



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

Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“Estudio de las propiedades térmicas y eléctricas de materiales de
cambio de fase: VO_2 y TiH_2 ”**

TESIS
Que presenta

Santiago Javier Álvarez Guerrero

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

en

Fisicoquímica

Directores de Tesis:

**Dr. Juan José Alvarado Gil
Dr. Romeo Humberto de Coss Gómez**

Mérida, Yucatán, México

Diciembre de 2023

Esta tesis la dedico enteramente a Dios por hacer posible este sueño.

Agradecimientos

A Dios, por apoyarme desde siempre.

A mis directores de tesis y profesores, Dr. Juan José Alvarado Gil y Dr. Romeo Humberto de Coss Gómez, por su orientación y apoyo durante la realización de esta tesis. Su sólido conocimiento científico y su experiencia son una inspiración para motivarme a trabajar en su área de especialización.

A mi supervisor externo, el Dr. José Ordóñez Miranda, sus ideas clave me han permitido tener una visión más amplia de los problemas termofísicos a diferentes escalas.

A nuestro colaborador, el Dr. Juan Hernández Tecorralco por su apoyo y orientación en metodologías computacionales.

A los miembros del comité de tesis: Dr. Gabriel Pérez Ángel, Dr. José Ordóñez Miranda, Dr. Pascual Bartolo Pérez y Dr. Miguel Ángel Ruiz Gómez.

A los profesores del CINVESTAV, por haberme enseñado bases sólidas de ciencia y metodologías para investigar.

A todos quienes integran el Laboratorio de Espectroscopía Óptica y Térmica y quienes integran el laboratorio de Simulación Computacional de Materiales.

A Zhirnay Rodríguez y la Coordinación del Departamento de Física Aplicada del CINVESTAV-Mérida por su apoyo oportuno.

A mi madre Susana, mi esposa Erika y mi hija Bianca, por su cariño y apoyo.

Al CONAHCYT, por el apoyo económico para la realización de mis estudios de doctorado.

A la Ing. Paulina Baldo y al Departamento de Becas y Estímulos, por el apoyo económico oportuno para terminar esta tesis.

A todos ellos, muchas gracias.

Santiago Javier Álvarez Guerrero

Contenido

Resumen	ix
Abstract.....	x
Introducción.....	xi
Objetivos.....	xiv
Desarrollo de la tesis	xv
1 Fundamentos	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Transporte de calor	2
1.2.1 Enfoques para el estudio de la conducción de calor.....	3
1.2.2 Ecuación de transporte de Boltzmann	3
1.3 Propiedades efectivas de los materiales.....	5
1.3.1 Conductividad térmica.....	5
1.3.2 Conductividad eléctrica	10
1.4 Enfoques numéricos y teóricos	11
1.4.1 Métodos numéricos: Método de elementos finitos.....	11
1.4.2 Teoría del funcional de la densidad.....	14
2 Materiales compuestos basados en VO ₂ y SiO ₂	19
2.1 Introducción.....	19
2.2 Metodología.....	22
2.2.1 Validación frente al modelo de Mori-Tanaka	25
2.2.2 Determinación de la capacidad de almacenamiento de calor	25
2.2.3 Validación del método comparando con datos experimentales	27
2.3 Resultados y discusión.....	28
2.3.1 Composito con partículas de VO ₂ embebidas en una matriz de SiO ₂	28
2.3.2 Capacidad de almacenamiento de calor	35
2.3.3 Composito con partículas de SiO ₂ embebidas en una matriz de VO ₂	37
2.3.4 Validación de nuestro enfoque con datos experimentales del material parafina/VO ₂ 40	
2.4 Resumen.....	41
3 Influencia de las partículas de VO ₂ en matrices termoelectricas	43
3.1 Introducción.....	43

3.2	Metodología.....	47
3.2.1	Cálculo de la conductividad eléctrica efectiva	47
3.2.2	Cálculo de la conductividad térmica efectiva.....	50
3.2.3	Cálculo de la resistencia térmica de la interfase entre el VO ₂ y el Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	51
3.2.4	Cálculo del coeficiente de Seebeck	52
3.3	Resultados y discusión.....	55
3.3.1	Conductividad eléctrica, conductividad térmica y coeficiente de Seebeck.....	55
3.3.2	Relación entre la conductividad térmica, conductividad eléctrica y la temperatura.....	60
3.4	Resumen.....	61
4	Propiedades eléctricas y térmicas del TiH ₂	63
4.1	Introducción	63
4.2	Metodología.....	66
4.3	Resultados y discusión.....	68
5	Conclusiones generales y perspectivas	72
5.1	Conclusiones	72
5.2	Perspectivas	74
6	Publicaciones en revistas.....	75
7	Apéndice A.....	76
8	Apéndice B.....	81
9	Referencias	82

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama esquemático de un compuesto simple con inclusiones aleatorias (izquierda) y el perfil térmico que se observaría macroscópicamente (derecha).....	7
Figura 2. Procesos de dispersión de tres fonones. (a) Dispersión normal y (b) Dispersión de Umklapp. k'_3 representa la suma k_1 de k_2 que está fuera de la primera zona de Brillouin y luego es devuelta por el vector de onda de red recíproco G . La energía debe conservarse durante ambos procesos.	9
Figura 3. (a) Geometría del dominio 3D para simular la conductividad eléctrica efectiva. Los colores indican un potencial eléctrico que va desde $V = 1$ V (zona azul) hasta $V = 0$ V (zona verde).....	11
Figura 4. Elemento finito triangular con nodos de vértice.	12
Figura 5. Convergencia de la solución según el número de elementos.....	14
Figura 6. Curvas de conductividad térmica en función de la temperatura para VO ₂ (negro) y SiO ₂ (rojo).	24
Figura 7. Comparación del efecto del tamaño de partícula sobre la conductividad térmica efectiva en función de (a) la temperatura y (b) la fracción en volumen de VO ₂ de las partículas. Se realizaron cálculos para diferentes fracciones en volumen de VO ₂ en (a) diferentes temperaturas en (b). Como puede verse en la figura de la derecha, las dependencias con la temperatura de la conductividad térmica efectiva para $r = 1$ μm y $r = 95$ μm son muy similares.	29
Figura 8. (a) Plano de corte del perfil de flujo térmico 3D (vista lateral) considerando $r = 1$ μm . (b) Resultados de los cálculos efectuados en COMSOL TM para la conductividad térmica efectiva del <i>composito 1</i> . Los cálculos se realizaron para diferentes fracciones de volumen de VO ₂ y $r = 1$ μm	30
Figura 9. Comparación del efecto de la resistencia térmica interfacial en los planos de corte de los contornos de temperatura 3D (vista lateral) para el <i>composito 1</i> . Los cálculos se realizaron considerando $R = 0$ $\text{m}^2\text{KGW}^{-1}$ para (a) y el valor más grande de R en este estudio. ($R = 100$ $\text{m}^2\text{KGW}^{-1}$) para (b).	31
Figura 10. Comparación del efecto del tamaño de partícula sobre la conductividad térmica efectiva en función de (a) la resistencia térmica interfacial y (b) la temperatura. Los cálculos se realizaron para diferentes temperaturas y considerando $f = 40.2\%$ de VO ₂ para (a) y diferentes valores de resistencia térmica interfacial con $f = 34.1\%$ de VO ₂ para (b).	32
Figura 11. Efecto de la resistencia térmica interfacial cuando la fracción volumétrica de VO ₂ varía. Los cálculos se realizaron considerando $r = 1$ μm	33
Figura 12. (a) Comparación del efecto del tamaño de partícula sobre la conductividad térmica efectiva en función de la fracción de volumen de VO ₂ . Los cálculos se realizaron a diferentes	

temperaturas y considerando $f = 40.2\%$ de VO ₂ . (b) Comparación entre cálculos para $R = 0$ m ² KGW ⁻¹ y $R = 35$ m ² KGW ⁻¹ considerando $r = 1$ μm.	34
Figura 13. (a) Representación del efecto del tamaño de partícula y de la fracción volumétrica de VO ₂ sobre la conductividad térmica efectiva en función de la temperatura. (b) Comparación de las pendientes de la conductividad térmica efectiva para $R = 0$ m ² KGW ⁻¹ (curva en negro) y $R = 35$ m ² KGW ⁻¹ (curva en rojo). Para la figura de la derecha, las curvas se obtuvieron considerando $r = 1$ μm. Una aproximación de la pendiente de la curva roja indica que la ETC aumenta a una tasa de 2.7×10^{-3} Wm ⁻¹ K ⁻²	35
Figura 14. Capacidad calorífica en función de la temperatura para el <i>composito 1</i> con 40.2% de VO ₂ (en volumen). Esta gráfica es resultado del cálculo de la capacidad de almacenamiento de calor considerando las fracciones volumétricas de VO ₂ y SiO ₂ según la Ec. (19), el área bajo la curva corresponde a la capacidad de almacenamiento de calor latente.	36
Figura 15. Comparación del efecto del tamaño de partícula sobre la conductividad térmica efectiva en función de (a) la temperatura y (b) la fracción de volumen de SiO ₂ . Se realizaron cálculos para diferentes fracciones de volumen de SiO ₂ para (a) y diferentes temperaturas para (b). Para la figura de la derecha, las curvas para $r = 1$ μm y $r = 95$ μm son muy similares.	38
Figura 16. Comparación del efecto del tamaño de partícula sobre la conductividad térmica efectiva en función de (a) la resistencia térmica interfacial, (b) la temperatura. Los cálculos se realizaron para diferentes temperaturas y considerando $f = 40.2\%$ de SiO ₂ para (a) y diferentes valores de resistencia térmica interfacial con $f = 34.1\%$ de SiO ₂ para (b).	39
Figura 17. (a) Comparación entre las predicciones de nuestros cálculos numéricos para la ETC considerando $R = 0$ m ² KGW ⁻¹ (líneas discontinuas) y $R = 35$ m ² KGW ⁻¹ (líneas continuas) en función de la temperatura. (b) Sección transversal del perfil de flujo térmico 3D (vista frontal) para el <i>composito 2</i> , los cálculos se realizaron considerando $r = 1$ μm y $R = 35$ m ² KGW ⁻¹	40
Figura 18. (a) Perfil 2D para partículas de parafina embebidas en una matriz de VO ₂ . (b) Conductividad térmica del material parafina/VO ₂ en función de las fracciones de masa y volumen de VO ₂	41
Figura 19. (a) Geometría del dominio 3D para simular la conductividad eléctrica efectiva. Los colores indican un potencial eléctrico que va desde $V = 1$ V (zona azul) hasta $V = 0$ V (zona verde). (b) Dependencia de la temperatura de la conductividad eléctrica para el VO ₂ (línea en azul) y para el Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ (línea en negro).	48
Figura. 20. (a) Evolución de la temperatura de las fracciones volumétricas de los dominios metálico y aislante durante los procesos de calentamiento y enfriamiento del VO ₂ . El cálculo se realizó para la barrera de energía $U = T_C$. (b) Gráfica de la función Lambert, $W(x) e^{W(x)} = x$. La rama superior (en azul) representa la rama o brazo principal (W_0) mientras que W_{-1} (en rojo) representa la rama inferior de la función.	49
Figura 21. (a) Representación esquemática del composito 3D. (b) Dependencia de la conductividad térmica de VO ₂ (curva en azul) y de Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ (curva en negro) con la temperatura.	50

Figura 22. (a) Representación esquemática del composito estructurado por una matriz $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ y que alberga nanopartículas de VO_2 . (b) Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura para el BST (curva en negro) y para el VO_2 (curva en azul). Los colores azul y rojo en (a) representan el potencial eléctrico que se aplica al material compuesto, azul (1 V) y rojo (potencial de tierra).....	54
Figura 23. Dependencia de la temperatura de la conductividad eléctrica para compuestos $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ para diferentes concentraciones de VO_2	56
Figura 24. (a) Comparación entre la conductividad térmica efectiva teórica (curva en azul) predicha por las simulaciones y los datos experimentales [104] (curva en rosa). (b) Conductividad térmica efectiva como función de la temperatura para diversas concentraciones.	57
Figura 25. Propiedades termoeléctricas del composito $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$: (a) Coeficiente de Seebeck, y (b) Figura de mérito, en función de la temperatura.....	59
Figura 26. Dependencia de la temperatura de la relación $\kappa/T\sigma$ para el composito $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ como función de temperatura.....	61
Figura 27. Representación esquemática de la fluorita (celda unitaria FCC). Para el caso del dihidruro de titanio, los átomos de Ti se ubican en las esquinas y en las caras de la celda.	64
Figura 28. Parámetros de red para el TiH_2 . Los valores de temperatura menores a 310 K corresponden a la celda tetragonal mientras que los valores superiores a 310 K corresponden a la celda cúbica. Los valores se obtuvieron de la referencia [8].....	65
Figura 29. Densidad electrónica de estados para el TiH_2 para la celda cúbica (línea en rojo), y para su fase distorsionada tetragonalmente (línea en azul) con para el valor $c/a = 0.46235$. La línea discontinua indica el nivel de Fermi (E_F).	68
Figura 30. Estructura de bandas electrónicas para el TiH_2 . La gráfica muestra la estructura de bandas para algunas temperaturas representativas de la transición del dihidruro de titanio, los gráficos que indican temperaturas menores a 310 K corresponden a la celda tetragonal mientras que las temperaturas mayores a 310 K corresponden a la celda cúbica. El cero del eje de la energía corresponde al nivel de Fermi (E_F).	69
Figura 31. Dependencia de la conductividad eléctrica del dihidruro de titanio como función de la temperatura absoluta.....	70
Figura 32. Dependencia de la conductividad térmica electrónica del dihidruro de titanio como función de la temperatura absoluta.....	71
Figura A1. Código MATLAB TM que se utilizó para generar partículas esféricas que no se superponen.....	76
Figura A2. Diagrama de flujo del método de cálculo de la conductividad térmica efectiva y la capacidad de almacenamiento de calor.	77

Figura A3. Efecto de resistencia térmica interfacial para $r = 95 \mu\text{m}$ y $r = 1 \mu\text{m}$. Los cálculos se realizaron considerando $f = 40.2\%$ de VO_2 . En la figura se indican la distancia de separación en la fase metálica, $\Delta\kappa_{\text{eff}}(\text{m})$, y la distancia de separación en la fase dieléctrica, $\Delta\kappa_{\text{eff}}(\text{d})$78

Figura A4. Plano de corte del perfil de flujo térmico 3D (vista lateral) para el *composito 1*. Los cálculos se realizaron considerando $r = 1 \mu\text{m}$ y $R = 35 \text{ m}^2\text{KG W}^{-1}$79

Figura A5. Capacidad calorífica en función de la temperatura para el VO_2 puro. La entalpía de transición de fase, ΔH , se calculó como el área bajo el pico de la curva $C_{p\text{VO}_2}(\text{T})$ vs T , obteniendo 50802 J kg^{-1} ($1007 \text{ cal mol}^{-1}$).....79

Figura A6. Plano de corte del perfil de flujo térmico 3D (vista frontal) para el *composito 2*. Los cálculos se realizaron para $r = 1 \mu\text{m}$ y $R = 0 \text{ m}^2\text{KG W}^{-1}$80

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Propiedades físicas de los componentes del material parafina/ VO_228

Tabla 2.2 Propiedades térmicas del *composito 1*.37

Tabla 3.1 Propiedades térmicas, eléctricas, y termoeléctricas de los componentes del material composito $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$54

Tabla B1. Valores de los parámetros de red a y c para el TiH_2 como función de la temperatura. Los datos se obtuvieron de la referencia [8].81

Resumen

Los materiales de cambio de fase se han investigado ampliamente debido a sus aplicaciones para el desarrollo de dispositivos ópticos, térmicos y termoeléctricos de alto rendimiento. En esta tesis centramos nuestro estudio en el dióxido de vanadio (VO_2) y el dihidruro de titanio (TiH_2), ambos materiales de cambio de fase. Aquí, estudiamos numéricamente la conductividad térmica efectiva de materiales particulados compuestos de VO_2 y SiO_2 en el rango de temperaturas alrededor de la transición metal-aislante del VO_2 y evaluamos la capacidad de almacenamiento de calor de estos materiales. Del mismo modo, se estudian las propiedades termoeléctricas efectivas de materiales compuestos por nanopartículas de VO_2 embebidas en una matriz de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (BST). Mediante un procedimiento numérico simple, estimamos la resistencia térmica de la interfase entre las partículas de VO_2 y la matriz BST. Por otro lado, hemos realizado cálculos de primeros principios para estimar las propiedades térmicas y eléctricas del TiH_2 . Nuestros cálculos muestran el comportamiento detallado de las propiedades anisotrópicas del TiH_2 alrededor de su temperatura de transición estructural.

Se muestra que la conductividad térmica efectiva de los composites VO_2/SiO_2 aumenta con el tamaño de partícula de VO_2 , mientras que para los compuestos de SiO_2/VO_2 es independiente del radio de la partícula de SiO_2 . A la temperatura de transición de fase del VO_2 (342.5 K), la conductividad térmica efectiva de los composites VO_2/SiO_2 duplica la conductividad térmica de la matriz de SiO_2 a una concentración de partículas del 40.2%. Por el contrario, la conductividad térmica efectiva de los composites de SiO_2/VO_2 se ve fuertemente afectada por la resistencia térmica. La capacidad de almacenamiento de calor latente de los composites VO_2/SiO_2 aumenta con la concentración de partículas de VO_2 , de modo que para una concentración del 40.2%, alcanza un valor de aproximadamente la mitad de la del VO_2 puro. Para temperaturas superiores a 350 K, se muestra que las nanopartículas de VO_2 con una concentración del 34 % mejoran la conductividad eléctrica y el ZT de la matriz que aumenta en aproximadamente un 16 % y un 10 %, respectivamente. La figura de mérito, $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$, es la medida de la eficiencia termoeléctrica del material y se calcula a partir del coeficiente de Seebeck (S), la conductividad eléctrica (σ) y la conductividad térmica (κ). Basándonos en datos experimentales y nuestros cálculos para el composite en el rango de temperatura de la fase aislante del VO_2 estimamos que la magnitud de la resistencia térmica entre el VO_2 y el BST es $1.91 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$. Para el TiH_2 , el comportamiento de la conductividad eléctrica y la conductividad térmica electrónica en función de la temperatura, muestran una anomalía alrededor de la transición estructural.

Abstract

Phase change materials have been widely investigated due to their applications for the development of high-performance optical, thermal, and thermoelectric devices. In this thesis, we focus our study on vanadium dioxide (VO_2) and titanium hydride (TiH_2), both phase change materials. Herein, we numerically study the effective thermal conductivity of composites made up of VO_2 and SiO_2 in the range of temperatures around the metal-insulator transition of VO_2 and evaluate their heat storage capacity. In the same way, the effective thermoelectric properties of composite materials made up of VO_2 nanoparticles embedded in a $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (BST) matrix are studied. By means a simple numerical procedure, we estimate the interphase thermal resistance between the VO_2 particles and the BST matrix. On the other hand, we have performed first-principles calculations to determine the thermal and electrical properties of TiH_2 . Our calculations uncover the detailed behavior of the anisotropic properties of TiH_2 around its structural transition.

We show that the effective thermal conductivity of VO_2/SiO_2 composites increases with the VO_2 particle size, while for the SiO_2/VO_2 composites it is independent of the SiO_2 particle radius. At the VO_2 phase transition temperature (342.5 K), the effective thermal conductivity of VO_2/SiO_2 doubles up the SiO_2 matrix thermal conductivity for a particle concentration of 40.2%. In contrast, the effective thermal conductivity of SiO_2/VO_2 composites is strongly affected by the thermal resistance. The Mori-Tanaka model and our simulations predict the same trend of the effective thermal conductivity values of VO_2/SiO_2 composites, however the Mori-Tanaka model fails when the concentration of SiO_2 is high. The latent heat storage capacity of VO_2/SiO_2 composites increases with the VO_2 particle concentration and reaches a value about half that of the pure VO_2 , for a 40.2% concentration.

For temperatures higher than 350 K, we find that VO_2 nanoparticles with a concentration of 34 % enhance the electrical conductivity and the ZT of the matrix are enhanced by approximately 16 % and 10 %, respectively. The dimensionless figure of merit, $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$, relates to the thermoelectric efficiency of the material and is calculated from the Seebeck coefficient (S), electrical conductivity (σ), and thermal conductivity (κ). Based on experimental data and our calculations for the composite in the temperature range of the VO_2 insulating phase, we estimate that the magnitude of the thermal resistance between VO_2 and the BST is $1.91 \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$. Further, the temperature evolution of the electrical conductivity and the electronic thermal conductivity of TiH_2 are shown to have an anomalous behavior its structural transition.

Introducción

La creciente crisis climática que provoca el uso de combustibles fósiles ha creado la necesidad de diseñar nuevos materiales que permitan establecer un suministro energético sostenible. Los desafíos para alcanzar este objetivo se están llevando a cabo en el desarrollo de sistemas de generación, almacenamiento y gestión de sistemas energéticos que se enfocan en la eficiencia, escala e intervalos de operación [1]. Al mismo tiempo, la industria requiere encontrar materiales con propiedades físicas para aplicaciones cada vez más demandantes. Hasta ahora se han reportado avances importantes en la caracterización de diferentes tipos de materiales, sin embargo, existe una variedad enorme de materiales novedosos con propiedades físicas que aún no se han explorado [2].

Los materiales de cambio de fase han atraído un interés considerable debido a su capacidad para absorber y liberar energía térmica a través de transiciones reversibles de fase de tipo sólido-líquido, líquido-gas o sólido-sólido. Esta propiedad ofrece aplicaciones potenciales que se relacionan con la industria espacial, dispositivos de memoria de cambio de fase o, en el campo de tecnologías de energías renovables como materiales de almacenamiento de calor y/o frío. En el caso de materiales sólidos, la fase estructural cambia de una estructura cristalina a otra de mayor o menor energía [3].

La estructura de bandas electrónica de un material determina sus propiedades físicas. Sin embargo, establecer una relación directa es un problema complejo en la mayoría de los materiales. Una primera aproximación a este problema es estudiar el ancho de banda (band gap en inglés) de un material dado. El ancho de banda se define como la diferencia energética entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia de los materiales. Un ancho de banda grande implicaría que el material no es un buen conductor de electrones y que tendría una absorción óptica únicamente a energías altas. En contraste, un ancho de banda muy pequeño implicaría que la conductividad eléctrica puede llegar a ser muy grande y que el material absorbe la luz de menor energía. Un caso extremo de esto ocurre cuando el material es un conductor, en el que el ancho de banda es inexistente y la luz no puede penetrar hasta alcanzar energías suficientemente altas [4].

En particular, el dióxido de vanadio (VO_2) es un material cristalino que sufre una transición reversible del tipo aislante a metal (IMT, por sus siglas en inglés) a $68\text{ }^\circ\text{C}$. Este cambio estructural puede ocurrir por medio de estímulos térmicos, eléctricos u ópticos. En la fase monoclinica de baja temperatura (fase aislante), los estados anti enlazantes se encuentran con mayor energía debido a la inclinación de los pares de vanadio y se abre una brecha entre la banda de conducción y los estados d ocupados más bajos. Al calentarse, el VO_2 se transforma en la fase tetragonal distorsionada (fase metálica) donde los átomos de V se rodean por octaedros de O formando una cadena de aristas compartidas a lo largo del eje c . Por lo tanto, la densidad de estados en el nivel de Fermi se forma a partir de una mezcla de orbitales d y orbitales π anti enlazantes, que provocan una conductividad eléctrica similar a la de un metal [5,6]. Por otro lado, el dihidruro de titanio (TiH_2) también sufre una transición cristalina del tipo sólido-sólido desde una estructura tetragonal a una cúbica al calentarse ($T_D = 310\text{ K}$) sin que exista cambios significativos en el volumen [7,8].

En esta tesis se estudia numéricamente la conductividad térmica efectiva y la capacidad de almacenamiento de calor de materiales compuestos particulados estructurados por VO_2 y SiO_2 . Si bien el VO_2 se ha utilizado para diversas aplicaciones, ha recibido relativamente poca atención en el campo de la termoelectricidad. En general, los sistemas de electrones fuertemente correlacionados pueden sufrir transiciones de semiconductor a metal y esta propiedad puede contribuir al comportamiento termoeléctrico de un sistema. Los materiales termoeléctricos pueden ayudar a superar parte de la crisis energética y medioambiental que provoca el uso de combustibles fósiles por medio sistemas de almacenamiento de energía. Por lo tanto, considerando que el dióxido de vanadio es un material fuertemente correlacionado, aquí se estudia numéricamente la influencia de las nanopartículas de VO_2 en la eficiencia de una matriz termoeléctrica comercial $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (BST). Además, se ha propuesto una metodología numérica simple para determinar la resistencia térmica interfacial entre el VO_2 y el BST. Adicionalmente se estudió el dihidruro de titanio, el cual puede sufrir más de una transición de cambio de fase, la primera alrededor de los 300 K y la otra cerca de 450 K [9]. Para la primera, una transición de tipo tetragonal centrada en las caras hacia cubica centrada en las caras (FCT – FCC, por sus siglas en inglés) que ocurre cerca de la temperatura ambiente, se estudia la conductividad eléctrica y la conductividad térmica electrónica mediante cálculos de primeros principios.

Para predecir las propiedades de los materiales compuestos estructurados con VO_2 se emplean simulaciones tridimensionales de elementos finitos para diferentes concentraciones y tamaños de partículas, así como para diversos valores de resistencia térmicas de interfase. Tomando en cuenta que los compositos son mezclas de dos o más tipos de materiales que forman uno nuevo, con propiedades que son una combinación de sus componentes, las simulaciones son adecuadas para enfrentar los retos de predecir las propiedades de materiales compuestos. Este hecho permitiría orientar el trabajo experimental para fomentar una investigación respetuosa con el medio ambiente. Por otro lado, se utilizan cálculos de primeros principios y cálculos con las ecuaciones de transporte de Boltzmann para determinar las conductividades eléctrica y térmica del dihidruro de titanio, TiH_2 . Estos métodos computacionales permiten calcular los coeficientes de transporte semiclásicos de materiales a partir de la estructura de bandas.

Los resultados para la conductividad térmica efectiva de los compuestos estructurados por VO_2 y SiO_2 para diferentes concentraciones y tamaños de partículas, así como para varias resistencias térmicas de interfase se analizan en detalle. Encontramos que la conductividad térmica efectiva de los compuestos VO_2/SiO_2 aumenta con el tamaño de las partículas de VO_2 , mientras que la de los compuestos de SiO_2/VO_2 es independiente del radio de las partículas de SiO_2 . A la temperatura de transición del VO_2 (342.5 K), la conductividad térmica efectiva de los compuestos VO_2/SiO_2 aumenta significativamente. Por el contrario, la conductividad térmica efectiva de los compuestos SiO_2/VO_2 disminuye y se ve fuertemente afectada por la resistencia térmica. El modelo Mori-Tanaka y nuestras simulaciones predicen la misma tendencia de los valores de conductividad térmica efectiva de los compuestos VO_2/SiO_2 . Sin embargo, el modelo analítico de Mori-Tanaka falla aproximadamente un 5% cuando la matriz está constituida por VO_2 y la fracción volumétrica de SiO_2 es alta. Además, desarrollamos un método numérico para calcular la capacidad de almacenamiento de calor para compuestos con partículas de VO_2 dispersas en la matriz de SiO_2 , la capacidad de almacenamiento de calor latente para la fracción máxima de partículas sin traslaparse del composito VO_2/SiO_2 alcanza casi el 50% con respecto al VO_2 puro.

Para los compuestos $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ se muestra que, para temperaturas superiores a 350 K, las nanopartículas de VO_2 mejoran la conductividad eléctrica y el ZT de la matriz, mientras que el coeficiente de Seebeck permanece casi constante. El coeficiente de Seebeck es la relación entre el voltaje que se desarrolla en respuesta a la diferencia de temperatura que se impuso en el

material. Los valores de ZT que se calcularon para el VO_2 concuerdan bien con los datos experimentales reportados en la literatura para temperaturas superiores a 350 K. Los valores de conductividad térmica obtenidos para VO_2 en la fase aislante también concuerdan con los datos experimentales reportados en la literatura, que se utilizan para calcular la resistencia térmica de la interfase entre $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ y VO_2 . Además, se encuentra que la relación $k_{eff}/T\sigma_{eff}$, (donde k_{eff} es la conductividad térmica efectiva) es mayor que el número de Lorenz que se obtiene para metales puros. Por encima de la temperatura de transición de fase del VO_2 (342.5 K), $k_{eff}/T\sigma_{eff}$ aumenta con la temperatura y la concentración, lo que permite evaluar el papel de los electrones como portadores de energía en estos sistemas.

Finalmente, se analizan las propiedades eléctricas y térmicas del dihidruro de titanio. El comportamiento de la conductividad eléctrica, la conductividad térmica electrónica para el TiH_2 se describe en función de la temperatura y en detalle alrededor de su temperatura de transición.

Objetivos

El objetivo general de esta tesis es estudiar las propiedades térmicas y termoeléctricas de materiales compuestos estructurados por óxidos metálicos en matrices sólidas que experimentan cambio de fase reversibles del tipo sólido-sólido inducidos por temperatura.

Como primer objetivo centramos nuestra atención en el estudio de compositos formados por dióxido de vanadio alrededor su transición metal-semiconductor empleando métodos numéricos basados en elementos finitos.

Con la finalidad de ampliar la gama de aplicaciones de los materiales de cambio de fase, como segundo objetivo determinaremos las propiedades térmicas y eléctricas del dihidruro de titanio puro alrededor de su temperatura de transición de cambio de fase empleando métodos de primeros principios.

Desarrollo de la tesis

Esta tesis está dividida en tres partes principales: La primera parte (Capítulo 2) trata con el estudio de las propiedades térmicas de materiales compuestos particulados estructurados con VO_2 y SiO_2 . En la segunda parte de la tesis (Capítulo 3) se estudia la influencia de las partículas de VO_2 sobre las propiedades termoeléctricas de la matriz comercial BST a lo largo de la temperatura de transición del dióxido de vanadio. Finalmente, en el Capítulo 4 se estudia cómo cambian las propiedades térmicas y eléctricas del TiH_2 al pasar de la estructura tetragonal a cúbica por calentamiento. Para las dos primeras partes de la tesis empleamos métodos de elementos finitos, mientras que para la parte final empleamos un método de primeros principios.

Capítulo 1

1 Fundamentos

1.1 Introducción

Los materiales de cambio de fase (PCMs, por sus siglas en inglés) son una clase de materiales termorresponsivos que absorben, almacenan y liberan calor de manera efectiva cuando el material cambia de fase o estado. Por este motivo, las investigaciones más recientes se han enfocado en mejorar su rendimiento, caracterizar sus propiedades térmicas y eléctricas, y probar los PCM para múltiples aplicaciones como por ejemplo el desarrollo de interruptores ópticos [10] y térmicos [11], así como en aplicaciones de energía usando almacenamiento térmico [12,13].

Desde que Waterman estudió la emisión termoiónica de la molibdenita (MoS_2) y notó un comportamiento peculiar en la conductividad eléctrica, se encontró que este mineral puede existir en dos estados distintos para un rango de temperatura determinado [14]. El estudio se desarrolló a principios del siglo XX por lo que podríamos decir que en esa época se descubrieron los materiales de cambio de fase. Sin embargo, el uso de los PCM podría ser aún más antiguo debido a que nuestros antepasados empleaban hielo para mantener los alimentos en condiciones de frío que es precisamente una forma de almacenamiento de energía conocida como “almacenamiento en frío” [15].

Existen varios tipos de materiales de cambio de fase, los de tipo sólido-sólido y principalmente de tipo sólido-líquido se han convertido en un foco de investigación en las últimas décadas por sus posibles aplicaciones para abordar, en parte el problema debido al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y la creciente demanda de energía. En este tipo de materiales la energía se absorbe como calor latente de fusión [16] y se libera durante el enfriamiento a una

temperatura constante. La energía que absorbe el material permite aumentar los estados energéticos vibratorios de los átomos o moléculas constituyentes, que luego se transfiere en forma de calor. Actualmente, los materiales de cambio de fase se constituyen como una de las alternativas más eficientes para almacenar energía térmica [17].

Es interesante notar que las aplicaciones de los materiales de cambio de fase van mucho más allá de la tecnología de almacenamiento de energía. Adicionalmente, existe por ejemplo otro tipo especial de materiales conocidos como “aleaciones con memoria de forma” (SMA, por sus siglas en inglés), estos materiales tienen la capacidad de volver a una forma predeterminada cuando se calientan, uno de los más representativos es el nitinol (aleación Ni-Ti) [18]. Otras aplicaciones de los PCMs se dan también en la industria espacial en calefacción/refrigeración, para calentamiento solar de agua, como materiales de recuperación de calor residual, entre otros [19].

Las es de los materiales de cambio de fase se pueden determinar en función de su rango de temperatura de transición. Las transformaciones de fase no ocurren a una sola temperatura sino en un rango determinado de temperaturas, por lo que es necesario determinar sus propiedades físicas y cómo se transporta el calor mediante métodos experimentales como la calorimetría convencional, el análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés), la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) [20,21], teóricamente [22] o numéricamente.

1.2 Transporte de calor

El estudio de los fenómenos de transporte conlleva al análisis del intercambio de energía térmica y masa entre sistemas físicos. El flujo de energía puede ocurrir a través de varios mecanismos como conducción térmica, convección, radiación o sus combinaciones. Éstos son los tres modos básicos de transporte de calor; la conducción ocurre por colisiones entre moléculas o átomos. La convección se refiere al transporte de calor a través de un fluido y se realiza mediante el flujo de este. La radiación se relaciona con el transporte de calor que se produce mediante ondas electromagnéticas [23].

1.2.1 Enfoques para el estudio de la conducción de calor

El proceso de calor puede ocurrir por medio de distintos procesos dependiendo del tipo de portadores de energía (electrones, fonones o fotones) y de las dimensiones del sistema que se pretende estudiar. Existe un parámetro que se puede considerar para determinar el enfoque más adecuado para describir un sistema específico, este es la relación entre la longitud (L) del sistema físico y la longitud de onda (λ) de los portadores de energía participantes que pueden ser electrones, fonones, fotones o moléculas. Generalmente, los portadores de calor que participan en el modo de conducción son los electrones y fonones. En el modo de convección participan las moléculas, mientras que para la radiación los fotones son los principales portadores de energía [24]. Para una escala de longitud del orden de los nanómetros hacia abajo se tiene que el cociente L/λ es mucho menor que la unidad y, por lo tanto, los efectos cuánticos tienen un papel importante en el transporte de calor debido a que los electrones y los fonones tienen diferentes niveles de energía térmica. De lo contrario, si el cociente $L/\lambda \gtrsim 1$, entonces se puede emplear la teoría fundamental del transporte de partículas que se expresa por la ecuación de transporte de Boltzmann (BTE, por sus siglas en inglés). Esta ecuación puede describir correctamente sistemas que tienen un tamaño de unos pocos nanómetros (~ 50 nm) o más en donde los portadores de energía son los electrones y fonones.

1.2.2 Ecuación de transporte de Boltzmann

La ecuación de Boltzmann o ecuación de transporte de Boltzmann fue planteada por Ludwig Boltzmann en 1872 y se expresa en términos de la función de distribución de partículas, f , de la siguiente manera:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{x}} f + \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}} f = C(f), \quad (1)$$

donde $f = f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ representa la función de distribución de una partícula asociada al vector de posición \vec{x} y la velocidad de grupo \vec{v} en el tiempo t ; \vec{F} es el campo vectorial de fuerza aplicada a

los portadores de energía, y $C(f)$ se conoce como la integral de colisión que se relaciona con el tiempo libre medio. El camino libre medio (MFP, por sus siglas en inglés) y el tiempo libre medio (MFT, por sus siglas en inglés) se refieren a las escalas de espacio y tiempo, respectivamente. El MFP es la distancia media que recorre una partícula entre colisiones sucesivas, mientras que el MFT es el tiempo medio entre colisiones. Después de determinar la función de distribución para un problema particular y realizando aproximaciones pertinentes, se pueden derivar varios modelos de conducción de calor válidos en regímenes de transporte térmico específicos [25].

En particular, cuando las escalas de tiempo y espacio de un sistema son mucho mayores que el tiempo de relajación y la trayectoria libre media, respectivamente, se tiene que los portadores de energía están cerca del equilibrio térmico. En este sistema macroscópico el calor se transfiere por conducción a través de ondas térmicas y el transporte de energía se describe mediante la ley de Fourier [26]:

$$q = -k\nabla T, \quad (2)$$

donde q es el flujo de calor por conducción, ∇T es el gradiente de temperatura y k es la constante de proporcionalidad que representa la conductividad térmica del material. El signo negativo se debe a que el calor se transfiere en la dirección decreciente de temperatura. Esta ley proporciona la descripción del transporte de calor para sistemas macroscópicos y se conoce comúnmente como el enfoque clásico de la conducción de calor. Si bien la ecuación de Fourier puede derivarse a partir de la ecuación de Boltzmann, esta ley puede verificarse experimentalmente desde el punto de vista de difusión, en la cual el calor fluye desde zonas de “alta concentración” hacia zonas de “baja concentración” de calor.

En el Capítulo 4 se menciona cómo se puede utilizar la ecuación de Boltzmann para derivar otras propiedades características de los fluidos, como la conductividad térmica electrónica y la conductividad eléctrica, suponiendo que los portadores de calor del material y su entorno forman un sistema similar a un gas [2]. A continuación, se indican los enfoques numéricos y teóricos para determinar la conductividad térmica y los demás parámetros que se mencionaron al principio del capítulo.

1.3 Propiedades efectivas de los materiales

Un material compuesto o composito es el resultado de la combinación de dos o más sustancias diferentes para crear un nuevo material cuyas propiedades físicas son diferentes a las de los componentes originales. La escala de tamaño de las partículas del composito depende del proceso físico que se use para su fabricación, cuando las partículas de relleno alcanzan dimensiones menores a los 100 nanómetros, entonces diremos que este es un nanocomposito [27,28]. La idea central es determinar las propiedades del material compuesto en términos de las propiedades físicas de las componentes y de la interacción entre ellas [29]. Las propiedades efectivas del material compuesto se pueden formular utilizando tensores específicos que se determinan mediante relaciones que se basan en las condiciones de continuidad de materiales heterogéneos o materiales compuestos [30].

Se cree que el desarrollador de las famosas ecuaciones de la Electrodinámica Clásica, James Clerk Maxwell, fue el primer científico en formular una ecuación para una propiedad efectiva de un material compuesto mediante aproximaciones de medios efectivos [31]. De la misma manera que lo hizo Maxwell, métodos analíticos [22] o métodos numéricos [32,33] pueden emplearse para estimar las propiedades efectivas de una amplia gama de materiales compuestos.

1.3.1 Conductividad térmica

La conductividad térmica (TC, por sus siglas en inglés) es un parámetro clave en la medición de la transferencia de calor por conducción, esta propiedad se relaciona con la tasa de transferencia de calor por unidad de área de un material con respecto a su tasa de cambio de temperatura. Para materiales compuestos, el parámetro de conductividad térmica efectiva (k_{eff}) mide la capacidad del material para conducir o transferir calor.

Un ejemplo de un sistema compuesto binario simple con inclusiones aleatorias se puede modelar numéricamente usando una matriz cubica con las esferas aleatoriamente distribuidas en su interior tal y como se indica en la Fig. 1. Las superficies $x = z = 0$ y $x = z = l$ corresponden a superficies adiabáticas. La temperatura de la superficie de la izquierda (zona roja) se mantiene más alta que la temperatura de la superficie de la derecha (zona blanca) con el fin de inducir un

flujo de calor de izquierda a derecha. Las cuatro superficies restantes están aisladas térmicamente. El valor promedio del flujo de calor conductivo normal a las superficies xz (ver Fig.1) se usa para calcular k_{eff} usando la ley de Fourier de conducción de calor en el sistema cúbico,

$$\nabla \cdot (k_{eff}T) = 0. \quad (3)$$

Para el flujo de calor en la dirección y , se utiliza la siguiente expresión para la conductividad térmica efectiva,

$$k_{eff} = \frac{ql}{A(T_{hot} - T_{cold})}, \quad (4)$$

donde q es el flujo de calor a través de la celda cúbica que se obtiene calculando por medio de integración en la cara de temperatura impuesta como T_{cold} , de la siguiente manera,

$$q = \iint q_x(x, y, z) dydz. \quad (5)$$

k_{eff} es la conductividad térmica efectiva del material, A es el área de la sección transversal del dominio cúbico. Nótese que $A=l^2$, entonces simplificando podemos obtener la expresión,

$$k_{eff} = \frac{q}{l(T_{hot} - T_{cold})}. \quad (6)$$

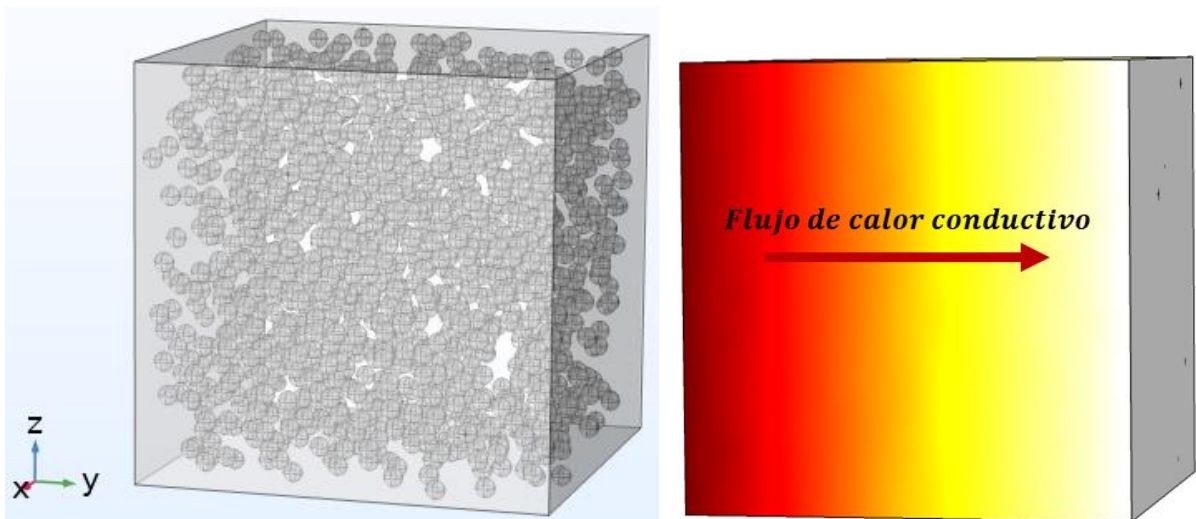


Figura 1. Diagrama esquemático de un compuesto simple con inclusiones aleatorias (izquierda) y el perfil térmico que se observaría macroscópicamente (derecha).

Es importante considerar que, para materiales compuestos por múltiples componentes, los materiales adyacentes pueden presentar un “contacto térmico imperfecto” entre sus interfases y entonces el flujo de calor podría experimentar resistencia térmica interfacial (ITR, por sus siglas en inglés).

1.3.1.1 Resistencia térmica de interfase

La resistencia térmica interfacial es uno de los parámetros más relevantes que determinan la conductividad térmica de los materiales compuestos. Aparece debido a las diferencias físicas entre materiales vecinos que generan dispersión de los portadores de calor e incluso está presente en las interfases atómicas. Estos efectos han sido explorados extensamente en la literatura y se ha demostrado que sus valores numéricos tienen un amplio rango. Esta propiedad se ha estudiado especialmente en nanoestructuras de carbono explorado el papel determinante de los fonones de baja frecuencia [34,35].

Uno de los factores más importantes a considerar cuando se desarrollan materiales compuestos son los efectos de las interfases sobre la conductividad térmica efectiva. Estos fenómenos tienen

como resultado que las conductividades térmicas reales de los materiales compuestos sean mucho menores que las esperadas si solo se consideran las conductividades de la matriz y de las partículas. Los fenómenos que ocurren en una interfase dada son muy complejos, pues involucran diversos fenómenos dependiendo de los portadores de calor, de la geometría, de la naturaleza y características particulares de la matriz y de las partículas. Una manera simplificada de empezar a abordar el problema es parametrizar los efectos de la frontera en la forma de una resistencia térmica de interfase. En base a esto tendríamos en primer lugar los efectos de la interfase entre la matriz y la partícula, la cual nos mediría como se disiparía el calor hacia la matriz. Adicionalmente, dos partículas adyacentes dentro de la matriz presentarían una segunda resistencia térmica, lo cual reflejaría la posibilidad de que el calor se transmitiera preferencialmente a través de una red de partículas formada dentro de la matriz si la conductividad de las partículas es mayor. Estos dos tipos de resistencia producirán efectos muy diferentes dependiendo de la relación entre las conductividades térmicas de la matriz y de las partículas. Existen diversos modelos para determinar la resistencia térmica de interfase, algunos de ellos consideran los efectos de la dispersión de los portadores de energía térmica en la interfase, utilizando una gran gama de técnicas pues estos fenómenos dependen fuertemente del tipo de partículas sólidas que se consideran, así como de la matriz involucrada [36]. Un ejemplo simple es el caso de partículas metálicas en una matriz sólida, el calor en las partículas metálicas se conduce por electrones mientras que en la matriz podría conducirse el calor por medio de fonones, electrones, o ambos dependiendo de las propiedades térmicas de la matriz. Los modelos serían, en principio, diferentes para cada caso, y no dependerían simplemente de la dispersión de portadores en la interfase.

Para tener una idea general de la resistencia de interfase, consideremos un cristal en el cual la conducción de calor está dominada por el transporte de fonones. Para entender mejor el aumento de la resistencia debido a la dispersión de fonones vamos a considerar un proceso de colisión de dos fonones que se fusionan en uno en un proceso que se conoce como aniquilación. Ahora, la conservación del momento de esta interacción de tres fonones se puede expresar como,

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 = \mathbf{G}, \quad (7)$$

donde G es el vector de red recíproca que puede ser cero o una combinación lineal de los vectores de red recíprocos. Si $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ cae dentro del primer vector de onda de la zona de Brillouin, entonces $G = 0$; de lo contrario, $G \neq 0$ como se muestra en la Fig. 2. Cuando $G = 0$, el proceso de dispersión de fonones se denomina proceso normal y cuando $G \neq 0$ se denomina proceso de Umklapp. La región amarilla representa la primera zona de Brillouin. El proceso normal no crea resistencia térmica porque el fonón que se fusiona lleva la misma cantidad de energía y momento que los dos fonones originales. Por otro lado, el proceso de Umklapp provoca resistencia térmica porque los momentos de los dos fonones originales cambian después de la dispersión.

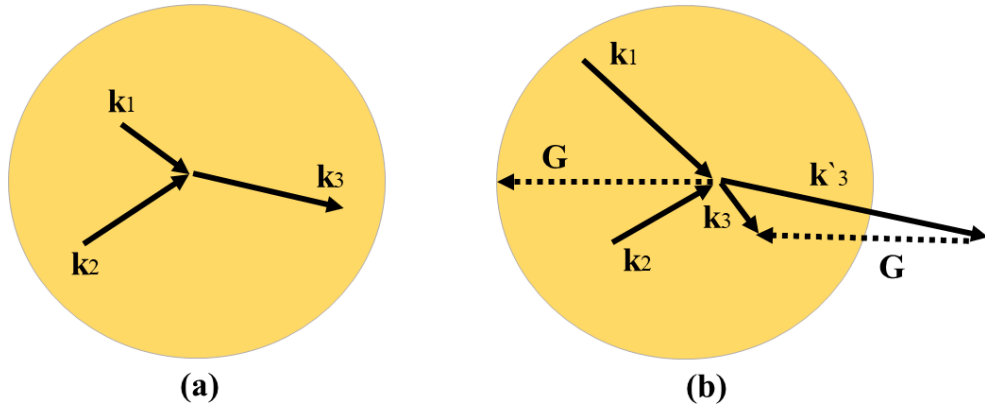


Figura 2. Procesos de dispersión de tres fonones. (a) Dispersión normal y (b) Dispersión de Umklapp. \mathbf{k}'_3 representa la suma \mathbf{k}_1 de y \mathbf{k}_2 que está fuera de la primera zona de Brillouin y luego es devuelta por el vector de onda de red recíproco G . La energía debe conservarse durante ambos procesos.

La definición matemática de la resistencia térmica interfacial, R es

$$T^{out} - T^{in} = -Rq_s \cdot n, \quad (8)$$

donde T^{out} y T^{in} se refieren a las temperaturas en las superficies exterior e interior de la interfase, respectivamente, q_s es el flujo de calor y n es el vector normal a la superficie exterior. Numéricamente, esta interfase se puede considerar como una capa delgada entre los componentes en la que el calor no puede fluir directamente y resulta en la generación de entropía y un salto de temperatura.

1.3.2 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es una medida que determina la capacidad de un material para transportar carga eléctrica. Para los materiales compuestos, la conductividad eléctrica efectiva (EEC, Effective Electrical Conductivity por sus siglas en inglés) es la medida de la cantidad de corriente eléctrica que puede transportar un material formado por varios componentes cuando se somete a cierto voltaje. La EEC se puede determinar resolviendo las ecuaciones de Maxwell. Para el caso estacionario, y utilizando un método DC (Direct Current, por sus siglas en inglés) con un potencial eléctrico V [37], se tiene:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla V) = 0. \quad (9)$$

De este modo, la magnitud de la conductividad eléctrica efectiva se obtiene integrando la corriente, $I = \sigma \nabla V$ en todo el dominio computacional cúbico y dividiendo el resultado por el área A de la cara puesta a tierra y el voltaje aplicado de la siguiente manera:

$$\sigma_{eff} = \frac{I}{AV}. \quad (10)$$

En la Figura 3 se ilustra un dominio cúbico (matriz) con inclusiones esféricas. El lado inferior del dominio está conectado a tierra eléctricamente a 0 V ($V_{\Gamma} = 0$ V),

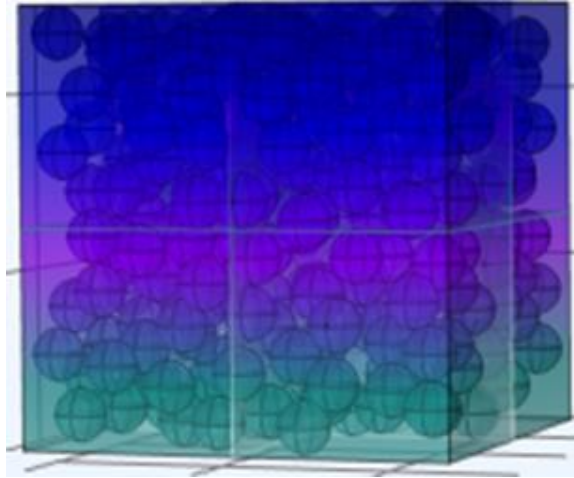


Figura 3. (a) Geometría del dominio 3D para simular la conductividad eléctrica efectiva. Los colores indican un potencial eléctrico que va desde $V = 1$ V (zona azul) hasta $V = 0$ V (zona verde).

1.4 Enfoques numéricos y teóricos

1.4.1 Métodos numéricos: Método de elementos finitos

El método de elementos finitos (FEM, por sus siglas en inglés) es una técnica numérica que se utiliza para calcular soluciones aproximadas a problemas matemáticos o fenómenos físicos en los que las ecuaciones diferenciales que se involucran no se pueden resolver analíticamente y de forma exacta. La complejidad surge no solamente por la geometría de los sistemas que se pretende estudiar sino también debido a naturaleza de los procesos físicos que se involucran. Algunos de estos fenómenos complejos aparecen por ejemplo en mecánica de fluidos o transferencia de calor que hacen que el problema sea complicado de resolver [38].

El método consiste en obtener una solución numérica aproximada sobre un dominio en el que se definen las ecuaciones diferenciales que caracterizan el comportamiento físico del problema. El dominio se divide en un número considerablemente alto de subdominios que no intersecan entre

sí denominados *elementos finitos*. El proceso de construir un conjunto de elementos que forman parte de una subdivisión del dominio también se denomina discretización.

Para un problema particular, el dominio del sistema se puede representar por el volumen del material. En algunos casos, el dominio puede tratarse como un problema bidimensional con una única “variable de campo” que se denota como $u(x, y)$ y cuya solución se satisface en cada punto $P(x, y)$ que pertenece al dominio. Los valores de la variable de campo se obtienen sólo para los nodos que se encuentran en los límites del elemento. La Figura 4 ilustra un pequeño elemento triangular que encierra un subdominio de tamaño finito del área de interés en donde los vértices del triángulo representan los nodos del elemento. Geométricamente, se dice que dos nodos son adyacentes si pertenecen al mismo elemento finito; además, un nodo que se encuentre sobre la frontera de un elemento finito puede pertenecer a varios elementos. El conjunto de nodos, considerando sus relaciones de adyacencia se conoce como *malla* y para un problema de cierta complejidad esta se construye con programas computacionales.

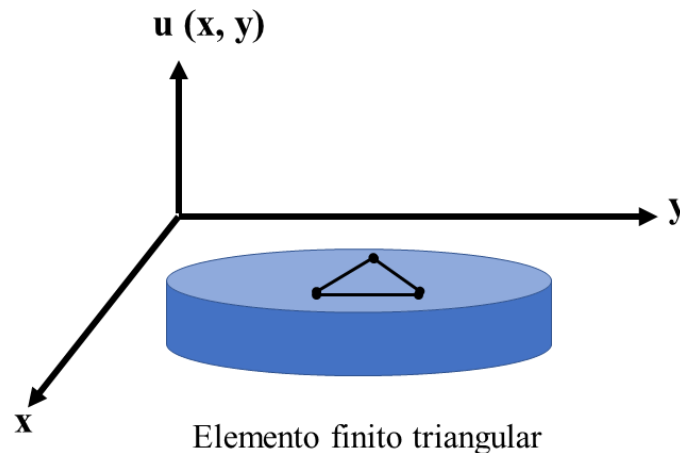


Figura 4. Elemento finito triangular con nodos de vértice.

Una vez que se asigna el *enmallado*, la ecuación diferencial asociada al fenómeno físico se resuelve numéricamente como una integral. La integración se convierte en una sumatoria del conjunto de variables de campo definidas en cada nodo. Este conjunto se puede escribir en forma de sistemas de ecuaciones lineales que pueden resolverse usando el álgebra matricial. La

solución de la función desconocida $u(x)$ se expresa como una combinación lineal de un conjunto de funciones base de la siguiente manera,

$$u(x) = \sum_{i=1}^N f_i u_i, \quad (11)$$

donde N es el número de nodos en el elemento, f_i y u_i son la función de interpolación y las incógnitas asociadas con el nodo i , respectivamente. Finalmente, las funciones de interpolación se determinan mediante la base de espacios funcionales como por ejemplo los espacios de Hilbert. La diferencia entre la solución de las ecuaciones numéricas y la solución exacta, u_h es el error tolerable [39]:

$$e = u - u_h, \quad (12)$$

luego esta medida se utiliza para aproximar las soluciones en los demás puntos mediante interpolación. Cuanto más fina es la *malla*, el número de elementos aumenta y por lo tanto la solución del conjunto de ecuaciones converge hacia la solución correcta que se verifica por su forma asintótica como se ilustra en la Figura 5.

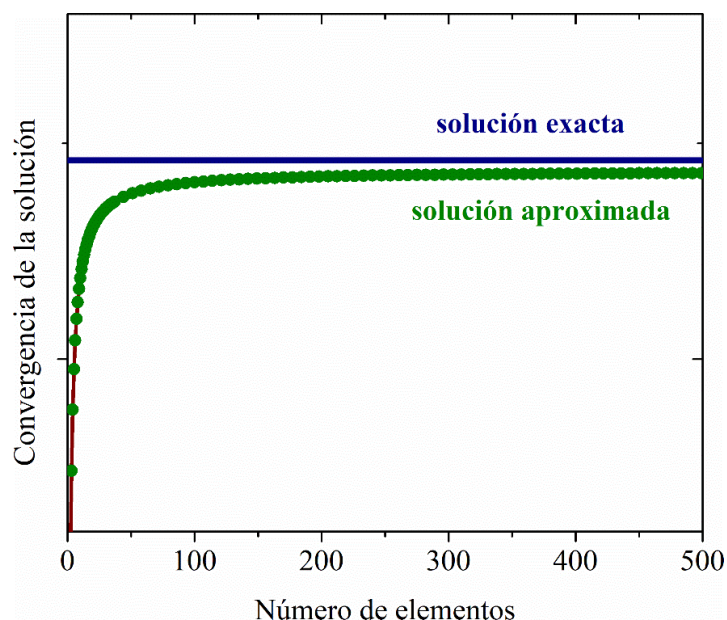


Figura 5. Convergencia de la solución según el número de elementos.

1.4.2 Teoría del funcional de la densidad

Desde que se Bohr introdujo el concepto de cuantización [40], se han propuesto algunos modelos y ecuaciones para poder explicar la estructura electrónica y las señales espectrales del átomo de hidrógeno [41–43]. En la Antigua Teoría Cuántica se asumía que el electrón puede moverse por medio de órbitas elípticas alrededor de un núcleo fijo, para estos modelos se han propuesto algunas soluciones interesantes [44].

En la actualidad, de la Teoría Cuántica moderna se sabe que, para un elemento químico, molécula o cristal que tiene varios átomos, la energía asociada de los núcleos y electrones que posee determina la mayoría de sus propiedades físicas. Esta energía puede encontrarse resolviendo la ecuación diferencial que desarrolló Schrödinger:

$$H\psi = E\psi, \quad (13)$$

donde ψ es la función de onda y H es el operador Hamiltoniano que se define por la energía cinética del electrón y los núcleos, la interacción electrón-electrón, la interacción núcleo-núcleo y la interacción electrón-núcleo. Matemáticamente el Hamiltoniano se puede expresar de la siguiente manera:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ i \neq j}} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (14)$$

Donde los subíndices con letras minúsculas (i, j) se refieren a los electrones mientras que los subíndices con letras mayúsculas (I, J) se refieren a núcleos. La distancia entre el “ i ésimo” y el “ j ésimo” electrón es $|r_i - r_j| = r_{ij}$; la distancia entre el “ i ésimo” electrón y el “ I ésimo” núcleo es $|r_i - R_I| = r_{iI}$; mientras que la distancia entre el “ I ésimo” y el “ J ésimo” núcleo es $|R_I - R_J| = R_{IJ}$; M_I es la relación entre la masa del núcleo I y la masa de un electrón y Z_I es el número atómico del núcleo I . Los operadores Laplacianos ∇_i^2 y ∇_I^2 involucran diferenciación con respecto a las coordenadas del “ i ésimo” electrón y el “ I ésimo” núcleo. Como se encuentra expresada la ecuación, se ha considerado que la masa del electrón es la unidad.

De la forma como se encuentra escrito, el operador se conoce como operador Hamiltoniano de muchos cuerpos. Para sustancias puras, la solución de la ecuación de Schrödinger proporciona información sobre las propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas y térmicas. La solución exacta sólo se puede lograr en el caso de átomos con un número mínimo de electrones, como el hidrógeno o para átomos hidrogenoides como el helio ionizado (He^+), y para unas pocas moléculas pequeñas. Para sistemas de n electrones interactuantes, esta ecuación resulta muy difícil de resolver y encontrar una solución exacta. Además hay que considerar que estos electrones están sujetos a un campo de Coulomb por un grupo de núcleos atómicos y la influencia de otros posibles campos externos [45].

Varios métodos se han desarrollado para resolver la ecuación de Schrödinger, sin embargo, para un sistema en particular, obtener una solución exacta de la ecuación en términos de las funciones de onda implica un costo computacional muy alto, y la mayoría de las veces prohibitivo.

Afortunadamente existe una herramienta computacional más conveniente para estudiar y predecir las propiedades de los materiales que se basa en encontrar la energía del sistema considerando como variable fundamental la densidad electrónica en lugar de las funciones de onda. Este enfoque se conoce como Teoría del Funcional de Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Este método ha logrado describir con éxito una gran variedad de propiedades estructurales y electrónicas de sistemas moleculares y sistemas de la materia condensada [46].

La DFT se basa en una formulación relativamente simple propuesta por Hohenberg y Kohn (H-K) en 1964. El primer teorema de Hohenberg-Kohn [47] afirma que la energía de un sistema de n partículas que interactúan en un potencial efectivo ($V_{eff}(\mathbf{r})$) es un funcional único de la densidad electrónica. Esta aproximación, junto con el principio variacional que establece que ninguna función de onda puede dar origen a una energía menor que la energía de un potencial externo han llevado a estimar razonablemente la energía electrónica incluso para sistemas químicos complejos.

1.4.2.1 Ecuación de Kohn-Sham

En 1965, Kohn y Sham redefinieron el problema de muchos cuerpos como una “ecuación de Schrödinger para un sistema con partículas que no interactúan”, asumiendo que el sistema químico genera la misma densidad que cualquier sistema de partículas que interactúan. Por lo tanto, en el marco de la DFT, el problema intratable de muchos cuerpos con electrones interactuantes se reduce a un problema tratable de electrones que no interactúan y se mueven en un potencial efectivo. El potencial efectivo incluye los efectos de la interacción de Coulomb entre los electrones, así como las interacciones de intercambio y correlación.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (15)$$

donde m es la masa, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ siendo h la constante de Planck, $V_{eff}(\mathbf{r})$ es el potencial efectivo en el que se mueven las partículas que no interactúan, ε_i es la energía del orbital de Kohn-Sham que se denota como $\varphi_i(\mathbf{r})$.

La correlación es una consecuencia del comportamiento colectivo de los electrones que apantallan y disminuyen la interacción de Coulomb. La energía de correlación se define como la diferencia entre la energía exacta total del sistema y la suma de las energías cinética y de intercambio. Este factor de energía se puede “compensar” mediante los funcionales de intercambio-correlación. Algunas aproximaciones comunes para los funcionales de correlación y de intercambio se relacionan con el supuesto de un gas de electrones uniforme en el que la energía de correlación y de intercambio en un punto r es simplemente igual a la energía de intercambio-correlación de un gas uniforme que tiene la misma densidad en ese punto. Este enfoque se conoce como aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) y, a pesar de su simplicidad, funciona bastante bien en sistemas donde la densidad de carga varía rápidamente. Sin embargo, la aproximación LDA predice incorrectamente la banda prohibida de los materiales semiconductores y tiende a predecir en exceso las energías de enlace, y además también subestima el estado fundamental atómico y las energías de ionización.

Existe un enfoque con un nivel de teoría un poco más alto que la aproximación LDA según la escalera de Jacob (la “Escalera de Jacob” se introdujo originalmente por Perdew y Schmidt para clasificar las aproximaciones al funcional de la densidad que se propusieron [48]) para tratar con este factor energético que se conoce como Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). Este método se basa en aproximaciones semilocales que contemplan el valor de la densidad y sus gradientes para cada punto. Este enfoque se basa en el hecho de que la densidad de electrones puede volverse no uniforme y por ende la energía de correlación y de intercambio se desvía del resultado del gas de electrones (supuesto uniforme). Matemáticamente, esta desviación puede expresarse en términos del gradiente de la densidad de carga total [49]. La aproximación GGA se desarrolló por Perdew y sus colaboradores [50,51] y es un método significativamente mejorado con respecto a la aproximación LDA para algunos metales de transición [52]. Esta aproximación mejora los resultados del cálculo de la energía que involucra los electrones y el intercambio y puede corregir la energía de enlace que sobreestima LDA en moléculas y sólidos. Varios funcionales de intercambio-correlación son específicas para LDA, GGA o incluso los llamados funcionales híbridos.

1.4.2.2 Pseudopotenciales

Los pseudopotenciales se diseñaron en un intento de reemplazar el potencial de Coulomb que se genera por los electrones del núcleo por un potencial efectivo, que se puede formular matemáticamente, pero resulta difícil de resolver. Cuando se reemplaza el potencial de Coulomb se tiene la ecuación de Kohn-Sham, en la que los pseudopotenciales tienden a imitar el comportamiento de los electrones de valencia. En particular, los pseudopotenciales *Ab initio* tienen en cuenta sólo los electrones de valencia, ya que estos son los que participan en la formación de los enlaces químicos, mientras que los electrones cercanos al núcleo son reemplazados por un potencial más suave. En particular, el software Quantum Espresso (QE) hace uso de pseudopotenciales para reemplazar la interacción electrón-ion real.

Capítulo 2

2 Materiales compuestos basados en VO₂ y SiO₂

2.1 Introducción

La demanda creciente de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y térmicos de tamaño reducido y de mayor velocidad de operación ha creado la necesidad de diseñar nuevos materiales. Además, la industria tiene la necesidad de adaptar las propiedades físicas de los materiales a las aplicaciones específicas deseadas. Los materiales compuestos o composites son candidatos ideales que pueden utilizarse con éxito para cumplir con la mayoría de estos requerimientos. Los composites son mezclas de dos o más tipos de materiales (polímero, metal, cerámica, etc.) que forman un nuevo material con propiedades que son una combinación de las propiedades de sus componentes [53].

En particular, los materiales de cambio de fase (PCMs, por sus siglas en inglés) pueden exhibir propiedades variables alrededor de su temperatura de transición. Este cambio de fase se ha observado en varios óxidos metálicos como los óxidos de vanadio (VO₂, V₂O₃, etc.) [54,55], a diferentes temperaturas de transición de fase. En particular el VO₂ ha despertado mucho interés en base a la capacidad de manipular la transferencia de calor usando este óxido debido al cambio de sus propiedades térmicas y ópticas a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente [56]. A 68 °C, el VO₂ cambia de la fase monoclinica (fase eléctricamente aislante) a la fase tetragonal o rutilo (fase metálica) [55].

En 1959, F. J. Morin observó la transición de aislante a metal (IMT, por sus siglas en inglés) a lo largo de la dirección *c* en cristales de dióxido de vanadio por medio de calentamiento a ~ 68 °C [55]. Desde entonces, esta transición a temperatura cercana a la temperatura ambiental y los grandes cambios asociados en sus propiedades ópticas y eléctricas han atraído la atención de los investigadores para emplear el VO₂ en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas. Los

estudios recientes reportan por ejemplo el desarrollo de ventanas inteligentes que ahorran energía aprovechando el termocromismo infrarrojo inducido por la IMT [57]. Manca *et al.* presentaron un actuador nanomecánico plano basado en VO_2 , este dispositivo se activa térmicamente mediante calentamiento donde el cambio de simetría cristalina asociado con la IMT y su diseño tipo chevron (diseño de columnas de franjas cortas diagonales que se unen en una línea en forma de V) da como resultado una gran expansión de la red [58]. Prod'Homme *et al.* propusieron SiO_2 y VO_2 como materiales para diseñar y estudiar teóricamente un transistor térmico radiativo de campo cercano, en el cual dos placas semiinfinitas de sílice que desempeñan las funciones de colector y emisor del transistor, mientras que el VO_2 actúa como la base semitransparente del transistor [59].

Cheng *et al.* propusieron una estructura de material de cambio de fase de parafina- VO_2 que consiste en un material de tipo de cambio de fase de parafina sólido-líquido que se utiliza como núcleo, y el VO_2 (también material de cambio de fase de tipo sólido-sólido) se emplea como cubierta [60]. Este sistema mostró una temperatura de transición de 58.2 °C, un valor de calor latente de fusión de 163 Jg⁻¹ y un valor de conductividad térmica aumentada con respecto a la parafina de 1.53 Wm⁻¹K⁻¹. Muramoto *et al.* realizaron un estudio similar, pero empleando una cubierta de vidrio, ellos se enfocaron principalmente en las aplicaciones como material de almacenamiento de calor latente [61].

Con base en estos antecedentes, nosotros hemos estudiado teóricamente la conductividad térmica efectiva de compuestos particulados estructurados por VO_2 y SiO_2 . Los tipos de vidrio de óxido generalmente exhiben una alta durabilidad, en la que su estructura amorfa y sin ordenamiento periódico demuestra una excelente formabilidad y controlabilidad [59]. Estos óxidos se utilizan ampliamente en dispositivos electrónicos y ópticos, así como en sistemas microelectromecánicos [62]. Lopez *et al.* [63] obtuvieron experimentalmente monocristales de dióxido de vanadio sobre SiO_2 amorfo mediante coimplantación estequiométrica de iones de vanadio y oxígeno. La sílice ha demostrado ser un huésped ideal para el VO_2 debido a su estabilidad térmica. Además, se tiene la ventaja de que el silicio no dopa al VO_2 ya que el ion Si^{4+} es demasiado pequeño para ocupar el sitio octaédrico del VO_2 [64,65].

En la literatura se han propuesto numerosas expresiones analíticas para la estimación de la conductividad térmica efectiva de materiales compuestos [31,66–69]. Los modelos analíticos

clásicos se desarrollaron por Maxwell y Rayleigh [31,66]. Maxwell fue el primero en dar expresiones analíticas para la conductividad térmica efectiva de un medio heterogéneo [31] aunque considerando únicamente el problema como una dispersión diluida de partículas. Por su parte, Rayleigh tomó en cuenta la interacción entre partículas; sin embargo, los resultados de ambos enfoques son muy similares y pierden precisión para fracciones volumétricas altas [66]. Hasselman y Johnson propusieron una modificación simple de los modelos originales de Maxwell y Rayleigh para derivar las primeras expresiones de la conductividad térmica efectiva de materiales compuestos con resistencia térmica interfacial distinta de cero [67]. Sin embargo, los autores derivaron expresiones considerando una matriz continua con concentración diluida de partículas únicamente. Otro esquema fue desarrollado por Lewis-Nielsen [68], este modelo empírico da resultados relativamente buenos para la conductividad térmica de compuestos que alcanzan incluso la fracción de volumen de empaquetamiento máximo de partículas (63.7% del empaquetamiento aleatorio de esferas); sin embargo, esas ecuaciones no incluyen explícitamente el factor de la resistencia térmica de interfase. Se han aplicado diversos métodos analíticos que se basan en las teorías de la homogeneización y micromecánica para estudiar las propiedades efectivas de los compuestos reforzados. Los estudios clásicos incluyen: la conductividad efectiva de compuestos fuertemente heterogéneos [70], el efecto de los límites y el tamaño en compuestos con interfases altamente conductoras [71], etc. De acuerdo con esquemas basados en la micromecánica, la conductividad térmica efectiva de los compuestos con múltiples no-homogeneidades (inclusiones) se puede expresar en términos del tensor de Eshelby y el tensor de Localización [72,73]. Sin embargo, estos métodos son válidos para una fracción de volumen relativamente baja (<20%) de carga de partículas. Recientemente, Lee *et al.* derivaron una expresión analítica para la conductividad térmica efectiva de compuestos estructurados por inclusiones esféricas y matrices ortotrópicas teniendo en cuenta el efecto de la resistencia térmica interfacial. Su modelo se basó en un enfoque de campo medio llamado método Mori-Tanaka y se validó mediante cálculos de métodos de elementos finitos [74]. En la literatura también se pueden encontrar modelos pertenecientes a la clase de aproximaciones del medio efectivo (EMA, por sus siglas en inglés). Entre estos modelos, el esquema de Bruggeman se considera el más preciso para fracciones de alto volumen de relleno. El método se basa en la fórmula simétrica del medio efectivo de Bruggeman, y se desarrolló para describir las conductividades térmica y eléctrica del VO₂, así como su capacidad calorífica específica [22].

En nuestro estudio, hemos combinado la precisión de los modelos analíticos basados en el esquema de Bruggeman y la precisión de los métodos de elementos finitos para predecir la conductividad térmica efectiva de compuestos basados en VO_2 y SiO_2 , así como su capacidad de almacenamiento de calor. Para esto empleamos un código en MATLAB™ para generar las coordenadas de las partículas que no se traslapen mientras que la función que describe la capacidad calorífica del VO_2 se desarrolló en un código C++. Realizamos cálculos de elementos finitos en el moderno paquete de software COMSOL™ para diferentes valores de concentración de las partículas de relleno, tamaño de partícula y resistencia térmica interfacial. Realizamos simulaciones para dos sistemas, primero analizamos un composito estructurado por partículas esféricas de VO_2 dentro de una matriz de SiO_2 (cuarzo fundido). En segundo lugar, se consideró el sistema inverso, es decir, partículas de SiO_2 incrustadas dentro de una matriz de VO_2 . Las simulaciones se realizaron mediante un modelo tridimensional considerando una matriz cúbica. El objetivo de este estudio es determinar la influencia del radio del tamaño de partícula (r), la resistencia térmica interfacial (R) y la fracción de volumen (f) sobre la conductividad térmica efectiva. Comparamos nuestros cálculos con las predicciones del modelo Mori-Tanaka. Además, realizamos cálculos de entalpía de transición, ΔH para compositos con partículas de VO_2 en una matriz de vidrio para establecer los parámetros óptimos que conducen a compuestos con capacidad de almacenamiento de calor y los mayores valores de conductividad térmica.

2.2 Metodología

En esta sección se presenta una metodología para calcular la conductividad térmica efectiva de materiales compuestos particulados mediante cálculos numéricos. Este enfoque se basa en el análisis FEM de un modelo de geometría 3D que consta de un conjunto de partículas esféricas distribuidas aleatoriamente en una matriz cúbica. Un código en MATLAB™ genera la posición de las inclusiones y garantiza que las partículas de relleno no se superpongan al evaluar si la partícula que se generó interseca con las demás (ver la descripción del código en la Fig. A1 en el Apéndice A). Si no hay intersección, significa que la partícula que se generó cumple la condición y se acepta o, por el contrario, se rechaza.

El modelo de conductividad térmica para el VO₂, $k_{VO_2}(T)$ se puede describir razonablemente bien de la siguiente manera [11],

$$k_{VO_2}(T) = k_d + \frac{k_m - k_d}{1 + e^{-\beta(T-T_c)}}, \quad (16)$$

donde $k_d = 3.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $k_m = 6.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ son la conductividad térmica en sus fases dieléctrica (baja temperatura) y metálica (alta temperatura), respectivamente; $T_c = 342.5 \text{ K}$ es la temperatura de transición y $\beta = 1.6 \text{ K}^{-1}$ es la pendiente de transición de fase de $k_{VO_2}(T)$ en $T = T_c$. Estos parámetros se pueden obtener ajustando los datos experimentales para el VO₂ [75] usando la Ec. (16).

La Figura 6 muestra las curvas de conductividad térmica de los materiales que se estudian en este trabajo. La curva en rojo corresponde al SiO₂ (cuarzo fundido). Para este tipo de sólidos amorfos y para semiconductores cristalinos las vibraciones de la red son las portadoras del flujo de calor. Para el caso del SiO₂, la conductividad aumenta gradualmente con la temperatura, la función $k_{SiO_2}(T)$ ya está incluida en la base de datos COMSOL™ como $-0.98 + 0.01 T - 5.29 \times 10^{-5} T^2 + 7.55 \times 10^{-8} T^3 - 5.01 \times 10^{-11} T^4 + 1.311 \times 10^{-14} T^5$ para el rango $280 \text{ K} \leq T \leq 1400 \text{ K}$ como puede apreciarse en la curva en rojo. Esta tendencia para el SiO₂ en la gráfica también puede verse en el trabajo que desarrollaron Kuryliuk *et al.* para predecir la conductividad térmica en sistemas de partículas de Ge embebidas en capas de SiO₂ [76]. Para el VO₂ (curva en negro) se observa la transición de fase aislante a metálica que ocurre a la temperatura de transición (T_C). Los puntos de esta curva se obtuvieron desde COMSOL™ al imponer una pequeña diferencia de temperatura (~5 K) entre las caras opuestas a lo largo de la dirección del flujo de calor. Los puntos de la curva que obtuvimos son consistentes con los que se reportaron experimentalmente para mediciones de conductividad térmica en películas delgadas de VO₂ de entre 90-440 nm de espesor [75].

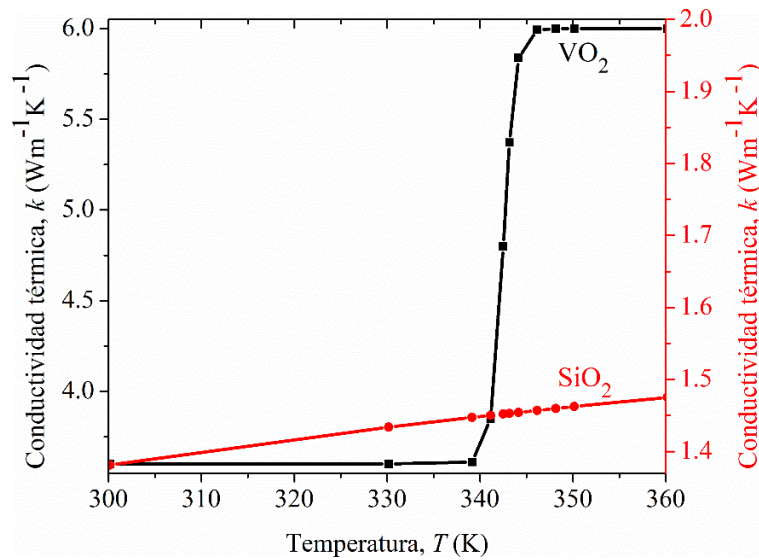


Figura 6. Curvas de conductividad térmica en función de la temperatura para VO₂ (negro) y SiO₂ (rojo).

El valor promedio del flujo de calor conductivo a través del dominio cúbico del composito se usa para calcular la conductividad térmica efectiva usando la ley de Fourier de acuerdo con la Ec. (3).

El enfoque descrito no considera los efectos asociados con la resistencia térmica en la interfase que existe entre los materiales. Para obtener resultados más realistas, ahora centramos nuestra atención en el sistema donde se considera el contacto térmico imperfecto entre dos materiales adyacentes de un composito [77]. Para los cálculos, COMSOLTM introduce la condición de frontera de la capa delgada termoresistiva en los límites interiores entre las partículas y la matriz mediante un modelo de método que hemos desarrollado en la “Application Builder window” del software. La conductividad térmica que se calcula para la muestra es la conductividad térmica a la temperatura promedio de la misma.

2.2.1 Validación frente al modelo de Mori-Tanaka

En esta sección, se presenta la validación de nuestro enfoque numérico. Como se ha mencionado anteriormente, Lee *et al.* derivaron una solución de forma cerrada para la conductividad térmica efectiva basada en el modelo Mori-Tanaka. Esta función analítica se puede aplicar a composites con partículas de relleno isotrópicas y matrices ortotrópicas o transversalmente isotrópicas. En nuestro estudio utilizamos cuarzo fundido (SiO_2 amorfo) que pertenece al grupo de materiales isotrópicos [78,79]. Por lo tanto, podemos comparar nuestros resultados con la conductividad térmica efectiva del modelo 3D de Mori-Tanaka, k^{MT} , para matrices isotrópicas según la ecuación,

$$k^{MT} = k_{matrix} \left\{ 1 + \frac{3f \left(k_{matrix} - k_{fillers} + \frac{k_{matrix} k_{fillers} R}{r} \right)}{3f k_{fillers} + (1-f) \left[2k_{matrix} \left(1 + \frac{R k_{fillers}}{r} \right) + k_{fillers} \right]} \right\}^{-1}, \quad (17)$$

donde, k_{matrix} y $k_{fillers}$, son la conductividad térmica de la matriz y de las partículas de relleno, respectivamente. f indica la fracción de partículas de relleno presentes en el material compuesto, r es el radio de las partículas de relleno y R indica el valor de la resistencia térmica de interfase. Nótese que k_{matrix} y $k_{fillers}$ son funciones dependientes de la temperatura.

2.2.2 Determinación de la capacidad de almacenamiento de calor

En esta sección se explica el procedimiento para estimar la capacidad de almacenamiento de calor. A presión constante, la capacidad calorífica de un material se expresa de la siguiente manera,

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (18)$$

Separando las variables es posible integrar el área dentro del pico de la curva C_p vs T para obtener la variable termodinámica que se conoce como entalpía de transición, $\Delta H = \int C_p dT$, que corresponde a la cantidad de calor latente almacenado. Como es de conocimiento, la capacidad calorífica es una propiedad extensiva de la materia, por lo que la capacidad calorífica efectiva, $C_{p_{eff}}$, se puede escribir de la siguiente manera,

$$C_{p_{eff}} = x_{VO_2} C_{p_{VO_2}}(T) + x_{SiO_2} C_{p_{SiO_2}}(T), \quad (19)$$

donde x_{VO_2} y x_{SiO_2} son la fracción molar de VO_2 y SiO_2 respectivamente y $C_{p_{VO_2}}$ y $C_{p_{SiO_2}}$ son las funciones de capacidad calorífica de VO_2 y SiO_2 , respectivamente y que pueden expresarse en $\frac{J}{K kg}$ o convertirse a las unidades $\frac{J}{K mol}$ conociendo el peso molecular. Para el SiO_2 , la función ya está incluida en la base de datos de COMSOLTM como $61.49 + 1.926 T + 0.004 T^2 - 1.704 \times 10^{-5} T^3 + 1.881 \times 10^{-8} T^4 - 7.062 \times 10^{-12} T^5$, para el rango $115 K \leq T \leq 925 K$. Por su parte, Ordóñez *et al.* desarrollaron un modelo para describir la evolución de la capacidad calorífica específica del VO_2 a presión constante, con la temperatura [22]. Para el proceso de calentamiento, la capacidad calorífica específica de VO_2 a la temperatura T se puede escribir de la siguiente manera [22].

$$C_{p_{VO_2}}(T) = C_D(T) + L_l \frac{dk_{VO_2}}{dT}, \quad (20)$$

donde $C_D(T)$ es la capacidad calorífica específica predicha por el modelo de Debye, L_l es el calor latente del VO_2 . De la Ec. (16) obtenemos,

$$C_{p_{VO_2}}(T) = C_D(T) + L_l \frac{(k_m - k_d) \beta e^{-\beta(T-T_c)}}{[1 + e^{-\beta(T-T_c)}]^2}. \quad (21)$$

En nuestro caso, la función que describe el modelo de Debye se desarrolló en código C++ y se llamó externamente desde COMSOL™ como *Debye(T)* (para mayores detalles, consultar el diagrama de flujo que se muestra en la Fig. A2 en el Apéndice A).

2.2.3 Validación del método comparando con datos experimentales

Además de la validación de nuestros resultados con el modelo Mori-Tanaka, en esta sección presentamos la validación de nuestro enfoque frente a datos experimentales. Aunque en la literatura no se reportan muchos estudios experimentales sobre la conductividad térmica de materiales compuestos basados en VO₂, si logramos comparar nuestro enfoque numérico con el estudio experimental que reportaron Cheng *et al.* [60]. En base a esto, procedimos a simular un material 2D de cambio de fase estructurado formado por partículas de parafina de cera incrustadas en una matriz de VO₂. Es importante mencionar, que en el estudio experimental original en el que nos basamos, emplearon Ti para dopar el VO₂ y reducir su temperatura de transición. Generalmente, los dopantes con metales de transición de alta valencia disminuyen la temperatura de transición [80].

Así, adaptamos el nuevo valor de temperatura de transición ($T_C = 331.55$ K), y consideramos el valor de $k_m = 5.4$ Wm⁻¹K⁻¹ para la conductividad térmica en fase metálica VO₂. Como en el artículo original, realizamos cálculos para dos muestras de PCM de parafina/VO₂ con una relación de masa de VO₂ de 4.5 y 8.2. Matemáticamente podemos expresar la primera relación entre las masas de VO₂ y de la parafina, como $m_{VO_2} / m_{paraffin} = 4.5$. Ahora, convirtiendo esta relación en porcentaje de volumen, obtenemos

$$f = \frac{450\rho_{paraffin}}{4.5\rho_{paraffin} + \rho_{VO_2}}. \quad (22)$$

Se puede obtener una ecuación similar para la segunda muestra. Por lo tanto, a partir de las propiedades que se detallan en la Tabla 2.1 y considerando un diámetro promedio de partícula de 10 μm , las relaciones de masa para las dos muestras de 4.5 y 8.2 equivalen a 42.8 y 57.7 porcentaje en volumen o 0.75 y 1.36 proporción en volumen de VO_2 .

Tabla 2.1 Propiedades físicas de los componentes del material parafina/ VO_2 .

	Densidad (kg m^{-3})	Conductividad térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
VO_2	4670	3.6 - 5.4
Parafina Wax	778	0.2

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Composito con partículas de VO_2 embebidas en una matriz de SiO_2

Hemos definido el sistema estructurado con partículas de VO_2 incrustadas en una matriz de SiO_2 como *composito 1*. Adicionalmente, es necesario indicar que la notación A/B significa partículas de A embebidas en la matriz B. Primero, discutimos los resultados sin considerar el efecto de resistencia térmica. Las simulaciones se realizaron para diferentes tamaños de partículas con radio de esfera $r_1 = 1 \mu\text{m}$; $r_2 = 10 \mu\text{m}$; $r_3 = 95 \mu\text{m}$ y valores de temperatura de 300 K a 360 K. En todos los casos se consideraron fracciones de volumen de 0.043, 0.140, 0.170, 0.251, 0.341 y 0.402 de VO_2 . Es importante señalar que para todos los cálculos hemos fijado una pequeña diferencia de temperatura (~ 5 K) entre las caras opuestas a lo largo de la dirección del flujo de calor. Esta consideración nos permite reproducir datos que son consistentes con los resultados experimentales que se reportaron para el VO_2 (curva en negro de la Fig. 6). Un procedimiento similar se empleó para calcular las propiedades termoeléctricas de un composito particulado en

el que la diferencia de temperatura entre el lado caliente y el frío se fijó en el 1% de la temperatura promedio (300 K) [81]. Los valores promedio de la ETC (Effective Thermal Conductivity, por sus siglas en inglés) sin considerar el efecto de la resistencia térmica interfacial se muestran en las Figuras 7 (a) y 7 (b). Claramente, podemos observar que, a temperatura constante las fracciones de volumen más altas dan como resultado conductividades térmicas más altas.

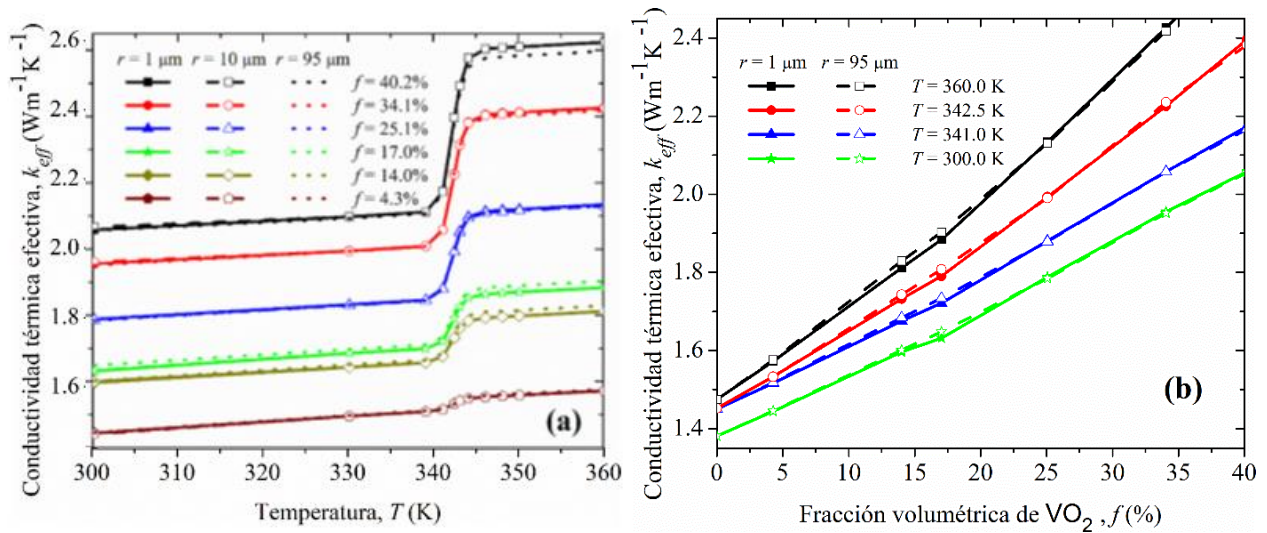


Figura 7. Comparación del efecto del tamaño de partícula sobre la conductividad térmica efectiva en función de (a) la temperatura y (b) la fracción en volumen de VO_2 de las partículas. Se realizaron cálculos para diferentes fracciones en volumen de VO_2 en (a) diferentes temperaturas en (b). Como puede verse en la figura de la derecha, las dependencias con la temperatura de la conductividad térmica efectiva para $r = 1 \mu m$ y $r = 95 \mu m$ son muy similares.

Cuanto menor sea la fracción de volumen de las partículas de VO_2 y cuanto mayor sea el tamaño de las partículas, mayores serán los valores de la ETC. Sin embargo, a medida que aumenta la fracción de volumen de VO_2 , los valores con el radio de partícula más bajo ($r = 1 \mu m$) es ligeramente predominante debido a la tendencia de las partículas pequeñas a formar cadenas conductoras (ver Fig. 8 (a)), lo que provoca un aumento en el flujo de calor total y hace que se incremente la conductividad térmica efectiva. La adición de VO_2 a la matriz de SiO_2 aumenta la conductividad térmica total tanto en la fase aislante como en la conductora, aunque el tamaño de

partícula del VO_2 no juega un papel importante para la conductividad térmica efectiva del *composito 1*.

Los resultados de los valores promedio de ETC versus la fracción de volumen de relleno se muestran en la Figura 8 (b). Los valores de la conductividad térmica efectiva aumentan a medida que aumenta la fracción volumétrica del VO_2 . Nótese que la fracción de 0% en volumen representa al SiO_2 puro. En esta sección de resultados, el efecto de la resistencia térmica de la interfase no se consideró como se mencionó anteriormente. Entonces, estos resultados podrían ser útiles si las partículas son relativamente grandes (garantizando un área interfacial mínima) de modo que dicho efecto pueda despreciarse.

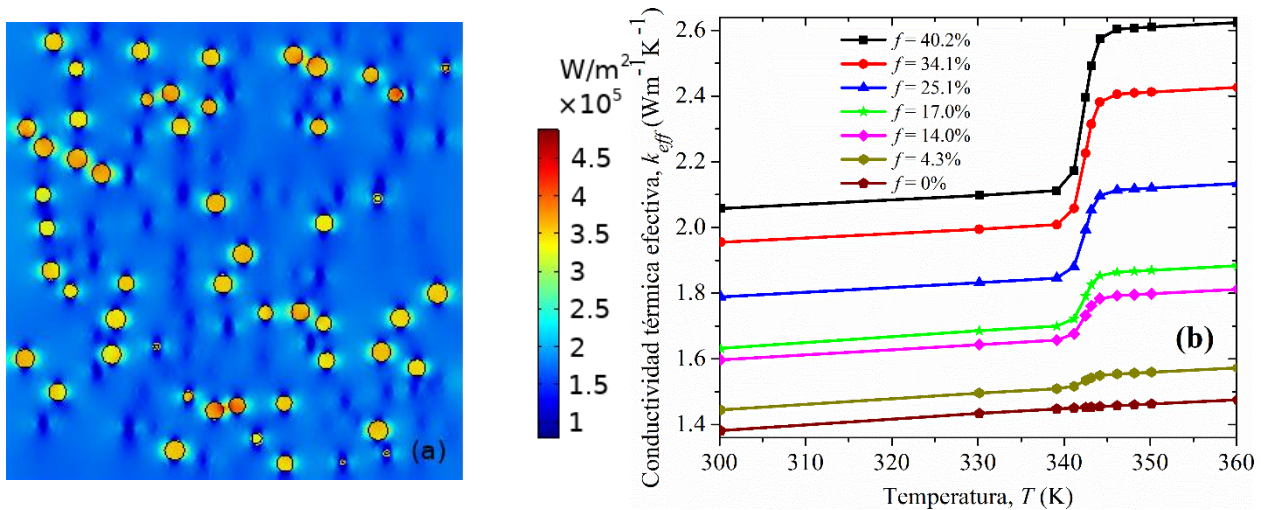


Figura 8. (a) Plano de corte del perfil de flujo térmico 3D (vista lateral) considerando $r = 1 \mu\text{m}$. (b) Resultados de los cálculos efectuados en COMSOLTM para la conductividad térmica efectiva del *composito 1*. Los cálculos se realizaron para diferentes fracciones de volumen de VO_2 y $r = 1 \mu\text{m}$.

Teniendo en cuenta que la resistencia térmica interfacial tiene un efecto significativo en compositos con altas concentraciones de partículas de relleno [82], en esta sección hemos considerado el factor de la resistencia. Para comprender mejor el efecto de la resistencia térmica interfacial, a continuación se muestra los planos de corte del modelo 3D para los contornos de temperatura a lo largo de la dirección del flujo de calor a través de las partículas de VO_2

dispersas en la matriz de SiO_2 . La Fig. 9 (a) ilustra un perfil térmico sin considerar el efecto de la resistencia térmica interfacial, mientras que el perfil de la Fig. 9(b) sí lo hace. Las flechas azules indican que hay un salto de temperatura a través de la interfase a lo largo del límite de las partículas de VO_2 . Tenga en cuenta que en este caso las partículas de VO_2 están en fase metálica.

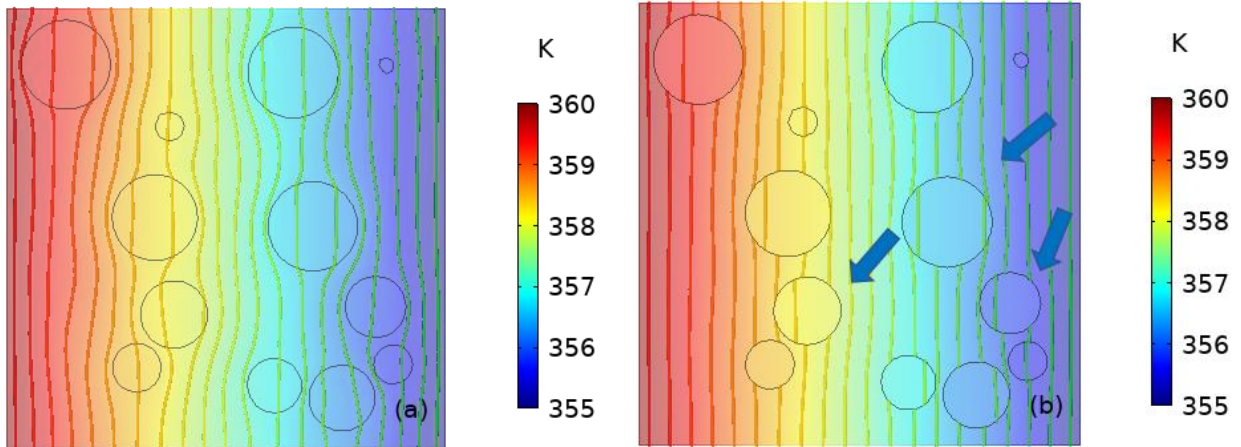


Figura 9. Comparación del efecto de la resistencia térmica interfacial en los planos de corte de los contornos de temperatura 3D (vista lateral) para el *composito 1*. Los cálculos se realizaron considerando $R = 0 \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ para (a) y el valor más grande de R en este estudio. ($R = 100 \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$) para (b).

Además, en este trabajo analizamos cómo la resistencia interfacial afecta la ETC para diferentes tamaños de partícula. En la Figura 10 (a) ilustramos los valores de la ETC en función de la ITR para diferentes tamaños de partículas. Como podemos ver, la conductividad térmica efectiva se ve fuertemente afectada cuando $r = 1 \text{ }\mu\text{m}$ a medida que aumentan los valores de resistencia térmica de la interfase. Nótese que los valores de ETC para $r = 10 \text{ }\mu\text{m}$ y $r = 95 \text{ }\mu\text{m}$ son similares, por lo que procedemos a analizar la influencia de la resistencia sobre la ETC considerando $r = 1 \text{ }\mu\text{m}$ y $r = 10 \text{ }\mu\text{m}$. La Figura 10 (b) muestra los valores de la ETC en función de la temperatura para diferentes valores de resistencia térmica. Nótese que la distancia entre el conjunto de curvas con $r = 10 \text{ }\mu\text{m}$ y el conjunto de curvas con $r = 1 \text{ }\mu\text{m}$ es mayor en el rango de temperatura $T > T_c$ (temperatura de transición del VO_2). Este hecho indica que el efecto de la resistencia térmica es más fuerte cuando el VO_2 está en fase metálica (véase la Fig. A3 en el Apéndice A).

Considerando que el tamaño de las partículas es del orden de las micras, el transporte térmico a través de las interfases domina el transporte de calor en todo el sistema.

Antes de la temperatura de transición, la conducción de calor se debe llevar a cabo tanto en el VO₂ como en el SiO₂ por medio de fonones, mientras que después de la temperatura de transición, la conducción de calor en VO₂ se realiza a través de fonones y electrones, mientras que para SiO₂ continúa siendo a través de los fonones. Por lo anterior, adicionalmente a la compleja evolución de la transición a través de los mecanismos de Mott y Peierls en VO₂, debe de considerarse el acoplamiento adicional entre los electrones y los fonones en las interfases entre los dos tipos de materiales [83]. Un efecto análogo se ha reportado en un sistema multicapa periódico metal-semiconductor [84].

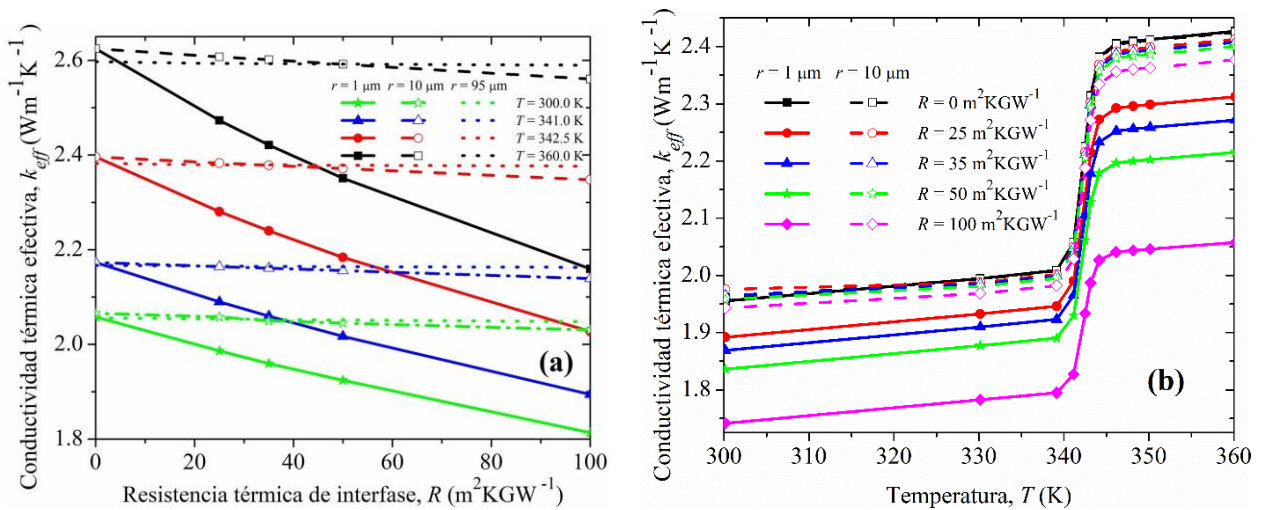


Figura 10. Comparación del efecto del tamaño de partícula sobre la conductividad térmica efectiva en función de (a) la resistencia térmica interfacial y (b) la temperatura. Los cálculos se realizaron para diferentes temperaturas y considerando $f = 40.2\%$ de VO₂ para (a) y diferentes valores de resistencia térmica interfacial con $f = 34.1\%$ de VO₂ para (b).

En la Figura 11 se muestran los valores de la conductividad térmica efectiva para f : 4.3, 17.0 y 40.2% de VO₂ considerando $r = 1 \mu\text{m}$. A medida que aumenta la fracción de volumen, el efecto de resistencia térmica interfacial es más fuerte. Esto significa que la ETC depende en gran medida del tamaño de las partículas y de la fracción de volumen si existe resistencia térmica

interfacial. En un estudio similar que desarrollaron Zhou *et al.* en matrices poliméricas demostraron que el tamaño de las partículas de relleno Al_2O_3 provoca un fuerte efecto sobre la conductividad térmica para compositos cuya matriz es el caucho de silicona [85].

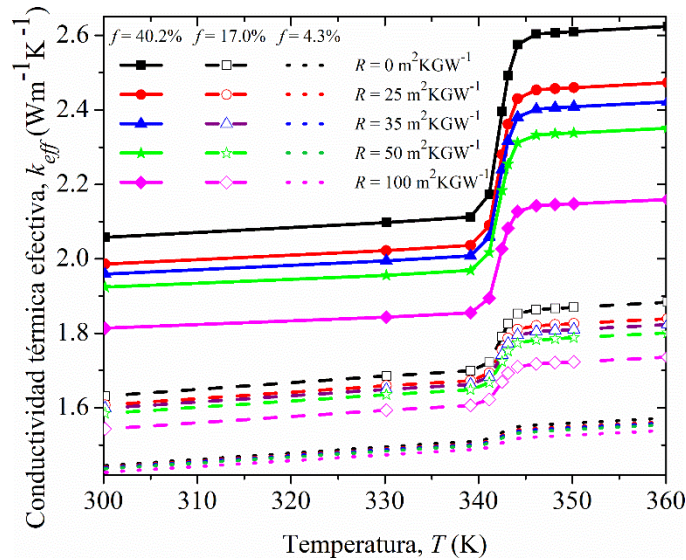


Figura 11. Efecto de la resistencia térmica interfacial cuando la fracción volumétrica de VO_2 varía. Los cálculos se realizaron considerando $r = 1 \mu\text{m}$.

El valor de la resistencia térmica interfacial entre el VO_2 y el SiO_2 no se ha medido directamente. Sin embargo, hemos considerado un valor de $\sim 35 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$ basado en las mediciones de Hamaoui *et al.* [86] para la resistencia térmica de la interfase entre el VO_2 y el Si. Aquí suponemos que la ITR entre el VO_2 y los materiales similares al vidrio (es decir, silicio, SiO_2 , etc.) no difiere significativamente.

Así, efectuando los cálculos para este valor de resistencia térmica presentamos los siguientes resultados. La Figura 12 (a) muestra que los valores de ETC para el tamaño de partícula de VO_2 más grande son mayores que los correspondientes de un tamaño de partícula pequeño considerando la misma fracción de volumen. El mismo fenómeno se puede encontrar en los compositos de silicona/fósforo [87]. El aumento se debe a que cuanto más grande es la partícula de VO_2 , menor es su superficie específica, lo que conduce a una disminución de la dispersión en la barrera térmica. Cuando el tamaño de las partículas disminuye, las partículas no pueden hacer

contacto adecuadamente entre sí y la resistencia de contacto térmico domina el proceso de transferencia de calor.

Comparamos nuestros cálculos y el enfoque correspondiente de Mori-Tanaka para $r = 1 \mu\text{m}$ (ver Fig. 12 (b)). Como puede notarse, ambos enfoques predicen la misma tendencia para la conductividad térmica efectiva. Esto es consistente con los resultados que reportaron Lee *et al.* donde las predicciones analíticas concuerdan con los resultados que se obtuvieron con COMSOLTM [74]. La gráfica correspondiente al perfil de flujo de calor para el *composito 1* cuando $R = 35 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$ y $r = 1 \mu\text{m}$ se muestra en la Fig. A4 (ver el Apéndice A). Se debe tomar en cuenta que para $R = 0 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$ el perfil parece menos “brillante” (consulte la Fig. 8 (a)) que para $R = 35 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$. Además, cuando $R = 35 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$ el flujo de calor es menor que cuando $R = 0 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$, como se esperaba.

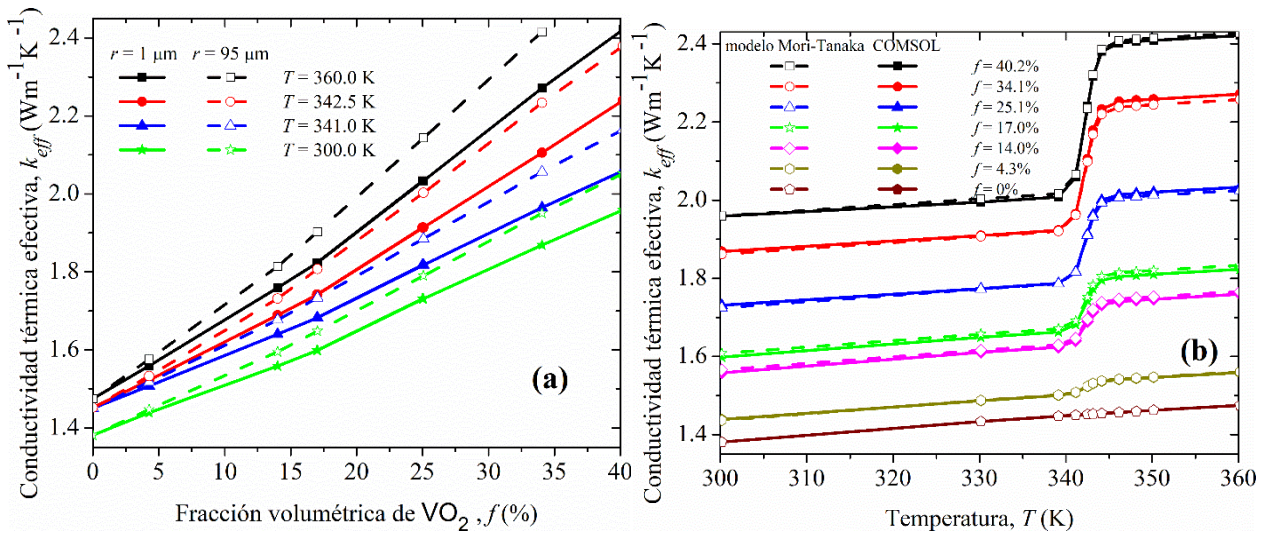


Figura 12. (a) Comparación del efecto del tamaño de partícula sobre la conductividad térmica efectiva en función de la fracción de volumen de VO_2 . Los cálculos se realizaron a diferentes temperaturas y considerando $f = 40.2\%$ de VO_2 . (b) Comparación entre cálculos para $R = 0 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$ y $R = 35 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$ considerando $r = 1 \mu\text{m}$.

La Figura 13 (a) muestra los valores de la ETC para los tres valores del radio que se estudian. Estos resultados pueden usarse para determinar el tamaño de partícula óptimo para modular la ETC de este tipo de compositos. Nótese que todos los análisis se realizaron para partículas de

VO₂ completamente embebidas en la matriz de vidrio, lo que sería crucial en sistemas reales considerando que el vidrio previene la degradación del VO₂ por humedad [61]. La Fig. 13 (b) representa la pendiente de conductividad térmica efectiva en función de la temperatura para el *composito 1*; como se puede apreciar, un composito cuya resistencia tiende a cero experimentará pendientes de conductividad térmica más pronunciadas. Se pueden utilizar materiales de cambio de fase con transiciones de fase más rápidas para desarrollar diversos dispositivos que operan térmicamente, por ejemplo los diodos térmicos con rectificación mejorada de corrientes de calor [11].

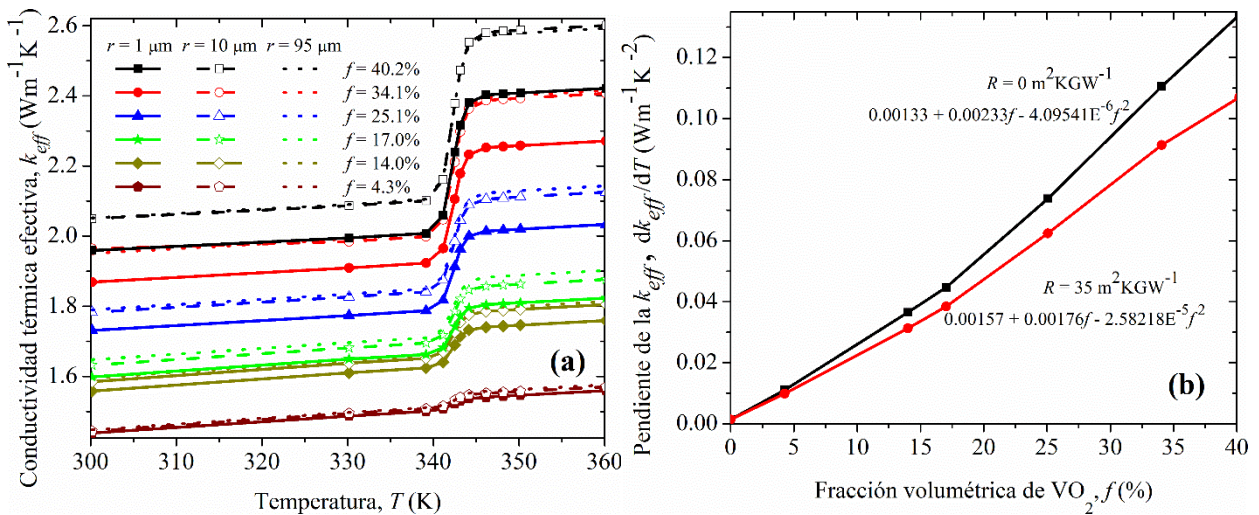


Figura 13. (a) Representación del efecto del tamaño de partícula y de la fracción volumétrica de VO₂ sobre la conductividad térmica efectiva en función de la temperatura. (b) Comparación de las pendientes de la conductividad térmica efectiva para $R = 0 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$ (curva en negro) y $R = 35 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$ (curva en rojo). Para la figura de la derecha, las curvas se obtuvieron considerando $r = 1 \mu\text{m}$. Una aproximación de la pendiente de la curva roja indica que la ETC aumenta a una tasa de $2.7 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$.

2.3.2 Capacidad de almacenamiento de calor

A medida que aumenta la fracción volumétrica de VO₂, los valores de ΔH aumentan, para la concentración máxima ($f = 40.2\%$) que se muestra en la Fig. 14, el área que se calculó arroja un

valor de ΔH de 24553 J kg^{-1} ($486.7 \text{ cal mol}^{-1}$) que corresponde a $\sim 48\%$ del VO_2 puro ($1007 \text{ cal mol}^{-1}$, ver el Apéndice A, Fig. A5).

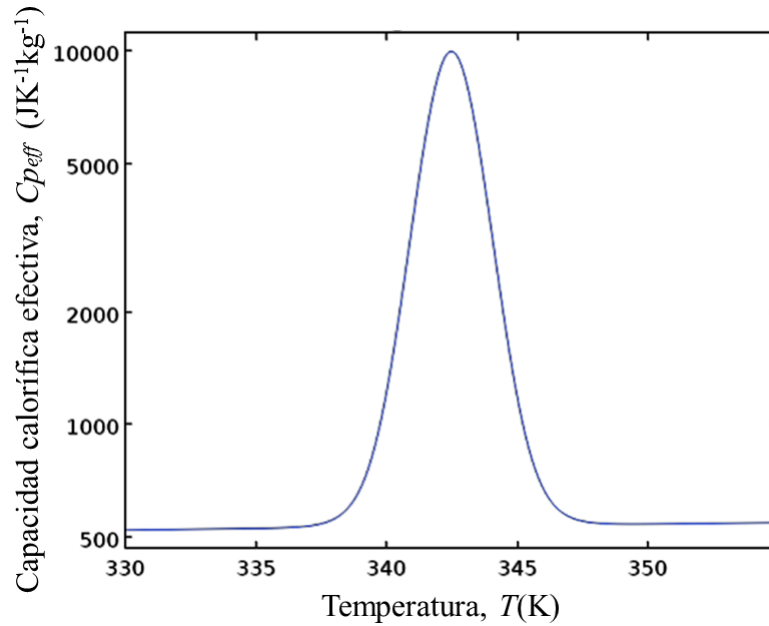


Figura 14. Capacidad calorífica en función de la temperatura para el *composito 1* con 40.2% de VO_2 (en volumen). Esta gráfica es resultado del cálculo de la capacidad de almacenamiento de calor considerando las fracciones volumétricas de VO_2 y SiO_2 según la Ec. (19), el área bajo la curva corresponde a la capacidad de almacenamiento de calor latente.

Si tenemos en cuenta estos cálculos complementarios, podemos ajustar o modular la conductividad térmica efectiva según los requisitos deseados. Como podemos ver en la Tabla 2.2, para un mismo valor de capacidad de almacenamiento de calor latente podemos obtener diferentes valores de conductividad térmica dependiendo del tamaño de partícula y de la existencia o no de resistencia térmica interfacial.

Tabla 2.2 Propiedades térmicas del *composito 1*.

Fracción volumétrica de VO ₂ (%)	Tamaño de partícula (µm)	Resistencia térmica de interfase (m ² KGW ⁻¹)	Capacidad de almacenamiento de calor latente (Jkg ⁻¹)	Conductividad térmica efectiva (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
40.2	1	~0	24553	2.62
	95	35		2.42
		~0		2.59
		35		2.59

2.3.3 Composito con partículas de SiO₂ embebidas en una matriz de VO₂

Hemos definido el sistema estructurado con partículas de SiO₂ embebidas en la matriz de VO₂ como *composito 2*. De manera similar, consideramos los mismos valores de fracción de volumen y rango de temperaturas que para el *composito 1*. Los valores promedio de conductividad térmica efectiva versus temperatura y versus fracción de volumen de partículas de relleno se muestran en las Figuras 15 (a) y 15 (b), respectivamente. Como se muestra en ambas figuras, para diferentes tamaños de partículas de SiO₂, los valores de ETC correspondientes son prácticamente los mismos, lo que indica que r no representa un factor importante en estos sistemas.

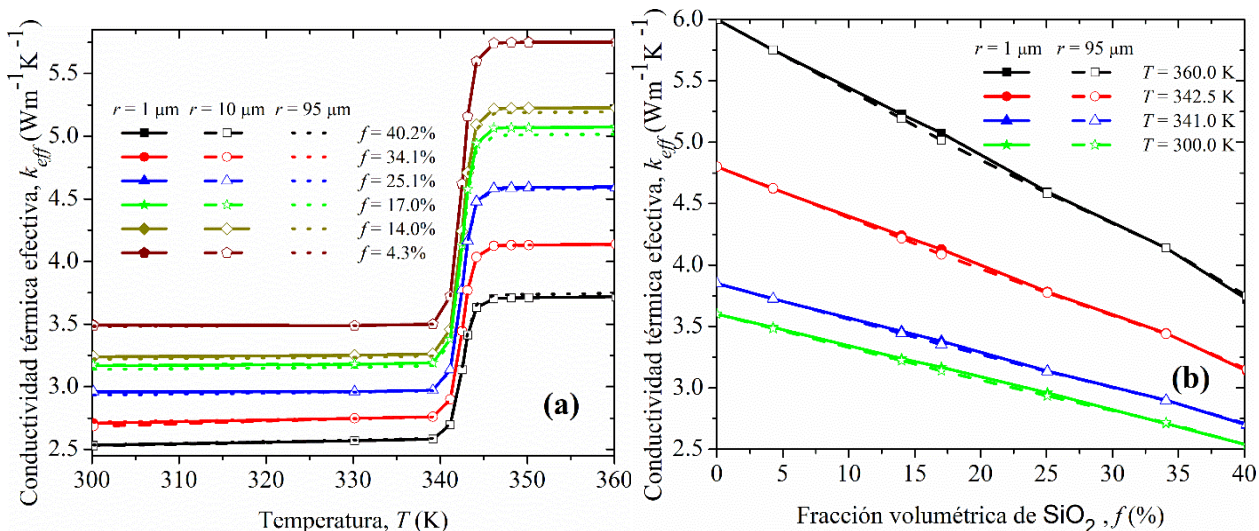


Figura 15. Comparación del efecto del tamaño de partícula sobre la conductividad térmica efectiva en función de (a) la temperatura y (b) la fracción de volumen de SiO_2 . Se realizaron cálculos para diferentes fracciones de volumen de SiO_2 para (a) y diferentes temperaturas para (b). Para la figura de la derecha, las curvas para $r = 1 \mu\text{m}$ y $r = 95 \mu\text{m}$ son muy similares.

Al igual que en el *composito 1*, también evaluamos el efecto de la resistencia térmica interfacial sobre la ETC considerando diferentes tamaños de partículas de SiO_2 . La Fig. 16 (a) muestra que los valores de ETC disminuyen cuando aumenta la ITR. Sin embargo, esta disminución no es tan grande como para el *composito 1*; en este caso, la resistencia térmica interfacial retardará una menor transferencia de calor de los compositos, disminuyendo así la conductividad térmica a medida que aumenta la fracción de volumen de SiO_2 . A diferencia del *composito 1*, cuando la matriz es VO_2 , el tamaño de partícula no tiene una influencia significativa en la ETC como se muestra en la Fig. 16 (b).

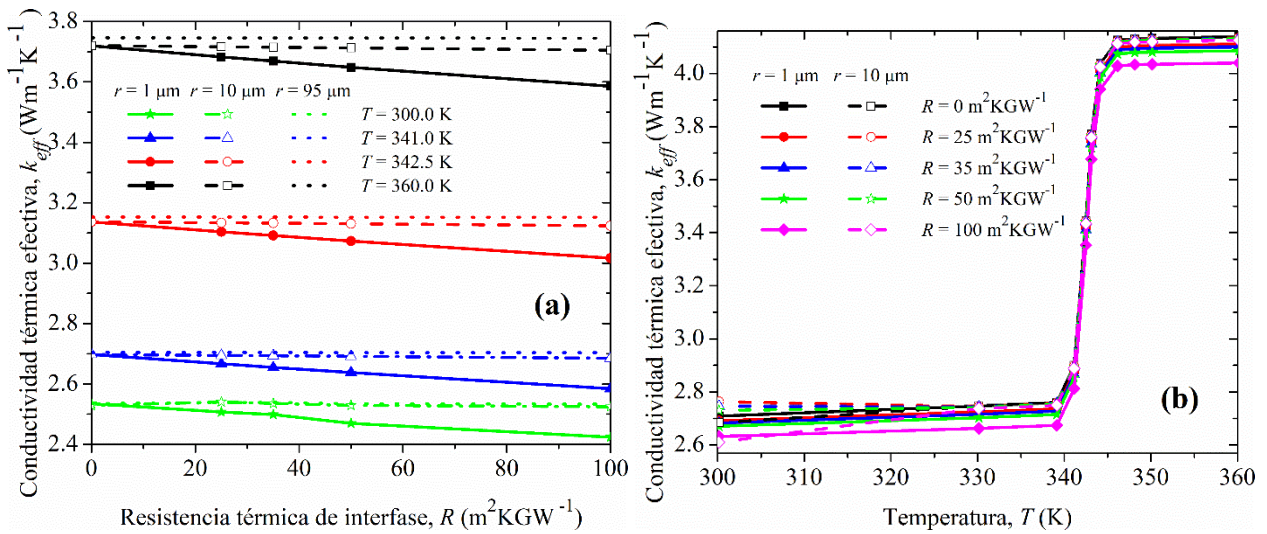


Figura 16. Comparación del efecto del tamaño de partícula sobre la conductividad térmica efectiva en función de (a) la resistencia térmica interfacial, (b) la temperatura. Los cálculos se realizaron para diferentes temperaturas y considerando $f = 40.2\%$ de SiO_2 para (a) y diferentes valores de resistencia térmica interfacial con $f = 34.1\%$ de SiO_2 para (b).

Considerando un valor de resistencia térmica de $R = 35 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$, nuestros resultados se pueden comparar con los valores correspondientes del modelo Mori-Tanaka como se muestra en la Figura 17 (a). Como puede observarse, el modelo que se basa en Micromecánica muestra la misma tendencia que nuestros resultados para fracciones volumétricas de SiO_2 de hasta 34.1% . Sin embargo, nótese que los valores de conductividad térmica según el modelo de Mori-Tanaka están más alejados cuando la concentración de SiO_2 es $f > 34.1\%$ y el VO_2 está en fase metálica. Esto significa que el efecto de la resistencia térmica se vuelve significativo con fracciones volumétricas elevadas de SiO_2 . Por lo tanto, a partir de los resultados que se muestran en las Figuras 12 (b) y 17 (a), se puede inferir que nuestro enfoque numérico nos permite obtener valores precisos de conductividad térmica efectiva para compuestos particulados, independientemente de la naturaleza de la matriz.

Un cálculo similar al de la curva en rojo de la Fig. 13 (b) conduce a una tasa de disminución de la conductividad térmica efectiva de $8.6 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. El perfil del flujo de calor se muestra en la Figura 17 (b) para el *composito 2*. A diferencia del *composito 1*, en el plano de corte puede verse como un "océano" de VO_2 en donde las partículas son como "islas" de SiO_2 . Por lo tanto,

cuando la diferencia de temperatura se impone sobre el compuesto, el calor se ve obligado a fluir a través de ese "océano" de VO₂. Cuando la resistencia térmica es cero, el perfil del flujo de calor parece ligeramente más brillante (ver Fig. A6 en el Apéndice A).

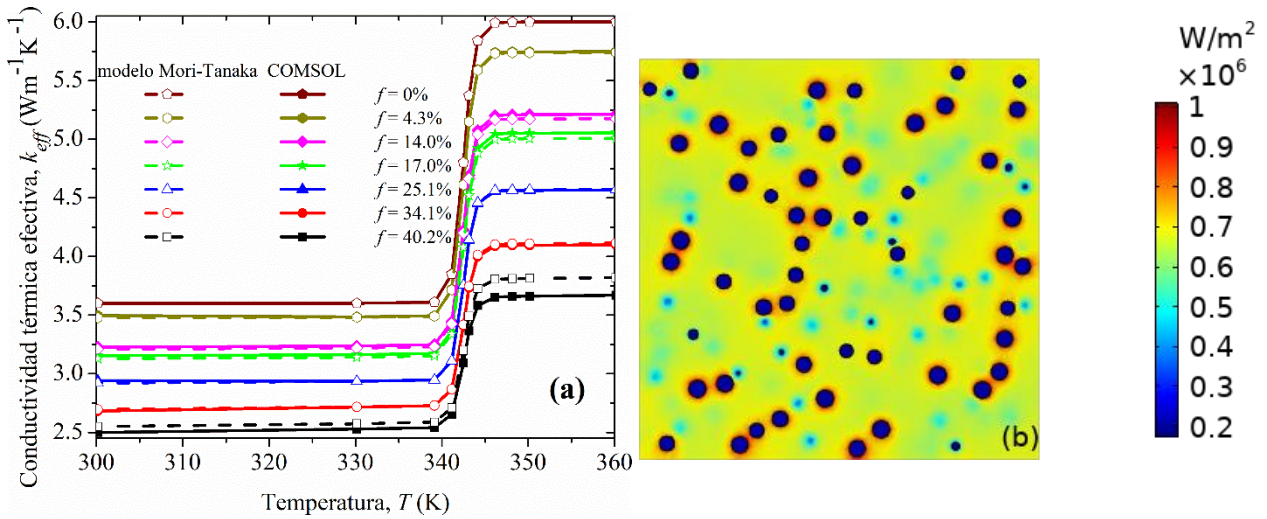


Figura 17. (a) Comparación entre las predicciones de nuestros cálculos numéricos para la ETC considerando $R = 0 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$ (líneas discontinuas) y $R = 35 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$ (líneas continuas) en función de la temperatura. (b) Sección transversal del perfil de flujo térmico 3D (vista frontal) para el *composito 2*, los cálculos se realizaron considerando $r = 1 \text{ }\mu\text{m}$ y $R = 35 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$.

2.3.4 Validación de nuestro enfoque con datos experimentales del material parafina/VO₂

En la Figura 18 (a) se esquematiza el *composito* estructurado por partículas de parafina de cera incrustadas en una matriz de VO₂. La Figura 18 (b) indica la conductividad térmica dependiente de la fracción de masa del material parafina/VO₂. Con el aumento de la fracción de VO₂ en la matriz, la conductividad térmica efectiva aumenta como se predice también con nuestros cálculos numéricos (curva en rojo). Los valores que se calcularon son ligeramente superiores a

los datos experimentales, podríamos atribuir este comportamiento a que no consideramos ningún valor de resistencia térmica. Sin embargo, la tendencia concuerda bastante con el experimento.

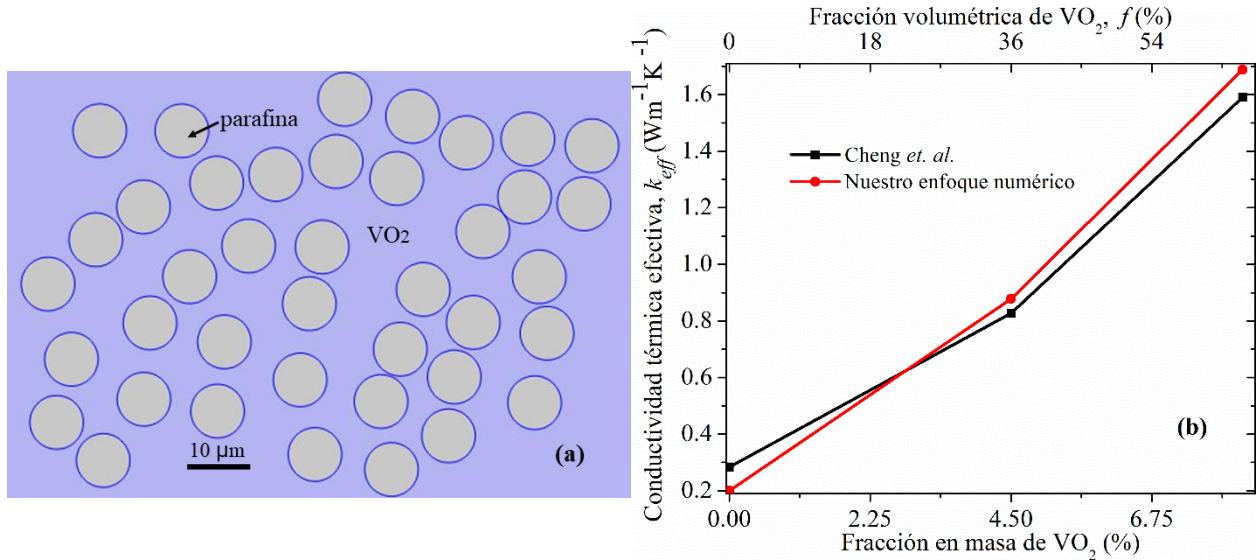


Figura 18. (a) Perfil 2D para partículas de parafina embebidas en una matriz de VO₂. (b) Conductividad térmica del material parafina/VO₂ en función de las fracciones de masa y volumen de VO₂.

Además de la parafina/VO₂, nuestro composito VO₂/SiO₂ (teóricamente) mantuvo un alto calor latente y mejoró en gran medida los valores de conductividad térmica que se atribuyen a las propiedades térmicas del VO₂.

2.4 Resumen

La conductividad térmica efectiva de compositos que se estructuran por partículas esféricas de VO₂(SiO₂) distribuidas aleatoriamente y embebidas en una matriz de SiO₂(VO₂) se estudió numéricamente en un rango de temperaturas alrededor de la transición metal-aislante del VO₂. Esto se realizó mediante simulaciones tridimensionales de elementos finitos para diferentes concentraciones y tamaños de partículas, así como para distintos valores de resistencia térmica de interfase. Nuestros resultados están validados con el modelo analítico de Mori-Tanaka.

Además, desarrollamos un método numérico para calcular la capacidad de almacenamiento de calor para compositos con partículas de VO_2 dispersas en una matriz de SiO_2 . Se muestra que: i) La conductividad térmica efectiva de los compuestos de VO_2/SiO_2 aumenta con el tamaño de las partículas de VO_2 , mientras que la de los compuestos de SiO_2/VO_2 es prácticamente independiente del radio de las partículas de SiO_2 . ii) A la temperatura de transición del VO_2 (342.5 K), la conductividad térmica efectiva de los compositos de VO_2/SiO_2 aumenta significativamente a una tasa de $2.7 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, de modo que su valor duplica la conductividad térmica de la matriz de SiO_2 a la concentración de partículas del 40.2%. Por el contrario, la conductividad térmica efectiva de los compuestos de SiO_2/VO_2 disminuye a una tasa de $8.6 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. iii) La conductividad térmica efectiva se ve fuertemente afectada por la resistencia térmica en los compuestos de VO_2/SiO_2 ; por el contrario, el efecto de resistencia no juega un papel importante para fracciones de volumen de partículas de SiO_2 de hasta 34.1% en los compuestos de SiO_2/VO_2 . El modelo Mori-Tanaka y nuestras simulaciones predicen la misma tendencia de los valores efectivos de conductividad térmica de los compuestos VO_2/SiO_2 . Sin embargo, el modelo analítico falla aproximadamente un 5% cuando la matriz está constituida por VO_2 y la fracción volumétrica supera el 34.1% de SiO_2 . La capacidad de almacenamiento de calor latente de los compuestos VO_2/SiO_2 aumenta con la concentración de las partículas de VO_2 , de modo que al 40.2%, toma el valor de 24553 J kg^{-1} ($486.7 \text{ cal mol}^{-1}$), que es aproximadamente la mitad del VO_2 puro.

Capítulo 3

3 Influencia de las partículas de VO₂ en matrices termoeléctricas

3.1 Introducción

Los materiales termoeléctricos (TE, por sus siglas en inglés) permiten la conversión directa y reversible del calor en electricidad, estos materiales constituyen la base de una tecnología energética ecológica y respetuosa con el medio ambiente [88]. Los materiales que se basan en Bi₂Te₃ se conocen como semiconductores que poseen un gap estrecho, con una banda prohibida de aproximadamente 0.13 eV [89]. Estos compuestos dan lugar a una conducción térmica bipolar (k_b) a altas temperaturas que contribuye a la conductividad térmica total según la ecuación:

$$k = k_e + k_l + k_b, \quad (23)$$

donde k_e y k_l son la conductividad térmica electrónica y de red, respectivamente. En general, un aumento de la conductividad térmica conduce a una mala eficiencia termoeléctrica debido a que la eficiencia de los materiales TE se determina por la figura de mérito adimensional $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, donde S es el coeficiente de Seebeck, σ la conductividad eléctrica, T la temperatura promedio y κ la conductividad térmica. Desafortunadamente, estos parámetros son interdependientes y el aumento de uno de ellos generalmente desequilibra o hace disminuir a los demás, lo que resulta en una eficiencia de conversión de energía limitada [90]. Esfuerzos considerables se han dedicado para mejorar las propiedades termoeléctricas y superar este desafío.

Actualmente existen varios métodos para mejorar el rendimiento de materiales termoeléctricos, estos métodos se relacionan con enfoques cuánticos que se conocen como ingeniería de bandas e ingeniería de fonones. Los pilares de estas teorías se establecieron por Dresselhaus y Hicks a principios de los años noventa. Ellos propusieron la idea de cuantificación de tamaño con la

posibilidad de mejorar las propiedades termoeléctricas de los materiales [91,92]. Dresselhaus sugirió el uso de la baja dimensionalidad para disminuir la conductividad térmica del fonón y aumentar el producto S^2n , donde n es la concentración del portador de carga. Dresselhaus y Hicks [91] continuaron esta idea y calcularon los valores de ZT para una película delgada bidimensional. Sus resultados mostraron que la estructura 2D tenía un coeficiente ZT que mejoró en comparación con el sistema 3D del mismo material. Siguiendo la misma línea de investigación, también calcularon valores de ZT para un cable cuántico (1D) y confirmaron que los valores de ZT correspondientes para el sistema unidimensional mejoraron con respecto al pozo cuántico 2D [92]. En resumen, ellos demostraron que las nanoestructuras confinan la función de onda del electrón en una o dos dimensiones mejorando la eficiencia termoeléctrica. Por tanto, la cuantificación de tamaño actúa sobre los electrones y permite la llamada ingeniería de estructura de bandas, que se atribuye al cambio en la densidad de estados. La ingeniería de fonones se relaciona con la obtención de una trayectoria libre media de fonones reducido en el material mediante dispersión en interfase y, por tanto, una reducción de la conductividad térmica de la red [92,93]. Para el caso de un material en el que k_l de la Ec. (23) puede ser insignificante, podría alcanzar el límite superior de eficiencia termoeléctrica [94].

Existen reportes interesantes sobre las propiedades termoeléctricas de diferentes materiales compuestos basados en la matriz de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [95–97], por ejemplo, Kim *et al.* [95] reportaron una mejoría del coeficiente de Seebeck en la matriz $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ con nanoinclusiones de telurio de alta densidad. Ellos evidenciaron que la adición de nanopartículas de Te mejora la dispersión de electrones por el efecto de filtración de la energía del portador debido al potencial de barrera que se forma por las interfases $\text{Te}/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Se encontró que la adición de un 15% en volumen de telurio a las películas de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ aumenta significativamente el coeficiente de Seebeck en más de un 45% a 320K. Sin embargo, la conductividad eléctrica disminuye al aumentar la densidad de las nanopartículas de Te en el rango de temperatura de 320 a 520 K.

Más recientemente, Zhu *et al.* [96] investigaron la adición de impurezas de Cu en una matriz de BST. Según los autores, las impurezas de Cu inducen una mejora en el comportamiento termoeléctrico alcanzando un valor promedio de ZT de 0.85 en todo el rango de temperatura

debido a la optimización sinérgica de las propiedades de transporte electrónico y térmico. Este valor de ZT fue mayor que el de la matriz BST de 0.52.

También se ha explorado el efecto de introducir nanopartículas magnéticas en la matriz BST. Li *et al.* [97] demostraron que la introducción de nanopartículas superparamagnéticas es un enfoque eficaz para mejorar simultáneamente el rendimiento termoeléctrico y de enfriamiento de aleaciones que se basan en BiSbTe tipo p. Los autores incorporaron nanopartículas de Fe_3O_4 en una matriz comercial $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ y descubrieron que esto induce la mejora del coeficiente de Seebeck debido a la dispersión múltiple del portador. También induce una disminución significativa en la conductividad térmica debido a la dispersión de fonones que causan las fluctuaciones del momento magnético. El composito alcanzó un ZT máximo correspondiente a un 32% superior al de la matriz.

Se conoce que las propiedades termoeléctricas de los sistemas de electrones fuertemente correlacionados podrían contribuir a la transición de semiconductor a metal (SMT) [98]. El dióxido de vanadio precisamente es un óxido fuertemente correlacionado [99], que muestra un SMT cercano a la temperatura ambiente, lo que induce cambios notables en sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Estas características han convertido al dióxido de vanadio en la base en el desarrollo de una gran diversidad de aplicaciones tecnológicas, como los sensores de temperatura [100], medios de almacenamiento de energía [101], diodos radiativos que se accionan térmicamente [102], entre otros. Sin embargo, el VO_2 ha recibido poca atención en el campo de la termoelectricidad [99].

Recientemente han surgido algunas aplicaciones del VO_2 en termoelectricidad [103,104]. Kosta *et al.* [103] estudiaron nanopartículas de VO_2 incrustadas en una aleación termoeléctrica de tipo n $Mg_2Si_{0.888}Sn_{0.1}Sb_{0.012}$. Estos autores descubrieron que la adición de nanoinclusiones de VO_2 proporciona una dispersión adicional para los fonones de baja frecuencia, además de la que se origina por los defectos puntuales y las dislocaciones que aparecen durante el proceso de molienda de bolas, que pueden dispersar los fonones de alta/media frecuencia. En consecuencia, la conductividad térmica efectiva disminuye y el ZT aumenta en un 38%.

Back *et al.* [104] investigó las propiedades termoeléctricas de los compuestos de MgO/VO₂ BST mediante la mezcla en fase extrínseca de nanopartículas de MgO y VO₂ en la matriz de BST. Es importante señalar que el BST es un semiconductor de gap estrecho y presenta el efecto de difusión bipolar, lo que representa un punto crítico para aumentar el rendimiento del semiconductor. Como se sabe, cuando la brecha de energía de un material es pequeña, algunos electrones pueden ser excitados térmicamente a la siguiente banda de energía superior dejando los correspondientes estados vacíos (huecos) [24]. En consecuencia, la conductividad térmica total aumenta según la Ec. (23). Los autores encontraron que la distribución de MgO y VO₂ en el BST dispersa efectivamente los fonones, induciendo una reducción significativa de la conductividad térmica al disminuir la conductividad térmica bipolar y de red. Estos fenómenos permitieron mejorar los valores de ZT para los compuestos de MgO/VO₂ BST en un amplio rango de temperaturas.

Inspirados en los reportes que acabamos de mencionar [103,104] y el hecho de que el dióxido de vanadio muestra una transición de metal a aislante de primer orden totalmente reversible acompañada de un cambio relativamente pequeño en su conductividad térmica y un salto abrupto de casi dos órdenes de magnitud en su conductividad eléctrica al calentarse [55], nosotros investigamos la influencia del VO₂ en la conductividad eléctrica, la conductividad térmica y el coeficiente Seebeck para compositos VO₂/BST. Recientemente, Jung *et al.* [81] obtuvieron una expresión analítica para las propiedades termoeléctricas efectivas y la figura de mérito adimensional de un composito considerando la resistencia interfacial. El modelo se desarrolló mediante el esquema de homogeneización de campo medio llamado método Mori-Tanaka. Los resultados se validaron con los métodos de elementos finitos (FEM) con buena concordancia para la fracción de volumen de partículas de relleno de hasta el 20 %.

Recientemente, Qiu *et al.* [105] estudiaron experimentalmente la conductividad térmica de cerámicas SiOC en la transición desde mesoporosas a macroporosas. Sus conductividades térmicas se midieron en muestras independientes utilizando la técnica 3ω , posteriormente se emplearon tres modelos típicos (serie, Maxwell-Eucken 1 y teoría del medio efectivo) asignando pesos adecuados a cada modelo y combinándolos para derivar una fórmula empírica para la conductividad térmica. En este trabajo combinamos el esquema de Bruggeman [22], (que se considera como uno de los métodos más precisos para fracciones volumétricas altas de las

partículas de relleno) con la precisión de los métodos de elementos finitos [106] para evaluar la conductividad térmica, la conductividad eléctrica y el coeficiente de Seebeck para compuestos de tres concentraciones diferentes de dióxido de vanadio.

3.2 Metodología

En esta sección se presenta la metodología para modelar las propiedades termoeléctricas de composites particulados de tipo VO₂/BST mediante simulaciones numéricas. Este enfoque se basa en el método de elementos finitos de un modelo 3D que consta de un conjunto de partículas esféricas distribuidas aleatoriamente dentro de una matriz cúbica. La distribución espacial de las inclusiones se genera mediante un código MATLABTM que asegura la no superposición de las inclusiones [32].

3.2.1 Cálculo de la conductividad eléctrica efectiva

Un procedimiento similar al que desarrollaron Nilsson *et al.* [37] se utilizó para calcular la conductividad eléctrica efectiva. El dominio cúbico (matriz) con inclusiones de VO₂ se ilustra en la Fig. 19 (a). El lado inferior del dominio se conectó eléctricamente a tierra a 0 V ($V_{\Gamma} = 0$ V), se aplicó un voltaje constante al lado superior ($V_{\Gamma} = 1$ V), mientras que se establecieron condiciones de contorno periódicas en los cuatro lados restantes ($V_{\Gamma a} = V_{\Gamma b}$). Para las partículas, la relación que describe la conductividad eléctrica del VO₂ [22] en función de la temperatura es la siguiente:

$$\sigma_{\text{VO}_2}(T) = \frac{(3f_m - 1)\sigma_m + (3f_i - 1)\sigma_i + \sqrt{((3f_m - 1)\sigma_m + (3f_i - 1)\sigma_i)^2 + 8\sigma_m\sigma_i}}{4}, \quad (24)$$

donde $\sigma_m = 84175.1 \text{ Sm}^{-1}$ y $\sigma_i = 4.86 \times 10^6 e^{-T_0/T} \text{ Sm}^{-1}$ son la conductividad eléctrica en sus fases dieléctrica (baja temperatura) y metálica (alta temperatura) respectivamente con $T_0 = 3136.1 \text{ K}$; f_m y $f_i = 1 - f_m$ son las fracciones de volumen de los dominios metálico y aislante durante la transición de semiconductor a metal, lo que significa que no todo el dióxido de

vanadio se transforma en metal durante la transición. Nótese que la suma de estas dos fracciones es igual a uno tal y como se ilustra en la Fig. 20 (a). Tanto f_i como f_m son funciones dependientes de la temperatura según las ecuaciones (25) y (26).

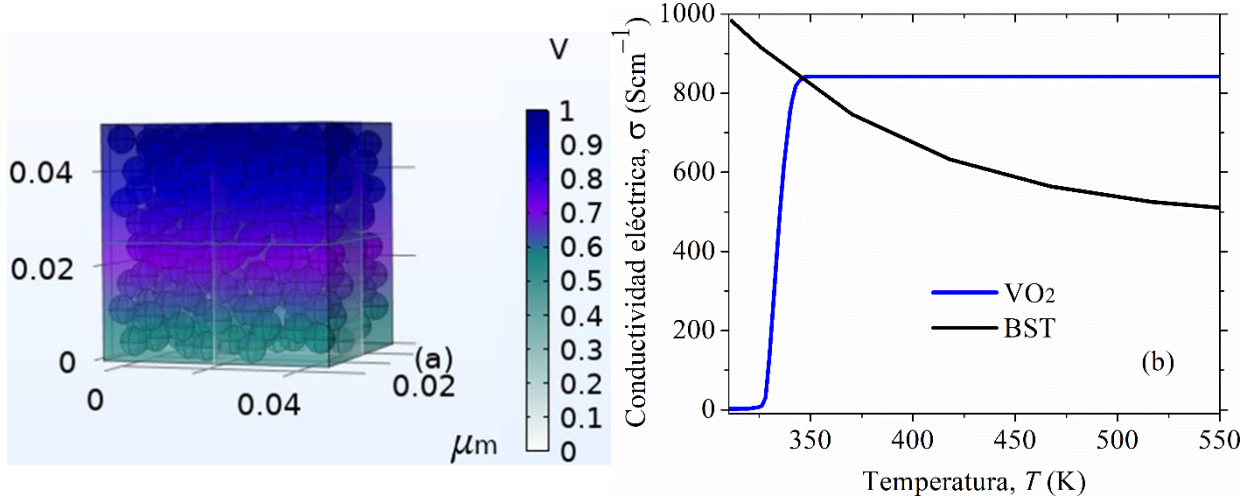


Figura 19. (a) Geometría del dominio 3D para simular la conductividad eléctrica efectiva. Los colores indican un potencial eléctrico que va desde $V = 1$ V (zona azul) hasta $V = 0$ V (zona verde). (b) Dependencia de la temperatura de la conductividad eléctrica para el VO_2 (línea en azul) y para el $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (línea en negro).

$$f_m = -\frac{T}{U} W_0 \left[-\frac{T}{2U} \exp\left(-\frac{T}{U}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{T_t - T}{\sqrt{2}\Delta T}\right) \right], \quad (25)$$

$$f_i = \frac{T}{U} W_0 \left[-\frac{T}{2U} \exp\left(-\frac{T}{U}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{T - T_t}{\sqrt{2}\Delta T}\right) \right], \quad (26)$$

donde $T_t = 3626.2$ K es la temperatura de transición, $U = 323.7$ K es la energía de activación, W_0 es la rama principal de la función $W(x)$ de Lambert (ver Fig. 20 (b)) y $\Delta T = 5.5$ K es la desviación estándar para el proceso de calentamiento. El brazo principal de la función de Lambert se implementó en código MATLABTM y se llamó como una función externa desde el software COMSOLTM.

Para el material $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, los valores de conductividad eléctrica se tomaron del trabajo experimental que reportaron Li *et al.* [97] y se implementaron en COMSOLTM como la función de interpolación “ $\sigma(T)$ ”. La conductividad eléctrica efectiva se calculó resolviendo la ecuación de Poisson con respecto al potencial eléctrico V , utilizando un método estacionario en DC [37],

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla V) = 0. \quad (27)$$

La magnitud de la conductividad eléctrica efectiva se obtuvo integrando la corriente, $I = \sigma \nabla V$ en todo el dominio computacional cúbico y dividiendo el resultado por el área A de la cara puesta a tierra y el voltaje aplicado de la siguiente manera,

$$\sigma_{eff} = \frac{I}{AV}. \quad (28)$$

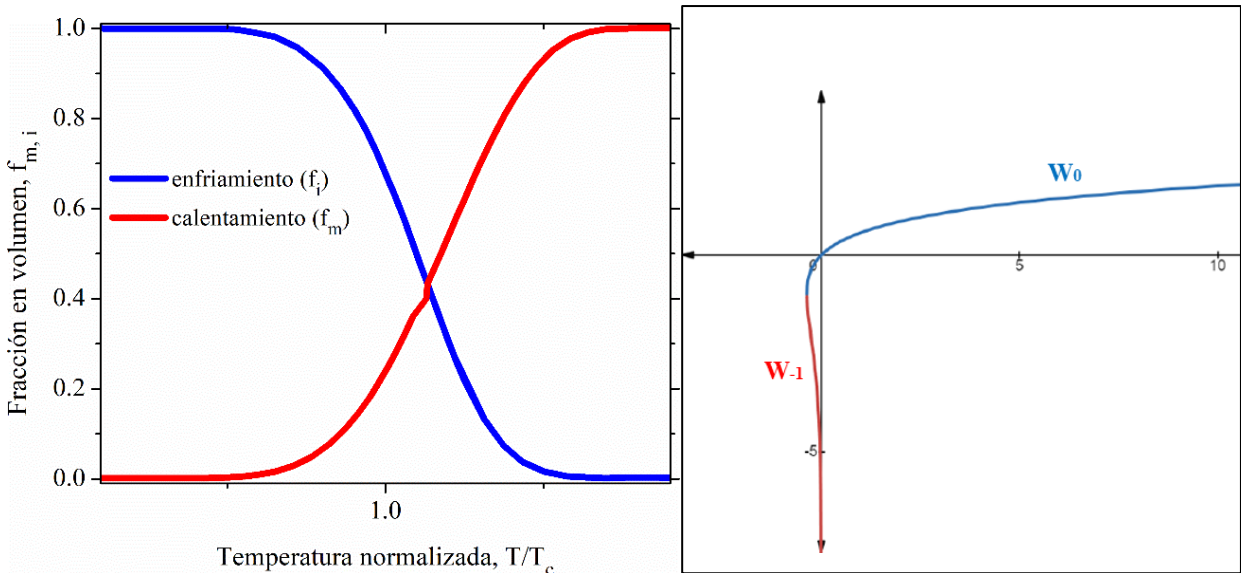


Figura. 20. (a) Evolución de la temperatura de las fracciones volumétricas de los dominios metálico y aislante durante los procesos de calentamiento y enfriamiento del VO_2 . El cálculo se realizó para la barrera de energía $U = T_c$. (b) Gráfica de la función Lambert, $W(x) e^{W(x)} = x$. La

rama superior (en azul) representa la rama o brazo principal (W_0) mientras que W_{-1} (en rojo) representa la rama inferior de la función.

3.2.2 Cálculo de la conductividad térmica efectiva

La función analítica que describe la conductividad térmica de VO_2 , $k_{VO_2}(T)$ puede describirse razonablemente bien mediante la Ec. (16) [11]. Para el material $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, los valores de conductividad térmica (ver Fig. 21 (b)) se tomaron de los datos experimentales que reportaron Back *et al* [104]. y los implementamos en COMSOLTM como la función de interpolación “ $kappa(T)$ ”. La conductividad térmica efectiva se calculó resolviendo la ecuación de Fourier mediante el método estacionario [32].

En el modelo 3D (ver Fig. 21 (a)), la temperatura de la superficie superior (zona roja) se mantiene más alta que la inferior (zona blanca) para inducir un flujo de calor de arriba hacia abajo. Las cuatro superficies restantes están aisladas térmicamente. El valor promedio del flujo de calor conductivo se utiliza para calcular k_{eff} mediante la ley de Fourier de conducción de calor.

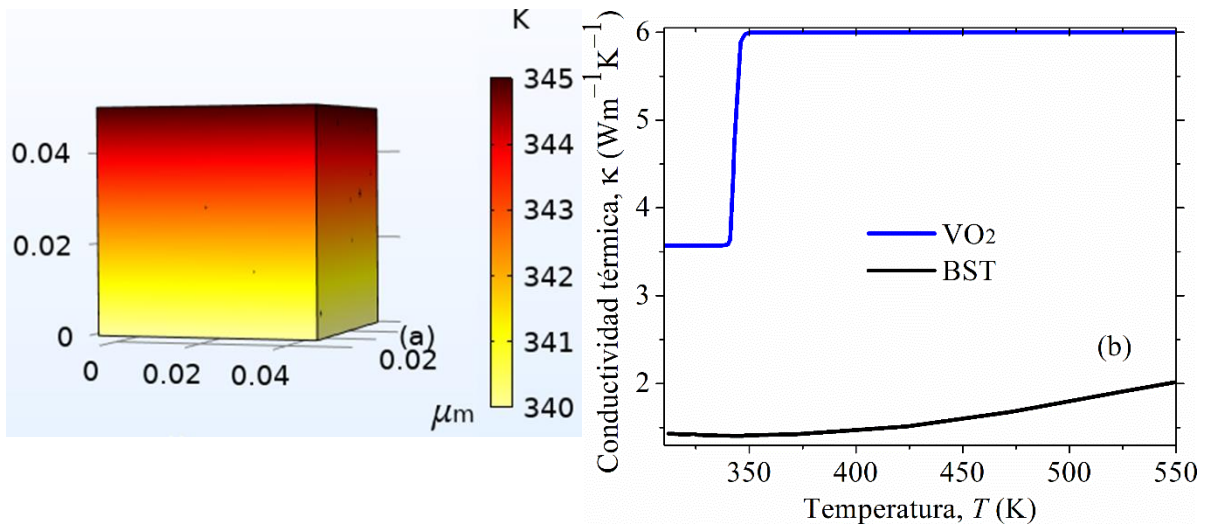


Figura 21. (a) Representación esquemática del composito 3D. (b) Dependencia de la conductividad térmica de VO_2 (curva en azul) y de $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ (curva en negro) con la temperatura.

3.2.3 Cálculo de la resistencia térmica de la interfase entre el VO₂ y el Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃

Para nuestro sistema compuesto por dos materiales diferentes, estimamos teóricamente la magnitud de la resistencia térmica interfacial entre el VO₂ y el Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ con base en los experimentos que se reportan en la literatura. Como lo mencionamos antes, Back *et al.* [104] investigaron las propiedades termoeléctricas del compósito VO₂/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, los autores encontraron que la dispersión de partículas de VO₂ produce un scattering de los fonones portadores de calor, lo cual da como resultado una reducción en conductividad térmica. Hicks y Dresselhaus señalaron la idea de que la dispersión interfacial de fonones mejora la figura de mérito ZT en materiales termoeléctricos [92], de acuerdo con sus cálculos se puede conseguir un aumento significativo de ZT pasando a dimensiones más bajas [92,93]. Para un nanocable unidimensional de Bi₂Te₃ por ejemplo, este experimentará un aumento en la dispersión de fonones de las superficies y conducirá a una reducción en la conductividad térmica de la red.

La conductividad térmica de la red, k_l se relaciona con el camino libre medio, l según la ecuación: $k_l = \frac{1}{3}C_v v l$, donde C_v es la capacidad calorífica de la red y v es la velocidad del sonido. Se sabe que el camino libre medio es de ~ 70 nm, si el diámetro d de las partículas es menor que l entonces se producirá scattering en la superficie y provocará una disminución de k_l [92]. Este hecho ocasiona que la conductividad térmica total se reduzca con respecto a la matriz; en nuestro caso consideramos un diámetro para las partículas esféricas $d = 6$ nm.

Distintos estudios reportaron experimentalmente los valores de conductividad térmica total para diferentes muestras de dióxido de vanadio. Kizuka *et al.* [107] reportaron que la conductividad térmica total aumenta de 3.6 a 5.4 Wm⁻¹K⁻¹ en películas delgadas de VO₂ de 300 nm de espesor. Oh *et al.* [75] informaron de un incremento en la conductividad térmica de 3.5 a 6 Wm⁻¹K⁻¹ en películas delgadas de VO₂ de entre 90 y 440 nm de espesor. Por otro lado, Chen *et al.* [108] reportaron una disminución de 3.5 a 2.2 Wm⁻¹K⁻¹ para muestras de VO₂ policristalino; los autores explican que esta reducción de la conductividad se debe a la reducción de la conductividad térmica de la red a lo largo de la transición de fase. Las diferencias en las tendencias de la conductividad térmica que se reportan en estos trabajos podrían deberse a discrepancias que inducen los portadores de calor que son sensibles a la estructura y defectos de las muestras.

Por lo tanto, según los datos experimentales que acabamos de mencionar [75,107,108], podemos inferir que tanto para muestras en bulto y en películas delgadas, la conductividad térmica del VO_2 es $\sim 3.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ en la fase aislante. En nuestro estudio consideramos los resultados que reportó Back *et al.* [104], los autores sintetizaron un composito mezclando 15 g de polvo de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (m_{BST}) con 5% (porcentaje molar) de VO_2 (n_{VO_2}). La composición volumétrica, f para este composito la obtuvimos planteando la siguiente relación:

$$f = \frac{100n_{\text{VO}_2}M_{\text{VO}_2}\rho_{\text{BST}}}{n_{\text{VO}_2}M_{\text{VO}_2}\rho_{\text{BST}} + m_{\text{BST}}\rho_{\text{VO}_2}}. \quad (29)$$

A partir de los valores de densidad para el BST (ρ_{BST}) y para el VO_2 (ρ_{VO_2}) y sus correspondientes valores de masa molar (M_{VO_2}), obtenemos el valor $f = 29.4\%$ de VO_2 . A continuación, la resistencia térmica interfacial correspondiente se calcula ajustando los datos experimentales junto con la conductividad térmica efectiva predicha teóricamente para un valor de ITR que coincida en el rango de temperatura en el que el VO_2 se encuentra en la fase aislante. Para llevar a cabo las simulaciones, consideramos una capa de interfase delgada entre ambos materiales adyacentes, donde el calor no puede fluir directamente a través de la capa y que resulta en un salto de temperatura a través de la interfase [77].

3.2.4 Cálculo del coeficiente de Seebeck

Para conocer el efecto global del VO_2 sobre la matriz termoeléctrica $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, también calculamos el coeficiente de Seebeck. Este coeficiente se denota como S y es una propiedad de los materiales que depende de su estructura electrónica cerca del nivel de Fermi [109]. El signo de S indica qué tipo de portadores de carga dominan el transporte electrónico tanto en los semiconductores como en los metales. Los valores negativos de S indican que el material es un semiconductor de tipo n.

Las simulaciones para el efecto Seebeck se efectuaron mediante un sistema generador termoeléctrico que implementamos en COMSOLTM. Este sistema permite implementar el efecto

Seebeck, un fenómeno en donde la diferencia de temperatura de un material genera una diferencia de potencial. Para ello, empleamos un dominio en forma de ladrillo con seis lados como se muestra en la Fig. 22 (a). La parte termoeléctrica la conforma el $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ y está recubierta por dos electrodos finos de cobre mientras que las partículas esféricas de VO_2 están incrustadas en el interior de la matriz. Para estimar la magnitud del coeficiente de Seebeck empleamos la condición de frontera de potencial flotante para calcular la diferencia de potencial que sufre el sistema. Luego, tomamos la relación entre la diferencia de potencial o potencial flotante (es decir, el voltaje termoeléctrico que se generaría en las terminales de Cu) y la diferencia de temperatura de la siguiente manera:

$$S_{eff} = -\frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (30)$$

En la superficie de los electrodos se ajustó una diferencia de temperatura relativamente grande, por ejemplo 100 °C en el electrodo de Cu de la izquierda y 0 °C en el electrodo de Cu de la derecha. Los valores de permitividad relativa para el VO_2 se tomaron de los resultados experimentales que reportaron Yang *et al.* [110] y los implementamos en COMSOL™ como la función “*epsilon(T)*”. Aunque se desconoce la constante dieléctrica de la matriz $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, se puede estimar que es menor que la de Sb_2Te_3 y probablemente cercana a 50. [111,112] Los valores del coeficiente de Seebeck para el VO_2 se tomaron del trabajo que reportaron Khan *et al.* [99] y los implementamos en COMSOL™ como la función “*Seebeck_VO2*”. Mientras que los valores correspondientes del coeficiente de Seebeck para el material $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ se tomaron de los datos experimentales que reportaron Back *et al.* [104] y se implementaron en COMSOL™ de la misma manera como la función “*Seebeck_BST*”. La Fig. 22 (b) muestra el coeficiente de Seebeck tanto para el VO_2 como para el BST en función de la temperatura. En general, las propiedades que se emplean para las simulaciones en este estudio se detallan en la Tabla 3.1.

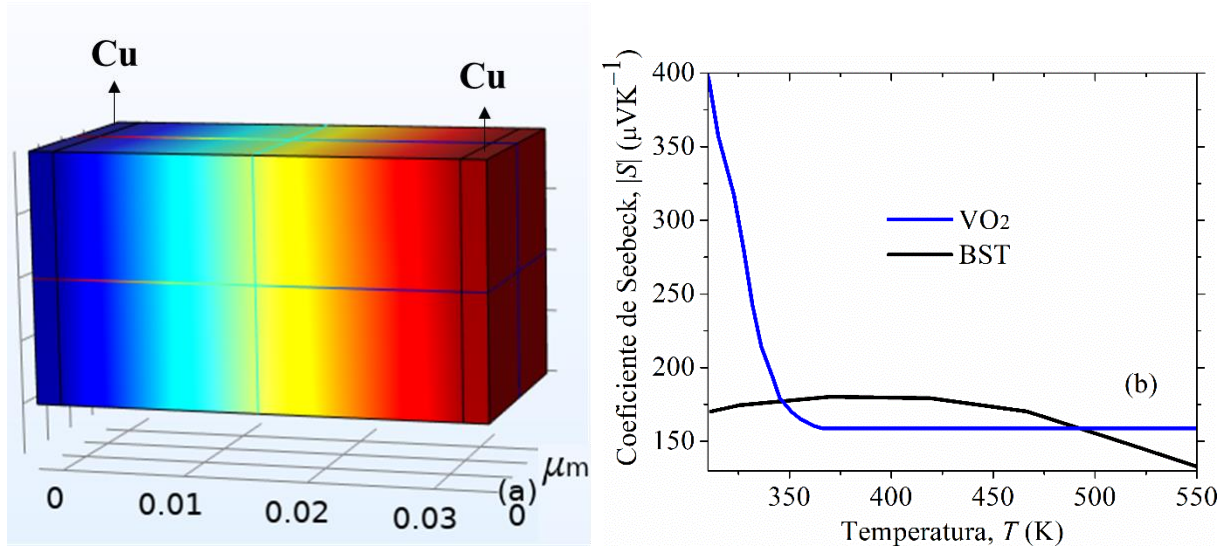


Figura 22. (a) Representación esquemática del compuesto estructurado por una matriz $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ y que alberga nanopartículas de VO_2 . (b) Coeficiente de Seebeck en función de la temperatura para el BST (curva en negro) y para el VO_2 (curva en azul). Los colores azul y rojo en (a) representan el potencial eléctrico que se aplica al material compuesto, azul (1 V) y rojo (potencial de tierra).

Tabla 3.1 Propiedades térmicas, eléctricas, y termoeléctricas de los componentes del material compuesto $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

Propiedad	Electrodos de Cu	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	VO_2
Permitividad relativa	1	50	$\epsilon(T)$
Conductividad eléctrica	$5.9 \times 10^7 [\text{S/m}]$	$\sigma(T)$	Ec. (24)
Capacidad calorífica a presión constante	$385 [\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$	$185.9 [\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$	*
Densidad	$8960 [\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{K})]$	$6840 [\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{K})]$	$4381.16 - 0.14 \cdot T$
Conductividad térmica	$400 [\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$	$\kappa(T)$	Ec. (16)
Coeficiente de Seebeck	$6.5 \times 10^{-6} [\text{V}/\text{K}]$	$\text{Seebeck_BST}(T)$	$\text{Seebeck_VO}_2(T)$

* Previamente desarrollamos una función para la capacidad calorífica legible en COMSOLTM para el VO_2 [32].

3.3 Resultados y discusión

En esta sección presentamos los resultados de las simulaciones que efectuamos para los compositos $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (la notación A/B significa partículas de A embebidas en la matriz B). Es importante mencionar que el VO_2 no participa como dopante (lo que significa que el dióxido de vanadio no cambia la cristalinidad de la matriz $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$) y se asume que el VO_2 tiene una “eficiencia ideal” en su conductividad térmica ($1.31 \times 10^2 - 8.4 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$) así como en su conductividad eléctrica ($3.6 - 6.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Para garantizar la precisión de los cálculos de las propiedades físicas, se llevaron a cabo tres repeticiones para cada caso y los resultados promedio se presentan a continuación.

3.3.1 Conductividad eléctrica, conductividad térmica y coeficiente de Seebeck

Iniciaremos esta sección analizando los resultados de la conductividad eléctrica. La dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica para las nanopartículas de VO_2 incrustadas en $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ se muestra en la Fig. 23. A bajas temperaturas ($< 350 \text{ K}$), la conductividad eléctrica efectiva tiende a disminuir, ya que el VO_2 aún se encuentra en la fase aislante y la conductividad del BST disminuye al aumentar la temperatura. Aproximadamente a 327 K las curvas alcanzan un mínimo, luego la conductividad eléctrica empieza a aumentar continuamente al aumentar la temperatura debido al cambio del VO_2 a la fase metálica hasta alcanzar un máximo a $\sim 348 \text{ K}$. Es interesante notar que este valor máximo corresponde a la intersección de las curvas de conductividad para el VO_2 y el BST como se ve en la Fig. 19 (b). A partir de entonces, la curva disminuye, pero los valores de la EEC son significativamente más altos que los de la matriz BST.

Con el aumento de la concentración de VO_2 , la conductividad eléctrica mejora continuamente. Por otra parte, para temperaturas muy grandes, la conductividad eléctrica del $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ tiende a $\sim 500 \text{ Scm}^{-1}$ mientras que la conductividad eléctrica efectiva para el composito $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ con $f = 34.0\%$ de VO_2 alcanzó 625 Scm^{-1} a 550 K , siendo este valor 16% mayor que el de la matriz BST (525 Scm^{-1}) a la misma temperatura. Considerando el rango de

temperatura, estos resultados tienen una importancia relevante para aplicaciones termoeléctricas (rangos de operación $T < 1000$ °C).

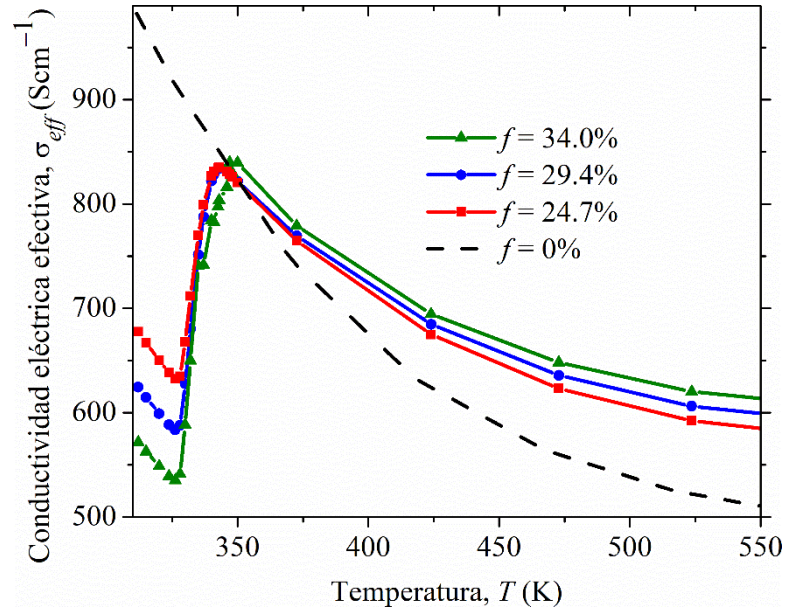


Figura 23. Dependencia de la temperatura de la conductividad eléctrica para compuestos $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ para diferentes concentraciones de VO_2 .

El aumento en la magnitud de la conductividad eléctrica puede contribuir a mejorar la eficiencia termoeléctrica en materiales $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ si la conductividad térmica se reduce o se mantiene casi constante.

Ahora, centrando nuestra atención en los resultados de conductividad térmica efectiva, los valores de la ETC en función de la temperatura se presentan en la Fig. 24. En nuestro estudio ensayamos varios valores de resistencia térmica de la interfase hasta que obtuvimos la curva en azul que se representa en la Fig. 23 (a). El recuadro en la figura muestra un buen acuerdo con los resultados experimentales que reportaron Back *et al.* [104] dentro del rango de temperatura $T < 350$ K. Luego, con base en la metodología que se describe en la sección 3.2.3, estimamos la resistencia térmica de la interfase entre el $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ y el VO_2 con un valor $R = 1.91 \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$. Esta aproximación es razonable porque las nanopartículas de VO_2 dan origen a una gran área interfacial que provoca dispersión de fonones [112,113].

Los valores de ETC que se calcularon aumentan a medida que aumenta la temperatura y a ~ 343 K se observa un cambio en la pendiente de la curva. En la Fig. 24 se puede observar claramente el efecto del VO₂ sobre la conductividad térmica. Nuestros resultados (curva azul en la Fig. 24 (a)) muestran el comportamiento del composito VO₂/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ considerando que el VO₂ experimenta una "eficiencia ideal" en su conductividad térmica ($3.6 - 6.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Aunque la magnitud de la conductividad térmica del VO₂ en la fase metálica es mayor que la de la matriz, los valores totales de ETC para todas las concentraciones del VO₂ son menores que los correspondientes valores del BST puro (ver Fig. 23(b)), lo cual es favorable para fines termoeléctricos.

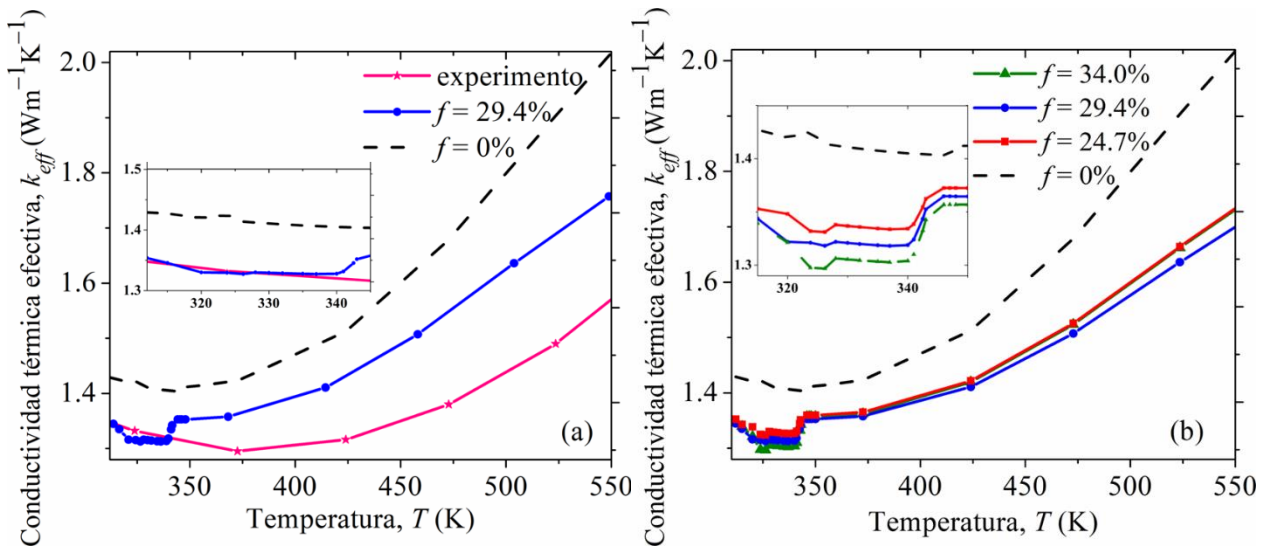


Figura 24. (a) Comparación entre la conductividad térmica efectiva teórica (curva en azul) predicha por las simulaciones y los datos experimentales [104] (curva en rosa). (b) Conductividad térmica efectiva como función de la temperatura para diversas concentraciones.

A continuación, se presentan los resultados para el comportamiento termoeléctrico del composito VO₂/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃. Para calcular el coeficiente de Seebeck, el generador termoeléctrico se probó a varias diferencias de temperatura (ΔT) manteniendo el lado frío a $0 \text{ }^\circ\text{C}$. La Figura 25 (a) muestra la variación del coeficiente de Seebeck frente a la temperatura (T), los valores positivos del coeficiente S indican el comportamiento de conducción de tipo p. Para bajas temperaturas, los valores del coeficiente de Seebeck para el composito con $f = 34.0\%$ de VO₂ están

ligeramente por encima de los valores correspondientes de la matriz. Esto se debe al hecho de que en la fase semiconductor el VO_2 muestra grandes valores de S (ver Fig. 21 (b)) como consecuencia del aumento significativo en la energía promedio de los portadores que participan en el transporte de energía a bajas temperaturas [99]. Cuando la temperatura aumenta, el coeficiente de Seebeck total de los compositos disminuye ligeramente debido a la contribución dominante de la matriz. En otras palabras, la adición de VO_2 en la matriz BST no mejora la magnitud de este coeficiente. Este resultado puede explicarse como otra consecuencia de la resistencia térmica de la interfase ya que S hace referencia a la diferencia de voltaje que se genera para una diferencia de temperatura determinada a través de una ruta eléctrica. Si se produce un salto de temperatura en la interfase, la diferencia de temperatura total efectiva se reduce a través del lado caliente al frío mientras la corriente eléctrica puede fluir a través de la inclusión. Como resultado, el composito termoeléctrico produce menos voltaje a medida que aumenta la resistencia térmica [81].

Se observa que para $T < 350$ K, los valores del coeficiente de Seebeck para los compositos son ligeramente mayores que los de la matriz. Para $T > 350$ K, S disminuye ligeramente con respecto a la matriz. De este análisis concluimos que esta propiedad termoeléctrica permanece casi sin cambios. La Figura 24 (b) muestra la figura de mérito termoeléctrica (ZT) para el BST puro y para los compositos en función de la temperatura. Como se muestra, los valores de ZT de todos los compositos se incrementa con el aumento de la temperatura hasta alcanzar un valor máximo y luego disminuyen con el aumento adicional de la temperatura. Además, los valores de ZT aumentaron significativamente con la incorporación de nanopartículas de VO_2 y es notable que existe una buena concordancia entre los valores de ZT que se reportaron experimentalmente y nuestros cálculos para $f = 29.4\% \text{VO}_2$.

Los valores bajos de ZT de los compositos a bajas temperaturas son consecuencia de los cambios que sufre el VO_2 en las propiedades térmicas y eléctricas. Sin embargo, el composito con $f = 34.0\%$ exhibió un valor ZT máximo de ~ 0.7 a 375 K que es alrededor de un 10% mayor que el de la matriz BST. De forma análoga, en un estudio se encontró que los compuestos ternarios de Heusler que se basan en Li alcanzan su máxima eficiencia termoeléctrica en ~ 0.8 a aproximadamente 200 K [114], lo que indica que estos sistemas pueden ser adecuados para

aplicaciones de refrigeración. En nuestro caso, el rendimiento del compuesto $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ podría ser adecuado para aplicaciones a temperatura ambiente o intermedia (350 – 450 K).

En la Fig. 25 (b) también se observa que, para temperaturas más altas, los valores de la figura de mérito muestran una mejoría significativa de alrededor del 20% en comparación con el $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ puro. Este aumento en la eficiencia se debe principalmente al aumento de la conductividad eléctrica y a la reducción de la conductividad térmica. La tendencia de las curvas ZT para los composites es similar al comportamiento termoeléctrico del compuesto cuaternario de Heusler (PdZrTiAl). Ilkhani *et al.* observaron que el PdZrTiAl puede presentar dos comportamientos termoeléctricos distintos en sus dos estados de espín mayoritario y minoritario. La naturaleza metálica de esta aleación en su estado de spin mayoritario ($s = -\frac{1}{2}$) conduce a una cantidad aceptable de la eficiencia ZT en todo el rango de temperaturas, por lo que tiene la capacidad de usarse en generadores de energía [115]. En nuestro caso, el material compuesto $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ con un rango de eficiencia ZT de 0.3 - 0.8 puede ser adecuado para aplicaciones en donde se aprovecha el calor residual [116].

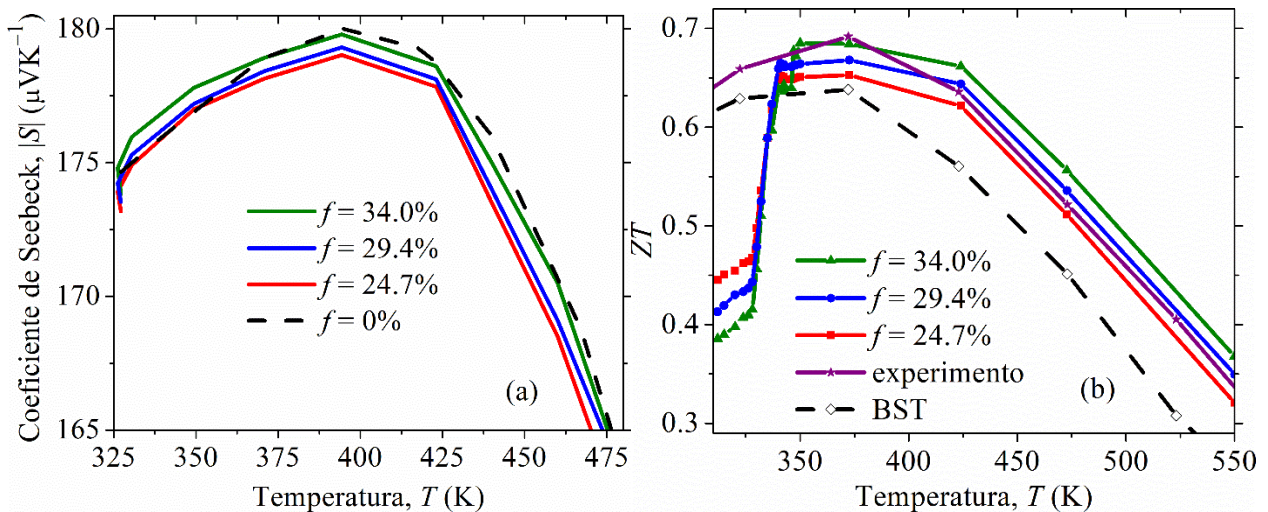


Figura 25. Propiedades termoeléctricas del compuesto $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$: (a) Coeficiente de Seebeck, y (b) Figura de mérito, en función de la temperatura.

El aumento en los valores de ZT de la matriz BST se debe a la reducción de la conductividad térmica y al notable aumento de la conductividad eléctrica compensando la ligera disminución

del coeficiente de Seebeck que provoca la adición de nanopartículas de VO₂. Experimentalmente, también se reportó que la inclusión de nanopartículas de telurio en la matriz BST mejora significativamente el rendimiento termoeléctrico [117].

3.3.2 Relación entre la conductividad térmica, conductividad eléctrica y la temperatura

La relación entre la conductividad térmica y la conductividad eléctrica se establece por la ley de Wiedemann-Franz (WF). Esta ley se desarrolló originalmente para los metales basándose en el hecho de que tanto el transporte de calor como de electricidad implican electrones libres. La ley establece que la relación entre la contribución electrónica de la conductividad térmica y la conductividad eléctrica de un metal es proporcional a la temperatura según la siguiente relación,

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT, \quad (31)$$

donde L es la constante de proporcionalidad que se conoce como número de Lorenz [4]. Para los metales, esta constante se denota como L_0 y su valor es igual a $2.45 \times 10^{-8} \text{ WS}^{-1}\text{K}^{-2}$. Para materiales puros, los valores de L se encuentran reportados en los manuales de propiedades físicas. Sin embargo, para aleaciones o materiales compuestos este valor se desconoce.

Aquí cabe destacar que debido a la naturaleza de correlación del VO₂, no es posible calcular la conductividad térmica electrónica utilizando el enfoque de Wiedemann-Franz para todo el rango de temperaturas [118,119]. La relación entre las conductividades y la temperatura se detalla en la Fig. 26. Como puede observarse, los valores de $\kappa/T\sigma$ para los compositos son inferiores a los de la matriz. Además, para todas las concentraciones los valores correspondientes son ligeramente superiores al valor de la constante L_0 , lo que puede resultar útil para evaluar el papel de los electrones como portadores de energía en estos sistemas.

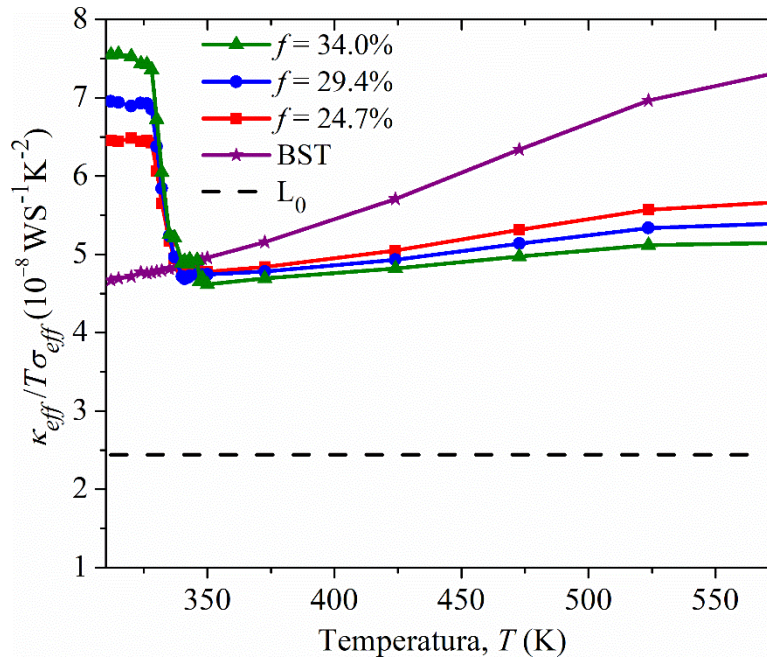


Figura 26. Dependencia de la temperatura de la relación $\kappa/T\sigma$ para el compuesto $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ como función de temperatura.

3.4 Resumen

Los materiales a base de telurio de bismuto se han investigado ampliamente debido a sus aplicaciones como dispositivos termoeléctricos comerciales. Esfuerzos considerables se han llevado a cabo con el fin de mejorar su rendimiento termoeléctrico. En nuestro caso, nosotros desarrollamos un enfoque numérico para calcular la conductividad eléctrica efectiva de compuestos que se estructuran por nanopartículas de VO_2 incrustadas en una matriz de $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (BST). Una adaptación adicional en el método numérico nos permitió calcular la conductividad térmica efectiva y el coeficiente de Seebeck para conocer la influencia global del óxido de vanadio sobre la eficiencia termoeléctrica del $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. En este trabajo detallamos el comportamiento de los composites VO_2/BST a través de la temperatura de transición de fase de semiconductor a metal y para temperaturas de hasta 550 K. Se muestra que las nanopartículas de VO_2 inducen un aumento significativo en la conductividad eléctrica mientras que el coeficiente de Seebeck permanece casi constante con respecto a la matriz de BST. Con base en experimentos anteriores que se reportaron en la literatura y el concepto de resistencia térmica

interfacial logramos estimar teóricamente la magnitud de la resistencia térmica entre el VO_2 y el BST con un valor de $1.91 \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$. Según nuestro estudio, el dióxido de vanadio tiene potencial para mejorar las propiedades termoeléctricas de la matriz BST para temperaturas superiores a 350 K. La conductividad eléctrica mejora significativamente en $\sim 20.0\%$, mientras que la eficiencia termoeléctrica mejora $\sim 10\%$. Nuestras simulaciones concuerdan con el experimento para temperaturas superiores a la temperatura de transición del dióxido de vanadio.

Capítulo 4

4 Propiedades eléctricas y térmicas del TiH_2

4.1 Introducción

Químicamente un hidruro es un compuesto en el que el hidrógeno actúa como anión. Según el enlace químico que implica se pueden distinguir tres tipos de hidruros: iónicos, metálicos y covalentes. Generalmente, las propiedades térmicas y eléctricas de los hidruros son similares a las del metal puro correspondiente. Sin embargo, algunos de ellos pueden sufrir cambios en su fase estructural al variar la temperatura y por lo tanto los cambios en las propiedades físicas pueden ser significativos. La modificación de la estructura cristalina a menudo da como resultado un cambio abrupto en las propiedades de dichos materiales.

Los hidruros metálicos del grupo IV de la tabla periódica exhiben una estructura tipo fluorita (ver Fig. 27) distorsionada tetragonalmente en su estado fundamental. Todos estos son hidruros metálicos estables donde los átomos forman básicamente una estructura de red tetragonal centrada en las caras (FCT, por sus siglas en inglés). El dihidruro de titanio puede formarse como una solución sólida incorporando el hidrógeno en la estructura del titanio metálico [120] o en aleaciones con titanio [121,122] sometiendo las muestras a distintos valores de temperatura para obtener el hidruro en distintas proporciones de hidrógeno. Sin embargo, si se desea alcanzar la relación estequiométrica máxima ($\sim \text{TiH}_{1.99}$) es necesario someter al titanio puro a un tratamiento térmico elevando la temperatura hasta $750\text{ }^\circ\text{C}$ y aplicando una presión de hidrógeno de 1.1 atm. [123]. Desde el punto de vista de las aplicaciones, estos procesos tienen un efecto de "limpieza" de hidrógeno que mejoran las propiedades mecánicas de la aleación [124].

Por otro lado, el TiH_2 ha recibido poca atención con respecto a su temperatura de transición estructural ($T_D = 310\text{ K}$) de tipo sólido-sólido cercana a la temperatura ambiente. Esta transición de cambio de fase ocurre de tetragonal a cúbica prácticamente sin ningún cambio de volumen al calentarse. Los átomos de Ti residen en una subred FCC, mientras que los átomos de H ocupan

todos los sitios intersticiales tetraédricos, este cambio también conlleva un cambio en las propiedades físicas del material que podría tener potenciales aplicaciones.

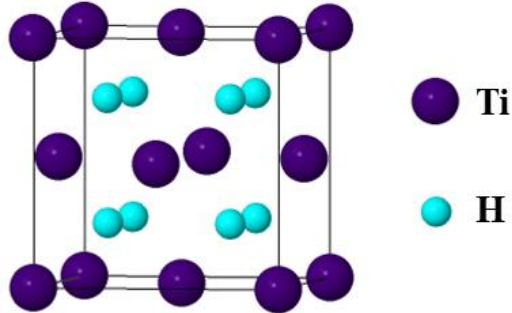


Figura 27. Representación esquemática de la fluorita (celda unitaria FCC). Para el caso del dihidruro de titanio, los átomos de Ti se ubican en las esquinas y en las caras de la celda.

La distorsión de la red cúbica del dideuteruro de titanio (TiD_2) se observó a temperatura ambiente por primera vez en 1955 [8] y se confirmó un poco más adelante por Sidhu [7]. A finales de los años 50, Yakel reportó un estudio acerca de los parámetros de red para el dideuteruro de titanio que se calcularon a partir de datos de difracción a baja y alta temperatura. Las variaciones de los parámetros de red a y c de la celda unitaria en función de la temperatura absoluta evidenciaron la transición de la fase tetragonal a la cúbica alrededor de 310 K.

Un estudio más reciente realizado por Bhattacharya y Van der Ven [125] confirma que la tendencia en la variación de los parámetros de red para el TiH_2 en función de la temperatura, los cuales se calcularon con simulaciones de Monte Carlo es la misma que para el TiD_2 (véase Fig. 28), sin embargo reportan una temperatura de transición estructural más elevada. Estos autores también han dado información fundamental sobre la transición estructural y la estabilidad mecánica de las fases que se involucran en la transición del TiH_2 . En dicho estudio exploraron el papel de las fluctuaciones de deformación anarmónicas en la estabilización de la fase cúbica mecánicamente inestable del TiH_2 a alta temperatura reportando que los grados de libertad vibratorios anarmónicos pueden estabilizar la fase cúbica (mecánicamente inestable a 0 K) con respecto a la distorsión tetragonal.

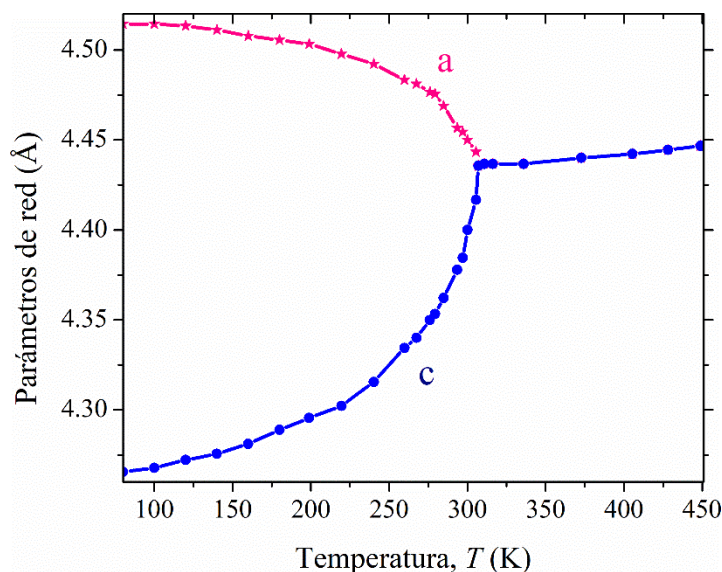


Figura 28. Parámetros de red para el TiH_2 . Los valores de temperatura menores a 310 K corresponden a la celda tetragonal mientras que los valores superiores a 310 K corresponden a la celda cúbica. Los valores se obtuvieron de la referencia [8].

Por otro lado, Quijano *et al.* [126] efectuaron cálculos de primeros principios para construir la relación energía versus c/a en la que se predice que la fase tetragonal tiene la energía más baja, por lo tanto, en este estudio se predice que la fase cúbica será mecánicamente inestable. Los resultados muestran que el TiH_2 , ZrH_2 , y el HfH_2 en la fase cúbica son inestables frente a la deformación tetragonal. Para los tres sistemas, la energía total muestra dos mínimos en función de la relación c/a con el mínimo de energía más bajo en $c/a < 1$, lo que concuerda con las observaciones experimentales. La distorsión tetragonal del TiH_2 surge de una inestabilidad electrónica que divide un pico en la densidad electrónica de los estados del TiH_2 de la red cúbica en el nivel de Fermi [127]. Desafortunadamente, la información que se tiene de las propiedades físicas de este material es todavía insuficiente, por lo cual se requiere evidencia experimental y teórica de la contribución de los portadores de energía, de para dar una explicación en detalle de las propiedades térmicas y eléctricas del dihidruro de titanio [128].

4.2 Metodología

Para el cálculo de las bandas de energía empleamos el programa Quantum Espresso (QE), el cual es un código que hace uso de pseudopotenciales y como funciones base un conjunto de ondas planas. En Quantum Espresso, el pseudopotencial describe los electrones de valencia y sustituye los electrones cercanos al núcleo atómico por un potencial suave. Este reemplazo de la interacción electrón-ion real permite usar menor cantidad de ondas planas.

Para nuestros cálculos, empleamos pseudopotenciales ultrasuaves de la biblioteca GBRV [129]. La energía de corte en ondas planas fue de 40 Ry y la energía de corte de la densidad de 320 Ry. Como funcional de intercambio-correlación optamos por el funcional de gradiente generalizado con parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof [51]. Para el cálculo de bandas electrónicas en la primera zona de Brillouin empleamos un enmallado de puntos k de $24 \times 24 \times 24$ con una función de ocupación de tipo Marzari-Vanderbilt [130] y ensanchamiento de 0.005 Ry.

Adicionalmente, empleamos el programa *BoltzTrap2* [131], que es un código para calcular los coeficientes de transporte semiclásicos mediante interpolación de Fourier. Para la interpolación de las bandas electrónicas con *BoltzTrap2*, empleamos como entrada un cálculo de bandas desde Quantum Espresso y realizamos un mallado más denso de puntos k de $48 \times 48 \times 48$. El programa trabaja suavizando las bandas que se calculan previamente con primeros principios. En este código se implementa la versión linealizada de la ecuación de transporte de Boltzmann (BTE) bajo la aproximación de banda rígida (RBA, por sus siglas en inglés). Esta aproximación supone que al cambiar la temperatura o dopar el sistema no cambia la estructura de las bandas. Una vez que se completa el cálculo del potencial multiplicativo de forma autoconsistente, los valores propios se evalúan en la malla k más fina y se calculan los parámetros termoeléctricos por medio de los coeficientes de transporte generalizados ($\mathcal{L}^{(\alpha)}$) como se indica en las siguientes ecuaciones:

$$j_e = \mathcal{L}^{(0)}E + \frac{\mathcal{L}^{(1)}}{qT}(-\nabla T) \quad (32)$$

$$j_Q = \frac{\mathcal{L}^{(1)}}{q}E + \frac{\mathcal{L}^{(2)}}{q^2T}(-\nabla T) \quad (33)$$

Donde E es el campo eléctrico, q es la carga y ∇T es el gradiente de temperatura; j_e y j_Q hacen referencia a la corriente de carga y de calor, respectivamente. Experimentalmente pueden ocurrir dos situaciones, la primera que el gradiente de temperatura sea cero ($\nabla T = 0$), de donde se deriva la conductividad eléctrica:

$$\begin{aligned} j_e &= \mathfrak{Q}^{(0)} E \\ \sigma &= \mathfrak{Q}^{(0)}. \end{aligned} \quad (34)$$

La segunda situación experimental es que la corriente eléctrica puede volverse cero ($j_e = 0$). Bajo esta consideración se deriva el coeficiente de Seebeck como el cociente entre los coeficientes de transporte uno y cero:

$$\begin{aligned} \frac{\mathfrak{Q}^{(1)}}{qT} \nabla T &= \mathfrak{Q}^{(0)} E \\ S &= \frac{1}{qT} \frac{\mathfrak{Q}^{(1)}}{\mathfrak{Q}^{(0)}}. \end{aligned} \quad (35)$$

Combinando las Ec. (33) y Ec. (35) se deriva la conductividad térmica electrónica que se expresa en términos de los coeficientes de transporte cero, uno y dos:

$$\begin{aligned} j_Q &= \frac{\mathfrak{Q}^{(1)}}{q} \frac{\mathfrak{Q}^{(1)}}{\mathfrak{Q}^{(0)} qT} \nabla T + \frac{\mathfrak{Q}^{(2)}}{q^2 T} (-\nabla T) \\ \kappa_e &= \frac{1}{q^2 T} \left[\frac{(\mathfrak{Q}^{(1)})^2}{\mathfrak{Q}^{(0)}} - \mathfrak{Q}^{(2)} \right]. \end{aligned} \quad (36)$$

4.3 Resultados y discusión

En la Fig. 29 se presenta la densidad electrónica de estados (DOS) para el TiH_2 en las fases cúbica ($c/a=1$) y tetragonal ($c/a=0.46235$). Esta gráfica es similar a la que obtuvieron Quijano *et al.* en la cual también se aprecia un pico amplio que se extiende desde aproximadamente -11 a -4 eV con respecto al nivel de Fermi. Según su estudio, este pico es consecuencia de los estados de enlace d que pertenecen al titanio y las bandas s del hidrógeno, principalmente [126]. Nótese que la diferencia de altura de las gráficas de las densidades de estado para la celda cubica y la celda tetragonal representa también un cambio en las propiedades electrónicas al cambiar de fase cristalina, lo cual sugiere también un cambio de las propiedades térmicas y eléctricas alrededor de la temperatura de transición del TiH_2 .

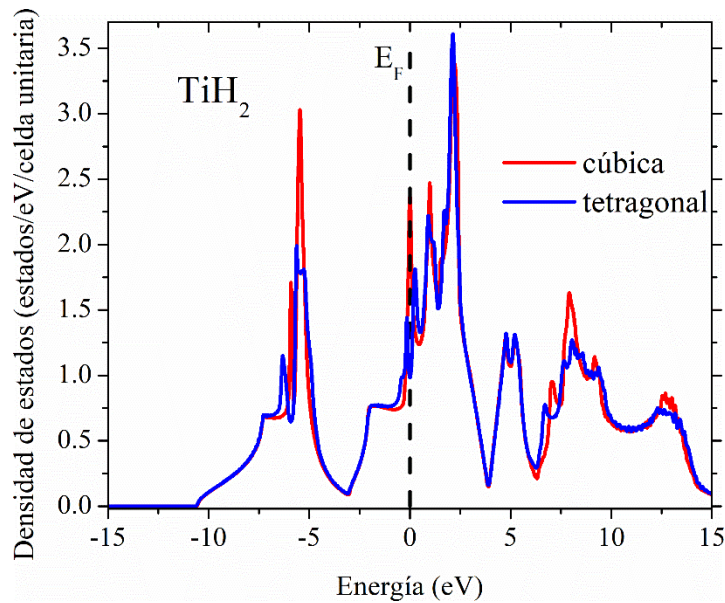


Figura 29. Densidad electrónica de estados para el TiH_2 para la celda cúbica (línea en rojo), y para su fase distorsionada tetragonalmente (línea en azul) con para el valor $c/a = 0.46235$. La línea discontinua indica el nivel de Fermi (E_F).

A partir de los valores experimentales de los parámetros de red como función de la temperatura, $a(T)$ y $c(T)$ de la Fig. 28 que se reportaron por Yakel [8] y que se incluyen en la Tabla B1 en el

Apéndice B, se calculó la estructura de bandas electrónica que se muestra en la Figura 30. Como resultado se obtuvo la dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica del dihidruro de titanio calculada con *BoltzTrap2* y que se muestra en la Figura 31. Los valores de conductividad eléctrica son ligeramente menores que la del titanio puro (titanio en fase alfa). Esto se debe a que en el enlace metal-hidrógeno participan algunos electrones libres y, por tanto, disminuye el número de electrones que actúan como portadores [113]. Nótese que en la estructura de bandas para para $T > T_D$ existen dos bandas degeneradas alrededor del punto de alta simetría Γ (véase la Fig. 30 para $T = 307, 372.82$ y 405.43 K). Por el contrario, para el intervalo $T < T_D$ existe una ligera separación entre estas dos bandas cuyas brechas energéticas de distinto valor dan origen a las componentes σ_{xx} y σ_{zz} de la conductividad eléctrica que se muestran en la Fig. 31. En el rango de temperaturas entre 100 y 225 K la gráfica muestra valores altos de conductividad para ambas componentes. Si consideramos la banda más cercana al nivel de Fermi, al aumentar la temperatura también se incrementa la brecha energética ligeramente y por ello aparece un mínimo de conductividad eléctrica alrededor de 300 K. Una vez que el TiH_2 completa su transición hacia la fase cúbica por calentamiento, las componentes σ_{xx} y σ_{zz} muestran la misma tendencia en la curva de conductividad eléctrica.

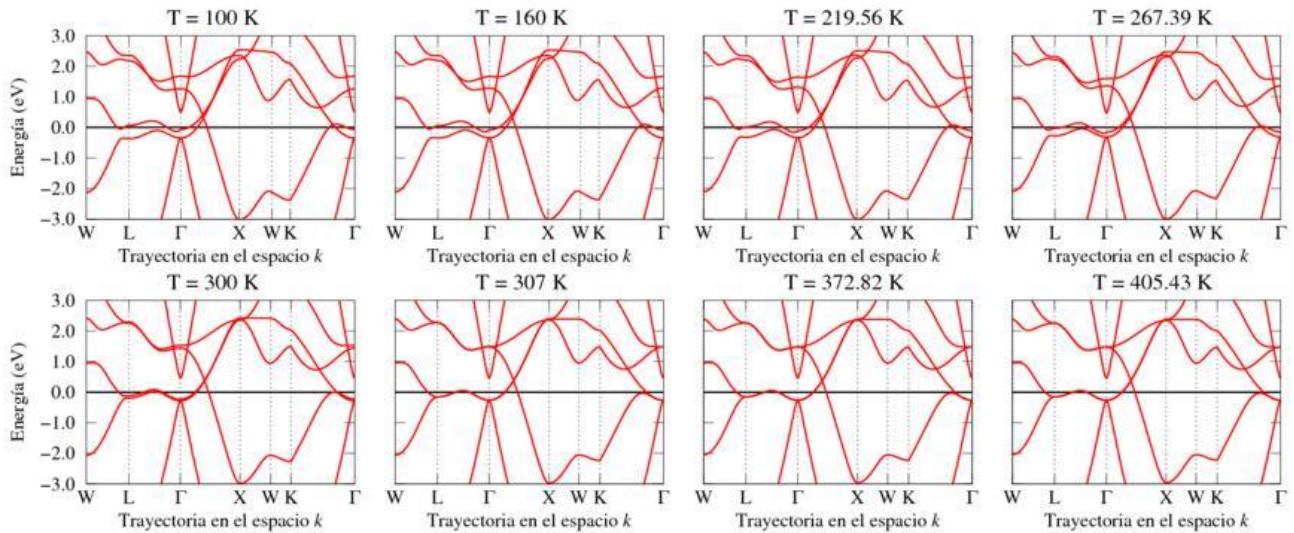


Figura 30. Estructura de bandas electrónicas para el TiH_2 . La gráfica muestra la estructura de bandas para algunas temperaturas representativas de la transición del dihidruro de titanio, los gráficos que indican temperaturas menores a 310 K corresponden a la celda tetragonal mientras que las temperaturas mayores a 310 K corresponden a la celda cúbica. El cero del eje de la energía corresponde al nivel de Fermi (E_F).

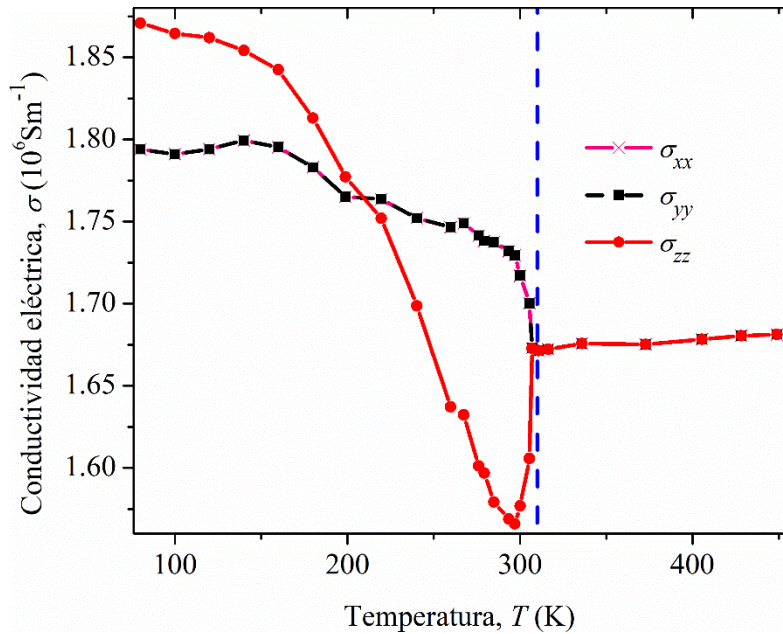


Figura 31. Dependencia de la conductividad eléctrica del dihidruro de titanio como función de la temperatura absoluta.

De igual manera, a partir del cálculo de la estructura de bandas en un enmallado más fino encontramos la dependencia con la temperatura de la conductividad térmica electrónica del dihidruro de titanio que se muestra en la Figura 32. La tendencia en esta curva es consistente con los valores experimentales que reportaron Li *et al.* para el TiH_2 en el rango de temperaturas $0.35 \text{ K} \leq T \leq 4 \text{ K}$ [132]. Si bien en su trabajo ellos reportaron valores para la conductividad térmica total, es posible hacer esta comparación ya que en temperaturas cercanas al cero absoluto (0 K), la contribución de los fonones es mínima. La conductividad térmica κ del hidruro aumenta al aumentar la temperatura, la diferencia en la tendencia de la conductividad para los valores x y z presentan una anomalía exactamente antes de la transición estructural.

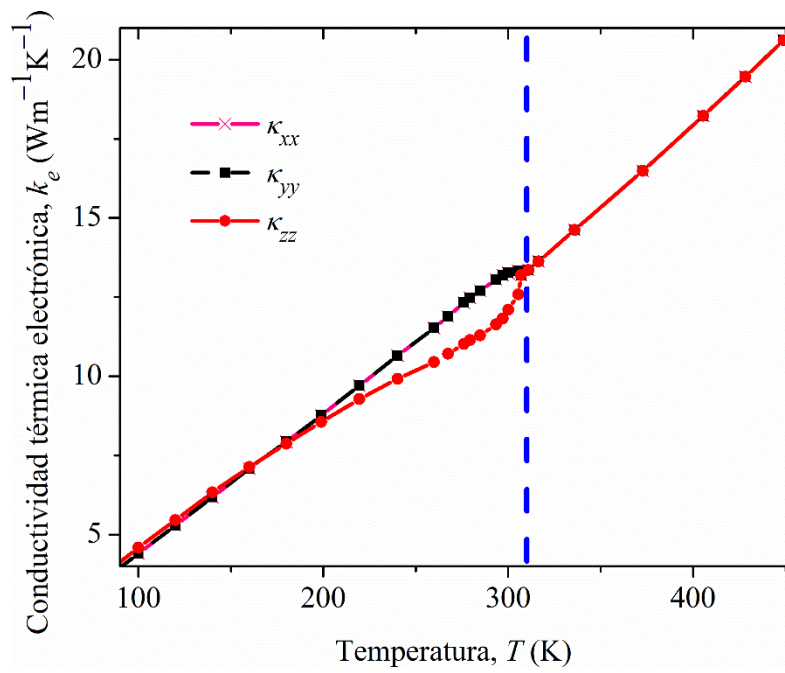


Figura 32. Dependencia de la conductividad térmica electrónica del dihidruro de titanio como función de la temperatura absoluta.

Capítulo 5

5 Conclusiones generales y perspectivas

5.1 Conclusiones

Estudiamos numéricamente la conductividad térmica efectiva de composites estructurados por partículas esféricas de $\text{SiO}_2(\text{VO}_2)$ dispersas aleatoriamente en una matriz de $\text{VO}_2(\text{SiO}_2)$ para un rango de temperaturas de 300 K a 360 K. Para ello se efectuaron simulaciones tridimensionales de elementos finitos para fracciones de volumen de hasta 40.2% y para diferentes radios de partícula, así como varios valores de resistencia térmica de interfase. A partir del análisis de los resultados encontramos que: i) La conductividad térmica efectiva de los compuestos de VO_2/SiO_2 aumenta con el tamaño de las partículas de VO_2 , mientras que la de los compuestos de SiO_2/VO_2 es prácticamente independiente del radio de las partículas de SiO_2 . ii) A la temperatura de transición de VO_2 (342.5 K), la conductividad térmica efectiva de los compuestos de VO_2/SiO_2 aumenta significativamente a una tasa de $2.7 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, de modo que su valor duplica la conductividad térmica de la matriz de SiO_2 a la concentración de partículas del 40.2%. Por otro lado, la conductividad térmica efectiva de los compuestos de SiO_2/VO_2 disminuye a una velocidad de $8.6 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. iii) La conductividad térmica efectiva se ve fuertemente afectada por la resistencia térmica en los compuestos de VO_2/SiO_2 . Por el contrario, el efecto de resistencia no juega un papel importante para fracciones de volumen de partículas de SiO_2 hasta el 34.1% en compuestos de SiO_2/VO_2 .

Nuestros cálculos de la conductividad térmica efectiva concuerdan con los de experimentos para el material compuesto de cambio de fase parafina/ VO_2 . Por lo tanto, concluimos que nuestro enfoque numérico predice correctamente la conductividad térmica efectiva de los composites a base de VO_2 .

El calor latente del composito VO_2/SiO_2 aumenta con la concentración de las partículas de dióxido de vanadio de modo que para una concentración del 40.2% alcanza el valor de 24553 J

kg^{-1} ($486.7 \text{ cal mol}^{-1}$), que corresponde a $\sim 48\%$ del VO_2 puro. Nuestro enfoque numérico se puede utilizar para predecir de forma precisa la conductividad térmica efectiva de materiales compuestos y se puede usar para guiar el diseño de materiales de cambio de fase con conductividad térmica modulada y capacidad de almacenamiento de energía térmica.

Las propiedades termoeléctricas de los compositos $\text{VO}_2/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ con fracciones de volumen de 0, 24.7%, 29.4% y 34.0% se investigaron a lo largo de la transición metal-aislante del VO_2 y para temperaturas de hasta 550 K por medio de simulaciones que se basan en Métodos de Elementos Finitos. Hemos demostrado que las nanopartículas de VO_2 con una concentración del 34.0% mejoran la conductividad eléctrica en aproximadamente un 16% para temperaturas superiores a 350 K mientras que el coeficiente de Seebeck permanece prácticamente constante. El valor máximo resultante es de $ZT = 0.7$ y aparece a 375 K, lo que representa un aumento del 10% en comparación con el valor correspondiente de la matriz. Los valores de ZT que se calcularon concuerdan bien con los datos experimentales e indican que las nanopartículas VO_2 proporcionan una forma efectiva de mejorar la eficiencia termoeléctrica de la matriz $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Hemos estimado la magnitud de la resistencia térmica de la interfase entre $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ y el VO_2 como $R = 1.91 \text{ m}^2\text{KGW}^{-1}$. Además, encontramos que la relación $k_{eff}/T\sigma_{eff}$ es mayor que el número de Lorenz para metales puros, de modo que aumenta con la temperatura y la concentración del VO_2 . Finalmente, queremos enfatizar que el enfoque numérico presentado aquí puede ser útil para predecir las propiedades termoeléctricas efectivas de compuestos estructurados con VO_2 .

La conductividad eléctrica y la conductividad térmica electrónica del TiH_2 se estudiaron con detalle a lo largo de su temperatura de transición. Bajo las condiciones en las que se realizó el estudio, los resultados son consistentes con los datos experimentales que se reportaron en la literatura. Es necesario encontrar una metodología computacional adecuada para encontrar la contribución de los fonones a la conductividad térmica, estos resultados podrían ayudar a explicar por qué ocurre el comportamiento anómalo alrededor de la temperatura de transición del dihidruro de titanio.

5.2 Perspectivas

Una de las interrogantes que llamó nuestra atención y que queremos responder en estudios posteriores es si la resistencia térmica interfacial cambia en función de la temperatura cuando uno de los componentes del composito cambia de fase. Por otro lado, queremos analizar las propiedades termofísicas en compositos cuyas propiedades sean anisotrópicas tanto para la matriz como para las partículas de relleno.

Tal y como lo indicamos en la parte introductoria de cada capítulo de esta tesis, para el VO₂ las primeras investigaciones se centraron en describir las propiedades térmicas, eléctricas y ópticas y más adelante se estudiaron algunas de sus propiedades termoeléctricas. En este punto, nosotros creemos que varias propiedades aún están sin investigar por lo que podemos centrar nuestra atención en el estudio de la absorbancia, transmitancia y emisividad de materiales compuestos con VO₂.

Nótese que existe una variedad de materiales cristalinos que presentan cambio de fase de tipo sólido-sólido. La totalidad de estos materiales no ha llamado la atención de los investigadores porque para algunos de estos la temperatura de transición es demasiado baja o demasiado alta. Existen materiales como el GeSbTe (con temperatura de transición aproximada de 150 °C) o los tetraiodomercuratos (cuya temperatura de transición varía entre 40 y 90 °C) de los cuales se pueden estudiar con la finalidad de encontrar nuevas aplicaciones.

6 Publicaciones en revistas

1 S. Alvarez-Guerrero, R. Acosta, R. de Coss, An alternative solution to the radial quantum condition for the hydrogen atom, *Rev. Mex. Fis. E.* **17**, 1 (2020).

2 S. Alvarez-Guerrero, J. Ordonez-Miranda, R. de Coss, and J. J. Alvarado-Gil, Determination of the effective thermal conductivity of particulate composites based on VO₂ and SiO₂, *Int. J. Therm. Sci.* **172**, 107278 (2022).

3 S. Alvarez-Guerrero, J. Ordonez-Miranda, R. de Coss, and J. J. Alvarado-Gil, Effect of the Metal–Insulator Transition on the Thermoelectric Properties of Composites Based on Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ with VO₂ Nanoparticles, *Int. J. Thermophys.* **43**, 95 (2022).

7 Apéndice A

```
l = 0.1 ; %l
w = 0.1 ; % > Dimensions of cube
h = 0.1 ; %h
r = 0.01 ; %Radius of spheres
n = 82 ; %Number of spheres
x1 = ( rand*(w-2*r ))+r ; %x1
y1 = ( rand*(h-2*r ))+r ; % > Initial random coordinates
z1 = ( rand*(l-2*r ))+r ; %z1

m = 1 ;
t = 0 ;
while m < n
    if t>lell
        error ('Could not compute enough points.')
        break
    end
    Xm = ( rand*(w-2*r))+r ;
    Ym = ( rand*(h-2*r))+r ;
    Zm = ( rand*(l-2*r))+r ;
    C1 = ( x1-Xm).^2 + (y1-Ym).^2 + (z1-Zm).^2 ;
    if any(C1<4*(r^2))
        t = t+1;
        continue
    end
    m = m+1;
    x1 = [ x1 ;Xm] ;
    y1 = [ y1 ;Ym] ;
    z1 = [ z1 ;Zm] ;
end
T=table(x1, y1, z1, 'VariableNames', {'x', 'y', 'z'}) % Create table
writetable(T,'Table1.txt','Delimiter',' ') % Write table
type 'Table1.txt'
```

Figura A1. Código MATLAB™ que se utilizó para generar partículas esféricas que no se superponen.

Descripción del método que implementamos en COMSOL™ y MATLAB™

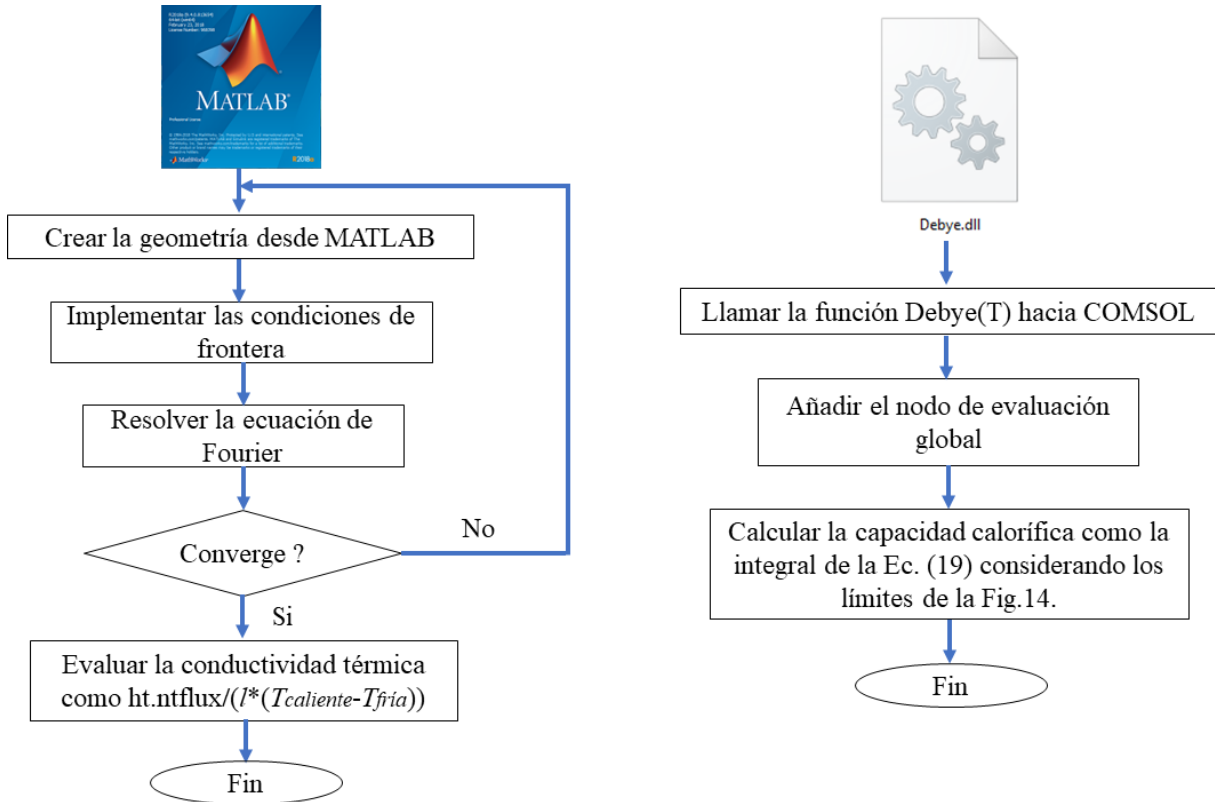


Figura A2. Diagrama de flujo del método de cálculo de la conductividad térmica efectiva y la capacidad de almacenamiento de calor.

Efecto de la resistencia térmica interfacial sobre el tamaño de las partículas de relleno

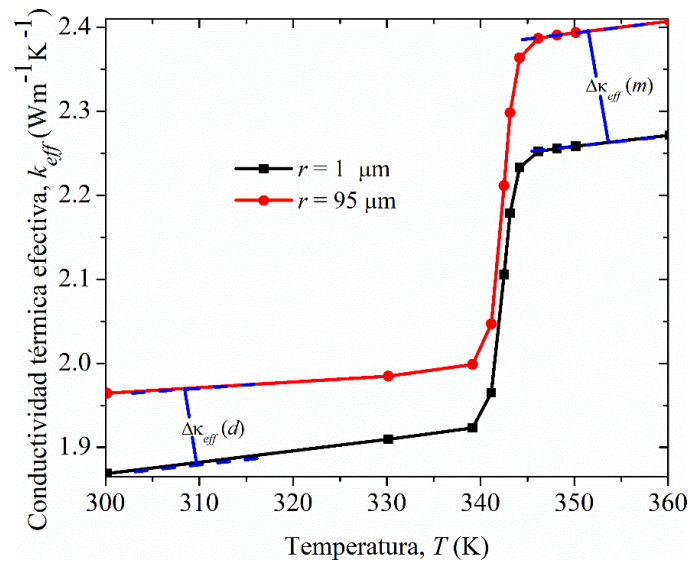


Figura A3. Efecto de resistencia térmica interfacial para $r = 95 \mu\text{m}$ y $r = 1 \mu\text{m}$. Los cálculos se realizaron considerando $f = 40.2\%$ de VO_2 . En la figura se indican la distancia de separación en la fase metálica, $\Delta k_{eff}(m)$, y la distancia de separación en la fase dieléctrica, $\Delta k_{eff}(d)$.

Perfil térmico para el *composito 1* considerando el efecto de resistencia térmica interfacial

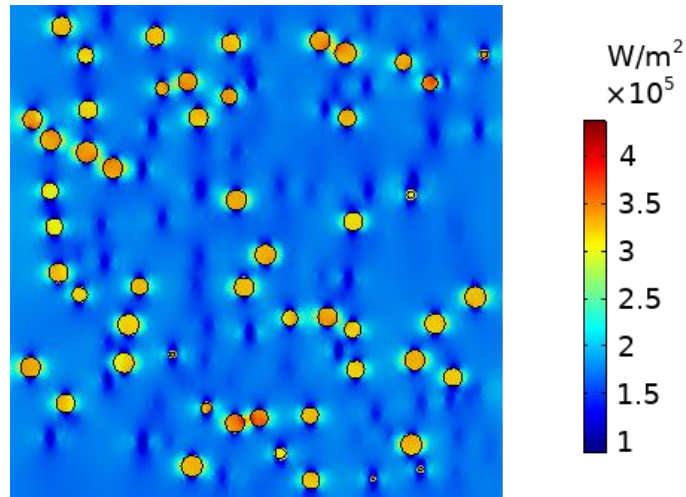


Figura A4. Plano de corte del perfil de flujo térmico 3D (vista lateral) para el *composito 1*. Los cálculos se realizaron considerando $r = 1 \mu\text{m}$ y $R = 35 \text{ m}^2\text{KG W}^{-1}$.

Capacidad calorífica de almacenamiento para el VO_2

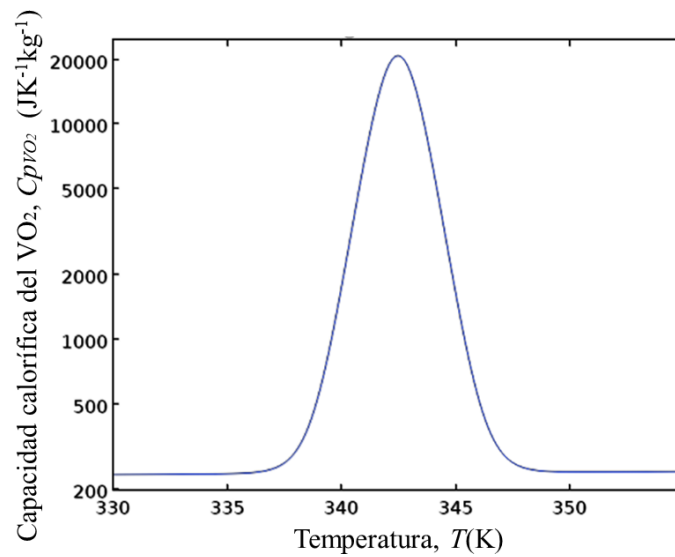


Figura A5. Capacidad calorífica en función de la temperatura para el VO_2 puro. La entalpía de transición de fase, ΔH , se calculó como el área bajo el pico de la curva $C_{p\text{VO}_2}(T)$ vs T , obteniendo 50802 J kg^{-1} ($1007 \text{ cal mol}^{-1}$).

Perfil térmico para el *composito 1* sin considerar el efecto de resistencia térmica interfacial

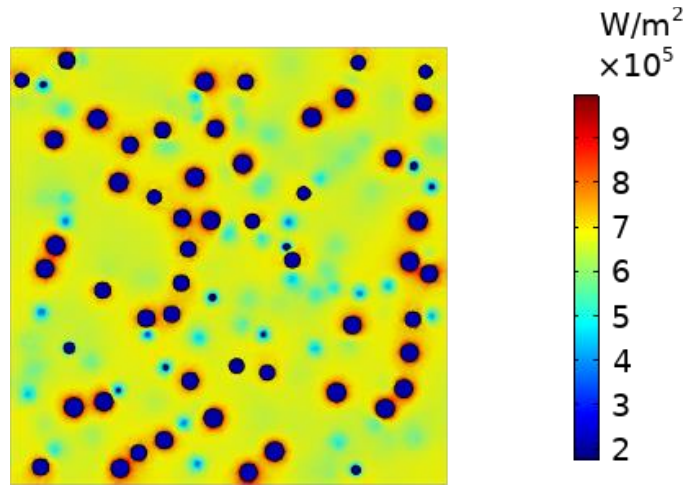


Figura A6. Plano de corte del perfil de flujo térmico 3D (vista frontal) para el *composito 2*. Los cálculos se realizaron para $r = 1 \mu\text{m}$ y $R = 0 \text{ m}^2\text{KG W}^{-1}$.

8 Apéndice B

Tabla B1. Valores de los parámetros de red a y c para el TiH_2 como función de la temperatura.

Los datos se obtuvieron de la referencia [8].

T (K)	c (Å)	a (Å)
80	4.514444	4.265556
100	4.514444	4.267778
120	4.513333	4.272222
140	4.511111	4.275556
160	4.507778	4.281111
180	4.505556	4.288889
198.91	4.503333	4.295556
219.56	4.497778	4.302222
240.21	4.492222	4.315556
259.78	4.483333	4.334444
267.39	4.481111	4.34
276	4.476667	4.35
279.34	4.475556	4.353333
284.78	4.468889	4.362222
293.47	4.456667	4.377778
297	4.454444	4.384444
300	4.45	4.4
305.43	4.443333	4.416667
307	4.435556	4.435556
310.86	4.436667	4.436667
316.3	4.436667	4.436667
335.86	4.436667	4.436667
372.82	4.44	4.44
405.43	4.442222	4.442222
428.26	4.444444	4.444444
448.91	4.446667	4.446667

9 Referencias

1. J. L. Holechek, H. M. E. Geli, M. N. Sawalhah, and R. Valdez, *Sustainability* **14**, 4792 (2022).
2. M. Wuttig and N. Yamada, *Nat. Mater.* **6**, 824 (2007).
3. A. Fallahi, G. Guldentops, M. Tao, S. Granados-Focil, and S. Van Dessel, *Appl. Therm. Eng.* **127**, 1427 (2017).
4. C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, 2018).
5. S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, and S. Kachi, *Phys. Rev. B* **41**, 4993 (1990).
6. V. Eyert, *Ann. Phys.* **514**, 650 (2002).
7. K. D. ANDERSON, F. P. CAMPOS, L. HEATON, M. H. MUELLER, and S. S. SIDHU, (1966).
8. Hl. Yakel, *Acta Crystallogr.* **11**, 46 (1958).
9. L. N. Padurets, Z. V Dobrokhotova, and A. L. Shilov, *Int. J. Hydrogen Energy* **24**, 153 (1999).
10. S. Chen, X. Yi, H. Ma, T. Xiong, H. Wang, and C. Ke, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **25**, 157 (2004).
11. J. Ordonez-Miranda, J. M. Hill, K. Joulain, Y. Ezzahri, and J. Drevillon, *J. Appl. Phys.* **123**, 1 (2018).
12. H. Nazir, M. Batool, F. J. Bolivar Osorio, M. Isaza-Ruiz, X. Xu, K. Vignarooban, P. Phelan, Inamuddin, and A. M. Kannan, *Int. J. Heat Mass Transf.* **129**, 491 (2019).
13. J. Pereira da Cunha and P. Eames, *Appl. Energy* **177**, 227 (2016).
14. A. T. Waterman, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. **33**, 225 (1917).
15. T. M. Letcher, *Storing Energy: With Special Reference to Renewable Energy Sources* (Elsevier, 2022).

16. M. M. Kenisarin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 955 (2010).
17. Z. Zhou, Z. Zhang, J. Zuo, K. Huang, and L. Zhang, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **48**, 692 (2015).
18. T. Nakahata, in *Shape Mem. Superelastic Alloy*. (Elsevier, 2011), pp. 53–62.
19. S. D. Sharma and K. Sagara, *Int. J. Green Energy* **2**, 1 (2005).
20. S. Höhle, A. König-Haagen, and D. Brüggemann, *Materials (Basel)*. **10**, 444 (2017).
21. Y. Cascone and M. Perino, *Energy Procedia* **78**, 1714 (2015).
22. J. Ordonez-Miranda, Y. Ezzahri, K. Joulain, J. Drevillon, and J. J. Alvarado-Gil, *Phys. Rev. B* **98**, 1 (2018).
23. H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, and H. Feshbach, *Phys. Today* **15**, 74 (1962).
24. G. Chen, *Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons* (Oxford university press, 2005).
25. J. Ordonez-Miranda, R. Yang, and J. J. Alvarado-Gil, *J. Appl. Phys.* **109**, (2011).
26. J. B. J. Baron Fourier, *The Analytical Theory of Heat* (Courier Corporation, 2003).
27. L. S. Schadler, L. C. Brinson, and W. G. Sawyer, *Jom* **59**, 53 (2007).
28. C. C. Okpala, *Int. J. Eng. Res. Dev.* **8**, 17 (2013).
29. M. Randall, *Particulate Composites: Fundamentals and Applications* (Springer, 2018).
30. G. W. Milton, *The Theory of Composites* (SIAM, 2022).
31. J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism* (Oxford: Clarendon Press, 1873).
32. S. Alvarez-Guerrero, J. Ordonez-Miranda, R. de Coss, and J. J. Alvarado-Gil, *Int. J. Therm. Sci.* **172**, 107278 (2022).
33. S. Alvarez-Guerrero, J. Ordonez-Miranda, R. de Coss, and J. J. Alvarado-Gil, *Int. J. Thermophys.* **43**, 95 (2022).
34. L. Qiu, N. Zhu, Y. Feng, E. E. Michaelides, G. Żyła, D. Jing, X. Zhang, P. M. Norris, C. N. Markides, and O. Mahian, *Phys. Rep.* **843**, 1 (2020).

35. L. Qiu, X. Zhang, Z. Guo, and Q. Li, Carbon N. Y. **178**, 391 (2021).
36. S. Jasmee, G. Omar, S. S. C. Othaman, N. A. Masripan, and H. A. Hamid, Polym. Compos. (2021).
37. F. Nilsson, J. Krueckel, D. W. Schubert, F. Chen, M. Unge, U. W. Gedde, and M. S. Hedenqvist, Compos. Sci. Technol. **132**, 16 (2016).
38. R. T. Fenner, *Finite Element Methods for Engineers* (World Scientific Publishing Company, 2013).
39. M. G. Larson and F. Bengzon, *The Finite Element Method: Theory, Implementation, and Applications* (Springer Science & Business Media, 2013).
40. N. Bohr, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. **27**, 506 (1914).
41. M. Jammer and E. Merzbacher, (1967).
42. H. Rechenberg, *The Historical Development of Quantum Theory* (Springer Science & Business Media, 1982).
43. M. Taketani, *The Formation and Logic of Quantum Mechanics* (World Scientific, 2001).
44. S. Alvarez, R. Acosta, and R. de Coss, Rev. Mex. Física E **17**, 1 (2020).
45. A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Courier Corporation, 2012).
46. D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (John Wiley & Sons, 2022).
47. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
48. J. P. Perdew and K. Schmidt, in *AIP Conf. Proc.* (American Institute of Physics, 2001), pp. 1–20.
49. K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, *Computational Materials Science: From Ab Initio to Monte Carlo Methods* (Springer, 2018).
50. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).

51. J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
52. P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **40**, 1997 (1989).
53. N. L. Hancox, *Engineering Mechanics of Composite Materials* (1996).
54. V. N. Andreev, F. A. Chudnovskii, A. V. Petrov, and E. I. Terukov, Phys. Status Solidi **48**, K153 (1978).
55. F. J. Morin, Phys. Rev. Lett. **3**, 34 (1959).
56. Y. J. Chang, C. H. Koo, J. S. Yang, Y. S. Kim, D. H. Kim, J. S. Lee, T. W. Noh, H. T. Kim, and B. G. Chae, Thin Solid Films **486**, 46 (2005).
57. S. Chen, Z. Wang, H. Ren, Y. Chen, W. Yan, C. Wang, B. Li, J. Jiang, and C. Zou, ArXiv 1 (2018).
58. N. Manca, T. Kanki, F. Endo, D. Marré, and L. Pellegrino, Nano Lett. **20**, 7251 (2020).
59. H. Prod'homme, J. Ordonez-Miranda, Y. Ezzahri, J. Drévillon, and K. Joulain, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **210**, 52 (2018).
60. T. Cheng, N. Wang, H. Wang, R. Sun, and C. P. Wong, J. Colloid Interface Sci. **559**, 226 (2020).
61. K. Muramoto, Y. Takahashi, N. Terakado, Y. Yamazaki, S. Suzuki, and T. Fujiwara, Sci. Rep. **8**, 1 (2018).
62. D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, and S. Q. Feng, Appl. Phys. Lett. **73**, 3076 (1998).
63. R. Lopez, L. A. Boatner, T. E. Haynes, L. C. Feldman, and R. F. Haglund, J. Appl. Phys. **92**, 4031 (2002).
64. J. B. MacChesney and H. J. Guggenheim, Solid State Commun. **6**, xxix (1968).
65. J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. **3**, 490 (1971).
66. Lord Rayleigh, Philos. Mag. Ser. 5 **37** (1892).
67. D. P. H. Hasselman and L. F. Johnson, J. Compos. Mater. **21**, 508 (1987).

68. R. Pal, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **39**, 718 (2008).
69. K. Pietrak and T. Wiśniewski, *J. Power Technol.* **95**, 14 (2015).
70. O. P. Bruno, *Proc. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Sci.* **433**, 353 (1991).
71. R. Lipton, *J. Mech. Phys. Solids* **45**, 361 (1997).
72. H. Le Quang, Q.-C. He, and G. Bonnet, *Philos. Mag.* **91**, 3358 (2011).
73. J. Stránský, J. Vorel, J. Zeman, and M. Šejnoha, *Micromachines* **2**, 129 (2011).
74. S. Lee, J. Lee, B. Ryu, and S. Ryu, *Sci. Rep.* **8**, 1 (2018).
75. D. W. Oh, C. Ko, S. Ramanathan, and D. G. Cahill, *Appl. Phys. Lett.* **96**, (2010).
76. V. Kuryliuk, A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, C. C. Wang, and P. W. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 13429 (2015).
77. R. Kothari, C. T. Sun, R. Dinwiddie, and H. Wang, *Int. J. Heat Mass Transf.* **66**, 823 (2013).
78. L. Golubović and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1082 (1989).
79. F. Bédoui, J. Diani, G. Régnier, and W. Seiler, *Acta Mater.* **54**, 1513 (2006).
80. M. M. G. Hur, T. Masaki, and D. H. Yoon, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, 8941 (2014).
81. J. Jung, S. Lee, B. Ryu, and S. Ryu, *Int. J. Heat Mass Transf.* **144**, 118620 (2019).
82. Z. Tong, M. Liu, and H. Bao, *Int. J. Heat Mass Transf.* **100**, 355 (2016).
83. F. Grandi, A. Amaricci, and M. Fabrizio, *Phys. Rev. Res.* **2**, 13298 (2020).
84. F. J. Ye, Z. G. Zeng, C. Lin, and Z. Y. Hu, *J. Mater. Sci.* **50**, 833 (2014).
85. W. Zhou, S. Qi, C. Tu, H. Zhao, C. Wang, and J. Kou, *J. Appl. Polym. Sci.* **104**, 1312 (2007).
86. G. Hamaoui, N. Horny, C. L. Gomez-Heredia, J. A. Ramirez-Rincon, J. Ordonez-Miranda, C. Champeaux, F. Dumas-Bouchiat, J. J. Alvarado-Gil, Y. Ezzahri, K. Joulain, and M. Chirtoc, *Sci. Rep.* **9**, 1 (2019).
87. Q. Zhang, Z. Pi, M. Chen, X. Luo, L. Xu, and S. Liu, *J. Compos. Mater.* **45**, 2465 (2011).
88. L. E. Bell, *Science (80-.)*. **321**, 1457 (2008).

89. I. G. Austin, Proc. Phys. Soc. **72**, 545 (1958).
90. Z.-H. Ge, X. Chong, D. Feng, Y.-X. Zhang, Y. Qiu, L. Xie, P.-W. Guan, J. Feng, and J. He, Mater. Today Phys. **8**, 71 (2019).
91. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47**, 12727 (1993).
92. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47**, 16631 (1993).
93. J. P. Heremans, M. S. Dresselhaus, L. E. Bell, and D. T. Morelli, Nat. Nanotechnol. **8**, 471 (2013).
94. M. Yeganeh, F. Kafi, and A. Boochani, Superlattices Microstruct. **138**, 106367 (2020).
95. S. Il Kim, K. Ahn, D.-H. Yeon, S. Hwang, H.-S. Kim, S. M. Lee, and K. H. Lee, Appl. Phys. Express **4**, 91801 (2011).
96. Z. Wanting, W. Hu, P. Wei, N. Xiaolei, and W. Zhao, J. Electron. Mater. **49**, 2962 (2020).
97. C. Li, S. Ma, P. Wei, W. Zhu, X. Nie, X. Sang, Z. Sun, Q. Zhang, and W. Zhao, Energy Environ. Sci. **13**, 535 (2020).
98. M. Gatti, F. Bruneval, V. Olevano, and L. Reining, Phys. Rev. Lett. **99**, 266402 (2007).
99. G. R. Khan and B. Ahmad, Appl. Phys. A **123**, 1 (2017).
100. K. S. Karimov, M. Mahroof-Tahir, M. Saleem, M. T. S. Chani, and A. K. Niaz, J. Semicond. **36**, 73004 (2015).
101. A. Paone, M. Joly, R. Sanjines, A. Romanyuk, J.-L. Scartezzini, and A. Schüler, in *Opt. Model. Meas. Sol. Energy Syst. III* (International Society for Optics and Photonics, 2009), p. 74100F.
102. I. Y. Forero-Sandoval, J. A. Chan-Espinoza, J. Ordonez-Miranda, J. J. Alvarado-Gil, F. Dumas-Bouchiat, C. Champeaux, K. Joulain, Y. Ezzahri, J. Drevillon, and C. L. Gomez-Heredia, Phys. Rev. Appl. **14**, 34023 (2020).
103. I. Kosta, C. Navone, A. Bianchin, E. García-Lecina, H. Grande, H. I. Mouko, J. Azpeitia, and I. García, J. Alloys Compd. **856**, 158069 (2021).
104. S. Y. Back, J. H. Yun, H. Cho, G. Kim, and J.-S. Rhyee, Materials (Basel). **14**, 2506 (2021).

105. L. Qiu, Y. Du, Y. Bai, Y. Feng, X. Zhang, J. Wu, X. Wang, and C. Xu, *J. Therm. Sci.* **30**, 465 (2021).
106. L. Wang, L. Zhao, Z. Jiang, G. Luo, P. Yang, X. Han, X. Li, and R. Maeda, *AIP Adv.* **9**, 95067 (2019).
107. H. Kizuka, T. Yagi, J. Jia, Y. Yamashita, S. Nakamura, N. Taketoshi, and Y. Shigesato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, (2015).
108. J. K. Chen, X. L. Liu, X. Yuan, Y. L. Zhang, Y. F. Gao, Y. F. Zhou, R. H. Liu, L. D. Chen, and N. F. Chen, *Chinese Sci. Bull.* **57**, 3393 (2012).
109. A. Gupta, R. Singhal, J. Narayan, and D. K. Avasthi, *J. Mater. Res.* **26**, 2901 (2011).
110. Z. Yang, C. Ko, V. Balakrishnan, G. Gopalakrishnan, and S. Ramanathan, *Phys. Rev. B* **82**, 205101 (2010).
111. K. Ulutas, D. Deger, and S. Yakut, in *J. Phys. Conf. Ser.* (IOP Publishing, 2013), p. 12040.
112. H. Shang, C. Dun, Y. Deng, T. Li, Z. Gao, L. Xiao, H. Gu, D. J. Singh, Z. Ren, and F. Ding, *J. Mater. Chem. A* **8**, 4552 (2020).
113. E. Bin Kim, P. Dharmiah, K.-H. Lee, C.-H. Lee, J.-H. Lee, J.-K. Yang, D.-H. Jang, D.-S. Kim, and S.-J. Hong, *J. Alloys Compd.* **777**, 703 (2019).
114. S. Parsamehr, A. Boochani, M. Amiri, S. Solaymani, E. Sartipi, S. Naderi, and A. Aminian, *Philos. Mag.* **101**, 369 (2021).
115. M. Ilkhani, A. Boochani, M. Amiri, M. Asshabi, and D. P. Rai, *Solid State Commun.* **308**, 113838 (2020).
116. R. Pöttgen, T. Jüstel, and C. A. Strassert, *Rare Earth Chemistry* (Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2020).
117. S. Il Kim, S. Hwang, J. W. Roh, K. Ahn, D.-H. Yeon, K. H. Lee, and S. W. Kim, *J. Mater. Res.* **27**, 2449 (2012).
118. S. Lee, K. Hippalgaonkar, F. Yang, J. Hong, C. Ko, J. Suh, K. Liu, K. Wang, J. J. Urban, and X. Zhang, *Science* (80-.). **355**, 371 (2017).

119. L. Jin, S. E. Zeltmann, H. S. Choe, H. Liu, F. I. Allen, A. M. Minor, and J. Wu, *Phys. Rev. B* **102**, 41120 (2020).
120. H. Numakura and M. Koiwa, in *Perspect. Hydrog. Met.* (Elsevier, 1986), pp. 501–509.
121. S. Semboshi, S. Yamauchi, and H. Numakura, *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met.* **76**, 496 (2012).
122. E. CONFORTO and X. FEAUGAS, in *MATEC Web Conf.* (EDP Sciences, 2020).
123. J.-H. Park, D.-W. Lee, and J.-R. Kim, *J. Powder Mater.* **17**, 385 (2010).
124. V. Duz, M. Matviychuk, A. Klevtsov, and V. Moxson, *Met. Powder Rep.* **72**, 30 (2017).
125. J. Bhattacharya and A. Van der Ven, *Acta Mater.* **56**, 4226 (2008).
126. R. Quijano, R. de Coss, and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **80**, 184103 (2009).
127. K. V. Shanavas, L. Lindsay, and D. S. Parker, *Sci. Rep.* **6**, 28102 (2016).
128. M. Ito, D. Setoyama, J. Matsunaga, H. Muta, K. Kurosaki, M. Uno, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **420**, 25 (2006).
129. K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Comput. Mater. Sci.* **81**, 446 (2014).
130. N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, and M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3296 (1999).
131. G. K. H. Madsen, J. Carrete, and M. J. Verstraete, *Comput. Phys. Commun.* **231**, 140 (2018).
132. J. Li, A. Pflaum, F. Pobell, P. Sekowski, U. Stuhr, and H. Wipf, *J. Low Temp. Phys.* **88**, 309 (1992).