quien cambió su nombre a Lord Kelvin), utilizando argumentos de termodinámica reversible. También se hizo notar que los coeficientes termoeléctricos Π , S y τ pueden asociarse a cada

material y no necesariamente a la unión entre ellos. Estos coeficientes son llamados **“Coeficientes Termoeléctricos Absolutos”**

Para reescribir las relaciones de Kelvin, se define:

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (2.43)$$

Y de manera análoga el coeficiente Peltier

$$\Pi_{AB} = \Pi_A - \Pi_B \quad (2.44)$$

de la unión del conductor A con el B. Entonces

$$S_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T} \quad (2.45)$$

Así mismo, utilizando las relaciones previamente definidas y la relación entre τ y S (último renglón Tabla 2.1).

$$\tau = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (2.46)$$

se obtiene la segunda relación de Kelvin:

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{\partial S_{AB}}{\partial T} = T \frac{\partial S_A}{\partial T} - T \frac{\partial S_B}{\partial T} \quad (2.47)$$

Finalmente se establece la ecuación que relaciona a los tres coeficientes:

$$\tau_A = T \frac{\partial S_A}{\partial T} = T \frac{\partial \left(\frac{\Pi_A}{T} \right)}{\partial T} = T \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Pi_A}{\partial T} \right) - \frac{\Pi_A}{T^2} \right] = \frac{\partial \Pi_A}{\partial T} - S_A \quad (2.48)$$

2.2.2 TRANSPORTE ELÉCTRICO

2.2.2.1 Corrientes de arrastre y difusión

De acuerdo con el modelo clásico de la conductividad eléctrica, un campo eléctrico (\vec{E}) aplicado a un semiconductor direcciona el movimiento de los electrones y los huecos produciendo una corriente de arrastre (\vec{J}_{drift}) [42], dada por:

$$\vec{J}_{drift} = e(n\mu_n + p\mu_p) \vec{E} \quad (2.49)$$

Donde el primer término en paréntesis corresponde a electrones y el segundo a huecos, donde e es la carga del electrón, n es la concentración de electrones, μ_n es la movilidad de electrones, p es la concentración de huecos y μ_p es la movilidad de huecos.

Por lo que la ley de Ohm puede reescribirse como:

$$J = \sigma \vec{E} \quad (2.50)$$

Po lo que la conductividad eléctrica está dada como

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (2.51)$$

En el caso de semiconductores extrínsecos tipo-N o tipo-P, la conductividad de los portadores de carga minoritarios es menor en magnitud que la conductividad de los portadores mayoritarios y es usualmente despreciada. Por lo que se tienen las siguientes aproximaciones:

$$\sigma = \sigma_n = en\mu_n \quad \text{Tipo N} \quad (2.52)$$

$$\sigma = \sigma_p = ep\mu_p \quad \text{Tipo P} \quad (2.53)$$

Sin embargo, al existir un gradiente de concentración en un semiconductor se origina una corriente de difusión, tanto para electrones como para huecos, la cual se expresa como:

$$\vec{J}_{difusion} = eD_n \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} \quad (2.54)$$

$$\vec{J}_{difusion} = -eD_p \frac{\partial p}{\partial \vec{r}} \quad (2.55)$$

Donde D_n (D_p) es el coeficiente de difusión de los electrones (huecos)

Por lo tanto, la densidad de corriente total de electrones y huecos está dada por:

$$\vec{J}_n = en\mu_n \vec{E} + eD_n \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} \quad (2.56)$$

$$\vec{J}_p = ep\mu_p \vec{E} - eD_p \frac{\partial p}{\partial \vec{r}} \quad (2.57)$$

2.2.2.2 Conductividad Eléctrica

En dichas aproximaciones se observa que, la conductividad eléctrica depende de la concentración de portadores de carga libre y de la movilidad. La concentración de portadores puede cambiar por los mecanismos de generación y recombinación que estén activos durante el transporte de carga eléctrica. Sin embargo, nosotros estamos interesados en los cambios producidos por excitación térmica e impurificación del material en consideración. En este tipo de problemas se cumple que

$$np = n_i^2 \quad (\text{Ley de acción de masas}) \quad (2.58)$$

Y

$$n - p = N_D - N_A \quad (\text{Condición de neutralidad eléctrica}) \quad (2.59)$$

No obstante, los portadores de carga que participan en la conducción eléctrica en un semiconductor, no son libres en el sentido estricto. A su paso, ellos interactúan con otras partículas, dando lugar a los fenómenos o mecanismos de dispersión de los portadores de carga. Estos procesos de dispersión son los que determinan la forma analítica de la movilidad.

De hecho, la ecuación de Boltzmann, en la aproximación del tiempo de relajación, da una movilidad de la forma general:

$$\mu_n = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \quad (2.60)$$

$$\mu_p = \frac{e\tau_h}{m_h^*} \quad (2.61)$$

Donde τ_e (τ_h) y m_e^* (m_h^*) son el tiempo de relajación y masa efectiva de los electrones (huecos), que dependen de la energía y la temperatura, respectivamente.

Por otra parte, la presencia de impurezas o defectos estructurales modifican la estructura de bandas de energía de un semiconductor. Usualmente sus efectos se esquematizan introduciendo niveles discretos de la estructura de bandas de un semiconductor ideal. La figura 2.10 ilustra la estructura de bandas de un semiconductor extrínseco tipo-N (a) y tipo-P(b). Note que el nivel de energía asociado a una impureza donadora yace cerca del borde de la banda de conducción, en tanto que un nivel aceptor yace cerca del borde de la banda de valencia.

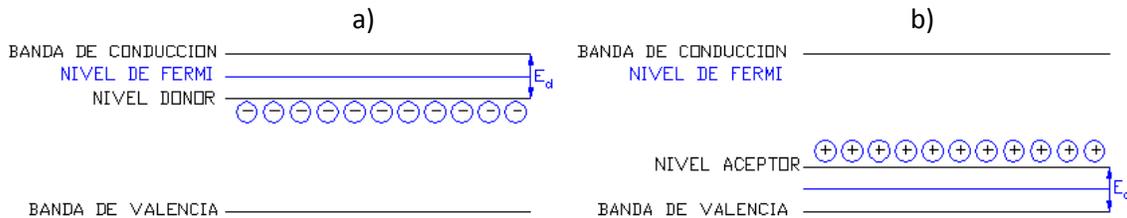


Figura 2.10 Efecto del dopaje en un semiconductor extrínseco a 0 K. Para un semiconductor extrínseco a) tipo-N y b) tipo-P

2.2.2.3 Variación de la conductividad con la temperatura

En el apartado precedente se vio que, la conductividad eléctrica está en función de la concentración de portadores y de la movilidad. Ambos parámetros dependen de la temperatura

Además, la generación de electrones y huecos en los semiconductores se debe principalmente por la excitación térmica, la cual es proporcional a $e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$, donde, E_i es la energía de ionización

Por lo tanto, la conductividad eléctrica puede expresarse como:

$$\sigma(T) = \sigma_o(T) \exp\left(-\frac{E_{cond}}{k_B T}\right) \quad (2.62)$$

donde la energía de activación es:

$$E_{con} = E_i + E_b \quad (2.63)$$

La cual tiene la contribución de la energía de ionización (E_i) de una impureza para producir portadores de carga y la energía asociada a la barrera de potencial intergranular (E_b).

La variación de la conductividad eléctrica de los semiconductores extrínsecos con la temperatura, reconoce tres regímenes: extrínseco, de saturación e intrínseco. La figura 2.11 esquematiza los intervalos indicados para un semiconductor tipo-N. A bajas temperaturas la conductividad es determinada por la ionización de impurezas donadoras, donde, la conductividad de esta región de temperatura se llama **“rango extrínseco”**. Al ir aumentando la temperatura se llega a un punto, donde, no hay impurezas ionizables y se alcanza un intervalo temperatura, en el que la conductividad es constante; dicho intervalo es llamado **“rango de saturación”**. A temperaturas mayores que la anterior, es posible que se tenga la energía suficiente para promover transiciones entre la banda de Valencia (BV) y de conducción (BC). En este intervalo de temperaturas la conductividad está en el **“rango intrínseco”** [43].

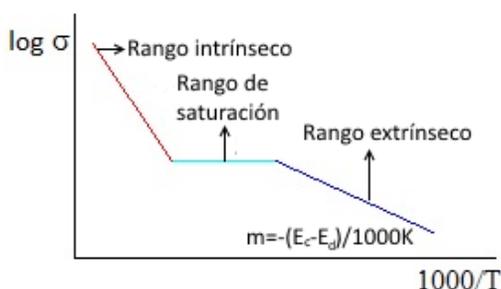


Figura 2.11. Gráfica de $\ln(\sigma)$ vs T de un semiconductor extrínseco, donde ocurren tres regímenes que son: extrínseco, saturación e intrínseco.

Es importante hacer notar que, la gráfica anterior es trazada considerando un comportamiento tipo Arrhenius para la conductividad eléctrica, ignorando los efectos de la temperatura sobre la movilidad.

Para el intervalo extrínseco y de saturación la conductividad puede escribirse como:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{(E_c - E_d)}{k_B T}} \quad (2.64)$$

donde σ_0 es una constante y mientras que la energía de ionización de una impureza está dada como:

$$E_i = E_c - E_d.$$

Donde, E_c es la energía de la banda de conducción y E_d es el nivel donador
y para el intervalo intrínseco

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2.65)$$

Es claro que, independientemente de que la corriente eléctrica sea por difusión o arrastre, los mecanismos de dispersión afectaran de la misma manera a los portadores de carga, ya que, de acuerdo con Einstein, la movilidad y el coeficiente de difusión guardan una relación de la forma

$$\frac{D_{n,p}}{\mu_{n,p}} = \frac{k_B T}{e} \quad (2.66)$$

que es para el caso de semiconductores no degenerados. Cuando hay degeneración la relación de Einstein es aun válida, pero su forma es más compleja.

| 2.3 DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA CON LA TEMPERATURA

Como se describió en párrafos anteriores, la conductividad eléctrica depende de la concentración de portadores y de la movilidad. También se mencionó que la movilidad incluye los mecanismos de dispersión que llevan a cabo los portadores de carga al moverse a través de un material. La forma funcional de la movilidad depende de las propiedades microscópicas del material y de los posibles defectos estructurales. Cada mecanismo de dispersión tiene una dependencia con la temperatura; la cual se enlista en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Resumen de la dependencia de los tiempos de dispersión y conductividad eléctrica y térmica con la temperatura.

Temperatura (Dispersión)	Tiempo de relajación	κ σ	Relación de W-F
Baja temperatura (impurezas)	$\tau_\kappa \approx \tau_\sigma$ $\sim cte$	$\kappa \propto T$ $\sigma \sim cte$	L_0
$T \sim \theta_D / 10$ (fonones)	$\tau_\kappa \propto T^{-3}$ $\tau_\sigma \propto T^{-5} \rightarrow e^{\theta_F/T}$	$\kappa \propto T^{-2}$ $\sigma \sim T^{-5} \rightarrow e^{\theta_F/T}$	$< L_0$
$T > \sim \theta_D$ (fonones)	$\tau_\kappa \approx \tau_\sigma$ $\propto T^{-1}$	$\kappa = cte$ $\sigma \propto T^{-1}$	L_0

2.4 TRANSPORTE DE CALOR POR LA RED

Como se mencionó previamente, el transporte de calor puede realizarse a través de cargas libres que participan en la conducción eléctrica y por vibraciones de la red. Las vibraciones de la red conducen al concepto del fonón, que no es más que la cuantización de la energía asociada a la vibración de la red,

cuya relación de dispersión es de la forma: $E = hf = h\omega$ donde $f = \frac{\omega}{2\pi}$ es la frecuencia de un modo normal de las vibraciones de la red, que depende del vector de onda \vec{k} .

En una red perfecta los fonones viajan libremente y la conducción de calor es alta. Sin embargo, en cristales reales hay siempre imperfecciones con las cuales los fonones interaccionan. Esta interacción da lugar a los procesos de dispersión, que finalmente determinan la conductividad térmica de la red, la cual está dada por la ecuación 2.67 [44].

$$\kappa_l = \frac{1}{3} c_v v_s l_t \quad (2.67)$$

Donde c_v es el calor específico por unidad de volumen por la vibración de la red, v_s es la velocidad del sonido, κ_l es la conductividad térmica de la red y l_t es la trayectoria libre media del fonón.

Los efectos de los diferentes mecanismos de dispersión inciden sobre la trayectoria libre media del fonón y la velocidad del sonido.

Los mecanismos de dispersión relevantes en un sólido cristalino son:

- Fonón-fonón. Esta puede ser de dos tipos: si se conserva el momento se llama proceso normal (N) y no conducen directamente a ninguna resistencia térmica, o proceso umklapp (U) donde no se conserva el momento y por ende hay una resistencia térmica.
- Fonón-defecto puntual (vacancias, impurezas). Dicha dispersión tiene una fuerte dependencia con; la variación local del sonido, la cual cambia por la densidad o constantes elásticas; y por el tamaño (o de la masa) de la irregularidad de la red del cristal, comparada con la longitud de onda del fonón. Es decir, si se tiene un defecto puntual más grande que la longitud de onda del fonón, la resistencia térmica del material aumenta, por lo que la conductividad térmica de la red disminuye.
- Fonón-defectos extendidos (fronteras de grano y dislocaciones). La dispersión por fronteras de grano se observa en materiales policristalinos, los cuales están constituidos por cristalitos (granos) con diferentes orientaciones cristalográficas. Dicha frontera de grano actúa como una barrera para disminuir la trayectoria libre del fonón, por lo que la conductividad térmica de la red es sensible a ésta. Este proceso de dispersión regularmente se presenta cuando la temperatura de operación es menor a la temperatura de Debye (temperatura en que todos los modos de vibracionales están activos). A altas temperaturas, el tamaño de grano puede ser mucho mayor que la trayectoria libre media del fonón. Esto es porque el tiempo de relajación de la dispersión del fonón en la frontera es independiente de la frecuencia angular (ω).

- Fonón-electrón. Surge al establecerse un gradiente de temperatura, ya que el flujo de electrones y fonones se dirigen en sentido opuesto al gradiente térmico, y la colisión entre estos, produce en algunos casos, un arrastre de electrones (fonón-drag). Este último efecto ocurre cuando el momento del electrón aumenta por; la presencia de un campo eléctrico, un gradiente de temperatura externo, o por la transferencia anisotrópica del momento entre el fonón y los portadores de carga.

2.5 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS MATERIALES Bi y Sb

2.5.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE Bi y Sb

El Antimonio (Sb) y el Bismuto (Bi) son elementos del grupo V de la tabla periódica que tienen un comportamiento semimetálico a temperatura ambiente. Ambos tienen una estructura romboédrica del tipo A_7 que pertenece al grupo espacial $R\bar{3}m$. La celda unitaria de estos elementos contiene dos átomos situados sobre el eje trigonal (Fig. 2.12). Sus vectores primitivos tienen una magnitud de 4.7458 Å, formando un ángulo de $\alpha_R = 57.23^\circ$ [45], el cual difiere de 60° que es el ángulo que forman los vectores base de una celda Cúbica Centrada en las Caras (FCC). Por esta razón, algunos autores la consideran como una FCC distorsionada. Esta distorsión provoca cambios notables en la estructura de bandas de estos materiales, por ejemplo, a esta distorsión se le atribuye el traslapamiento entre la quinta (banda de valencia) y sexta banda (banda de conducción) [46, 47], dejando un pequeño número igual de electrones y huecos a todas las temperaturas.

Una descripción alternativa consiste en derivar una celda unitaria hexagonal que contiene seis átomos, a partir de la celda romboédrica. La relación entre estas celdas unitarias se muestra en la figura 2.13. Las líneas discontinuas gruesas y finas indican las celdas unitarias romboédrica y hexagonal, respectivamente. Las direcciones cristalográficas del Bi se especifican con respecto a tres direcciones perpendiculares entre sí que están marcadas por el C_1 , C_2 y C_3 ; C_2 - uno de los tres ejes de simetría doble (dirección binaria), C_3 - los ejes de simetría triple (dirección trigonal), al igual que C_1 - un eje perpendicular a C_2 y C_3 formando una tríada a derechas en el orden 1-2-3 (dirección bisectriz). La dirección trigonal de la estructura romboédrica es el eje "c" de la red hexagonal. El ángulo romboédrico $\alpha = 57.23$ se distorsiona ligeramente de su valor de 60 en una red perfecta de la FCC. Esta distorsión conduce a la superficie de Fermi altamente anisotrópica y, por lo tanto, es en gran parte responsable de las propiedades electrónicas únicas de bismuto. Debido a la anisotropía de la superficie de Fermi, todas las propiedades de transporte (conductividad eléctrica y térmica) y las masas efectivas de portadores de carga dependen de la orientación cristalina [48, 49]

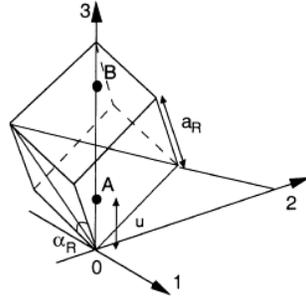


Figura 2.12 Celda unitaria primitiva romboédrica del grupo V de los semimetales, donde, a_R es el lado romboédrico, α_R es el ángulo romboédrico, u es el parámetro atómico, A y B son dos átomos que están situados en eje trigonal a una distancia u de cada vértice. [46]

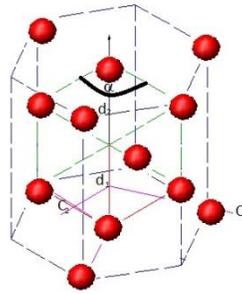


Figura 2.13 Estructura del material Bi utilizando una celda unitaria hexagonal y dentro de ésta, la cubica centrada en las caras.

2.5.2 DIAGRA DE FASE DE LA ALEACIÓN $B_{1-x}Sb_x$

Como se describió en la sección anterior, el Bi y Sb tienen la misma estructura cristalina (romboédrica del tipo A_7), además de que sus radios atómicos y electronegatividades son casi iguales, y valencias similares, lo cual provoca una solución completa de los dos compuestos sólidos y esto se puede observar en su diagrama de fase isomorfo (Fig. 2.14)

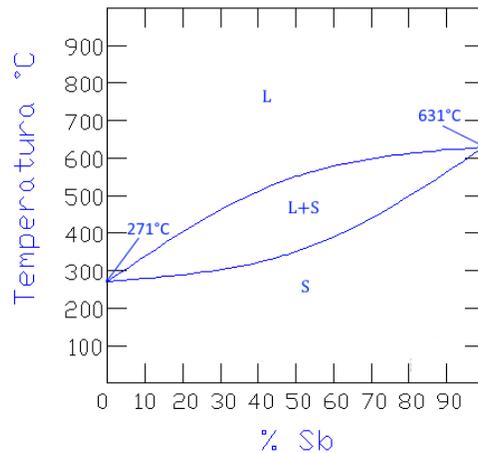


Figura 2.14 Diagrama de fase isomorfo de la aleación $B_{1-x}Sb_x$, donde L es la fase líquida y S la fase sólida

2.5.3 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

La figura 2.15, muestra los diagramas de bandas de energía para; metales, semimetales, semiconductores de ancho de banda cero (gapless semiconductor), semiconductores de ancho de banda pequeño y aislantes [50].

Los metales se caracterizan por tener bandas semillenas y se requiere poca energía para excitar a los electrones por encima del nivel de Fermi (E_F) y promover la conductividad eléctrica.

En un material, con ancho de banda cero, la BC y la BV sólo tocan su borde inferior y superior respectivamente, donde, la densidad de estados es mayor que la de un semiconductor, por requerir el mínimo de energía para promover un electrón de la BV a la BC. En los semiconductores y aislantes, las bandas de valencia y conducción están separadas por una banda prohibida de amplitud E_g que varía en el intervalo de 0.3 a 7 eV, dependiendo del material. El diamante, por ejemplo, tiene un $E_g = 7\text{eV}$ y es considerado un aislante, sin embargo hay diamante de alta conductividad.

A 0 K, la BV de un semiconductor está completamente llena, mientras que la BC está vacía. En un semimetal existe un traslapamiento entre la BC y la BV; por lo que se tienen una densidad de portadores menor a la de un metal. Al incrementar la temperatura la densidad de portadores aumenta, como es el caso de Bi.

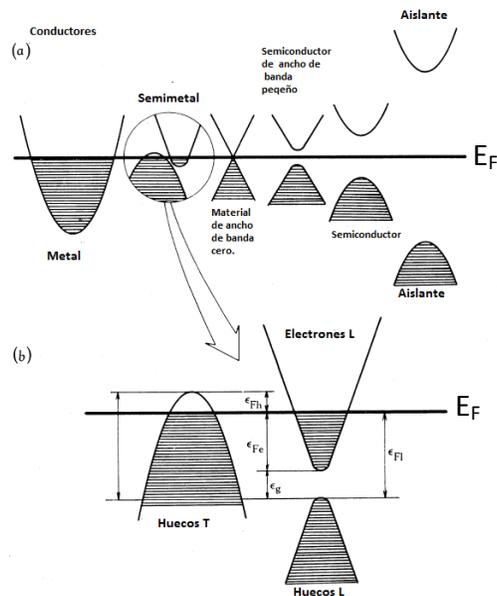


Figura 2.15 Comparación de estructuras de bandas de: a) metales, semimetales, materiales de ancho de banda cero, semiconductor de ancho de banda pequeño, semiconductor y aislante, y b) Estructura de Bismuto a 0 K, donde ϵ_{Fe} , ϵ_{Fh} y ϵ_{Fl} son la energía de Fermi de los electrones, de los huecos pesados y ligeros respectivamente, mientras que E_g es el ancho de banda y E_F es el nivel de Fermi [50].

Las bandas de energía de los semimetales del grupo V dependen de la temperatura. La superficie de energía constante de Bi y Sb es un conjunto de elipsoides, cuyo tamaño, localización y ángulo de inclinación varía con la temperatura en el espacio recíproco. Dependiendo de la temperatura estos materiales se degeneran parcialmente o totalmente. A temperaturas mayores de 300 K el Sb se comporta como un material degenerado, en tanto que el Bi se degenera parcialmente a 60K. Por esta razón el Sb tiene un comportamiento metálico por debajo de la temperatura ambiente, mientras que el Bi tiene un comportamiento semiconductor.

La figura 2.16 muestra el comportamiento de las concentraciones de los portadores libres en función de la temperatura. Note que el Bi se comporta como un semiconductor y el Sb como un metal [50], es decir la concentración de electrones en él se mantiene constante en el intervalo de temperaturas mostrado.

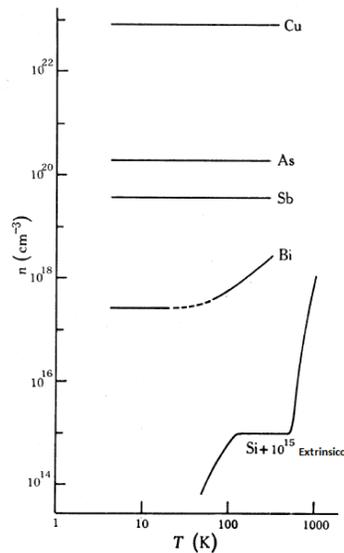


Figura 2.16 Comparación de la densidad de portadores del grupo V con un metal (Cobre) y un semiconductor (Silicio con una concentración de impurezas de $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), con la variación de la temperatura. Notando que, a baja temperatura el arsénico y antimonio tienen un comportamiento independiente de la temperatura y de la densidad de portadores, como los metales. Sin embargo, el bismuto presenta dicho comportamiento a temperatura baja, pero a temperatura alta presenta un comportamiento como el de un semiconductor [50].

2.6 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LA ALEACIÓN $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

El Bi es un semimetal cuyas bandas de conducción y valencia tienen un ligero traslape cerca del nivel de Fermi (Fig. 2.1ab). La concentración de portadores en Bi es del orden $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a 300 K, que es 6 órdenes de magnitud menor que la concentración de un metal. Esta diferencia se ha atribuido a la posición del nivel de Fermi con respecto a la BC. El traslape entre la BV y la BC en Bi es 98 meV a 300 K [48].

Las masa efectiva de los electrones varía entre $0.001m_e$ y $0.26 m_e$ (m_e es la masa del electrón) mientras que la de huecos es de $0.63m_e$, a 0 K [48]. Los valores reportados para el coeficiente Seebeck y la resistividad eléctrica de Bi cristalino son $\sim -80\mu\text{V/K}$ y $1.1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ a 300 K, respectivamente.

Los primeros que realizaron estudios de la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ fueron: Smith y Wolfe en el año de 1912 [47], pero quien estudio la estructura electrónica de ésta aleación fue Dresselhaus (1971) y Edelman (1976).

Los modelos de estructuras de bandas que existen para las aleaciones $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ han sido deducidos de las mediciones de resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck. Se ha encontrado que la incorporación de Sb en la red de Bi modifica su estructura de bandas [6]. En la figura 2.17 se muestra el modelo de bandas de energía de la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ propuesto por B Lenoir y colaboradores [30], que ilustra la modificación de la estructura de bandas con el contenido de Sb.

Es visto que su estructura de bandas tiene un comportamiento complejo con x , pasando por un comportamiento semimetálico en $0 \leq x \leq 0.04$ y $x \geq 0.22$ [51] y semiconductor en el intervalo $0.07 \leq x \leq 0.22$.

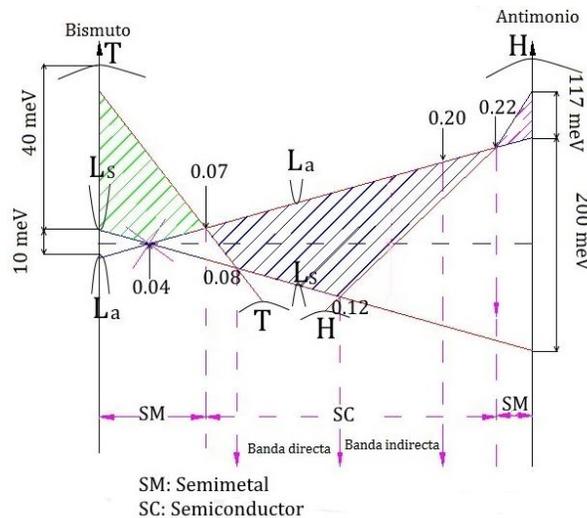


Figura 2.17 Diagrama de bandas de la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, en función de la concentración de antimonio, donde T es la banda de huecos pesados L_s es la banda de electrones y L_a es la banda de huecos ligeros de Bi, mientras que H corresponde a la banda de huecos pesados de Sb [30],

En un intervalo $0 \leq x \leq 0.04$ la aleación se comporta como un semimetal, predominando las propiedades de Bi, acompañado de un ligero decrecimiento del traslapamiento entre T y L_s . Para $x \cong 0.04$ se presenta la primera transición semimetal-semiconductor, es decir, ya no hay un traslapamiento, pero $E_g = 0$. Esta condición es denominada “estados de banda cero (gapless states)”. Mientras que con un contenido de Sb de $0.07 \leq x \leq 0.22$ la banda conducción (L_s) y de huecos ligeros (L_a) invierten su papel, es decir, L_a llega hacer la banda de conducción y L_s la de valencia. Lo que da origen a un $E_g \neq 0$ [6] y al comportamiento semiconductor. Para $x \geq 0.22$ las bandas de

energía del antimonio empiezan a jugar un papel importante, es decir, la banda de huecos pesados del Sb (H) cambia su posición a un punto más alto, existiendo un traslapamiento entre la banda de conducción y de valencia, originando nuevamente el comportamiento semimetálico (Fig. 2.17) [47].

Las propiedades físicas de estos materiales son realmente extraordinarias. Pues las bandas de energía no solo son afectadas por la concentración de Sb, sino también por la temperatura. De acuerdo a Blount y Cohen [32] (Fig. 2.18) se origina un movimiento de las bandas, es decir, a una temperatura mayor de 80K, los valores extremos de las bandas L_S y L_a incrementan y decrecen en energía respectivamente, por lo que se especula que las masas efectivas dependen de la temperatura.

Además, a una concentración de Sb de $x \leq 0.07$, la conductividad eléctrica es determinada principalmente por la excitación térmica de los portadores de la banda V_H a C_L . Mientras que en el intervalo $x \geq 0.07$ la activación térmica se da entre las bandas V_H y V_L a C_L . Sin embargo, debido a la alta densidad de estados de la banda V_H , relativa a V_L , la activación en el rango de temperatura 20-100K continuara hasta que la banda V_H se mueva considerablemente lejos de la banda V_L , por lo que la energía de activación es $E_g \cong 0.014eV$. Al tener una concentración de Sb del 18% la contribución de la banda de huecos pesados V_H es despreciable en comparación con la de huecos ligeros V_L .

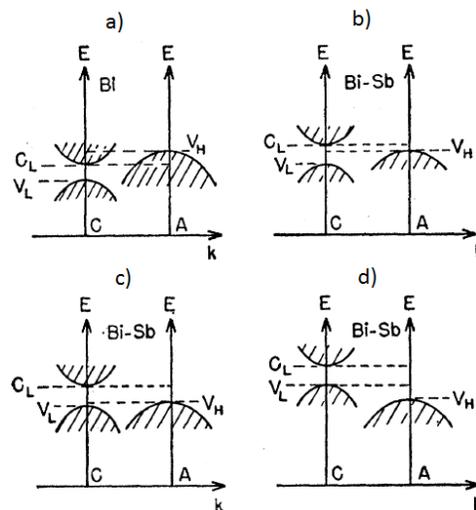


Figura 2.18. Diagrama de bandas para Bi y aleación Bi-Sb donde C_L y V_L representan las bandas de conducción y la banda de huecos ligeros y V_H representa la banda de huecos pesados. a) Bi puro, b) incorporación de Sb ($0.0 \leq x \leq 0.07$), c) incorporación de Sb en el rango de ($0.07 \leq x \leq 0.22$) y d) incorporación de Sb en el rango de ($0.22 \leq x \leq 0.40$) [52]

Todo esto fue el inicio para realizar diversos estudios a la aleación $Bi_{1-x}Sb_x$ como: efecto de la presión y temperatura [53, 52, 54], influencia en las mediciones eléctricas variando el contenido de Sb [55, 56], y transporte de huecos y electrones [51]. Además se le ha dado una particular atención por la posibilidad de observar transición de gapless state (un estado intermedio entre el estado de un metal y un aislante).

CAPITULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo, se describe el procedimiento y las técnicas utilizadas en la preparación de la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, incluyendo una descripción breve de las técnicas de caracterización empleadas en el análisis de las propiedades físicas de las muestras.

Dentro de las técnicas de preparación se encuentran; el uso de BM, donde se prepararon aleaciones con tres composiciones diferentes ($\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$, $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$ y $\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$) variando el tiempo de molienda (3.5 6 y 9 h) (Tabla 4.1), y la aplicación de dos tratamientos térmicos, como; Recocido y sinterizado por Spark Plasma Sintering (SPS) a las aleaciones en polvo, obtenidas del proceso de BM.

Las aleaciones en polvo se caracterizaron mediante; difracción de Rayos-X con el fin de corroborar estructura cristalina, y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para conocer el tamaño de grano.

Sin embargo, para la caracterización termoeléctrica, es necesario cortar en paralelepípedos con dimensiones de $4 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ y $10 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ a los pellets que se obtuvieron de los tratamientos térmicos.

Para confirmar que, los elementos de las aleaciones Bi-Sb forman soluciones sólidas en todo el intervalo de composiciones, deben satisfacer las reglas de Hume Rothery [57] para soluciones sólidas, las cuales son: (a) los radios atómicos y electronegatividades de los átomos de una aleación deben ser semejantes, y (b) asimismo las estructuras cristalinas, y (c) los átomos deben tener los mismos estados de valencia (Tabla 3.1). Por lo que se concluye que, Bi y Sb satisfacen las reglas de Hume Rothery.

Tabla 3.1 Características atómicas de los elementos Bi y Sb.

Propiedades atómicas	Bi	Sb
Electronegatividad	2.02(Pauling)	2.05 (Pauling)
Radio atómico	143 picómetros	133 picómetros
Valencia	5	5
Estructura	Romboédrica	Romboédrica

3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1.1 MOLINO DE BOLAS TIPO PLANETARIO

En la figura 3.1^a, se muestra el Molino de Bolas (BM) tipo planetario (Fig. 3.1a), de la marca RETSCH, modelo PM 400. Éste tiene dos jarras de 80 ml (Fig. 3.1b) y balines de diferentes diámetros (Fig. 3.1c), todo hecho de carburo de tungsteno. Este equipo fue utilizado para obtener las aleaciones en base Bi_{1-x}Sb_x.

Durante el proceso de molienda, los polvos de los elementos a alea y los balines dentro de las jarras sufren colisiones [58] múltiples debido a la doble rotación de las jarras. Éstas, sujetas al planetario giratorio, giran a su vez sobre su propio eje. Al existir dichas colisiones, las partículas del polvo se fracturan y se unen mediante un proceso similar a un soldado en frío, donde, se funden parcialmente; dando paso a una serie de reacciones de estado sólido (Fig. 3.2). El producto final de estas reacciones es el compuesto deseado.

Aunque el proceso es realizado a temperatura ambiente, el calor generado por las colisiones de los balines provoca un aumento de la temperatura, la cual produce una fusión local en las partículas, promoviendo la aleación de los elementos y su posterior recristalización. Pero no sólo esto, es suficiente para promover la aleación, sino que es necesario variar los parámetros dentro del equipo de BM como: velocidad angular, diámetro de los balines y tiempo de molido. Un ejemplo de dichas variaciones es; cuando el tamaño de los balines utilizados en la molienda es mayor que el de las partículas de los elementos a moler, la velocidad angular es alta y un tiempo de molido mayor, por lo que se espera que el tamaño final de las partículas sea pequeño [59]. Si a dicho ejemplo se varía el tiempo de molido a un periodo más corto, es posible encontrar fases de los materiales que se alean con tamaño de partícula mayor.

Para obtener una aleación homogénea, es necesario hacer uso de la ecuación de la fuerza pulverización (Ec. 3.1) [59].

$$F = \frac{n \left(\frac{m}{d}\right) v^2 t}{W} \quad (3.1)$$

Dónde: W es la masa de la carga, n es el número de balines, m es la masa de los balines, d es el diámetro de la jarra, v es la velocidad del balín y t es el tiempo de molido.

La velocidad del balín puede expresarse como:

$$v = \frac{(d\pi n')}{60} \quad (3.2)$$

donde d es el diámetro del balín y n' es la velocidad angular

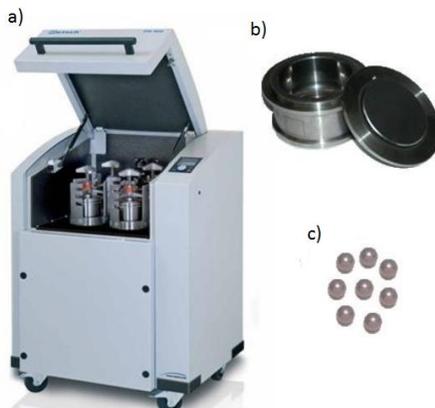


Figura 3.1 a) Molino Planetario de marca RETSCH modelo PM 400, b) jarras de BM, c) Balines de BM

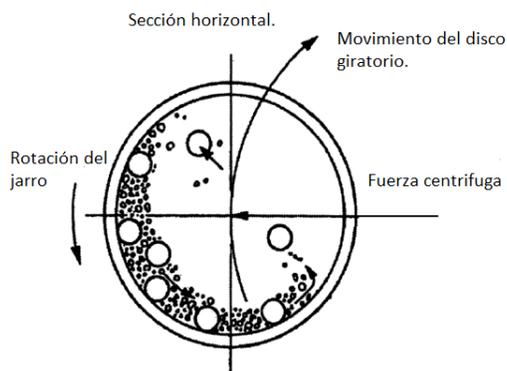


Figura 3.2 Esquema del movimiento de los balines y materiales, dentro de la jarra del Ball Milling [60]

3.1.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los polvos resultantes de la molienda se presan para formar una pastilla, antes o después de un tratamiento térmico, dependiendo del método utilizado. En este trabajo se realizaron dos tipos de tratamiento térmico, los cuales son denominados recocido y sinterización, que se describen en los párrafos siguientes.

3.1.2.1 Recocido

El recocido es un tratamiento térmico continuo realizado a cierta temperatura y bajo atmosferas prescritas. El horno que se utilizó en nuestro proceso de recocido es de la marca LINDBERG SB, el cual tiene tres zonas de calentamiento y son controladas de manera independiente, y un tubo horizontal de Pyrex cuya temperatura de operación máxima es de 450°C. Cuenta con rotámetros para controlar flujos de Argón o Nitrógeno. Si se tienen polvos, éstos deben ser compactados para obtener un sólido en forma de pastilla y así realizar el tratamiento de recocido continuo.

Los recocidos se realizan usualmente en una atmosfera inerte (Ar o N₂) para evitar la oxidación de los materiales. En el recocido de un material como el nuestro, el cual consiste de granos micro y nanoscópicos, un incremento en la temperatura reduce el estrés de los granos, promueve la fusión de la superficie de los granos y la fusión completa de los más pequeños (incluso a una temperatura menor al punto de fusión del bulto) y su subsecuente coalescencia para formar partículas de mayor tamaño [61]. Estos procesos implican un transporte del material, el cual promueve la densificación global de la muestra. El resultado final es un material nano o microestructurado, compuesto por pequeños cristalitas (granos) separados por regiones de transición (fronteras de grano) cuya fase cristalina y composición química pueden ser diferentes a las de los granos. La figura 3.3, esquematiza los posibles procesos que ocurren durante el recocido.

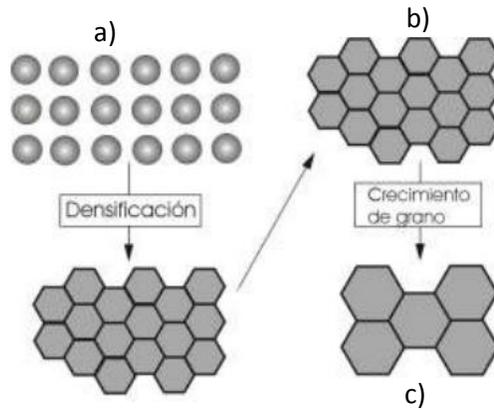


Figura 3.3 Breve descripción de los procesos que ocurren dentro del recocido continuo. A) aleación en polvo compactada, b) proceso de densificación y c) crecimiento de granos.

3.1.2.2 Spark Plasma Sintering (SPS)

El segundo tratamiento térmico utilizado fue el de sinterización, utilizando el método de plasma generado por chispa (SPS, Spark Plasma Sintering)

El método de sinterización SPS es el método más utilizado en la actualidad para producir materiales termoeléctricos, por realizarse en un periodo de tiempo corto [62].

El equipo utilizado es Dr. SINTER SPS-515S (Fig. 3.4), el cual consta de: una máquina de sinterización SPS con un mecanismo de presurización vertical de un sólo eje; electrodos de presión, una cámara de vacío; un sistema de refrigeración, una fuente de corriente DC para generar el plasma y empezar el proceso de sinterizado; al igual que una unidad de medición de temperatura de presión aplicada [63].

En este método de sinterización, generalmente se trabaja con polvos que deben colocarse en un dado (Fig. 3.5), además, éste cuenta con un pequeño orificio en el centro. Para evitar una posible contaminación con el medio, se coloca una pequeña hoja de grafito entre el polvo y los punzones. El dado es colocado en la cámara del equipo de SPS, cuando cumple con las características mencionadas,

y el termopar es colocado dentro del orificio de éste. Entonces la cámara del equipo es sellada y purgada con nitrógeno o argón, dependiendo la atmosfera en la que se desea trabajar.

Al tener una atmosfera inerte dentro de la cámara, se aplica una presión uniaxial al dado (Fig. 3.6I), al igual que una corriente para generar el plasma (cabe señalar que la corriente y la presión uniaxial están presentes en todo el proceso de sinterizado). Éste se genera, cuando la corriente y las partículas de polvo en la superficie entran en contacto (Fig. 3.6aII), donde, se alcanza una temperatura instantánea de aproximadamente de 1000°C (esto, provoca evaporación y fundición de las partículas del material en polvo que se encuentran en la superficie) (Fig. 3.6aIII). Al originarse este plasma, el calor de Joule se difunde a través de las partículas que tiene la muestra (Fig. 3.6b), las cuales se enfriaran rápidamente, obteniendo un material homogéneo.

Para alcanzar la temperatura de trabajo (temperatura de sinterización) se tiene que ir incrementando el rango de calentamiento (HR, Hot Rate), es decir, ir incrementando la corriente y por ende la temperatura hasta alcanzar la temperatura de sinterizado. En el tiempo que dura el sinterizado (HT, Hold Time), cabe de resaltar que, la corriente y la temperatura permanecen constantes. Por último se tiene un rango de enfriamiento (CR), es decir, ir bajando la corriente hasta cero.

La muestra será retirada hasta que el display marque temperatura ambiente.



Figura 3.4 Equipo Dr. SINTER SPS-515S, donde, se llevó a cabo el proceso de sinterizado. CAML Universidad de Clemson.



Figura 3.5 Dado, Dado, donde fueron colocadas las diferentes composiciones de la aleación en polvo $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

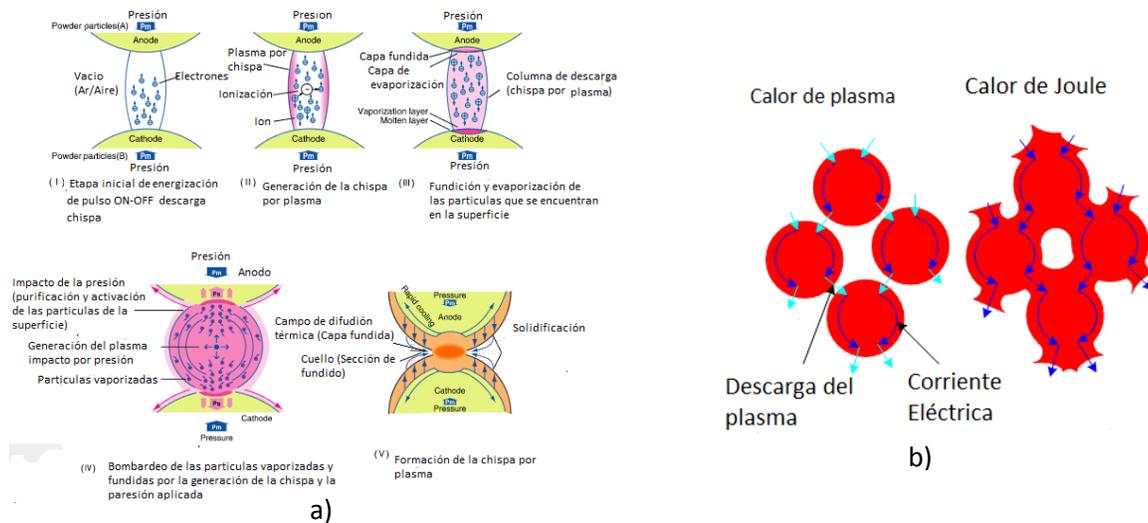


Figura 3.6. Descripción del proceso de sinterización SPS a) formación del plasma y b) Flujo de corriente pulsada a través de partículas de polvo [64].

Por ser un proceso que se realiza a baja temperatura y por un periodo de tiempo relativamente corto, se evita la formación de aleaciones diferentes a la de interés y el crecimiento de granos, lo cual permite conservar sus propiedades iniciales [58].

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización son utilizadas para corroborar que cada objetivo planteado se esté cumpliendo.

3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Uno de estos objetivos es obtener aleaciones en base $Bi_{1-x}Sb_x$, por lo cual se utiliza el equipo de Rayos-X. Los datos que se obtienen de este equipo se dan en difractogramas. De estos se obtiene información del sistema cristalino, fases presentes que tiene la muestra, estructura del cristal, ordenamiento atómico y el tamaño de grano (tamaño de cristalito); para obtener éste último se utiliza la ecuación Scherrer.

Los Rayos-X son una radiación electromagnética, cuya longitud de onda es del orden de las distancias interatómicas de los cristales. Estas propiedades posibilita la ocurrencia de fenómenos de interferencia, debido a la difracción. La difracción es el resultado de la interacción del haz de Rayos-X con los átomos del cristal (muestra), generándose un patrón de intensidades de Rayos-X.

Los máximos de difracción de Rayos-X en un cristal, obedecen la ley de Bragg (Ec. 3.3), la cual nos permite calcular detalles sobre la estructura cristalina (Fig. 3.7).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.3)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de Rayos-X, d es la distancia entre planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

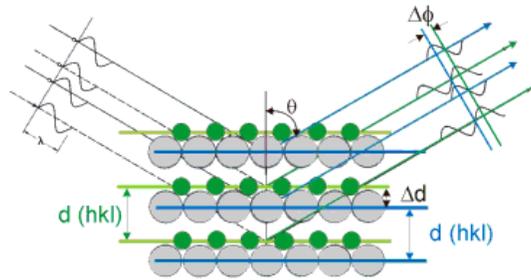


Figura 3.7 Descripción de la ley de Bragg en una secuencia de planos del mismo espaciado

3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Un proceso normal de barrido en un equipo SEM comienza con la emisión termiónica de los electrones por un cátodo que puede ser de hexaboruro de lantano o Tungsteno, produciendo un haz delgado de electrones, los cuales son acelerados y dirigidos hacia la muestra. Al interactuar el haz de electrones con la muestra, éstos se dispersarán elástica o inelásticamente. Estas dispersiones, producen diferentes señales (Fig. 3.8) que, son recogidas por detectores (aditamentos adecuados) creando una imagen que refleja las características superficiales de la misma, proporcionando información sobre la textura, composición química y estructura cristalina.

La dispersión elástica afecta la trayectoria del haz de electrones dentro del espécimen, sin alterar la energía cinética de los electrones, dando origen a la retrodispersión electrónica, de la cual se puede obtener información acerca de la topografía y composición de la muestra. En cambio, en la dispersión inelástica hay una transferencia de energía al espécimen que conduce a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, Rayos X característicos (Fig. 3.8) y Bremsstrahlung (el continuo o fondo), radiaciones ultravioleta e infrarroja del espectro, vibraciones de la red (fonones) y oscilaciones colectivas de los electrones en los metales (plasmones).

Espectroscopia de Energía de Rayos-X (EDS)

Las señales producidas por los electrones secundarios o electrones Auger permiten identificar y cuantificar la composición elemental de la muestra. Para esto es necesario colocar un aditamento al equipo SEM, que en este caso es de la marca Bruker.

Esta señal surge, cuando, al excitar un electrón se provoca la expulsión de éste y se genera una vacancia, la cual será llenada con un electrón de mayor energía que se encuentra en un orbital externo. En dicha transición, va existir una diferencia de energía, que es liberada en forma de Rayos-X, pero sí

hay un exceso de energía en la transición, no sólo será liberada en forma de Rayos-X, si no que esta energía se puede transferir a un tercer electrón de alguna capa mucho más externa, provocando su desprendimiento. Este efecto es conocido como efecto Auger.

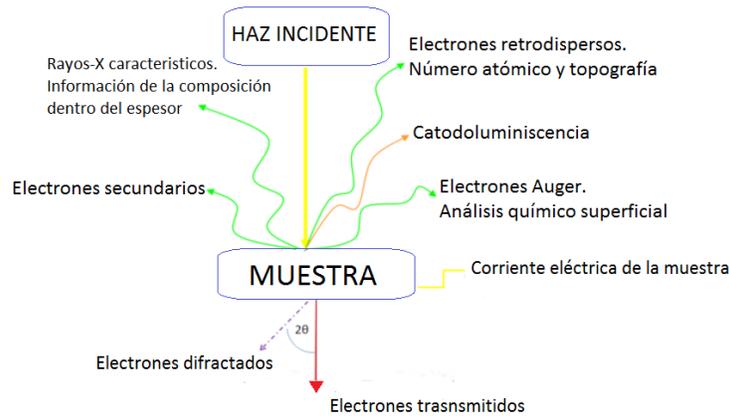


Figura 3.8 Diferentes señales que se producen cuando el haz de electrones interacciona con la muestra.

Para alcanzar una alta calidad en la imagen, el equipo debe de trabajar con: un sistema de vacío, un ambiente limpio y libre de impurezas, que no exista ninguna partícula de gas o de sólidos que provoquen colisiones en el sistema, así como mejorar la emisión del haz.

3.3 CARACTERIZACIÓN TERMOELÉCTRICA

Una vez terminada la caracterización química, se prosiguió a la caracterización termoeléctrica, la cual se realizó en un intervalo $80K - 300 K$ para muestras con recocido continuo, y $10K - 300 K$, para muestras con SPS. Por lo que en este aparatado se dará una breve descripción de los equipos utilizados.

3.3.1 MEDICIONES TERMOELECTRICAS

La medición del Coeficiente Seebeck (S) y resistividad eléctrica (ρ) se realizaron en dos equipos diferentes, el cual fue desarrollado en el Instituto de Investigación en Materiales (IIM [UNAM, México]), basándose en las ideas de Chaikin y Kwak. Las muestras con recocido continuo, fueron medidas en estos equipos.

3.5.1.1 Medición del coeficiente Seebeck

El arreglo experimental empleado en este sistema, tuvo sus bases en la idea de Chaikin y Kwak [65, 66], el cual cuenta con un reservorio térmico y una pantalla de radiación. El reservorio térmico, es la base para el sistema de medición y está formado por un bloque de cobre de alta conductividad libre de

oxígeno. A través de este bloque pasan todos los conductores, los cuales se termalizan a la misma temperatura, evitando la generación de termovoltajes parásitos. En la parte plana del bloque, se coloca una lámina de baquelita (funciona como un aislador de terminal eléctrica) con un volumen de $24 \times 20 \times 40 \text{ mm}^3$ como substrato, sobre el cual se adhieren dos láminas de cuarzo con un volumen de $0.5 \times 8 \times 10 \text{ mm}^3$ simétricamente separadas a 5mm. Sobre los extremos de las láminas de cuarzo se adhieren unas laminillas delgadas de oro que mejoran la homogeneidad térmica de dichos extremos (Fig. 3.9). Dos calefactores planos son colocados sobre las láminas de cuarzo, para que generen un gradiente de temperatura, es decir, cada uno de estos calefactores se irán alternando, para calentar cada extremo de la muestra y éste será medido con un termopar diferencial [el cual está elaborado de (0.07% Fe)], mientras que la temperatura del sistema se mide a través de un diodo de silicio. El voltaje inducido por el gradiente de temperatura se mide directamente de los alambres de oro pegados a los extremos de la muestra. El contacto térmico entre los componentes se hace con barniz Oxford (GE 7031), porque da un fuerte amarre mecánico, buena conductividad térmica y es un aislante eléctrico excelente.

Para obtener una estabilidad térmica de la muestra con sus alrededores, todo el sistema debe estar localizado dentro de una cámara de vacío. El vacío permite aumentar o disminuir la tasa de enfriamiento durante el experimento, por lo cual es necesario hacer un vacío de 20 mTorr antes de introducir el nitrógeno líquido. La cámara está soportada por un tubo de acero inoxidable de baja conductividad térmica y en el extremo opuesto de ella se encuentra los pasamuros de las válvulas del sistema de vacío y alambres. Cuando la cámara se suspende en la cámara interior de un contenedor térmico (Dewar) de nitrógeno líquido, el sistema de vacío puede evacuar la cámara. Para que el sistema comience a enfriar, es necesario llenar la cámara del contenedor térmico con nitrógeno líquido. La tasa de enfriamiento o calentamiento del puerta muestras no es mayor a 0.3 K/min . De esta manera, es posible variar aproximadamente de $80 \text{ K} \sim 300 \text{ K}$ con gran estabilidad para cada una de las medidas efectuadas.

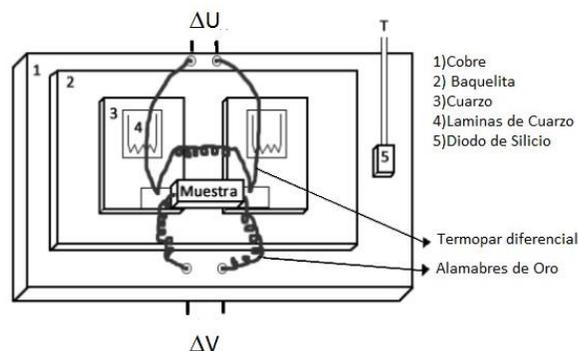


Figura 3.9 Esquema del portamuestras para realizar medición del coeficiente Seebeck.

3.5.1.2 Medición de resistencia eléctrica

La medición de resistencia eléctrica se realizó por el método de cuatro terminales (Fig. 3.10). En este método se hace pasar una corriente eléctrica entre las dos puntas exteriores, mientras que el voltaje es medido en las puntas internas (Fig. 3.10). Esta configuración tiene el propósito de eliminar las caídas de voltaje parasitas provenientes de los cables o de los contactos en las mediciones de voltaje de la muestra. Sin embargo, es importante la distancia que hay entre las puntas del voltaje a las puntas de la corriente, para asegurar un flujo de corriente uniforme a través de la muestra.

La resistencia se obtiene a través de la siguiente expresión

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.4)$$

Para calcular la resistividad eléctrica, es necesario contar con mediciones exactas de las dimensiones de la muestra y de la distancia que existe entre las puntas donde será medido el voltaje, para que se tenga un cálculo preciso de la resistividad.

$$\rho = (V/I) \times \left(\frac{A}{L}\right) \quad (3.5)$$

Donde V es el voltaje, I es la corriente eléctrica, A el área de la sección transversal y L la longitud de la distancia entre las puntas donde se mide el voltaje.

Al igual que en el equipo de Seebeck, el equipo de resistencia eléctrica, cuenta con un contenedor térmico donde se coloca el nitrógeno líquido para realizar las mediciones en un rango de temperatura de 77.35K-300K.

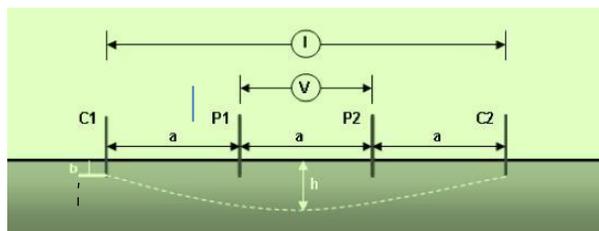


Figura 3.10. Posición de los alambres para realizar la medición de resistencia eléctrica a través de la técnica de cuatro terminales.

3.3.2 MEDICIONES TERMOELÉCTRICAS

Las mediciones de Coeficiente Seebeck y resistividad se realizaron simultáneamente en el mismo sistema, el cual cuenta con un criostato de helio de ciclo cerrado que opera en un rango de temperatura de 10-300 °K. Este sistema fue desarrollado en Laboratorio de Materiales Avanzados y

Complejos (CAML Lab por sus siglas en inglés) (Fig. 3.11) de la Universidad de Clemson y fue utilizado para las muestras con SPS.

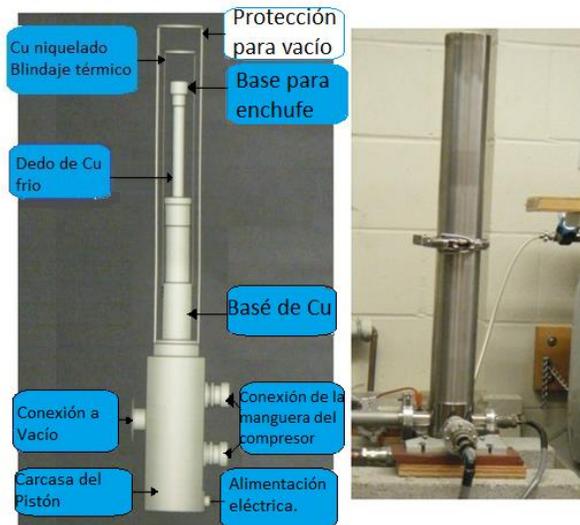


Figura 3.11 Equipo de medición para Coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica, del laboratorio CAML Universidad de Clemson.

3.5.2.1 Medición del Coeficiente Seebeck

La medición del coeficiente Seebeck es algo sencillo, ya que se define como la razón de una diferencia de potencial sobre una diferencia de temperatura (Ec. 2.1). Para obtener la medición es necesario establecer un gradiente de temperatura (∇T) a través de la muestra (1%-5% de la temperatura), el cual es medido por un termopar diferencial de Cromel-Au-Fe-Cromel, donde, sus uniones son incrustadas permanentemente en dos bloques de cobre soldados, los cuales están situados en los extremos de la muestra (Fig. 3.12).

La muestra es montada, sobre un chip de circuito integrado (CI) (Fig. 3.12) y para no introducir errores en la medición se aplica corriente directa (DC).

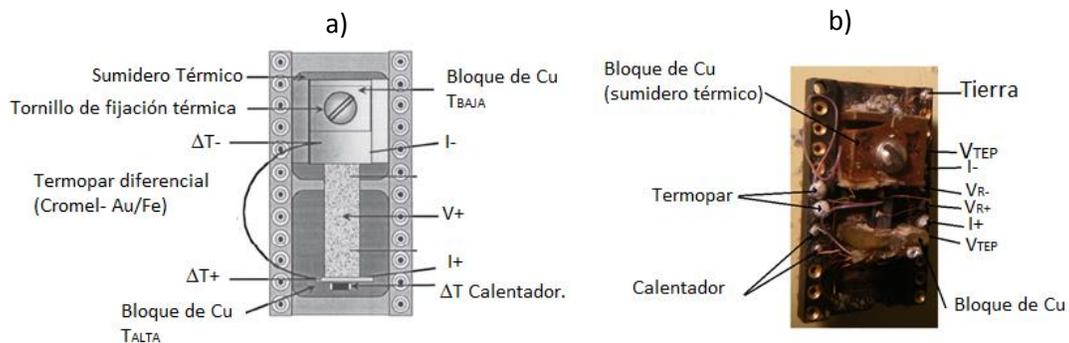


Figura 3.12. Esquema del portamuestras, donde la muestra en bulto es montada sobre el chip conector de 24 pines. (b) Muestra física montada sobre el chip [67].

3.5.2.2 Medición de Resistividad

Para la medición de la resistividad eléctrica, la muestra debe contar con una geometría determinada para eliminar las contribuciones de los cables y contactos en las mediciones de voltaje, es decir, la muestra debe ser rectangular y los puntos de prueba deben estar en línea teniendo las mismas dimensiones en separación. La corriente pasa a través de los extremos de la muestra y el voltaje es medido en las puntas de en medio.

Para obtener la medición de corriente con gran exactitud, es necesario contar con un resistor de precisión, el cual está colocado en serie con la muestra. Este resistor de precisión (≈ 0.01 a 0.1%) debe ser elegido considerando la resistividad de los materiales termoeléctricos a medir.

La configuración de cuatro puntas elimina los efectos de las resistencias de contacto, sin embargo, es importante la posición de la distancia del cable de voltaje al cable de corriente, con el fin de asegurar un flujo uniforme de corriente uniforme a través de la muestra en los puntos donde el voltaje es medido

3.4 DETALLES DE LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

En este apartado se describe el procedimiento seguido en la preparación de las muestras. La figura 3.13 es un esquema del proceso general seguido en la preparación.



Figura 3.13. Esquema del proceso experimental.

1. Los materiales precursores.

La aleación se realizó utilizando; Bi a granel con una pureza de 99.99% de la industria Mexicana Farma Quimica y Sb a granel con una pureza 99.99% de la industria United Nuclear. Los granos de estos materiales son grandes, por lo cual se muelen en el mortero para tener un tamaño aproximado de 1mm y ser colocados en las jarras de BM.

2. Para calcular la concentración atómica se utilizó la ecuación.

$$x = \frac{n_{Sb}}{n_{Sb} + n_{Bi}} \quad (3.6)$$

Donde n_{Sb} es el número de moles de Sb y n_{Bi} es el número de moles de Bi, y x es el porcentaje atómico.

El porcentaje atómico del Bi se determina como $100 - x$.

Para determinar la carga (masa total de los elementos) es necesario tomar en cuenta el parámetro conocido Ball to Powder weight Ratio (BPR) que se define como la razón del peso de los balines al peso del polvo, es decir,

$$BPR = \frac{\text{Peso de balines}}{\text{Peso en polvo}} \quad (3.7)$$

Esta relación determina el tamaño de grano para un tiempo de molido fijo

En este trabajo se utilizó un BRP: 10:1, para que la aleación se complete en un tiempo razonablemente corto, de acuerdo con lo reportado en la literatura [60]; además que son los valores típicos reportados en la literatura [68, 69].

Para determinar la carga en gramos, utilizamos la expresión de la fracción atómica y la relación:

$$y = n_{Bi}A_{Bi} + n_{Sb}A_{Sb} \quad (3.8)$$

Donde A_{Bi} es la masa molar de Bismuto y A_{Sb} es la masa molar de Sb

Despejando n_{Bi} de la ecuación 3.6 se tiene

$$n_{Bi} = \frac{1 - x}{x} n_{Sb} \quad (3.9)$$

Sustituyendo 3.9 en 3.8 se llega a la siguiente expresión

$$n_{Sb} = \frac{y}{\frac{1 - x}{x} A_{Bi} + A_{Sb}}$$

Donde

$$n_{Sb} = \frac{m_{Sb}}{A_{Sb}} \quad (3.10)$$

El valor de los 7.8 g se obtuvo del valor que se le dio BPR, considerando que la masa total de las bolas es 78 g.

En la tabla 3.3 se muestran las masas utilizadas en los experimentos, el número de moles de los elementos y el valor de x calculado utilizando las ecs: 3.6. 3.9 y 3.10.

Tabla 3.3 Peso en gramos de cada elemento.

x	m_{Bi}	m_{Sb}	n_{Bi}	n_{Sb}
0.10	7.52 g	0.496 gr	0.035mol	0.0039 mol
0.14	7.186 g	0.819 gr	0.034 mol	0.0064 mol
0.20	6.982 g	1.042 gr	0.033mol	0.0081 mol

Teniendo el número molar de cada elemento y la BPR, los elementos son cargados en las jarras de BM, donde, se utiliza una velocidad de 400 rpm [58] con tiempos de molido de: 3.5, 6 y 9 horas en todas las aleaciones.

3. Al terminar el proceso de BM, las aleaciones en polvo son retiradas de las jarras para realizar caracterización de difracción de Rayos-X y SEM.

4. Tratamientos térmicos; Recocido y SPS

a) Recocido

- Pesar 2g de la aleación en polvo y colocarlos en un dado metálico.
- Aplicar una presión uniaxial de 425 MPa durante dos minutos, utilizando una prensa hidráulica sin ninguna atmosfera en particular. De este proceso se obtiene una pastilla, la cual es colocada en el horno de la marca LINDBERG SB a una temperatura de 220 °C.
- El recocido se realiza en una atmosfera de Argón y sus etapas son: calentamiento del material hasta alcanzar la temperatura de 220° C, la cual se alcanza en un periodo de 8 minutos. Esta temperatura se mantiene durante 30 minutos, manteniendo un flujo volumétrico constante de argón 50 ml/min, y por último hay un enfriamiento lento y uniforme en el horno, el cual se alcanza en 40 minutos, por lo que la válvula de la salida del Argón es cerrada.
- La temperatura de recocido se basó en el artículo Martín-López y colaboradores [58], los cuales realizaron experimentos para calcular el punto de fusión de la aleación $Bi_{1-x}Sb_x$ según el contenido de antimonio, por lo que se eligió una temperatura, por abajo del punto de fusión [70].
- Pasada la etapa de enfriamiento, la pastilla es retirada del horno para ser cortada en un paralelepípedo con dimensión de $4 \times 2 \times 2mm^3$, para poder realizar las mediciones termoeléctricas.

b) Proceso de sinterizado por SPS

- Pesar 2 g de la aleación en polvo y colocarla en un dado de grafito.
- Para evitar alguna contaminación en la muestra se coloca una hoja de grafito entre el punzón y la aleación en polvo. Al contar el dado con dichas características, se lleva a una prensa, sólo para asegurar que los punzones de los

dados estén bien colocados. El dado se coloca en la cámara de SPS del equipo Dr. SINTER SPS-515S (Fig. 3.4) y el termopar es colocado dentro del orificio del dado. Realizado este paso, la cámara del equipo se cierra.

- Para evitar que los polvos se oxiden, es necesario purgar la cámara de SPS con nitrógeno.
- Al contar con una atmosfera inerte, aplicar una presión de 30 MPa (esta presión se obtuvo de tablas), al mismo tiempo que una corriente eléctrica, la cual generará un plasma. La corriente ira aumentando con un rango de calentamiento (HR) de 50 A/min, hasta alcanzar una temperatura de 240°C. Alcanzada dicha temperatura se mantiene por un tiempo (holding time (HT)) de 4 min. Transcurrido este tiempo el rango de enfriamiento (CR) es 100 A/30 sec, hasta que la corriente eléctrica sea cero. Para retirar el dado de la cámara de SPS es necesario llegar a la temperatura ambiente. Se retira el dado y se lleva a una prensa para sacar la pastilla. Esta pastilla (muestra) tiene dimensiones de: 12.7 mm de diámetro y 2 mm de espesor (Fig. 3.14).



Figura 3.14. Pastilla que se obtiene del proceso de sinterizado SPS.

- Lo descrito anteriormente se muestra en la tabla 3.2, para la muestra Bi₉₀Sb₁₀ con nueve horas de molido.

Tabla 3.2. Procedimiento para el método de sinterizado SPS

I(A)	Temperatura (°C)	Tiempo (sec)	Fuerza aplicada al dado(KN)	Eje Z (mm)
50	22.5	0.12	3.8	0.004
100	98.5	107	3.7	0.20
150	101.9	207	3.8	0.30
200	158.9	310	3.9	031

Terminado el proceso de sinterización, se realizan mediciones termoeléctricas en dos instituciones diferentes.

5. A las muestras que se les realizó recocido continuo, se cortan en un paralelepípedo con dimensiones 4*2*2 mm³.

- Para realizar las mediciones del coeficiente Seebeck a la muestra, a ésta se le coloca pintura de plata (Electrodag 502) en las orillas de la parte inferior para que se adhiera a la lámina de cuarzo, esta lámina a su vez tiene un soporte con alambres de oro, los cuales son pegados en la parte superior de la orilla de la muestra con pintura de plata (Electrodag 502) (Fig. 3.15a).
- Se deja pasar un tiempo para que la pintura de plata seque y se coloque una masa cilíndrica de cobre de dimensiones relativamente grandes, que sirven como sumidero térmico y mantiene una distribución homogénea de temperatura en todo el sistema y la pantalla de radiación. Por consiguiente, durante el experimento se mantiene el equilibrio térmico. Después de este paso, el vástago, el cual soporta la muestra, es colocado en el interior de la cámara del contenedor térmico. En el caso de resistencia eléctrica la muestra tiene las mismas dimensiones, pero en este caso, la pintura de plata es utilizada para pegar los cables donde se medirá el voltaje y se suministrará la corriente eléctrica (Fig. 3.15b).



Figura 3.15. a) Porta muestras del equipo de Medición Coeficiente Seebeck IIM., b) Esquema físico del portamuestra para medir resistencia IIM UNAM.

6. A las muestras sinterizadas por SPS, los “pellets” son cortados en un paralelepípedo con dimensiones de $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$. Para realizar las mediciones del Coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica a la muestra, a ésta se le coloca pintura de plata en los extremos, para que se adhiera al chip (Fig 313 b). Para que la pintura de plata seque, es necesario llevar el chip a un horno. Terminado este paso, los cables que son utilizados para realizar la medición de resistividad eléctrica son soldados con estaño en la parte superior de la muestra.

CAPITULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ se preparó a partir de los elementos Bi y Sb en trozos, utilizando el método de BM, donde, tres aleaciones diferentes fueron preparadas para observar cómo cambian las propiedades termoeléctricas dependiendo del contenido de Antimonio [58].

Con respecto a lo reportado en la literatura, las propiedades termoeléctricas de los materiales son influenciadas en forma importante por su microestructura (tamaño de grano) y propiedades fisicoquímicas de las fronteras intergranulares [58, 71, 60]. Asimismo, BM es la técnica más utilizada en la preparación de los materiales termoeléctricos modernos. Esta técnica produce materiales nanoestructurados [72], cuyo tamaño y forma dependen de: el número y tamaño de las esferas, del tamaño de las partículas de los polvos a moler, de la composición química del material a moler y del tiempo de molido. En nuestro caso, solamente fue posible variar el tiempo de molido y la composición química del material, según se indica en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición y tiempo molienda de las aleaciones $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ estudiadas en este trabajo.

<i>Composición estequiometria</i>	<i>Horas de molido</i>
<i>$\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$</i>	3.5, 6 y 9 Hrs
<i>$\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$</i>	3.5, 6 y 9Hrs
<i>$\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$</i>	2.7, 6 y 9 Hrs

La concentración del contenido de Sb (x) en las tres aleaciones fue elegida dentro del intervalo $0.07 \leq x \leq 0.22$ [9], el cual presenta un comportamiento semiconductor a temperatura ambiente. Es importante hacer notar que la transición metal-semiconductor ha sido observa en la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ con una concentración de Sb $x = 0.07$ y $x = 0.22$ [73, 74]

4.1 ESTRUCTURA CRISTALINA Y COMPOSICIÓN DE FASES

El Bi y Sb en su forma elemental tienen la misma estructura romboédrica y sus espectros de difracción de Rayos-X no difieren sustancialmente. En particular los picos correspondientes al plano [012], de las estructuras de Bi y Sb separados, que son los de mayor intensidad están situados en $2\theta = 27.165$ y $2\theta = 28.691$, respectivamente.

En las aleaciones de estos elementos el espectro es dominado por la señal de Bi, misma que es desplazada a valores mayores de 2θ debido a la incorporación de Sb. En muestras sin tratamiento térmico, **se observa este desplazamiento y, en algunos casos**, se observa también una señal de baja

intensidad, que corresponde al pico de Sb situado en $2\theta = 28.59$. Esta particularidad se ilustra en el recuadro de la figura 4.1 y sugiere que existen trazas de Sb sin reaccionar; por lo que la aleación fue incompleta durante el proceso de BM. Este pico desaparece después del proceso térmico, lo cual indica la incorporación completa de Sb (Fig. 4.1 a).

Como observación general, el x (%) nominal de Sb fue considerablemente diferente al x (%) experimental obtenido por EDS

Es importante hacer notar que los difractogramas de las muestras con $x = 10$ preparadas a 6 y 9 h de molienda no presentan el pico de Sb antes mencionado (Fig. 4.1b) después del proceso de BM. Esta anomalía, según literatura reportada, se atribuye a que a mayor concentración de Sb, mayor es la temperatura para que el Sb se difunda [75], por lo que es probable que a mayor contenido de Sb, aparezcan fases de Sb.

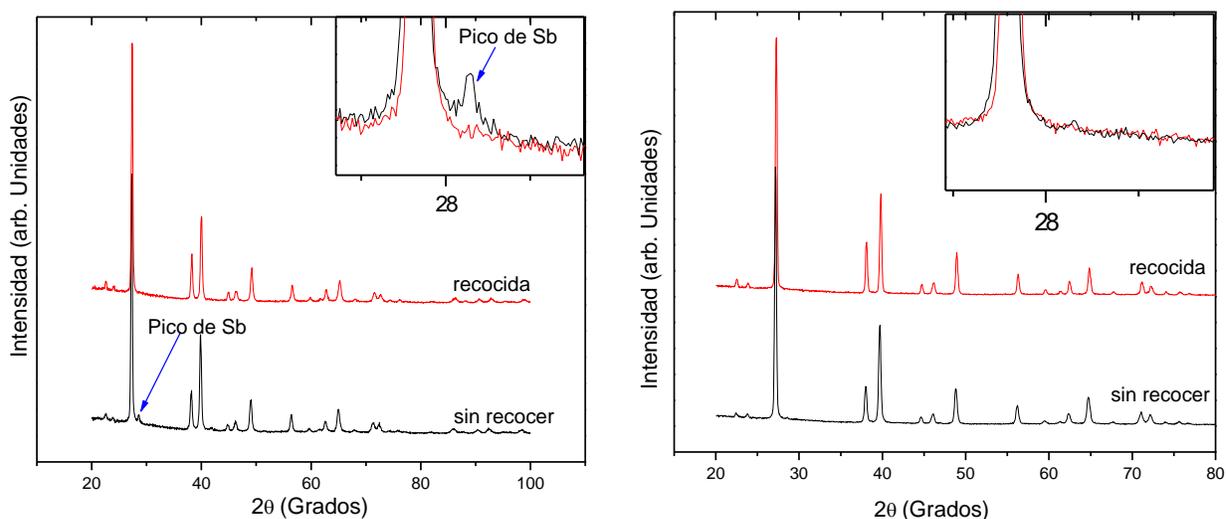


Figura 4.1. Espectro de Rayos-X de muestras antes y después del recocido. a) Muestra $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$ con 6h de molienda antes y después de recocida, y b) Muestra $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ con 9h de molienda antes y después de recocida.

Efecto de la composición en la Estructura Cristalina

Los espectros de difracción de Rayos-X de la figura 4.2, corresponden a las muestras preparadas con una concentración nominal de $x = 10, 16.80$ y 21.5 con 9 h de molienda. El inserto en esta figura muestra el desplazamiento en 2θ del plano [012], lo cual sugiere la incorporación completa de Sb en la red de Bi, de acuerdo a estudios estructurales al respecto [55]. Fue sorprendente para nosotros que, su desplazamiento no fuese regular al aumentar el contenido de Sb. Puede ser visto que tal desplazamiento es muy pronunciado cuando la proporción de Sb en la mezcla cambia de 10 a 16.80 pero es prácticamente imperceptible cuando cambia de 16.8 a 21.5. Es probable que parte del Sb se haya evaporado durante la molienda, antes de incorporarse a la estructura de Bi como ha sido observado*.

*Ha sido explicado de manera personal, por el Dr. He Jian, Clemson University

Por esta razón se realizó *Espectroscopia de Energía de Rayos-X (EDS)*, donde se observa que x (%) es menor al valor nominal. Esto indica, que probablemente, el Sb se esté evaporando, ya que, conforme se incrementa el tiempo de molienda, puede haber un incremento de la temperatura [60] y de la presión de vapor de Sb [76].

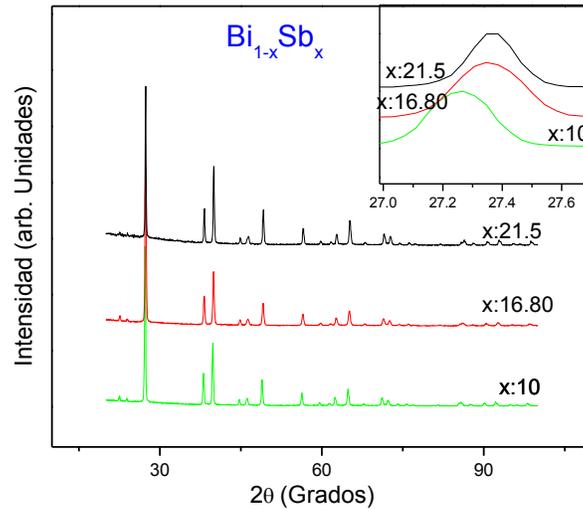


Figura 4.2. Difractograma de la aleación Bi_{1-x}Sb_x a diferentes composiciones con un tiempo de molido de 9 h.

Tabla 4.2 Concentración de Sb después del proceso de síntesis, para una concentración de x nominal de: 10, 16.80 y 21.50 con 9 h de molienda.

Muestras	x (%) Nominal	x (%) Experimental Obtenida por EDS
Bi ₉₀ Sb ₁₀ 9 h	10.00	10
Bi ₈₆ Sb ₁₄ 9 h	16.80	13
Bi ₈₀ Sb ₂₀ 9 h	21.50	14

Debido a que el átomo de Sb es más pequeño que el de Bi, se espera que, al variar la concentración de Sb, las constantes de red cambien (Fig. 4.2). Es decir, al incrementar la concentración de Sb, las constantes de red disminuyen [55], ya que el Sb empieza a ocupar más sitios de la celda unitaria de Bi [55], por lo que la red se empieza a tensionar.

Dado que el Bi tiene una estructura romboédrica, las constantes de red pueden calcularse utilizando la Ec.3.3 y 4.1 [77].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

Donde d es la distancia interplanar, a_H y c_H son las constantes de red.

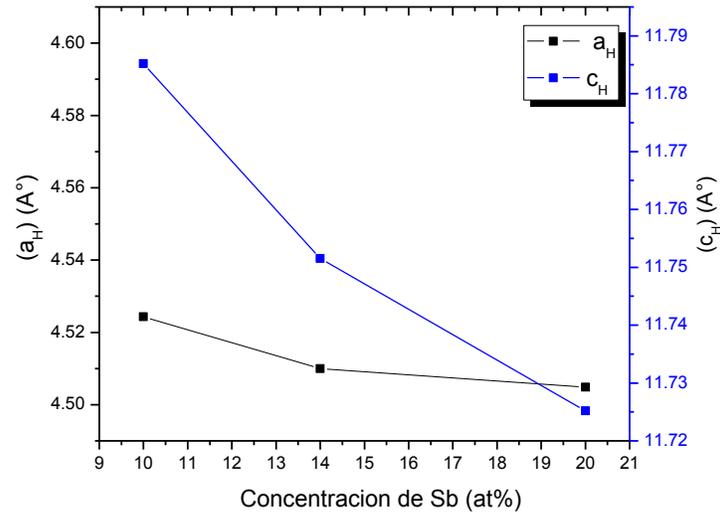


Figura 4.3. Dependencia de las constantes de red (a_H y c_H) con $x = 10, 16.80$ y 21.50 con 9 h de molienda.

Efecto del método de preparación de la muestra y del tiempo de molido, en la Estructura Cristalina

Al inicio del trabajo experimental se decidió utilizar dos métodos para preparar las muestras, el primero cuyos resultados se han estado discutiendo, fue el que se describió en el apartado preparación de la muestra, y el segundo método consistió en moler por separado los materiales Bi y Sb y después molerlos juntos para formar la aleación; ambas moliendas se realizaron por BM. Sin embargo, este método era largo y se optó por quedarse con el primero; pero nos parece importante, mostrar el resultado de la caracterización de esta muestra, pues sirve como un método alternativo, que puede conducir a una mejor eficiencia termoeléctrica.

En la figura 4.4 se muestran los difractogramas de la aleación $Bi_{80}Sb_{20}$ para los diferentes tiempos de molienda. El inserto de esta figura muestra el corrimiento del plano [012]. Es visto que el corrimiento se incrementa con el tiempo de molienda, lo cual sugiere que Sb se incorporó en la red de bismuto depende de éste. Sin embargo, al incrementar el tiempo de molido la temperatura y la presión de vapor aumentan, incrementándose la evaporación de Sb [76] y por lo tanto se obtiene una disminución en su concentración (Tabla 4.3).

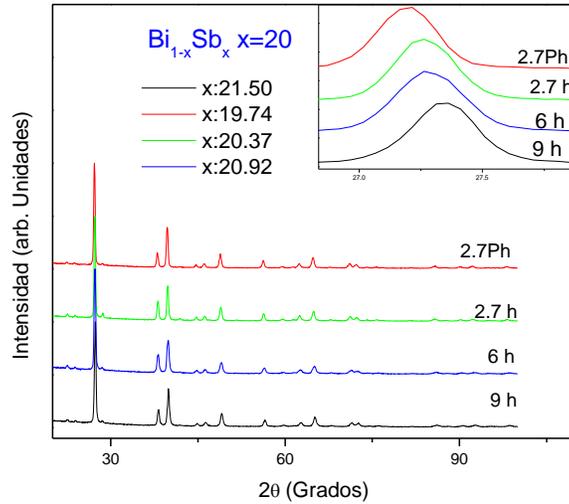


Figura 4.4. Difractograma de Rayos-x de la composición $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ $x=20$ para diferentes tiempos de molienda x significa la composición nominal.

Por otro lado, el parámetro de red a_H aumenta cuando el tiempo de molienda se incrementa. Esto puede deberse a la deformación que se tiene durante el BM o por la mayor incorporación de los átomos de Sb (Fig. 4.5).

Sin embargo, el parámetro de red c_H cambia drásticamente en la muestra con 6h de molienda (Fig. 4.5). Realmente nosotros desconocemos el fenómeno que está sucediendo, pero literatura reportada menciona que puede deberse al estrés residual [78] y a la contracción que tiene la distancia interplanar [79], pero también a la posición atómica que están ocupando los átomos de Sb en Bi.

Tabla 4.3 Concentración de Sb después del proceso de síntesis, para una concentración de Sb nominal de: 21.50, 20.92, 20.37 y 19.74 a diferentes tiempos de molienda.

Muestra	x (%) Nominal	x (%) Experimental Obtenida por EDS
$\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$ 9 h	21.50	14
$\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$ 6 h	20.92	15
$\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$ 2.7 h	20.37	12
$\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$ 2.7 Ph	19.74	13

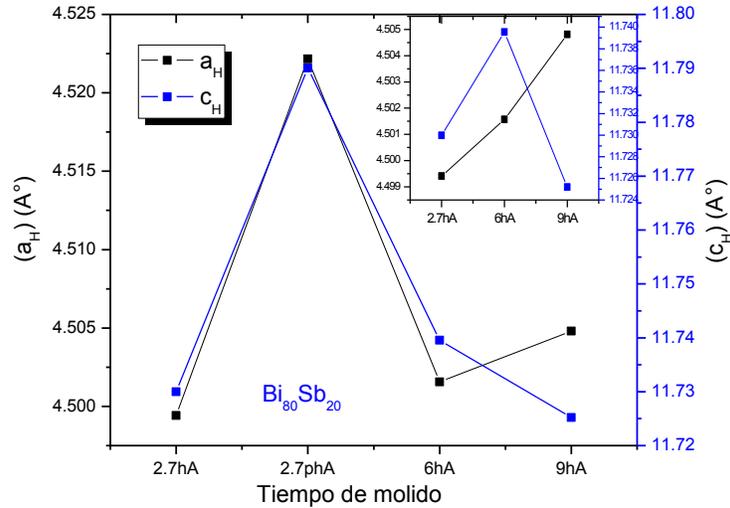


Figura 4.5. Dependencia de las constantes de red (a_H y c_H) con diferentes tiempos de molienda (3.5, 6 y 9 h).

El tamaño promedio de los cristalitas que conforman nuestras muestras se estimó usando la ecuación de Scherrer (Ec. 4.2) y el ancho de la altura media promedio de los planos [104], [110], [015], [006] y [202].

$$\delta = \frac{F\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.2)$$

Donde δ es el tamaño de cristalito, F es el factor de forma, λ es la longitud de onda de los Rayos-X y β el ancho medio de la altura. De acuerdo con los resultados obtenidos el tamaño de cristal está en el rango de 32 a 40 nm (Tablas 4.6-4.8).

4.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MORFOLOGÍA

La composición química y morfológica de las muestra se analizaron mediante SEM. Con respecto a la composición química se realizó un mapeo a lo largo de una línea recta para verificar la homogeneidad espacial. Antes de ser recocida (imagen SEM 4.6a) la muestra tiene algunas inhomogeneidades en la composición (Fig. 4.6b), principalmente en el contenido de Bi. Una vez que es recocida (Fig. 4.6d) las inhomogeneidades desaparecen y se produce una compactación de la muestra (Fig. 4.6c). El perfil de concentraciones muestra la presencia de Bi, Sb, carbono (C) y oxígeno (O). Estos dos últimos elementos están homogéneamente distribuidos en la muestra antes y después de recocida; y no tenemos claramente identificada la fuente de éstos. Sin embargo, el contenido de Bi y Sb se homogeniza con el proceso de recocido y adquiere una composición porcentual Bi/Sb=90/10, que va de acuerdo con el valor nominal $x = 0.10$, que fue usado en su preparación.

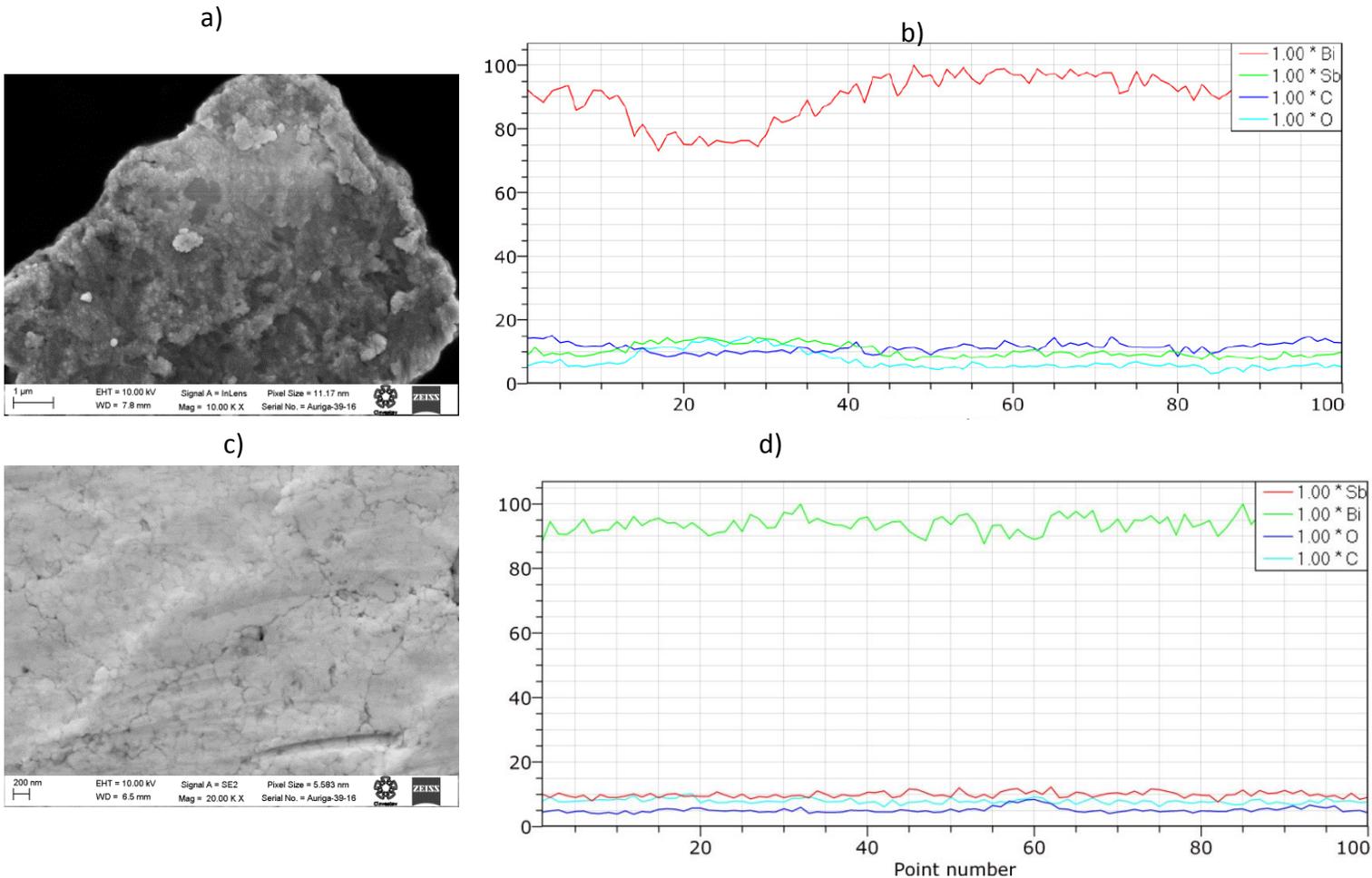


Figura 4.6. Micrografías SEM y Mapeo Químico de la muestra de $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ con 6 h de molienda, antes y después del tratamiento térmico (recocido). El mapeo químico brinda información sobre los elementos que se encuentran en la muestra. a) Micrografía SEM para muestra en polvo, b) Mapeo químico de la muestra en polvo, c) Micrografía SEM de polvos compactados (Pastilla recocida) y d) Mapeo químico de polvos compactados (pastilla recocida).

4.3 MEDICIONES TERMOELÉCTRICAS: COEFICIENTE SEEBECK Y RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

En este apartado se analizan los efectos del tiempo de molido y los tratamientos térmicos (recocido y sinterizado) sobre las propiedades termoeléctricas. Se ha mencionado previamente que ZT y FP dependen del coeficiente Seebeck, conductividad eléctrica y térmica. Estas cantidades a su vez, son fuertemente determinadas por la microestructura del material policristalino y por las propiedades electrónicas de los cristalitos (fase cristalina y concentración de portadores).

En general, S se incrementa con el contenido de Sb y con el tiempo de molido. A temperatura ambiente, todas las aleaciones son semiconductores tipo-N. Las aleaciones contienen impurezas donadoras cuya energía de ionización es del orden de 10^{-5} eV [80].

4.3.1 COEFICIENTE SEEBECK Y RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE MUESTRAS RECOCIDAS

Las mediciones eléctricas de las muestras con recocido se realizaron en el IIM de la UNAM. Las condiciones de este tratamiento térmico fueron: un recocido a 220° C durante 30 min, en una atmosfera argón.

En el Cap. II se mencionó que S es función de la temperatura y que su signo indica el tipo de portadores de carga que participan en la conducción eléctrica. En todas las composiciones y tiempos de molido, el signo del coeficiente Seebeck fue negativo, indicando que los electrones son los portadores de carga mayoritarios en las aleaciones en estudio. El comportamiento semimetálico o semiconductor de la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ se verá reflejado en el comportamiento del coeficiente Seebeck y conductividad eléctrica con la temperatura.

En el caso del coeficiente Seebeck, los autores “*N. P. Santisteban y J. E. Rodríguez*” han propuesto que el coeficiente Seebeck puede ser descrito por la Ec. 4.3, ya que en las muestras estudiadas están presentes tanto fases metálicas de Bi puro, como semiconductoras, correspondientes a las aleaciones de Bi-Sb [81].

$$S(T) = AT + \frac{B}{T} + C \quad (4.3)$$

Donde A representa la componente de difusión metálica dada por modelo de MOTT (Ec. 4.4), B a la difusión semiconductor (Ec. 4.45) y C involucra los factores de dispersión presentes en el sistema.

$$S(T) = \frac{\pi^2 \kappa_B^2}{3qE_F} T \quad (4.4)$$

$$S(T) = \frac{\kappa_B}{q} \left(\frac{E_C - E_F}{\kappa_B T} + B \right) \quad (4.5)$$

Donde E_c es la banda de conducción y B un parámetro de dispersión

Efecto del tiempo de molido sobre las mediciones termoelectricas

En la figura 4.6 se han incluido curvas tipo Arrhenius, $\ln(\text{conductividad eléctrica } (\sigma))$ vs $1000/T$, para identificar las posibles energías de activación de la conductividad.

Como se describió en la sección de transporte eléctrico, la conductividad eléctrica de un semiconductor extrínseco presenta tres regímenes diferentes, dependiendo el intervalo de temperatura. El régimen intrínseco involucra transiciones banda–banda, es decir, transiciones electrónicas de la banda de valencia (BV) a la de conducción (BC) (véase Ec. 2.64 y figura 2.11).

Al realizar $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ y los cálculos correspondientes, se observa en la figura 4.7 que la muestra con 9 h de molienda, en el intervalo de 301-166 K presenta un régimen intrínseco, ya que la energía que tienen los electrones es de 50.7 meV y el E_g de esta composición reportado en la literatura es de 10 meV [53, 37], lo que origina la transición de la BV a la BC. A temperaturas menores de 145K se observa un rango de saturación [82]. Nosotros creemos que hay una impureza cuyo nivel es relativamente raso 4.89E-05 y se espera que a este intervalo de temperaturas las impurezas estén completamente ionizadas ($k_B T \approx 12.5 meV$).

En el caso de la muestra con 3.5 h de molienda se observa un comportamiento semiconductor en todo el intervalo de temperatura. A bajas temperaturas es probable que ocurra ionización por impurezas, ya que al realizar los cálculos correspondientes se tiene $E_i = 4 meV$ en un intervalo de temperatura de 140-80 K. A altas temperaturas se tiene el rango intrínseco, ya que el electrón tiene una energía de 33.9 meV en un intervalo de temperatura de 300-140 K. Los cuales son ligeramente mayores a los E_g reportados en la literatura [53, 37]

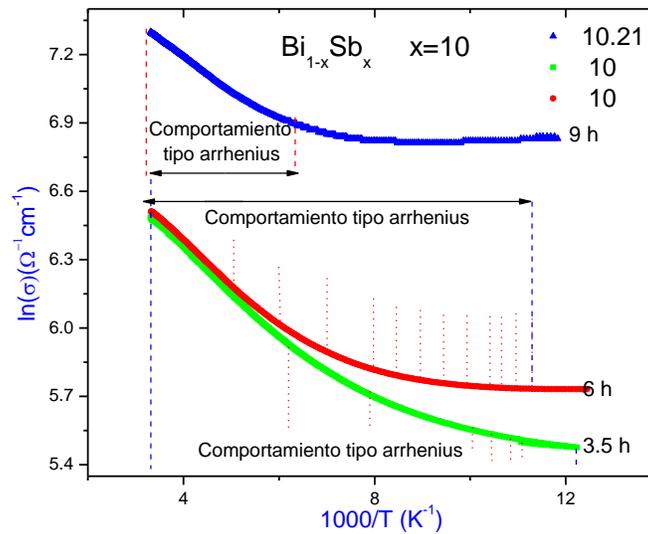


Figura 4.7. Curvas de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$, para la composición $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ sujeta a diferentes tiempos de molienda.

Con respecto a la muestra con 6 h de molienda creemos que su conductividad está en el régimen extrínseco en el intervalo de temperatura 124-87 K, ya que se tiene un $E_i = 4.69 meV$ (Tabla 4.4a), mientras que el rango intrínseco está en un intervalo de temperatura de 300-125 K $E_g = 21 meV$. Nótese que a 87K empieza un comportamiento de saturación de la conductividad.

Tabla 4.4 Energía de activación que necesita un electrón de la composición $Bi_{90}Sb_{10}$ con 9, 6 y 3.30 h de molienda.

a)

Muestra $Bi_{90}Sb_{10}$ con 6 h de molienda		
Intervalo de temperatura (K)	Energía de activación (eV)	Régimen
300-200	0.017	Intrínseco
199-166	0.014	Intrínseco
165-143	0.011	Extrínseco
142-125	0.0069	Extrínseco
124-118	0.0047	Extrínseco
117-111	0.0035	Extrínseco
110-105	0.0025	Extrínseco
104-100	0.0018	Extrínseco
99-95	0.0010	Extrínseco
94-93	0.0008	Extrínseco
92-90	0.0005	Extrínseco
89-87	0.0004	Extrínseco

b)

Muestra $Bi_{90}Sb_{10}$ con 3.5h de molienda		
Intervalo de temperatura (K)	Energía de activación (eV)	Régimen
301-153	3.39E-02	Intrínseco
152-125	1.06E-02	Intrínseco
124-100	6.17E-03	Extrínseco
99-95	4.03E-03	Extrínseco
94-91	3.46E-03	Extrínseco
89-81	1.5E-03	Extrínseco

c)

Muestra $Bi_{90}Sb_{10}$ con 9 h de molienda		
Intervalo de temperatura (K)	Energía de activación (eV)	Régimen de σ
301-166	0.0507	intrínseco
166-125	-----	Saturación
124-101	-----	Saturación

Con respecto al coeficiente Seebeck de las muestras anteriores, la figura 4.8 muestra las curvas S vs. T de la aleación $Bi_{90}Sb_{10}$ preparada a diferentes tiempos de molienda. Las muestras con un tiempo de molienda de 3.5, 6 y 9 h tienen magnitudes máximas de: $S_{max} = 68$ (155 K), 105 (240 K) y $91 \frac{\mu V}{K}$ (184K), respectivamente. Las temperaturas entre paréntesis, es la temperatura donde se observa los máximos de S . El comportamiento observado en todo el intervalo de temperaturas ha sido

atribuido a la existencia de bandas de impurezas que hay dentro del E_g de la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, y a la ionización de las mismas debido al desplazamiento del nivel de Fermi [80]. Por lo que al realizar el ajuste con la Ec. 4.3 se observa que las muestras con 3.5, 6 y 9 h de molienda presentan un comportamiento metálico en los intervalos de 155 K a 87 K, 240 K a 87 K y 87 K a 184 K, respectivamente. Mientras que las mismas presentan un comportamiento semiconductor en un intervalo de temperatura de 151 K a 300 K, 241 K a 300 K y 184 K a 300 K, respectivamente.

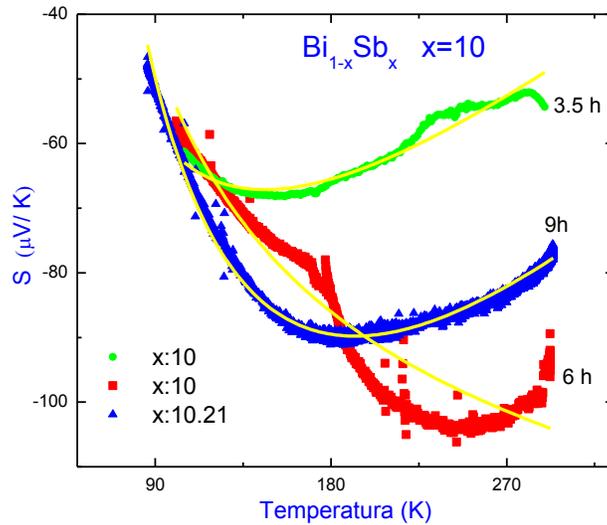


Figura 4.8. Comportamiento del coeficiente Seebeck vs Temperatura de la composición $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ a diferentes tiempos de molienda. La línea sólida, indica un ajuste de la ecuación 4.3.

En la figura 4.9 se muestra la curva $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ para la composición $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$ con diferentes tiempos de molienda. Se observa que todas las muestras presentan un comportamiento semiconductor [30] y se encontró que la curva experimental parece estar formada por pequeños segmentos de recta, lo cual indica, que la energía de activación no es única, sino que tiene una fuerte dependencia con la temperatura. Como la energía de activación (Anexo D, tabla D-1, D-2, D-3) de la conductividad depende tanto de los mecanismos de generación de portadores libres, como de los mecanismos de dispersión de electrones, estos mecanismos no son únicos, si no que dependen de la temperatura.

La figura 4.10 muestra la curva S vs T para la composición $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$ preparada a diferentes tiempos de molienda, se observa, que al ir incrementando el tiempo de molienda, el comportamiento metálico va disminuyendo. Este comportamiento se debe en primera instancia a las bandas indirectas que se tienen [53] y a la energía de ionización; y en segunda instancia a los mecanismos de dispersión fonón-electrón y electrón-electrón [83].

Los coeficientes que se obtuvieron son: 9 h, $S_{max} = -101.4$ (150K); 6 h, $S_{max} = -73$ (155K) y 3.5 h $S_{max} = -65 \frac{\mu V}{K}$ (148K).

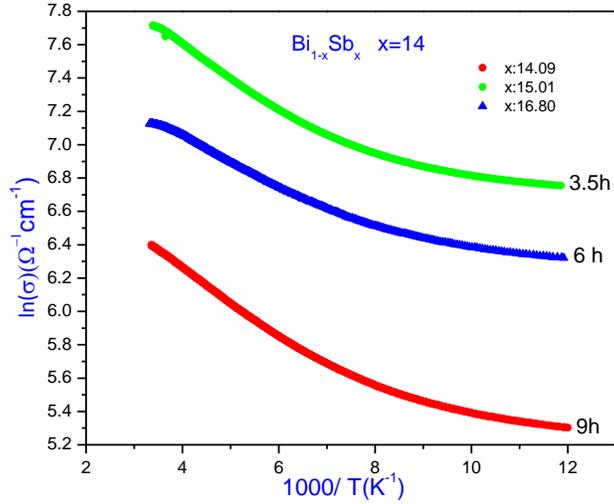


Figura 4.9 Curvas de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$, para la composición $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$ a diferentes tiempos de molienda.

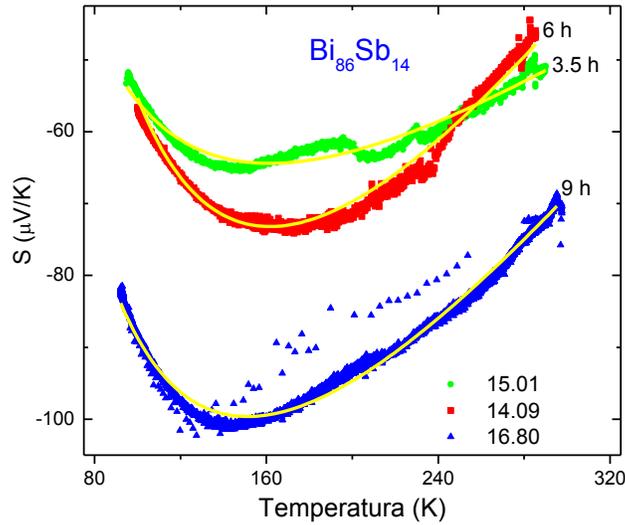


Figura 4.10. Comportamiento del Coeficiente Seebeck vs Temperatura para la estequiometría $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$ a diferentes tiempos de molienda. La línea sólida, indica un ajuste de la ecuación 4.3.

Al conocer la magnitud del coeficiente Seebeck y al utilizar la ecuación $S_{max} = \frac{E_g}{2qT_{max}}$, donde q es la carga de electrón y T_{max} es la temperatura a la que se encuentra el Seebeck máximo (S_{max}) [84], se puede conocer el tipo de comportamiento que se tiene, además, con esta ecuación, en el caso de un comportamiento semiconductor, se puede calcular el ancho de banda en diferentes puntos de temperatura. En la tabla 4.5 se puede apreciar el ancho de banda de la aleación $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$.

Tabla 4.5 Ancho en el mínimo del Coeficiente Seebeck, así como a temperatura ambiente de la aleación $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$

Características Generales de la composición $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$						
Muestra	Temperatura K	Seebeck $\mu\text{V}/\text{K}$	E_g (eV)	Temperatura K	Seebeck $\mu\text{V}/\text{K}$	E_g (eV)
3.5 Hrs	148	-65.16	0.010	285	-50.15	0.014
6 Hrs	155	-73.40	0.011	285	-47.00	0.013
9 Hrs	137	-101.04	0.014	285	-73.83	0.021

Efectos del método de preparación de la muestra sobre las mediciones termoeléctricas

En la figura 4.11 muestra la curva $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ para la composición $\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$ sujeta a diferentes tiempos de molienda. La muestra con 2.7P h tiene una saturación [85], en un intervalo de $99 - 80\text{K}$. Mientras que las muestra con 2.7, 6 y 9 h de molido tienen un comportamiento semiconductor.

Dichos comportamientos se atribuyen a: la densidad de portadores de carga, la energía de ionización y el cambio de posición de las bandas L_a , L_s y H [71, 86]. Cabe recordar que el modelo de bandas de Blount and Cohen a una concentración $x = 0.20$, la banda de huecos pesados de Sb (H) empieza a tener contribuciones, por lo que, la estructura de bandas del material adquiere la configuración de un material de un ancho de banda pequeño, por lo cual, la densidad de portadores incrementa [30].

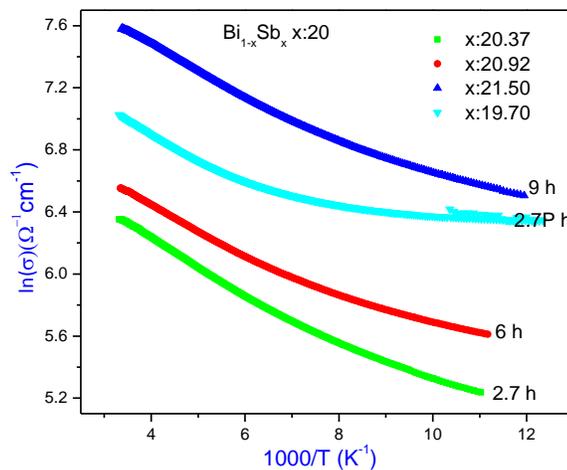


Figura 4.11 Curvas de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$, para la composición $\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$ a diferentes tiempos de molido.

La figura 4.12 muestra la curva S vs T para la composición $\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$ a diferentes tiempos de molienda. Cabe recordar que a la muestra 2.7h Polvos se le realizó un ligero cambio, descrito en líneas

anteriores, la cual tiene un $S = -107 \mu V/K$ a $280 K$. Se creó, que al tener tamaños de cristal pequeños de los elementos Bi y Sb (Anexo B) promueven el proceso de interdifusión, a un proceso similar al *soldering*, lo que permite obtener la aleación en un periodo de tiempo corto y a mejorar las propiedades termoeléctricas, por la difusión de fronteras granos [55]

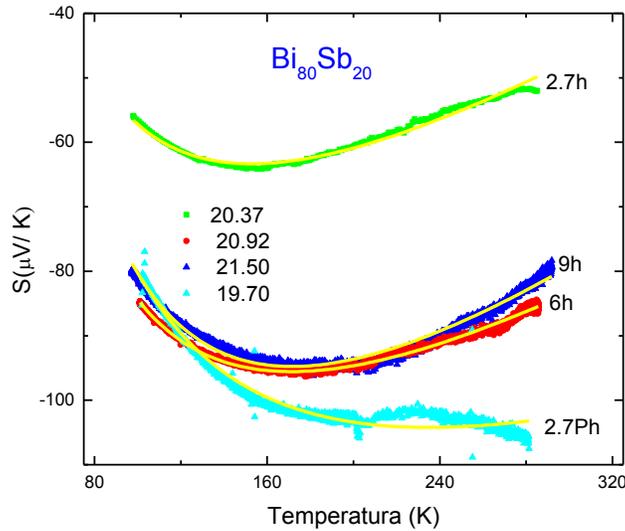


Figura 4.12. Comportamiento del coeficiente Seebeck vs Temperatura de la composición $Bi_{80}Sb_{20}$ a diferentes tiempos de molido. La línea sólida, indica un ajuste de la ecuación 4.3.

4.3.2 RESUMEN DE RESULTADOS

En las siguientes tablas se resumen los resultados que se obtuvieron de muestras recocidas, cabe resaltar que el coeficiente Seebeck es el máximo que se alcanzó y la temperatura debajo de éste indica a que temperatura se alcanzó este máximo

Tabla 4.6. Resultados obtenidos de la composición $Bi_{80}Sb_{20}$ a diferentes tiempos de molienda.

Muestra	BiSb1	BiSb3	BiSb2	BiSb10
Estequiometria.	$Bi_{80}Sb_{20}$	$Bi_{80}Sb_{20}$	$Bi_{80}Sb_{20}$	$Bi_{80}Sb_{20}$
Tiempo de molido (h)	2.7	2.7 P	6	9
Tamaño de cristal (nm).	56.2	35.92	35.93	29.9
Coeficiente Seebeck ($\mu V/K$)	-64.111 T:155 K	-106 T:280K	-96.483 T:179 K	-95.62 T:173 K

Tabla 4.7 Resultados obtenidos de la composición $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ a diferentes tiempos de molienda.

Muestra	BiSb4	BiSb5	BiSb9
Estequiometria.	$\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$	$\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$	$\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$
Tiempo de molido (h)	3.5	6	9
Tamaño de cristal (nm)	39.25	35.92	37.42
Coefficiente Seebeck ($\mu\text{V}/\text{K}$)	-68.321 T:148.322 K	-102.91 T:231.489 K	-90.690 T:174.98 K

Tabla 4.8 Resultados obtenidos de la composición $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$ a diferentes tiempos de molienda.

Muestra	BiSb6	BiSb7	BiSb8
Estequiometria	$\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$	$\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$	$\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$
Tiempo de molido (h)	6	3.5	9
Tamaño de cristal (nm)	30	35.6	32
Coefficiente Seebeck ($\mu\text{V}/\text{K}$)	-177.28 T = 205K	-74 T = 167K	-102.26 T = 143K

4.4 MEDICIONES DEL COEFICIENTE SEEBECK Y DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS POR SPS

En esta sección se presentan los resultados de las mediciones eléctricas que se realizaron en la Universidad de Clemson. La estancia en esta universidad tuvo como objetivo mediciones termoeléctricas a nuestras aleaciones y compararlas con las que se obtuvieron en México. Sin embargo, el proceso térmico que se realizó allá no es el mismo que se aplicó en México, pero los resultados que se obtuvieron son interesantes y se discutirán en este apartado para las dos composiciones que su pudieron realizar. Además, fue interesante hacer notar que no hay reportes en la literatura, sobre las propiedades termoeléctricas del material $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ sinterizadas por SPS [55, 56, 51, 54, 45, 87, 88, 89, 90].

Las muestras a las que se les aplicó dicho proceso térmico fueron molidas durante 9 h. La composición nominal de las mismas son: $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ y $\text{Bi}_{83.20}\text{Sb}_{16.80}$.

La figura 4.13 muestra las curvas $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ de las muestras $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ y $\text{Bi}_{83.20}\text{Sb}_{16.80}$. La muestra $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ tiene punto máximo de saturación y tiende a decrecer; por lo que es claro observar una transición metal semiconductor, ya que a una concentración de $x \approx 7\%$ Sb, el traslape entre la BC

en el punto L y la BV en el punto T va disminuyendo [90]. Es posible que estas transiciones estén presentes al tener un contenido de Sb $x \approx 10$, ya que en dicha concentración, es sensible a los efectos de la presión y temperatura [73]. Además, de que todas las impurezas están ionizadas a partir 199 K (Tabla 4.9), ya que la energía de ionización que necesita un electrón es de $\approx 1.4 \times 10^{-5} eV$ generando la formación de bandas de impurezas [80].

Sin embargo en la muestra $Bi_{83.2}Sb_{16.8}$ la resistividad tiene un comportamiento semiconductor, lo cual concuerda con el comportamiento observado en el coeficiente Seebeck. Esto se debe a las bandas indirectas que tiene esta composición.

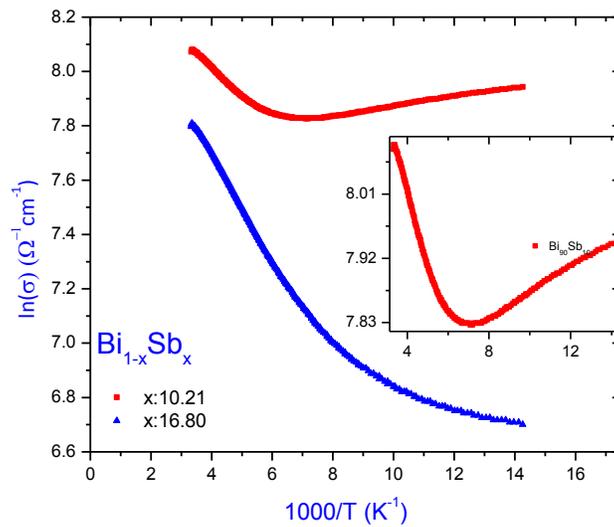


Figura 4.13. Curvas de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ de las composiciones $Bi_{90}Sb_{10}$ y $Bi_{83.2}Sb_{16.8}$ con 9h de molienda.

Tabla 4.9. Energía de activación que necesita un electrón, de las composiciones a) $Bi_{83.2}Sb_{16.8}$ y b) $Bi_{90}Sb_{10}$, con 9 h de molienda, en muestras sinterizadas por SPS.

a)

Muestra $Bi_{83.2}Sb_{16.8}$ con 9 h de molienda		
SPS		
Intervalo de temperatura (K)	Energía de activación (eV)	Régimen
300-142	1.32E-05	Intrínseco
142-101	672E-06	Saturación

b)

Muestra $Bi_{90}Sb_{10}$ con 9 h de molienda		
SPS		
Intervalo de temperatura (K)	Energía de activación (eV)	Régimen
300-200	1.46E-02	Intrínseco
199-101	6.72E-06	Saturación

La figura 4.14 muestra las curvas S vs. T de las muestras $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ y $\text{Bi}_{83.20}\text{Sb}_{16.80}$ con 9 h de molienda, de la cual se observa que el coeficiente Seebeck depende de la temperatura y del contenido de antimonio, ya que las curvas correspondientes están separadas una por otra ($S = -115 \mu\text{V}/\text{K}$ a 175 K y $S = -140 \mu\text{V}/\text{K}$ a 150 K , respectivamente), indicando que se tiene otra composición.

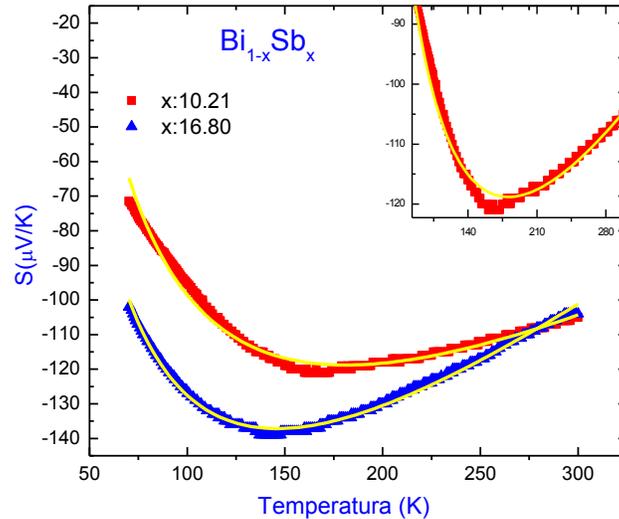


Figura 4.14. Comportamiento del Coeficiente Seebeck vs Temperatura de las composiciones $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ y $\text{Bi}_{83.20}\text{Sb}_{16.80}$ con 9 h de molido. La línea sólida, indica un ajuste de la ecuación 4.3.

4.5 COMPARACIÓN DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS Y SINTERIZADAS

Al comparar las mediciones del coeficiente Seebeck y conductividad eléctrica en ambos tratamientos térmicos, se observa que las muestras sinterizadas por SPS tienen mejores propiedades termoeléctricas, que las recocidas. Esto sucede principalmente por la deformación plástica que sufre la muestra durante el proceso de SPS.

Para la comparación de dichos proceso térmico se utilizó el Factor de Potencia (FP). Este parámetro es una primera evaluación de las propiedades termoeléctricas del material, ya que involucra dos cantidades contenidas en el ZT (Ec. 1.4), que son fáciles de medir.

La Figura 4.15a muestra el FP de las muestras recocidas y se observa que éste depende del contenido de Sb y del tiempo de molido. Además es interesante observar que la muestra $\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$ polvos, su temperatura de operación óptima aumenta, comparada con las otras muestras, la cual es de 250°K . No se tiene identificado porque sucede este comportamiento.

En la figura 4.15b se puede observar cómo el contenido Sb afecta las propiedades eléctricas. Tal es el caso de la muestra con un contenido de Sb $x = 10$, la cual tiene un $FP = 1.1 \text{ W}/\text{mK}$, en comparación con la muestra con un contenido de Sb $x = 16.8$, la cual tiene $FP = 0.8 \text{ W}/\text{mK}$. Al tener

estos FP y al compararlos con el de la aleación de Bi_2Te_3 tipo-P (Anexo A, Fig. 1.4c), se observa que el FP de la aleación $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ es semejante en magnitud a éste, por lo que puede ser utilizado como material termoeléctrico. Además, también se observa un inserto, donde, se comparan dichos procesos térmicos, por lo que se resume que el SPS mejora las propiedades termoeléctricas.

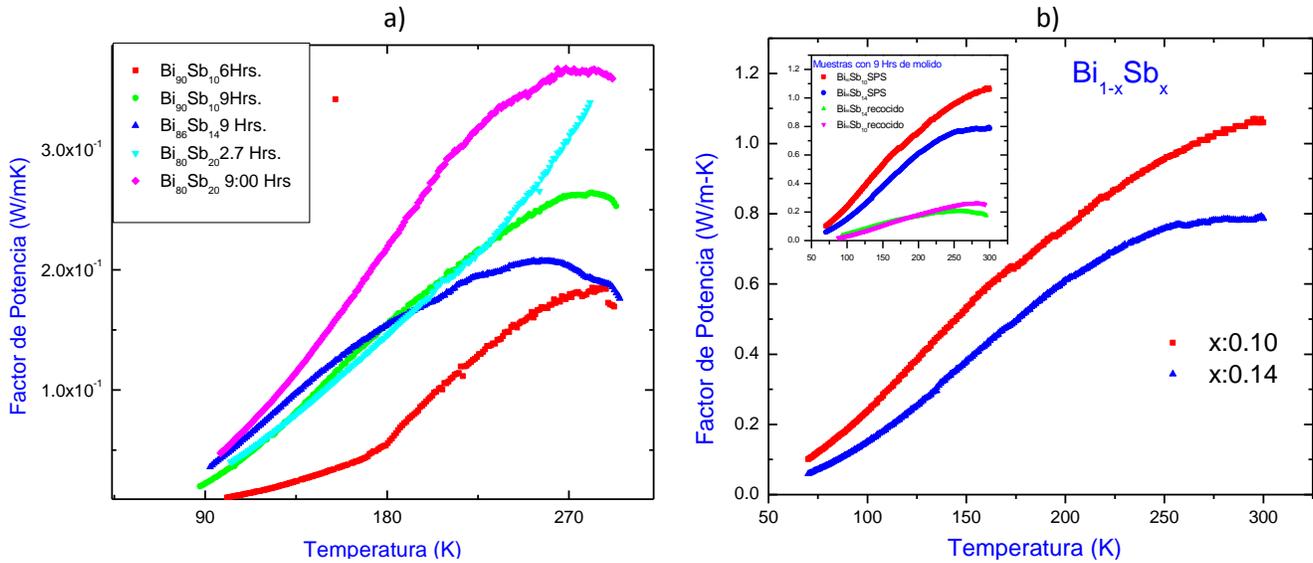


Figura 4.15. a) Comportamiento del Factor de Potencia vs Temperatura de las aleaciones $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ con 6 y 9 h de molienda; $\text{Bi}_{86}\text{Sb}_{14}$ con 9 h de molienda; y $\text{Bi}_{80}\text{Sb}_{20}$ con 2.7 y 9 h de molienda, usando recocido como proceso térmico. b) Comportamiento del Factor de Potencia vs Temperatura de las aleaciones $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ y $\text{Bi}_{83.20}\text{Sb}_{16.8}$ con 9 h de molienda, usando SPS como proceso térmico.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron las propiedades termoeléctricas de la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 10, 14, 20$), las cuales se eligieron dentro del comportamiento semiconductor a temperatura ambiente, según literatura reportada.

Las muestras de dicha aleación se prepararon por Molienda Mecánica (BM) y se realizaron dos tratamientos térmicos como; recocido y Sinterizado de Plasma por Chispa (SPS). Donde, nuestros resultados indican una fuerte dependencia de las propiedades termoeléctricas con el modo de preparación.

La observación fue que, la técnica BM produce materiales nanoestructurados, lo cual es deseable para los termoeléctricos, sin embargo, el tratamiento térmico es el factor determinante. Para una misma condición de molienda, el SPS produce materiales con mejor eficiencia termoeléctrica que el recocido continuo. Este comportamiento se atribuye a que la técnica SPS conserva las propiedades microestructurales iniciales que tiene el material en polvo; creando canales que mejoran la conductividad eléctrica.

El valor más alto de Factor de potencia se obtuvo en la muestra $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ con 9 h de molienda y SPS como tratamiento térmico, el cual fue $1.06 \frac{W}{m-K}$ a 300 K. En tanto que el valor máximo obtenido en muestras recocidas fue $0.03 \frac{W}{m-K}$ a 267.45 K bajo las condiciones que se mencionaron.

Esta aleación tiene propiedades físicas singulares. De acuerdo con el comportamiento observado en la conductividad eléctrica la aleación muestra cambios de fase dependiendo de su temperatura de operación. Por ejemplo, se observa que el ancho de banda prohibida cambia con el contenido de Sb y también con la temperatura. En particular la muestra $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$ con 9 h de molienda, tratada térmicamente por SPS muestra la transición semimetal-semiconductor a una temperatura de 200 K. Sin embargo la muestra tratada con recocido continuo presenta una saturación de portadores en un intervalo de 80-166 K. Cabe resaltar que al realizar las mediciones del coeficiente Seebeck, éste muestra un signo negativo, lo cual significa que los portadores mayoritarios son electrones

Otras de las observaciones relevantes es que antes de aplicar los tratamientos térmicos a las muestras, apareció un pico de baja intensidad que corresponde a Sb puro, sin embargo, al aplicar dichos tratamientos térmicos, éste desaparece. Otra observación fue que al mantener un tiempo prolongado de molienda el Sb se evapora, por lo que es conveniente agregar una cantidad adicional de antimonio, para que al terminar el proceso de BM se obtenga el porcentaje estequiométrico establecido.

Las propiedades termoeléctricas de los materiales preparados fueron comparables a los reportados en la literatura. Esto a pesar de las condiciones experimentales que se utilizaron, ya que no se utilizó una atmosfera inerte durante la molienda mecánica.

REFERENCIAS

- [1] «http://es.wikipedia.org/wiki/Alessandro_Volta,» Jimmy Wales. [En línea]. [Último acceso: Noviembre 2013].
- [2] Telkes, M. (1947). <<The Efficiency of Thermoelectric Generators.>> I. *Journal of Applied Physics*, 18(12), 1116-1127.
- [3] S. J. Xochimitl, Síntesis de materiales termoeléctricos vía AM-SPS y su aplicación en una nueva estructura de celda termoelectrica, Puebla: Benemerita Universidad Autonoma de Puebla, 2013.
- [4] Snyder, G. J., & Toberer, E. S. (2008).<< Complex thermoelectric materials>>. *Nature materials*, 7(2), 105-114.
- [5] Lin, Y. M. (2000). *Fabrication, characterization and theoretical modeling of Te-doped Bi nanowire systems for thermoelectric applications* (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- [6] A. Ibrahim Ibrahim, A. M., & Thompson, D. A., «Thermoelectric Properties of BiSb Alloys,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 12, n 1 pp. 29-36, 1985.
- [7] T. M. (2011). Thermoelectric phenomena, materials, and applications. *Annual Review of Materials Research*, 41, 433-448.
- [8] T. M. T. (Ed), «Theory of Thermal Conductivity,» de *Thermal Conductivity. Theory, Properties and Applications.*, New york, Kluweer Academis/ Plenun Publishers, 2004, p. 4.
- [9] T. M. Tritt, « Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications» *In Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1-11, 2002.
- [10] Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Lan, Y., Minnich, A., Yu, B., ... & Ren, Z. (2008). High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 320(5876), 634-638.
- [11] J. MccOY, « Thermoelectric Technology Current Trends in Materials,» Hi-Z Technology, Inc., ASM San Diego, 2012.
- [12] Sootsman, J. R., Chung, D. Y., & Kanatzidis, M. G. (2009). New and old concepts in thermoelectric materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(46), 8616-8639.
- [13] T. M. Tritt, «Semiconductors and semimetals Vol 69,» de *Recent Trends in Thermoelectric Material Research I*, USA, Treatise, 2001, pp. 139-253.

- [14] Nolas, G. S., Poon, J., & Kanatzidis, M. (2006). Recent developments in bulk thermoelectric materials. *MRS bulletin*, 31(03), 199-205.
- [15] S. B. S. G. Kuazlarich, «Zintl phases for thermoelectric devices,» *The international journal for inorganic, organometallic and bioinorganic chemistry*, vol. 21, pp. 2099-2107, 2007.
- [16] DiSalvo, F. J. (1999). Thermoelectric cooling and power generation. *Science*, 285(5428), 703-706.
- [17] D. Rowe, *Handbook of Thermoelectrics Macro to Nano*, Boca Raton: CRC, 2005.
- [18] Gharleghi, A., Chang, H. Z., Chen, Y. C., Yang, Y. W., & Liu, C. J. (2013). Fabrication and Thermoelectric Power Factor of CoSb₃ Prepared using Modified Polyol Process and Evacuated-and-Encapsulated Sintering. *Journal of electronic materials*, 42(7), 1564-1567.
- [19] Martin, J., Nolas, G. S., Wang, H., & Yang, J. (2007). Thermoelectric properties of silicon-germanium type I clathrates. *Journal of Applied Physics*, 102(10), 103719.
- [20] Nolas, G. S., Vanderveer, D. G., Wilkinson, A. P., & Cohn, J. L. (2002). Temperature dependent structural and transport properties of the type II clathrates A₈Na₁₆E₁₃₆ (A= Cs or Rb and E= Ge or Si). *Journal of applied physics*, 91(11), 8970-8973.
- [21] J. d. I. C. A. RC Hibbeler, *Mecánica de Materiales.*, México: Pearson Educacion 2006, 2006.
- [22] X. Fan, «Microstructure and thermoelectric properties of n-type Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15} prepared by mechanical alloying and plasma activated sintering,» *Journal of alloys and compounds*, n° 420, pp. 256-259, 2006.
- [23] J. Yang, «Thermoelectric properties of n-type (BiSe)(BiTe) prepared by bulk mechanical alloying and hot pressing,» *Journal of Alloys and COMPOUNDS*, n° 312, pp. 326-330, 2000.
- [24] Panachaveettil, O. J., Vaidyanathan, R., Krasinski, J. S., & Vashae, D. (2012, April). Anomalous thermoelectric behavior of BiSeTe doped with SiGe: As. In *Green Technologies Conference, 2012 IEEE* (pp. 1-4). IEEE.
- [25] F. J. DiSalvo, «Thermoelectric Cooling and power generation,» *Science*, vol. 285, pp. 703-706, 1999.
- [26] B. Lenoir, «"Transport properties of Bi-rich Bi-Sb alloys",» *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, n° 1, pp. 89-99, (1996)..
- [27] B. Lenoir, « Growth of Bi_{1-x}Sb_x alloys by the traveling heater method,» *K. Phys. Chem. Solids*, vol. 56, n° 1, pp. 99-105, 1995.
- [28] Smith, G. E., & Wolfe, R, «Thermoelectric Properties of Bismuth-Antimony Alloys,» *Journal Applied Physics*, vol. 33, n° 3, pp. 841-846, 1962.

- [29] Chao, P. W., Chu, H. T., & Kao, Y. H. (1974). Nonlinear band-parameter variations in dilute bismuth-antimony alloys. *Physical Review B*, 9(10), 4030.
- [30] Lenoir, B., Dauscher, A., Devaux, X., Martin-Lopez, R., Ravich, Y. I., Scherrer, H., & Scherrer, S. (1996, March). Bi-Sb alloys: an update. In *Thermoelectrics, 1996., Fifteenth International Conference on* (pp. 1-13). IEEE.
- [31] Martin-Lopez, R., Lenoir, B., Dauscher, A., Devaux, X., Dümmler, W., Scherrer, H., ... & Remy, J. F. (1997). Bi-Sb semiconductor alloy synthesized by mechanical alloying. *Scripta materialia*, 37(2), 219-226.
- [32] M. Miyajima, «Thermoelectric Properties of Bi-Sb Composite Preparation by Mechanical Alloying,» de *15th International Conference on Thermoelectrics*, Francia, 1996.
- [33] Y. Suse, «Structure and Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ Ceramics using particles produced by hydrogen arc-plasma,» de *XII International Conference Thermoelectric*, France, 1995.
- [34] Devaux, X., Brochin, F., Dauscher, A., Lenoir, B., Martin-Lopez, R., Scherrer, H., & Scherrer, S. (1997). Production of ultrafine powders of Bi-Sb solid solution. *Nanostructured materials*, 8(2), 137-147.
- [35] Cochrane, G., & Youdelis, W. V. (1972). Transport and thermoelectric properties of bismuth and Bi-12 at pct Sb alloy powder compacts. *Metallurgical Transactions*, 3(11), 2843-2850.
- [36] M. Banga, «Peculiarities of the structure and thermoelectric Properties of extruded samples of $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.2}$,» *Neorg. Mater.*, vol. 22, nº 4, pp. 619-5622, 1986.
- [37] Nakamura, F., Kousa, Y., Taskin, A. A., Takeichi, Y., Nishide, A., Kakizaki, A., ... & Matsuda, I. (2011). Topological transition in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ studied as a function of Sb doping. *Physical Review B*, 84(23), 235308.
- [38] J. Peltie, *Ann. Chim.Phys.*, vol. 56, p. 371, 1834.
- [39] Gurevich, Y. G., & Logvinov, G. N. (2007). Theory of thermoelectric cooling in semiconductor structures. *Revista mexicana de física*, 53(5), 337.
- [40] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and thermoelectric cooling*, Great Britain: Infosearch, Ltd, 1957, 1957.
- [41] Tian, Z., Lee, S., & Chen, G. (2014). A comprehensive review of heat transfer in thermoelectric materials and devices. *Ann. Rev. Heat Transfer*, 17, 425-483.
- [42] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and devices Basic Principles*, New York: McGraw-Hill, 2003.
- [43] «http://fog.ccsf.cc.ca.us/~wkaufmyn/ENGN45/Course%20Handouts/15_ElectricalProps/08_ImpuritiesConductivitySemiconductors.html,» [En línea].

- [44] Nolas, G. S., & Goldsmid, H. J. (2004). Thermal conductivity of semiconductors. In *Thermal Conductivity* (pp. 105-121). Springer US.
- [45] Schiferl, D., & Barrett, C. S. (1969). The crystal structure of arsenic at 4.2, 78 and 299 K. *Journal of Applied Crystallography*, 2(1), 30-36.
- [46] T. M. Tritt, «Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I,» de *Semiconductors and Semimetals*, vol. 69, USA, AP, 2001, pp. 101-132.
- [47] B. L. a. H. Scherrer, «An Overview of Recent Developments for BiSb Alloys,» de *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*, vol. 69, USA, AP Semiconductors and Semimetals vol 69, 2001, pp. 101-132.
- [48] Andrei J. Levin, *The Effect of Crystalline Orientation and Band Non-parabolicity on the Electronic Properties Bismuth Nanowires*, Massachusetts Institute of Technology, June 2008, p. 62.
- [49] Cornelius, T. W., & Toimil-Molaes, M. E. (2010). Finite-and Quantum-size Effects of Bismuth Nanowires
- [50] J.-P. Issi, «Low Temperature Transport Properties of the Group V Semimetals,» *Aust. J. Phys*, vol. 32, pp. 585-628, 1979.
- [51] B. Leinor, «Electron and Hole transport in undoped Bi_{0.96}Sb_{0.04} alloys,» *Phys. Review B*, vol. 57, n° 18, pp. 11 242-11 250, 1998.
- [52] J. A. L., «Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys,» *Phyc. Review*, vol. 114, n° 6, p. 1518–1528, 1959.
- [53] S. Dutta, «Effect of pressure and temperature on thermopower of Bi-Sb alloy,» *Physica B*, vol. 405, p. 1239–1243, 2010.
- [54] H. J. Liu, «High-Pressure Preparation and Thermoelectric Properties of Bi_{0.85}Sb_{0.15},» *Journal of Electronic Materials*, vol. 35, n° 7, 2006.
- [55] K. Malik, «Sb concentration dependent structural and resistive properties of polycrystalline Bi-Sb alloys,» *Applied Physics*, p. 083706, 2012.
- [56] B. Leinor, "Effect of Antimony Content on the Thermoelectric Figure of Merit of Bi_{1-x}Sb_x alloys," *J. Phys. Chem Solids*, vol. 59, no. 1, pp. 129-134, 1998.
- [57] U. Mizutam, Introduction de Hume Rutery Rules for Structurally Complex Alloy Phases, USA: CRC Press A taylor and Francis Book, 2011, pp. 1-2.

- [58] R. Martin-Lopez, «Mechanical Alloying of BiSb Semiconducting alloys,» *Materials Science and Engineering*, vol. A248, pp. 147-152, 1998.
- [59] D. Rowe, «Preparation of Thermoelectric Materials by Mechanical,» de *CRC Handbook of Thermoelectric*, Boca Raton , CRC Prees, 1995, p. 12.2.
- [60] C. Suryanarayana, «Mechanical alloying and milling,» *Progress in Materials Science*, vol. 46, p. 25, 2001.
- [61] C. C. Koch, «Processing of the structural monocrystalline materials,» de *Structural Nanocrystalline Materials.*, New York, Cambridge University Press, 2007, p. 30.
- [62] M. Omori, «Sintering, consolidation reaction and crystal growth by spark plasma system (SPS),» *Materials Science and Engineering*, vol. A. 287, pp. 183-188, 2000.
- [63] R. Aalund, «Spark Plasma Sintering,» *Ceramic Industry Magazine* , 2008.
- [64] M. Tokita, «Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology,» *J. Soc Powder Tech* , vol. 30, pp. 790-804, 1993.
- [65] J. K. P.M. Chaikin, «Apparatus for Thermopower measurements on Organic Conductors,» *Rev. Sci Instrument* , vol. 46, nº 2, pp. 218-219, 1975.
- [66] L. L. & R. Escudero, «Anisotropic Thermoelectric Power of Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈ Single Crystal,» *Physica B*, vol. 165, pp. 1211-1212, 1990.
- [67] A. Pope, «Apparatus for the rapid measurement of electrical transport properties for both "needle-like" and bulk materials,» *Review Scientific Instruments*, vol. 72, nº 7, pp. 3129-3131, 2001.
- [68] R. Martin-Lopez, «Thermoelectric properties of Mechanical alloyed Bi-Sb alloys,» *Applied Physics A Materials* , vol. 68, pp. 597-602, 1999.
- [69] N. Santisteban, «Thermoelectric and Transport Properties in Bi_{0.88}Sb_{0.12} Alloys,» *Revista Colombiana de fisica*, vol. 43, nº 2, 2011.
- [70] S.-J. L. Kang, *Sintering, Densification, Grain Growth and Microstructure*, Oxford, 2005, pp. 4-8.
- [71] S. Dutta, «Thermal and electronic properties of Bi_{1-x}Sb_x alloys» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 567, pp. 305-309, 2009.
- [72] Koch, C. C., & Cho, Y. S. (1992). Nanocrystals by high energy ball milling. *Nanostructured Materials*, 1(3), 207-212.

- [73] K. F. C. L. R. W. Lawrence S. Lerner, «Energy Band Parameters and relative Band-Edge Motions in the BiSb Alloy System near the Semimetal-Semiconductor Transition,» *Review of Modern Physics*, vol. 40, nº 4, p. 6, 1968.
- [74] O. R. Yu Ming Lin, «Semimetal-semiconductor transition in Bi_{1-x}Sb_x alloy nanowires and their thermoelectric properties» *Applied Physics Letters*, vol. 81, nº 13, 2002.
- [75] F. B. A. D. B. L. R. M.-L. H. S. S. X. Devaux, «Observation of the grain size influence on the thermoelectric properties,» *16 International Conference on Thermoelectric IEEE*, pp. 199-202, 1997.
- [76] Google, «Power Stream Technology,» [En línea]. Available: <http://www.powerstream.com/vapor-pressure.htm>. [Último acceso: 12 febrero 2015].
- [77] Cullity, «The Determination of Crystal Structure,» de *Elements of X-ray Diffraction*, Indiana, Addison-Wesley Metallurgy Series, 1956, pp. 304-309.
- [78] Researchgate, «Researchgate,» [En línea]. Available: http://www.researchgate.net/post/When_XRD_analyzed_what_does_it_mean_when_a_shifted_peak_is_either_left_hand_or_right_hand2. [Último acceso: 22 febrero 2015].
- [79] D. F. Girgsdies, «www.google.com,» Institut der Max Planck-Gesellschaft, [En línea]. Available: www.fh-berlin.mpg.de/.../frank_girgsdies__phase_analysis_and_structure_refinement__131129.pdf. [Último acceso: 23 febrero 2015].
- [80] K. D. a. Y. G. P. N.B. Brandt, «Metal-Semiconductor Transitions in Bi_{1-x}Sb_x Alloys under Pressure,» *Soviet Physics- Solid State*, vol. 13, nº 10, 1972.
- [81] N. S. y. J. E. Rodriguez, «Propiedades termoelectricas y de transporte en aleaciones de Bi_{0.88}Sb_{0.12},» *Revista Colombiana de Física*, vol. 43, nº 2, pp. 433-437, 2011.
- [82] E. Rogacheva, «Transition into gapless state and concentration anomalies in the properties of Bi_{1-x}Sb_x solid solutions,» *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 20211-1-3, 2009.
- [83] Malik, K., Das, D., Bandyopadhyay, S., Mandal, P., Deb, A. K., Srihari, V., & Banerjee, A. (2013). Temperature-dependent structural property and power factor of n type thermoelectric Bi_{0.90}Sb_{0.10} and Bi_{0.86}Sb_{0.14} alloys. *Applied Physics Letters*, 103(24), 242108.
- [84] H. G. a. J. Sharp, «Estimation of the Thermal Band Gap of a Semiconductor from Seebeck Measurements,» *Journal of Electronic Materials*, vol. 28, nº 7, 2009.
- [85] S. W. H. L. X. T. Tinting Luo, «Low temperature thermoelectric properties of melt Spun Bi₈₅Sb₁₅ Alloys,» *Intermetallics*, vol. 32, pp. 96-102, 2013.

- [86] Teramoto, T., Komine, T., Yamamoto, S., Kuraishi, M., Sugita, R., Hasegawa, Y., & Nakamura, H. (2008). Influence of the band structure of BiSb alloy on the magneto-Seebeck coefficient. *Journal of Applied Physics*, 104(5), 053714.
- [87] H. Kitagawa, «Thermoelectric properties of Bi–Sb semiconducting alloys prepared by quenching and annealing,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, pp. 1223-1227, 2004.
- [88] A. Soni, «Interface Driven Energy Filtering of Thermoelectric Power in Spark Plasma Sintered Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} Nanoplatelet Composites,» *Nano Letters*, vol. 12, pp. 4305-4310, 2012.
- [89] W. M. YIM, «Bi-Sb ALLOYS FOR MAGNETO-THERMOELECTRIC AND THERMOMAGNETIC COOLING,» *Solid State Electronics*, vol. 25, pp. 1141-11-65, 1972.
- [90] A. Y. V. P. M. D. E.I. Rogacheva, «Concentration anomalies of properties in Bi-Sb semimetallic solid solutions,» *Journal of physics and chemistry of solids*, vol. 69, pp. 580-584, 2008.

ANEXO A

MUESTRAS DE $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ Y $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$

En este anexo, se presenta el trabajo que se realizó en la estancia de tres meses (1 de Junio al 31 de agosto del 2013) en la Universidad de Clemson.

Antecedentes

EL trabajo realizado consistió en la preparación y caracterización de las aleaciones $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ como semiconductor tipo-N y $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ como material tipo-P.

Estos materiales se obtuvieron mediante molienda mecánica, pero utilizando un BM tipo vibratorio. Como se mencionó previamente, esta técnica produce materiales nanoestructurados [1] con propiedades termoeléctricas singulares que conducen a un incremento de ZT

Se realizaron cuatro aleaciones diferentes para el material tipo-N y tres para el material tipo-P (Tabla 1). A estas composiciones se les aplicó un tiempo de molido de 10 Hrs, pero a la aleación $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.0}\text{Se}_{1.0}$ se le aplicó un tiempo de molido de 5hrs, para observar si existe alguna diferencia en las mediciones termoeléctricas. El resultado fue que las variaciones son mínimas por lo cual se optó por una molienda de 10 h.

A las aleaciones en polvo obtenidas del equipo de BM se les realizó caracterización de Rayos-x y termoeléctricas.

La caracterización estructural de los polvos indicó que se obtuvieron las aleaciones, los cuales fueron sinterizados por SPS, para obtener las pastillas usadas en la caracterización termoeléctrica (Coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y conductividad térmica).

Tabla 1 Composición de los materiales termoeléctricos tipo-N y tipo-P

Aleaciones Tipo-N	Aleaciones tipo-P
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7}$	$\text{Bi}_{1.88}\text{Sb}_{0.22}\text{Te}_3$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.0}\text{Se}_{1.0}$	

Detalles de la preparación de las muestras.

Se utilizó una caja de guantes con un atmosfera de argón altamente purificada (Fig. 1) para pesar los polvos base de: Bi (Bismuto, alfa Aesar 200 mesh), Sb (Antimonio alfa Aesar 200 mesh), Te (Teluro, alfa Aesar 325 mesh) y Se (Selenio alfa Aesar 200 mesh). Después de pesar los polvos, éstos fueron mezclados y cargados en la jarra del BM, para alear mecánicamente los materiales en preparación, en

este caso utilizando un BM Vibratorio (Fig. 2). En el caso de las aleaciones $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ se utilizó un BM planetario.



Figura 1 Cámara de guantes LABCONCO con atmosfera de argón



Figura 2. A) Equipo Vibrator Milling, b) Jarra del equipo del laboratorio CAML, de la Universidad de Clemson.

Los polvos resultantes se caracterizaron por difracción de Rayos-X (Fig. 3) y las fases presentes se identificaron comparando los difractogramas con los patrones.



Figura 3. Equipo de Rayos-x, ocupado para la caracterización de los materiales termoeléctricos tipo-N y tipo-P

Resultados obtenidos.

En la figura 4 se muestra el difractograma para cada una de las aleaciones tipo-N. Los picos observados en el mismo están en un buen acuerdo con el patrón correspondiente a la aleación $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [JCPD 00-050-0954].

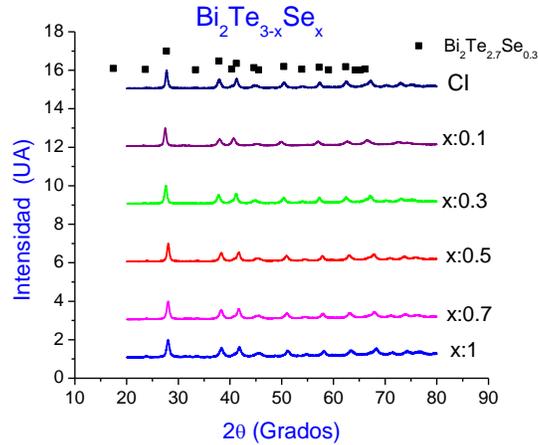


Figura 4 Difractograma de Rayos-X, para las diferentes composiciones del material tipo-N.

Siguiendo un procedimiento similar y tomando como referencia el patrón correspondiente $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [JCPD-00-045-1228], se corroboró que se obtuvo la aleación tipo-P (Fig. 5).

Una vez caracterizado los polvos se prepararon las pastillas en el equipo de sinterizado SPS-515S, (Fig.3.4, cap III, sección procesos térmicos) y se procedió a realizar la caracterización termoeléctrica.

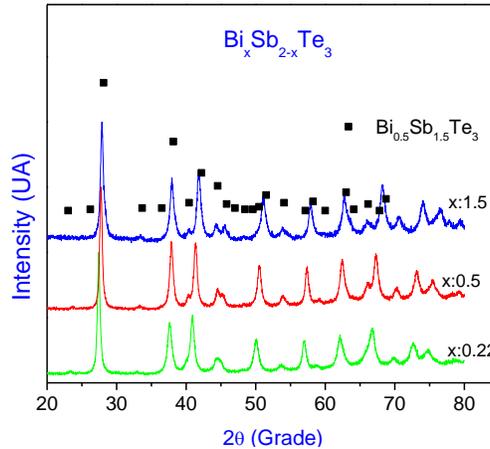


Figura 5. Difractograma del material tipo-P, para diferentes estequiometrias.

Antes de la medición termoeléctrica las pastillas son pulidas y sujetas a una medición de su densidad, mediante el principio de Arquimides. Esto para estimar el grado de porosidad de las muestras.

Las mediciones eléctricas se realizaron en el equipo llamado ARRHENES (Fig. 7), el cual fue construido en el laboratorio CAML de la Universidad de Clemson.

Para la caracterización térmica se ocupó el equipo de Laser Flash (Fig. 8), este equipo nos proporciona la difusividad térmica del material. A partir de este dato puede calcularse la conductividad térmica usando la siguiente expresión.

$$TC = DC_p\rho$$

Donde, D es la Difusividad térmica, C_p : Calor específico, P : Densidad del material.

Para la medición de la difusividad térmica, se coloca una capa de grafito (aerosol) sobre la pastilla, para que, en el momento que el láser empiece su recorrido, no exista una reflexión de este y la medición sea incorrecta.

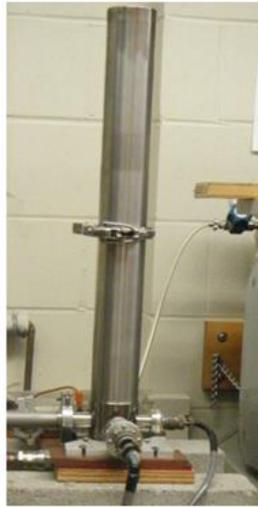


Figura 7 Sistema físico del equipo ARRHENES del laboratorio CAML, para la medición simultánea de resistividad eléctrica y Coeficiente Seebeck de la Universidad de Clemson.



Figura 8. Equipo de Laser Flash Nnetzsch Ifa457, para la medición de difusividad térmica.

Para contar con una referencia en las mediciones termoeléctricas se utilizaron lingotes comerciales (Cl), tanto para material tipo-N ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$), como material tipo-P ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$); los cuales se molieron por 10 h en BM vibratorio y se sinterizaron; para seleccionar la composición del material

tipo-N y tipo-P; y así poder construir la celda termoeléctrica, en colaboración con la BUAP (Benemérita Universidad Autónoma de Puebla).

Mediciones termoeléctricas.

Las primeras mediciones que se realizaron fueron a las pastillas, donde, se realizó un r-SPS (dos veces SPS), tanto para Cl, como para la aleación en polvo $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (Fig. 9). Al realizar nuevamente un SPS los polvos tendrán una dirección preferencial, incrementando el factor potencia y la figura de mérito [9].

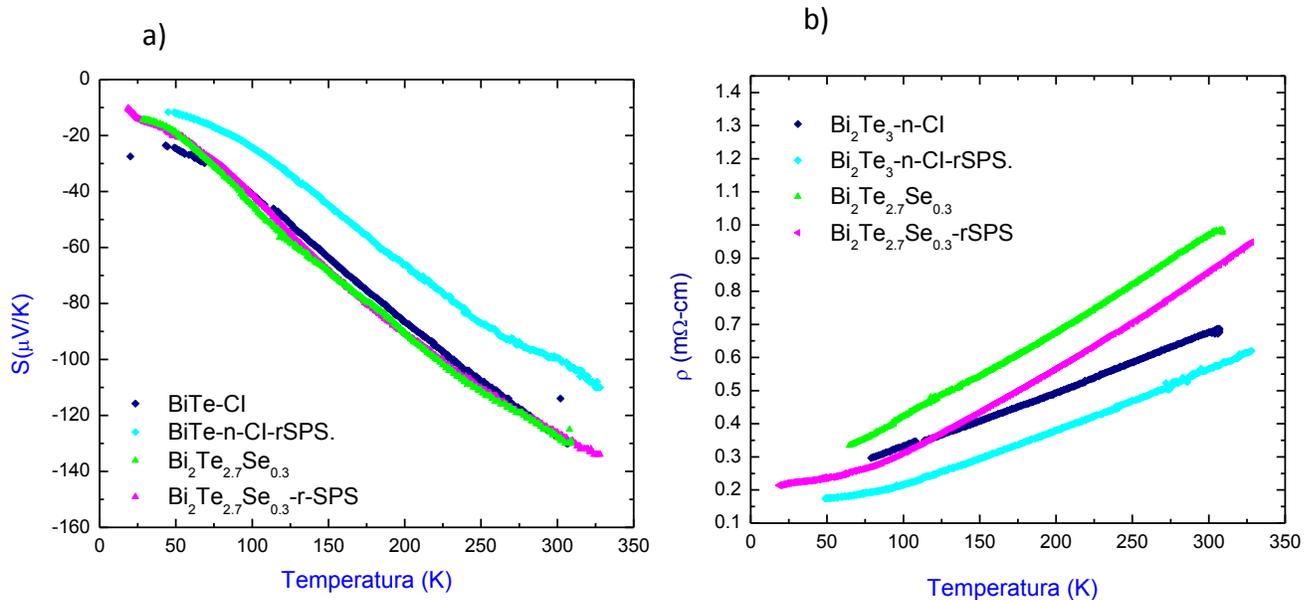


Figura 9 a) Medición del Coeficiente Seebeck; b) Medición de la resistividad.

Al efectuar las mediciones eléctricas se observa que el factor de potencia disminuye con un doble SPS (Fig. 10 a). En la medición de Conductividad térmica, solo se realizó las mediciones al Cl con un SPS y r-SPS. En este caso se observa que la conductividad térmica es la misma tanto para Cl y Cl-r-SPS. Se llega a la conclusión que esta técnica no es viable, porque no hay una mejora apreciable y el FP es de 0.8, para Cl con un solo SPS.

Al observar que esta técnica no es viable, se prosiguió a utilizar diferentes compuestos (Tabla 1), a las cuales se aplicó un solo SPS. Para el material tipo-N se ocuparon cuatro estequiometrías, la elección de estas estequiometrías se basó en la referencia [3], la cual tiene una gráfica del comportamiento de conductividad térmica y resistividad eléctrica, dependiendo del contenido de Se (Selenio). Al incrementar el contenido de Selenio, se pretende mejorar las propiedades eléctricas (Fig. 12) y térmicas (Fig. 13).

Además, cabe recordar que, en un semiconductor se tienen contribuciones tanto de electrones como huecos, dándose un efecto bipolar en la conducción térmica, el cual dificulta el mejoramiento de

la ZT. Al usar el equipo de BM, se espera reducir la conductividad térmica (figura 13a y 13b) a través del incremento de fronteras de grano y la disminución del tamaño de grano.

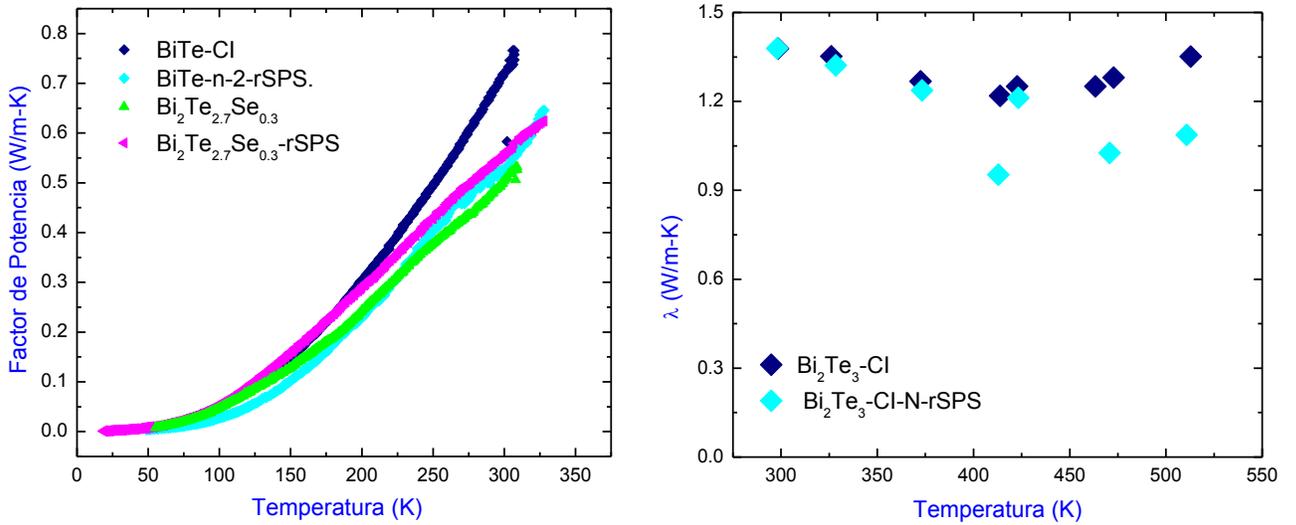


Figura 10 a) Factor de Potencia para muestras con SPS y rSPS; b) Conductividad Térmica para CI SPS y rSPS

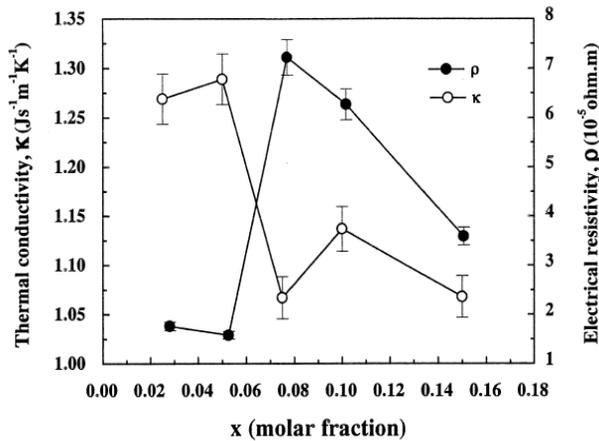


Figura 11. Conductividad Térmica y resistividad eléctrica del compuesto $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$

En muchos casos, la conductividad térmica puede ser similar a las contribuciones de la red, pero en algunos casos la componente electrónica puede tener una gran importancia dependiendo de la concentración de portadores.

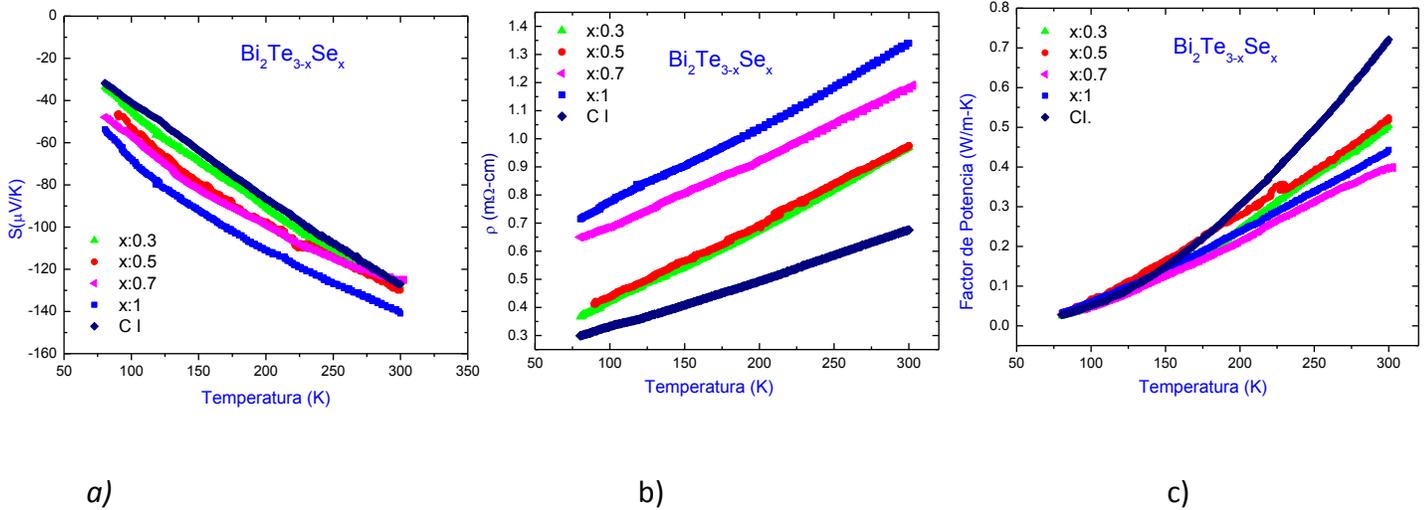


Figura 12. Mediciones eléctricas del material tipo-N; a) Coeficiente Seebeck, b) resistividad, c) Factor de Potencia

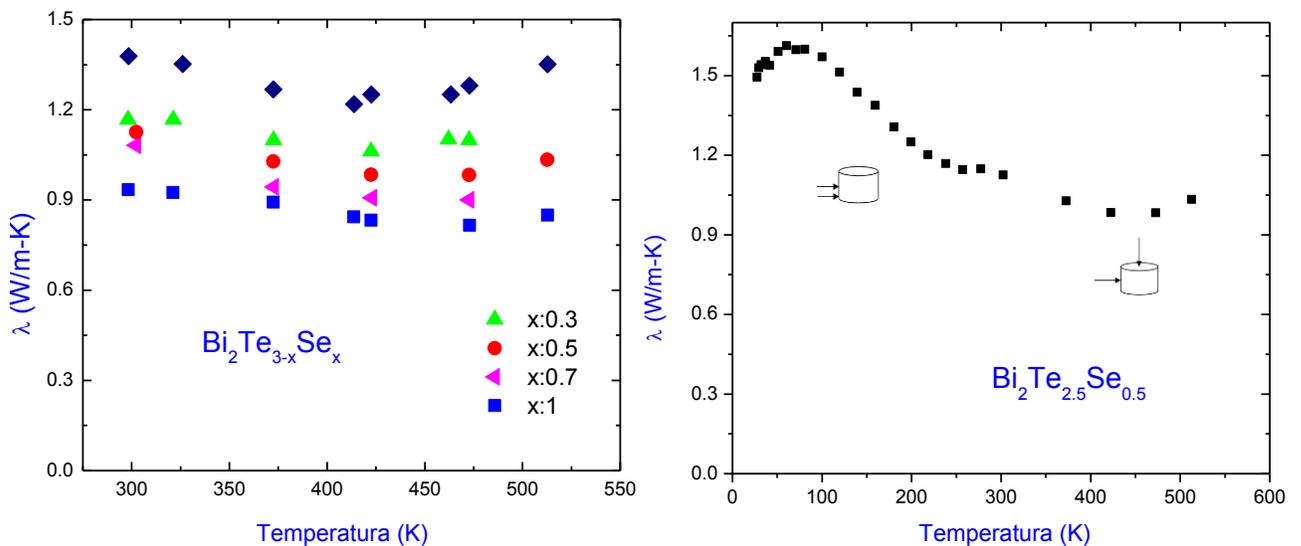


Figura 13 conductividad térmica de las diferentes composiciones a) material n, b) Conductividad térmica total.

En la composición $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ es muy interesante el comportamiento isotrópico que presenta (Fig. 13b). La medición de la conductividad térmica para alta y baja temperatura, no se realizan en el mismo sentido. En el caso de la conductividad térmica a baja temperatura, el sentido de medición es perpendicular a la dirección de la presión aplicada durante el SPS y para la medición de la conductividad a alta temperatura es paralela a la presión aplicada durante el SPS. Al unir los datos de estas mediciones debería existir un salto, por ser un material anisotrópico, pero en este caso no presenta ningún salto, dando la posibilidad de tener buenas propiedades termoeléctricas en todas las direcciones.

En las mediciones eléctricas que se realizaron en el material tipo-P se utilizaron dos composiciones diferentes. Artículos reportados han dirigido su atención en la composición $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, por presentar mejores propiedades termoeléctricas [4]. Pero al recordar la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, y al observar que el contenido de Bi es mayor que el de Sb, se realizó una aleación como: $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$.

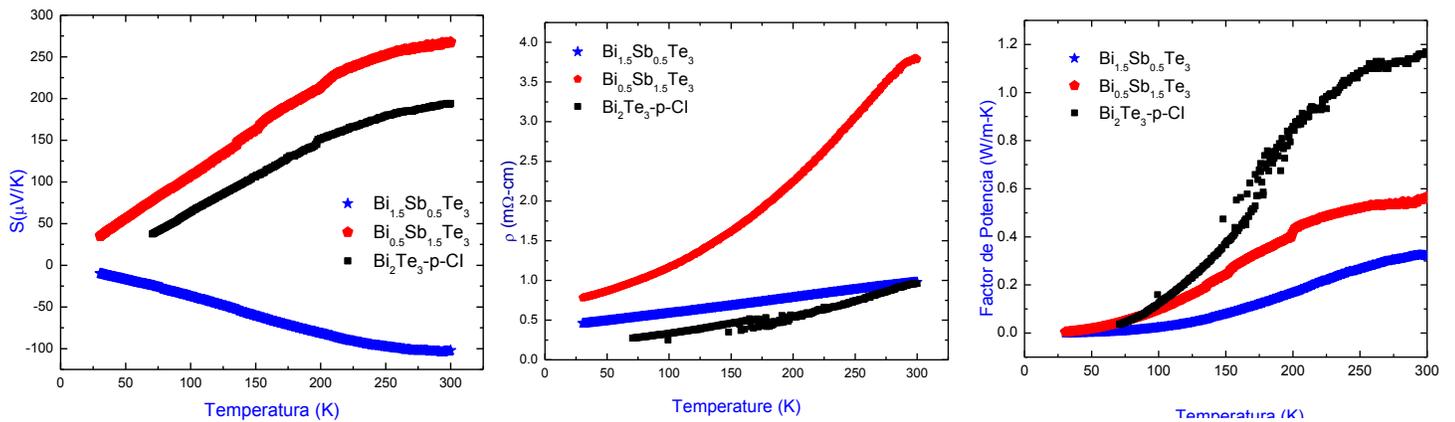


Figura 14 Mediciones termoeléctricas, para el material tipo p; a) Coeficiente Seebeck, b) resistividad, c) Factor de Potencia.

Al obtener los datos de las mediciones eléctricas se observa que al incrementar el contenido de Bi cambia de material tipo-P a material tipo-N.

CONCLUSIONES

Del análisis realizado, para el material tipo-N, se llegó a la conclusión, que la composición $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$, es la adecuada, para ser uno de los componentes de la celda termoeléctrica, porque presenta un coeficiente Seebeck y Factor de Potencia relativamente altos, así como baja resistividad y conductividad térmica, la cual nos proporcionarían una buena figura de mérito.

En el caso del material tipo-P, se eligió la composición $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, porque su factor de potencia es el más alto y una conductividad térmica relativamente baja, comparado con las otras composiciones, así como es la única composición que presenta un comportamiento tipo-p

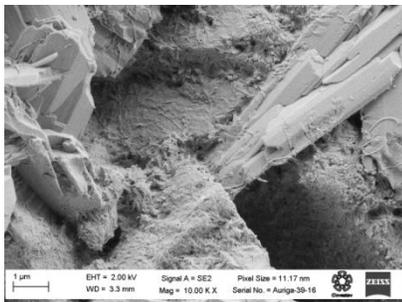
Referencias para este anexo.

- [1] Ajay Soni, Nano Lett. 2012, 12, 1203–1209.
- [2] Bed Poudel, Science 320, 634 (2008).
- [3] J.Y. Yang. J. Alloys and Compounds 312 (2000) 326-330.
- [4] J. Yang et al. Journal of Alloys and Compounds 309 (2000) 225 –228.

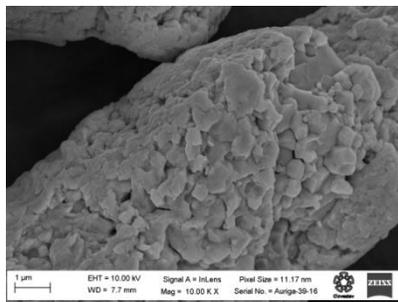
ANEXO B MICROGRAFÍAS DE LOS ELEMENTOS Bi y Sb MOLIDOS POR 3 H

En este anexo se presentan micrografías SEM de los materiales Bi y Sb en granel y en molido durante 3 h.

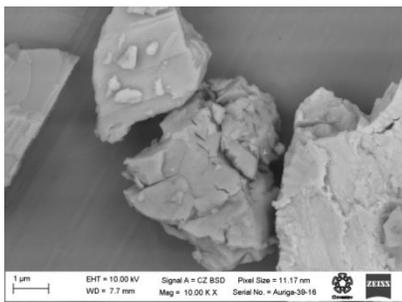
Bi granel



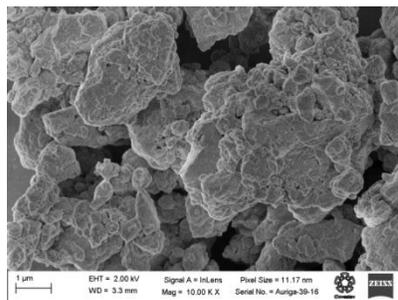
Bi Molido en BM



Sb a granel



Sb Molido por tres horas por BM



Como se mencionó en la síntesis de materiales, ésta muestra tuvo una preparación diferente. En las micrografías se observa que al tener los materiales en polvo estos tienen una forma esférica, al igual que un tamaño de grano pequeño, logrando que la interdifusión entre éstos elementos se logró con mayor facilidad. En este caso el tamaño de grano es de 20 nm.

ANEXO C

ECUACIÓN DE TRANSPORTE DE BOLTZMANN

La evacuación de transporte de Boltzmann es la siguiente

$$(v\nabla_r f) + \frac{1}{\hbar}(F\nabla_k f) = \frac{f-f_0}{\tau(k)} = -\frac{f_1(k)}{\tau(k)} \quad (1)$$

Donde $f - f_0$ es la distribución de los portadores de carga respecto del estado de equilibrio; $\tau(k)$ es el tiempo de relajación; $(v\nabla_r f)$ es la variación de la cantidad de electrones que se origina por los procesos de transporte, que ocurren bajo la influencia de la difusión de portadores de carga a lo largo del gradiente de temperatura o su concentración a causa de la heterogeneidad del material y $(F\nabla_k f)$ es la variación de la cantidad de electrones en el espacio de vector de onda, debida a una fuerza exterior, determinada por el campo eléctrico.

Para conocer la ecuación del Coeficiente Seebeck en función del E_g se parte de la ecuación 1 , donde se realizan las siguiente asunciones.

El nivel de Fermi para electrones es F y para huecos es $F' = -E_g - F$, donde E_g es el ancho de banda; al igual que se tienen superficies isoenergéticas esféricas y la función de distribución en equilibrio para electrones y huecos es $f_0 = e^{-\frac{E-F}{kT}}$ y $f_{0p} = e^{-\frac{E'+F+E_g}{kT}}$ respectivamente.

Considerando que la concentración de portadores para electrones y huecos son $n = N_c e^{\frac{F}{kT}}$ y $p = N_v e^{\frac{F'}{kT}}$ respectivamente y derivando parcialmente la distribución de los electrones con respecto a (energía), (temperatura) y (nivel de fermi) se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{n}{kTN_c} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.30)(2)$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{F - E}{T} \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (2.31)(3)$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial F} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (2.32)(4)$$

Si se tiene una desviación pequeña en magnitud $f_1(K) = f(K) - f_0$, el primer miembro de la ecuación (Ec. 1) se puede sustituir f por f_0 y utilizando las ecuaciones 3 y 14 se tienen las siguientes expresiones:

$$\nabla_r f \approx \nabla_r f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\frac{F - E}{T} \nabla T - \nabla F \right) \quad (2.33)(5)$$

$$\nabla_k f \approx \nabla_k f_0 = \hbar \frac{\partial f_0}{\partial E} v_n \quad (2.34)(6)$$

Al sustituir las ecuaciones 5 y 6 en la ecuación cinética (Ec. 1) y considerando que sobre el electrón actúa solamente el campo eléctrico $\varepsilon = -\nabla\varphi$ (φ potencial electrostático) y tomando en cuenta que $F = -e\varepsilon = e\nabla\varphi$ se tiene la siguiente expresión:

$$v_n \frac{\partial f_0}{\partial E} \left\{ \frac{F - E}{T} \nabla T - \nabla F \right\} + e \frac{\partial f_0}{\partial E} v_n \nabla \varphi = -\frac{f_1^{(n)}(K)}{\tau_e(K)} \quad (7)$$

Para el cálculo de la densidad de corriente para un semiconductor se considera que la dispersión de portadores de carga se produce por oscilaciones acústicas de la red cristalina (dispersión de fonones), de tal manera que la trayectoria libre media no depende de los portadores de carga. En consecuencia se tiene que la densidad de corriente de los flujos de carga es dada por (Ec. 2.36)

$$j = n\mu_n \left\{ \nabla(F - e\varphi) + \left(2k - \frac{F}{T} \right) \nabla T \right\} + p\mu_p \left\{ \nabla(F - e\varphi) - \left(2k + \frac{F + E_g}{T} \right) \nabla T \right\} \quad (8)$$

Dónde: j es la densidad de corriente, n es la concentración de portadores (electrones), μ_n es la movilidad de los electrones, $\nabla(F - e\varphi)$ es el potencial electroquímico, k es la constante de Boltzmann, F es el potencial químico de los electrones, T es la temperatura, ∇T es el gradiente de temperatura, p es la concentración de los huecos, μ_p es la movilidad de los huecos y $F + E_g$ es el nivel de Fermi de los huecos.

Con la ecuación 2 se interpreta que al existir un gradiente de temperatura y un gradiente de potencial electroquímico $\nabla(F - e\varphi)$ se origina una corriente bipolar (debida a huecos y electrones).

Para hallar la diferencia de potencial en un circuito abierto se tiene que $j=0$, y al estar en equilibrio el semiconductor y el metal cuando están en contacto la fem es

$$S = \frac{|\nabla(\varphi - \frac{F}{e})|}{|\nabla T|} \quad (9)$$

$$S = \frac{k}{e} \frac{1}{n\mu_n + p\mu_p} \left\{ n\mu_n \left(2 - \frac{F}{kT} \right) - p\mu_p \left(2 - \frac{F + E_g}{kT} \right) \right\} \quad (10)$$

La energía para un semiconductor intrínseco es $E = \frac{3}{2} kT$. La densidad de portadores es sensible a la temperatura de la forma $N \sim e^{-\frac{E_g}{kT}}$, donde E_g es el ancho de banda. Para el caso de un semiconductor tipo-P y tipo-N, la ecuación del efecto Seebeck está dada por:

$$S_{n,p} = \pm \left(\frac{k_B}{e} \right) \left(2 - \frac{E_F}{k_B T} \right) \dots \dots \dots \quad (11)$$

Con la ecuación se asume que el coeficiente Seebeck está relacionado con la posición del nivel de Fermi y los grandes valores del coeficiente Seebeck se obtienen por el hecho de que el término de energía es mucho mayor que $k_B T$.

En los semiconductores la conducción ocurre predominantemente cerca del borde de la banda de conducción.

Para el caso de un semiconductor intrínseco $n=p=n_i$, $F = -\frac{E_g}{2}$ y utilizando la ecuación 10 se llega a la siguiente expresión:

$$S = \frac{k}{e} \frac{b-1}{b+1} \left(2 + \frac{E_g}{2KT} \right) \quad (12)$$

Donde $b = \mu_n / \mu_p$

Con la ecuación 12 se deduce que para un semiconductor intrínseco el ancho de banda y las movilidades de electrones y huecos dan la magnitud de la diferencia de potencial.

ANEXO D

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Para describir el tipo de comportamiento de cada una de la muestras se realizaron graficas $\ln(\sigma) vs 1000/T$, par explicar los mecanismos de transporte de cada muestra

Muestra <i>Bi₈₀Sb₂₀</i>	$\Delta T(K)$	$E_d(eV)$	Rango
9h	296 - 142	1.4E-02	Intrínseco
9h	141 - 100	9.63E-03	Extrínseco
9h	99 - 88	6.74E-03	Transporte por impurezas
9h	86 - 84	5.5E-03	

Muestra <i>Bi₈₀Sb₂₀</i>	$\Delta T(K)$	$E_d(eV)$	Rango
6h	299-143	1.14E-02	Intrínseco
6h	142-111	9.903E-03	Intrínseco
6h	110-89	6.29E-03	Extrínseco

Muestra <i>Bi₈₀Sb₂₀</i>	$\Delta T(K)$	$E_d(eV)$	
2.4h polvos	301-200	0.03	Intrínseco
2.4h polvos	199-146	0019	Intrínseco
2.4h polvos	145-133	6.19E-03	Extrínseco
2.4h polvos	132-121		Saturación
2.4h polvos	120-100		Saturación

Muestra <i>Bi₈₀Sb₂₀</i>	$\Delta T(K)$	$E_d(eV)$	
2.4h	301-166	1.64E-02	Intrínseco
2.4h	165-142	1.39E-02	Intrínseco
2.4h	141-100	1.06E-02	Intrínseco
2.4h	99-90		Saturación

Muestra Bi₈₆Sb₁₄	$\Delta T(K)$	$E_d(eV)$	Rango
9h	250-166	0.019	Intrínseco
9h	165-118	9.59E-03	Extrínseco
9h	117-90		Saturación

Muestra Bi₈₆Sb₁₄	$\Delta T(K)$	$E_d(eV)$	Rango
6h	297-167	1.81E-02	Intrínseco
6h	166-125	1.26E-02	Intrínseco
6h	124-100	7.13E-03	Intrínseco
6h	99-91	4.41E-03	Intrínseco
6h	90-83		Saturación

Muestra Bi₈₆Sb₁₄	$\Delta T(K)$	$E_d(eV)$	Rangoí
3.30h	295-166	1.74E-02	Intrínseco
3.30h	165-125	1.13E-02	Intrínseco
3.30h	124-100	5.79E-02	Extrínseco
3.30h	99-90	3.27E-03	Extrínseco
3.30h	89-84		Saturación

ANEXO E

SINTESIS DE ARCO POR PLASMA

Como se mencionó en la parte final del objetivo (Cap I, sección Objetivos) existen diferentes métodos para obtener la aleación policristalina de $Bi_{1-x}Sb_x$.

Uno de estos métodos es a través de arco por plasma. La preparación de las muestras por dicho método es a partir de materiales a granel de Bi y Sb, los cuales fueron molidos en un mortero para obtener polvos. Los polvos de cada material, se pesan para cada una de las estequiometrias y nuevamente son depositados en el crisol, para hacer la mezcla de los materiales. Realizada la mezcla los polvos son llevados a la prensa hidráulica, donde se les aplica una presión uniaxial de 200 MPa. Teniendo la pastilla se lleva al equipo Arco por plasma (Fig 1).



Figura 1 a) Equipo físico de Arco por plasma del Lab IIM UNAM, b) Esquema del equipo Arco por Plasma.

Para evitar la oxidación del material durante el proceso, se purga la campana donde se encuentra la muestra tres veces, con gas de Argón (Ar), quedando una atmósfera de Ar. El electrodo de tungsteno al hacer contacto con el cátodo de cobre, se alcanza la temperatura de ignición del material y se lleva a cabo la aleación de arco por plasma.

Las muestras adicionales que se realizaron (Tabla 1), únicamente se realizó la medición eléctrica de resistividad eléctrica (Fig. 2)

Tabla 1 nombre de las muestras, según composición y síntesis por arco

Muestra	Bisb11	Bisb12	Bisb13
Concentration	$Bi_{80}Sb_{20}$	$Bi_{90}Sb_{10}$	$Bi_{86}Sb_{14}$

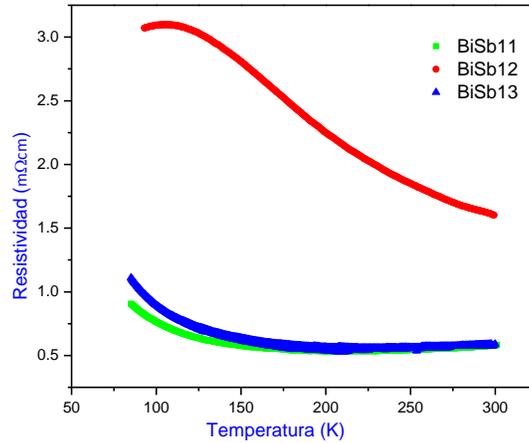


Figura 2 Comportamiento de la resistividad para diferentes composiciones.

Como se ha hecho hincapié en el capítulo de resultados, sección mediciones eléctricas, la composición $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$, presenta el mismo comportamiento en todas las mediciones de resistividad (SPS y recocido), indicando que hay un punto de saturación máxima de portadores y después hay una disminución de estos, que surge por tener un E_g de 30 meV y bandas directas.

Tomando de referencia la muestra bisb12 y las mediciones de resistividad (SPS y recocido) de la misma composición. Al obtener tamaño de granos pequeños mediante BM y aplicar diferentes procesos de sinterizado, la resistividad disminuye alrededor de un orden de magnitud en el caso de SPS, por la dispersión de fonones en las fronteras de grano.