

## PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA APLICACIONES TERMOELÉCTRICAS

---

**Martha Leticia Hernández Pichardo<sup>1</sup>, Eugenio Rodríguez  
González<sup>2</sup>, Abelardo Flores Vela<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ESIQIE

<sup>2</sup>CICATA-ALT

<sup>3</sup>CMPL

mhernandezp@ipn.mx, eurodriguez@ipn.mx, afloresv@ipn.mx

<https://doi.org/10.3926/oms.401.3.1>

Hernández Pichardo, M. L., Rodríguez González, E., & Flores Vela, A. (2020). Preparación de materiales para aplicaciones termoeléctricas. En E. San Martín Martínez, M. A. Ramírez Salinas (Eds.). *Avances de investigación en Nanociencias, Micro y Nanotecnologías*. Barcelona, España: OmniaScience. 67-84.

## Resumen

En la actualidad, la mayoría de las tecnologías industriales para producir energía emplean procesos altamente ineficientes. Por ejemplo, el combustible de los automóviles se transforma en energía útil empleando menos de un 30 % de su poder calorífico, el resto se disipa como calor. Los materiales termoelectricos son capaces de aprovechar esas pérdidas para producir electricidad ya que cuando éstos se calientan generan un voltaje eléctrico significativo. El principal problema de estos materiales es que éstos deben ser muy buenos transmitiendo la electricidad, pero no el calor. Por lo que en este proyecto se propuso el diseño de nuevos nanomateriales que presenten tendencias hacia un elevado coeficiente Seebeck, una alta conductividad eléctrica y una baja conductividad térmica.

En esta primera parte se diseñó una serie de nanomateriales buscando optimizar sus propiedades eléctricas. Se prepararon materiales de  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  por diferentes métodos de síntesis y a diferentes temperaturas. Los resultados mostraron que el método hidrotérmico generó los materiales con mayor valor de conductividad eléctrica. La caracterización fisicoquímica mostró un efecto de la morfología en las características eléctricas de los mismos.

**Palabras Clave:** Nanomateriales termoelectricos; Selenuros de Bismuto; Conductividad Eléctrica.

## 1. Introducción

La mayoría de los procesos industriales para producir energía están muy lejos de ser eficientes, debido principalmente a que ésta se disipa en forma de calor. Los módulos termoelectricos nos ofrecen la posibilidad de recuperar parte de esa energía para transformarla en electricidad, abriendo de esta forma una nueva forma de conversión de energía que puede ayudar a resolver problemas energéticos y medio ambientales existentes [1,2]. Los materiales termoelectricos son capaces de aprovechar esas pérdidas para producir electricidad, ya que éstos pueden convertir directamente el calor en energía eléctrica y viceversa [1].

El efecto termoelectrico proviene del hecho de que los portadores de carga en metales y semiconductores se pueden mover libremente por el cristal, transportando no solamente la carga sino también calor.

Al aplicarse un gradiente de temperatura a un material, los portadores de carga en el extremo caliente, tienden a difundir hacia el extremo frío. La acumulación de portadores en el extremo frío, resulta en una carga neta (negativa para electrones y positiva para huecos) en ese extremo de la muestra, generando así una diferencia de potencial (voltaje) entre ambos extremos como se representa esquemáticamente en la Figura 1. De esta forma se alcanza un equilibrio entre el potencial químico para la difusión y la repulsión electrostática debido a la acumulación de carga. Esta propiedad, conocida como efecto Seebeck, es la base para la generación de potencia en dispositivos termoelectricos.

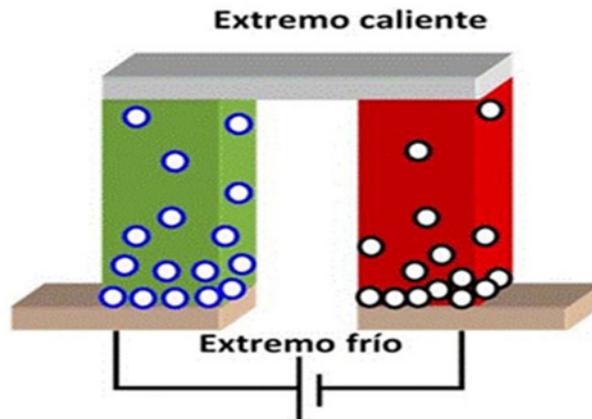


Figura 1. Representación esquemática de la diferencia de potencial.

Dispositivos termoelectricos contienen un número elevado de pares termoelectricos (Figura 2, parte inferior) formados por materiales **tipo n** (conteniendo electrones libres) y **tipo p** (conteniendo huecos) conectados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo. (Figura 2, parte superior).

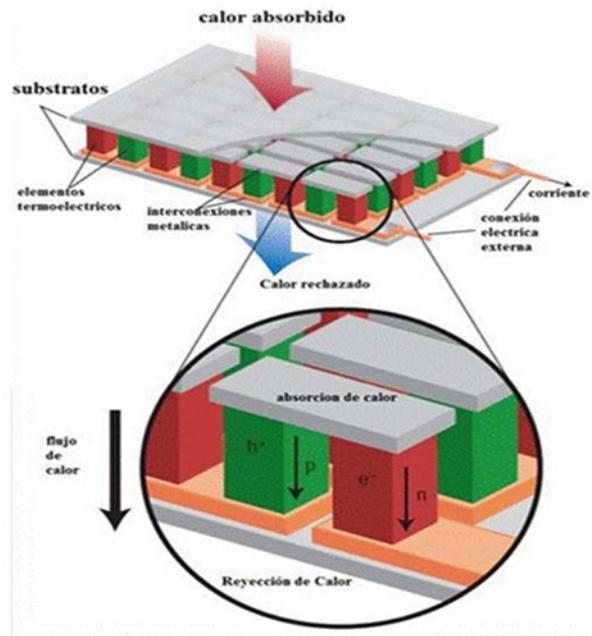


Figura 2. Representación esquemática de un dispositivo termoelectrico comercial.

Sin embargo, la eficiencia de este tipo de materiales es muy limitada. Los materiales termoelectricos eficientes deben presentar una alta Figura termoelectrica de mérito ( $ZT$ ) definida como

$$\zeta T = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} ; \sigma = \frac{1}{\rho}$$

donde  $T$ ,  $S$ ,  $\rho$  y  $\kappa$  son los valores de la temperatura absoluta, coeficiente de Seebeck, resistividad eléctrica y la conductividad térmica, respectivamente. Como se aprecia de esta relación, un material con una elevada Figura de mérito  $\zeta T$  deberá simultáneamente poseer una alta conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck y una baja conductividad térmica. Es por ello que la obtención de materiales termoelectricos de alta  $ZT$  ha sido un desafío durante mucho tiempo porque estas propiedades a menudo siguen tendencias desfavorablemente opuestas.

Los termoeléctricos siempre fueron demasiado ineficientes como para ser rentables en la mayoría de las aplicaciones [3]. Sin embargo, a mediados de 1990, hubo un resurgimiento en el interés por estos materiales, cuando las predicciones teóricas sugirieron que la eficiencia termoeléctrica podría mejorarse considerablemente a través de una ingeniería nano-estructural. Estas predicciones teóricas incentivaron esfuerzos experimentales dirigidos no solo a demostrar la prueba de principio sino también a la obtención de nuevos materiales con mayor eficiencia [3,4].

La mejora de  $ZT$  en materiales termoeléctricos nanoestructurados se ha obtenido explotando la dispersión de límites de grano que induce una disminución de  $k$  y el alto coeficiente de Seebeck obtenido del efecto de confinamiento cuántico o la filtración de energía de baja energía electrones en la interfase [3]. Entre estos enfoques, los métodos físicos para obtener materiales nanoestructurados incluyen la precipitación *in situ* de nanopartículas en fase lenta y la nanoestructuración *in situ* mediante la deformación de los bultos. Sin embargo, los costos de los procesos siguen siendo un desafío para la fabricación de materiales alto- $ZT$ .

La reducción en la conductividad térmica en superredes de película delgada se investigó en los años 80 [3], pero sólo recientemente se ha aplicado en materiales termoeléctricos mejorados. Trabajos realizados con películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  y  $\text{PbTe}$ - $\text{PbSe}$  [3,4,5] y con nano alambres de Silicio [3,4] han demostrado cómo la dispersión de fonones puede reducir la conductividad térmica de la red hasta valores próximos a  $\kappa_{\min}$  ( $0,2-0,5 \frac{W}{m K}$ ).

De forma similar se han reportado películas delgadas conteniendo puntos cuánticos embebidos aleatoriamente, las cuales han mostrado conductividades térmicas de la red excepcionalmente bajas [3,4]. En películas delgadas se han reportado valores de  $ZT$  muy altos ( $>2$ ), sin embargo las dificultades de medirlas ha transformado en un reto la reproducibilidad de estos materiales en diferentes laboratorios.

Es claro sin embargo que películas delgadas nano-estructuradas y nano alambres exhiben valores de conductividad térmica próximos (o incluso por debajo) de  $\kappa_{\min}$  [3], lo cual se traduciría en un incremento del  $ZT$  del material, sin embargo se requieren mejoras en los contactos eléctricos y térmicos de esos materiales para obtener de hecho esos valores de  $ZT$  en el dispositivo en cuestión.

El uso de materiales en bulto ( $\text{mm}^3$ ) fabricados en forma nano-estructurada evitaría las perjudiciales pérdidas eléctricas y térmicas al mismo tiempo que se pueden utilizar para su producción las rutas de fabricación existentes.

Sin embargo el reto para cualquier sistema de materiales en bulto fabricado en forma nano-estructurada consiste sin lugar a dudas en la dispersión de electrones en las interfaces entre granos orientados aleatoriamente lo cual conlleva a una reducción en la conductividad térmica y eléctrica simultáneamente [3].

Asimismo, los aislantes topológicos (TI), que son aislantes que poseen estados metálicos exóticos en su superficie, han atraído gran interés debido a sus nuevas propiedades y aplicaciones prometedoras. Después del descubrimiento del comportamiento topológico en  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$  y materiales relacionados, el  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ha surgido como el mejor candidato para estudiar los estados superficiales topológicos debido a su valor de  $E_g$  de aproximadamente 0.3 eV, equivalente a 3.600 K [3]. Este valor de  $E_g$  es mucho mayor que la escala de energía a temperatura ambiente,

Significa que el comportamiento como un TI se puede observar a temperatura ambiente. Sin embargo, las propiedades topológicas del  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  con una alta densidad de portadores a menudo están dominadas por sus tamaños de partícula, y por lo tanto es necesaria la disminución de las dimensiones de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  hacia la nanoescala para mejorar los efectos de superficie para dispositivos potenciales. En esta primera etapa del proyecto se prepararon materiales de  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  por diferentes métodos de síntesis y a diferentes temperaturas, buscando modificar su nanoestructura y estudiar su efecto sobre las propiedades eléctricas de los mismos.

## 2. Métodos y materiales

### *Preparación de los materiales nanoestructurados de $\text{Bi}_x\text{Se}_y$*

Los materiales de  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  se sintetizaron por los métodos de coprecipitación y el método hidrotérmico a partir de cloruro de bismuto ( $\text{BiCl}_3$ , Aldrich, 98 %) y tetracloruro de selenio ( $\text{SeCl}_4$ , Aldrich).

- Método de coprecipitación

Se agregan las soluciones acuosas de  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SeCl}_4$  y EDTA y se agitan a temperatura ambiente por 1h. Posteriormente se agregan las soluciones de NaOH y  $\text{NaBH}_4$  y se agita a 75 °C hasta la aparición del precipitado.

- Método hidrotérmico

Se agregan las soluciones acuosas de  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SeCl}_4$  y EDTA y se agitan a temperatura ambiente por 1h. Posteriormente se agregan las soluciones de NaOH y  $\text{NaBH}_4$  y se coloca la autoclave a la temperatura correspondiente por 9 h.

Finalmente, los materiales sintetizados por ambos métodos se lavan y se secan a 110 °C por 16 h.

### *Caracterización de los materiales*

Los nanomateriales se caracterizaron por difracción de rayos-X, espectroscopia Raman, XPS y microscopia electrónica de barrido y de alta resolución (SEM, HRTEM y EDS).

## 3. Resultados

### 3.1 Síntesis

Se sintetizaron muestras de  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  por diferentes métodos, la muestra sintetizada por el método de coprecipitación se etiquetó como BiSe-COP, mientras que la preparada por el método hidrotérmico se identificó como BiSe-HT.

### 3.2 Difracción de Rayos X

La Figura 3 presenta los patrones de difracción para ambas muestras. Se observa la presencia de varias fases de  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  en ambos sistemas y se destaca que sólo en el caso de la muestra sintetizada por el método hidrotérmico se obtuvo la fase romboédrica de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

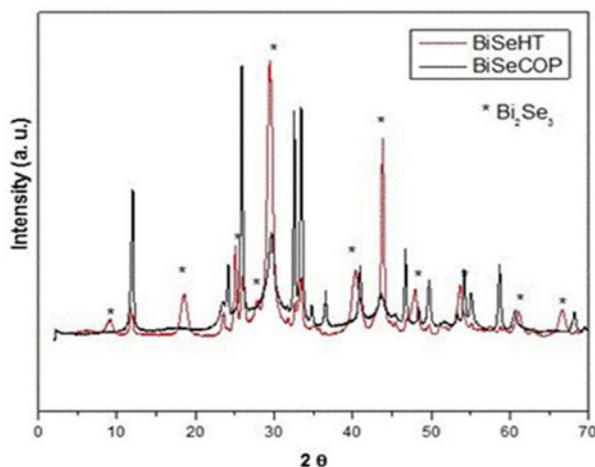


Figura 3. Patrones de difracción de las muestras BiSe-COP y BiSe-HT.

### 3.3 Difracción Rayos-X en muestras de polvos prensados (pastillas)

Las medidas fueron realizadas en un Difractómetro Brucker D8 Advance en la configuración de polvos, en el intervalo  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$  utilizando un paso de 0.03 grados. Los resultados de estas medidas se presentan en la Figura 4.

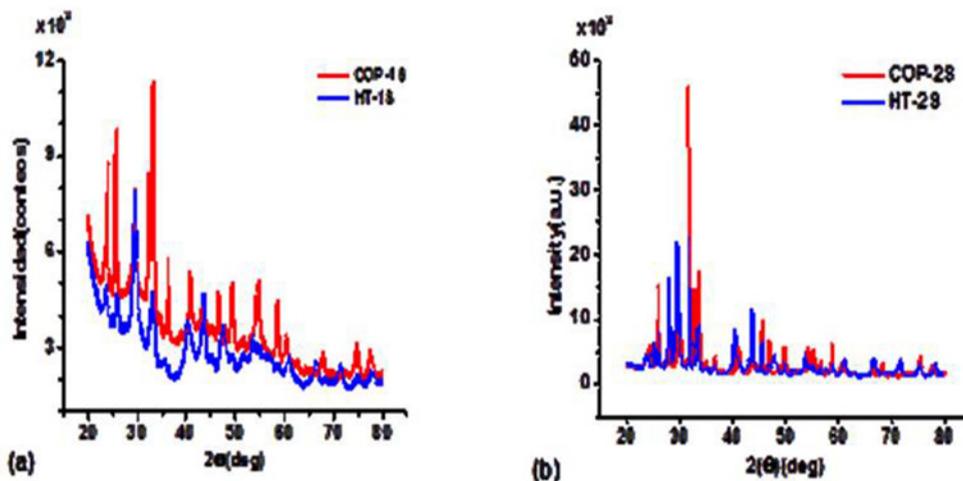


Figura 4. Difractogramas de las muestras (a) primera serie (b) segunda serie. En el caso de la primera serie las pastillas tienen un espesor de 0.3mm. En el caso de la segunda serie, el espesor fue de 3 mm. Por esta razón las intensidades de la segunda serie son mucho mayores.

El tiempo total de medida fue de 30 min. Los polvos fueron prensados a una presión de 10 Ton para formar una muestra en forma de pastillas de 15 mm de diámetro y 1-3 mm de espesor.

### 3.4 Microscopia Electrónica de Barrido

La diferencia de fases observada mediante DRX, también se ve reflejada en la morfología de las muestras estudiada por SEM. Las Figuras 2 y 3 muestran las imágenes típicas de estas muestras. Se observa que para el caso de las muestras sintetizadas por el método de coprecipitación (BiSe-COP) se obtiene una morfología en forma de placas, similares a pétalos de flores, mientras que para la muestra sintetizada por el método hidrotérmico (BiSe-HT) se observan las típicas orillas de las nanoestructuras y destaca principalmente el crecimiento de otras estructuras en forma de cubos. Lo anterior indica que se generan mecanismos diferentes de crecimiento de las especies de  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  empleando estos métodos de síntesis. Las morfologías y fases que se forman generan diferentes propiedades eléctricas en estos

sistemas, siendo la muestra BiSe-HT la que presentó mayor conductividad eléctrica (estos resultados se presentarán en el módulo III de este proyecto).

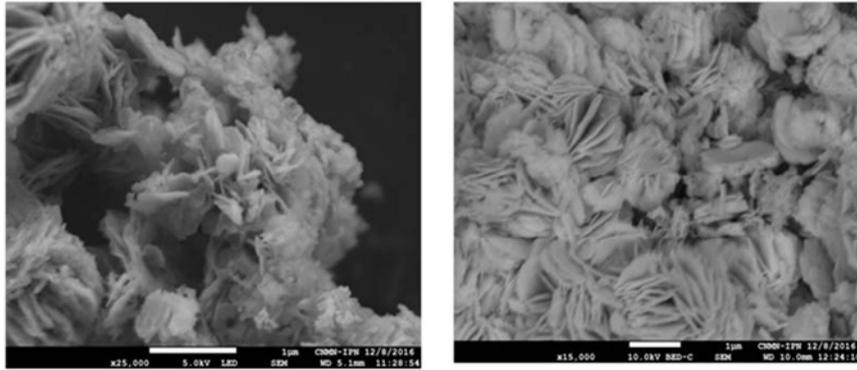


Figura 5. Imágenes SEM de la muestra BiSe-COP.

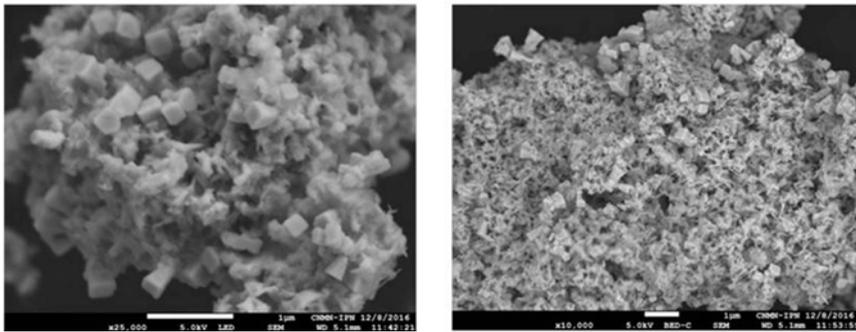


Figura 6. Imágenes SEM de la muestra BiSe-HT.

## 4. Medidas de Resistividad

### 4.1 Caso de muestras delgadas

Las medias fueron realizadas por el método de 4 puntas. Típicamente en un equipo 4 puntas, se aplica una corriente ( $I$ ) entre los puntos “o” y “c” y se mide una diferencia de potencial ( $\Delta U$ ) entre los puntos “a” y “b”.

Para películas delgadas ( $d \leq 2\mu\text{m}$ ) depositadas sobre un material dieléctrico, la corriente circula por la película, y la diferencia de potencial entre los puntos a y b puede ser calculada por la relación:

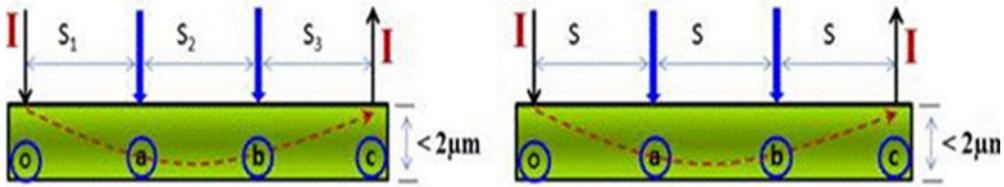


Figura 7. Representación esquemática del principio de funcionamiento del método de 4 puntas para resistividad eléctrica.

$$\Delta V(a,b) = \frac{I \cdot \rho}{2\pi \cdot t} \ln\left(\frac{b}{a}\right)$$

Si las puntas están igualmente espaciadas entre sí, es decir  $S_1=S_2=S_3=S$ , entonces  $a=s$  y  $b=2s$ . Por otro lado, la corriente que se extrae por “c” genera una diferencia de potencial igual a la que genera la corriente que se inyecta por “o”. De manera que la relación para la diferencia de potencial  $\Delta V(a,b)$  se transforma en:

$$\Delta V(a,b) = 2 \cdot \frac{I \cdot \rho}{2\pi \cdot t} \ln\left(\frac{2S}{S}\right) = \frac{I \cdot \rho}{\pi \cdot t} \ln(2)$$

Finalmente, la resistividad de hoja de la película  $\rho_s$  puede ser calculada como:

$$\rho_s = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V(a,b)}{I} = 4.53236 \frac{\Delta V(a,b)}{I}$$

#### 4.2 Caso de muestras gruesas

Si la muestra tiene un espesor  $>2\mu\text{m}$  (muestra gruesa), entonces la corriente que se inyecta por el punto 1, se distribuye uniformemente en el material sobre una semiesfera de radio “r” centrada en el punto de contacto la cual genera una densidad de corriente ( $J$ ).

$$J = \frac{I}{2\pi r^2}$$

Dada la resistividad del material ( $\rho_m$ ), se induce un campo eléctrico proporcional a la densidad de corriente  $E = \rho_m J$  el cual genera una diferencia de potencial

(  $U$  ) entre puntos separados a diferente distancia “ $r$ ” del punto de contacto. En estas condiciones, la diferencia de potencial entre los puntos 2 y 3 se obtiene por la relación:

$$\Delta U_{32} = \frac{\rho_m I}{2\pi} \left[ \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} - \frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_3 + S_2} \right]$$

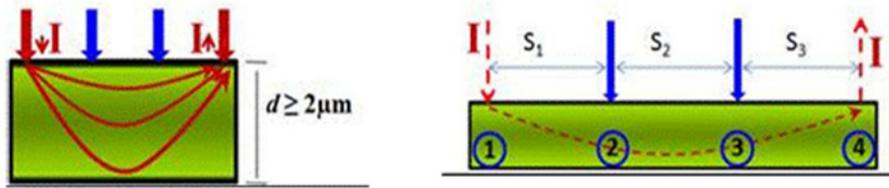


Figura 8. Representación esquemática del principio de funcionamiento para medidas de resistividad por el método de cuatro puntas en el caso de muestras gruesas.

Para el caso en que las puntas estén igualmente espaciadas entre sí, es decir  $S_1=S_2=S_3=S$ , entonces la diferencia de potencial se obtiene de la relación:

$$\Delta U_{32} = \frac{\rho_m I}{2\pi S}$$

y finalmente la resistividad del material se calcula como:

$$\rho_m = 2\pi S \cdot \frac{\Delta U_{32}}{I} [\Omega.cm]$$

En el caso del equipo utilizada para las medidas instalado en CICATA, la distancia entre puntas es  $S= 0.04'' = 0.1016$  cm, de manera que el valor de la resistencia calculado mediante interpolación lineal, deberá ser multiplicado por el factor  $2\pi S = 0.638372$  cm para obtener la resistividad del material.

El equipo utilizado para las medidas, permite realizar un barrido en corriente entre los puntos 1 y 4 y medir la diferencia de potencial entre los puntos 2 y 3 para cada valor de corriente. De esta manera la resistencia del material (R) puede ser calcula por interpolación lineal en la curva i-V, es decir se toman en cuenta un conjunto de pares ordenados (i,V) para la determinación de R.

### 4.3 Resultados de Resistividad BiSe primera serie

La Figura 9 y Figura 10 muestran los resultados de resistividad para la primera serie de muestras de BiSe crecidas por los métodos de Coprecipitación e Hidrotermal respectivamente. Para estas medidas los polvos manométricos de BiSe fueron prensados a 10 Toneladas y se formaron pastillas de 15 mm de diámetro y 0.4 mm de espesor.

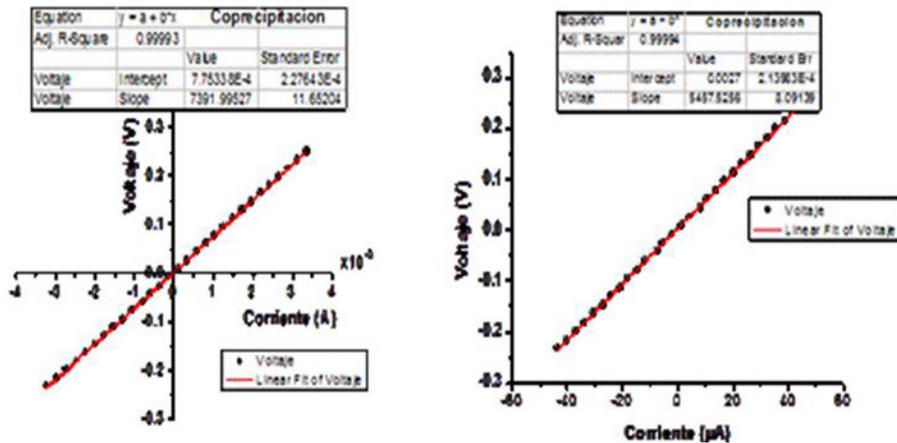


Figura 9. Medidas de resistividad en muestras de BiSe crecidas por el método de Coprecipitación.

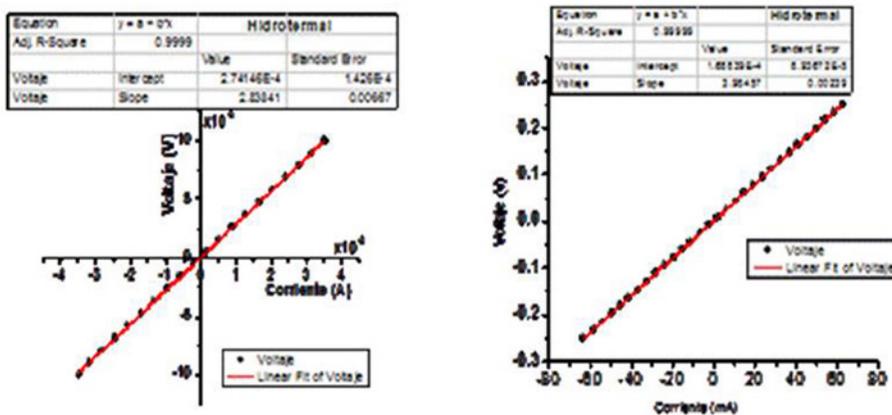


Figura 10. Resultado de las medidas de resistividad eléctrica en muestras de BiSe sintetizadas por el método Hidrotermal.

Los resultados de resistividad se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 1. Resultados de resistividad y conductividad eléctricas de muestras de BiSe.

Método	Espesor de la muestra (mm)	Resistencia ( $\Omega$ )	Resistividad ( $\Omega.cm$ )	Conductividad ( $1/\Omega.cm$ )
Coprecipitación	0.410	$7392 \pm 12$	4719	$2.12 \cdot 10^{-4}$
Hidrotermal	0.400	$2.8 \pm 0.1$	1.79	0.559

#### 4.4 Resultados de Resistividad BiSe segunda serie

Los resultados de estas medidas se presentan en la Figura 11. Las muestras crecidas por Hidrotermal de la segunda serie poseen una resistencia ligeramente mayor (27 -32 Ohms) que en el caso de la primera (2-3 Ohms). Sin embargo, la muestra hidrotermal posee una resistencia varios órdenes de magnitud mayor que su homóloga de la primera serie. Se necesita discutir las causas de este aumento. Se repitieron las medidas varias veces y los resultados confirman una muestra muy resistiva (decenas de  $M\Omega$ ).

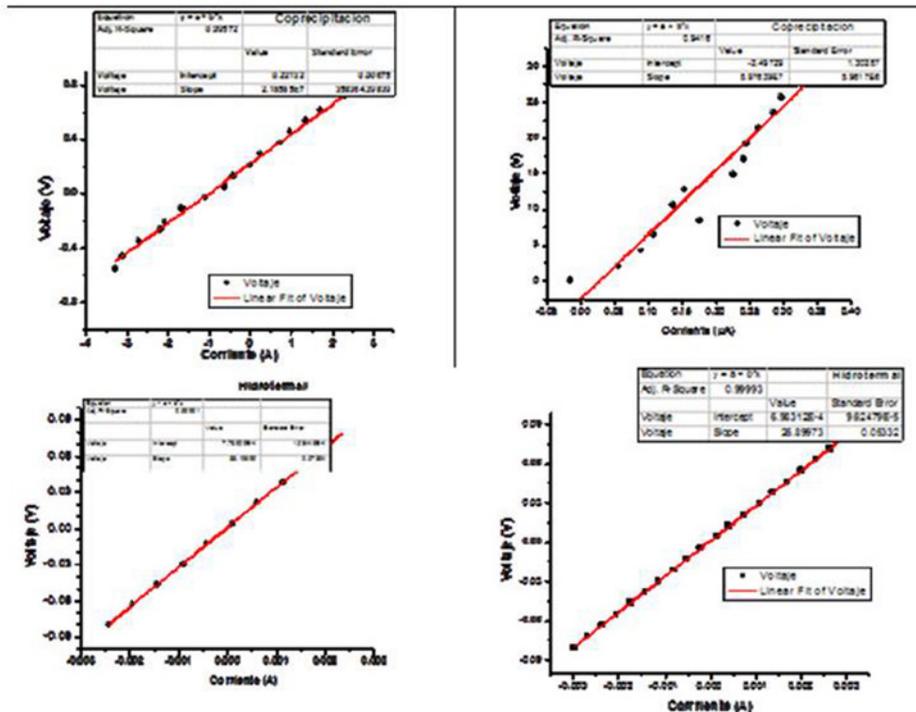


Figura 11. Medidas de resistividad eléctrica en muestras de BiSe.

Los valores de resistividad y conductividad eléctrica se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de resistividad y conductividad eléctrica en muestras de BiSe obtenidas por los métodos Hidrotermal y Coprecipitación.

Método	Resistencia ( $\Omega$ )	Resistividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Conductividad $1/(\Omega \cdot \text{cm})$
Coprecipitación	$22 \cdot 10^6$	$13.2 \cdot 10^6$	---
Hidrotermal	$26.9 \pm 0.1$	17.2	$\sim 6 \cdot 10^{-2}$

## 5. Espectroscopia Raman

Las medidas fueron realizadas excitando con un láser de  $\lambda=532$  nm. Previamente se probó con un láser de  $\lambda=700$  nm pero no se obtuvo señal ninguna.

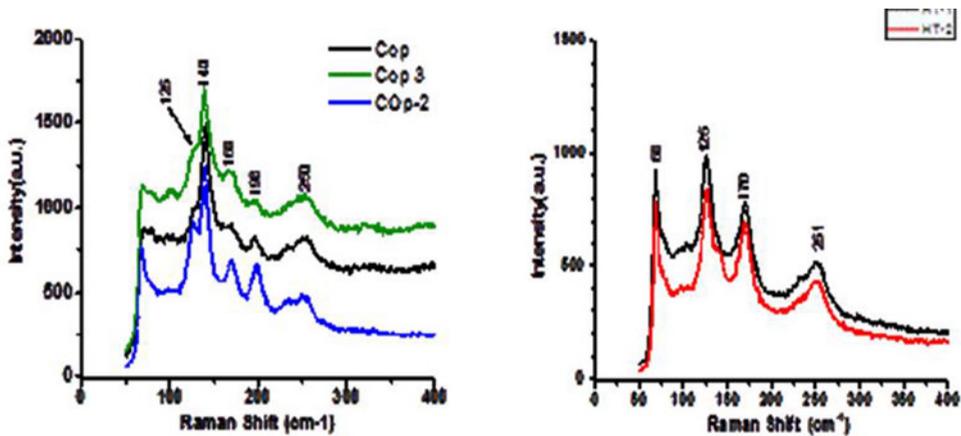


Figura 12. Resultados de las medidas de espectroscopia Raman en muestras de BiSe

En las muestras crecidas por COP aparece un pico alrededor de los  $200 \text{ cm}^{-1}$ , que no aparece en Hidrotermal.

## 6. Medidas de conductividad eléctrica mediante efecto Hall

Los resultados de estas medidas fueron obtenidos en el laboratorio de Nanotecnología y Materiales Funcionales del CICATA U. Legaria en colaboración con el Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis.

Para las medidas eléctricas fue utilizado el sistema van der Pauw ECOPIA HMS 3000, equipo comercial apropiado para determinar las propiedades eléctricas de

varios materiales, semiconductores y compuestos semiconductores. Utiliza el método de van de Paw y posee un imán de 0.5 Tesla en el cual se introduce la muestra para generar el efecto Hall en las muestras. Los resultados de estas caracterizaciones se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de las caracterizaciones por efecto Hall obtenidos en muestras nano estructuradas de BiSe sintetizadas por coprecipitación.

MUESTRA		COP-1Sa	COP-1Sb	COP-2Sa	COP-2Sb	COP-2Sc
ESPESOR	[ $\mu\text{m}$ ]	400	400	400	400	400
Concentración de bulto	[ $\text{cm}^3$ ]	9.857E+12	-3.643E+12	1.790E+11	-5.196E+10	-7.161E+10
Movilidad	[ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	7.547E+00	1.688E+01	7.505E+01	1.804E+03	1.036E+02
Resistividad	[ $\Omega \text{ cm}$ ]	8.391E+04	1.0150E+05	4.647E+05	6.660E+04	8.414E+05
Coefficiente Hall A-C	[ $\text{cm}^3/\text{C}$ ]	-1.702E+07	-2.562E+06	1.862E+08	-1.779E+08	-1.578E+08
Magneto-Resistencia	[ $\Omega$ ]	1.726E+05	1.220E+05	5.080E+05	2.513E+06	3.023E+06
Concentración de la hoja	[ $\text{cm}^2$ ]	3.943E+11	-1.457E+11	7.160E+10	-2.078E+10	-2.864E+10
Conductividad	[ $1/\Omega \text{ cm}$ ]	1.192E-05	9.849E-06	2.152E-06	1.501E-05	1.189E-06
Coefficiente Hall Promedio	[ $\text{cm}^3/\text{C}$ ]	6.333E+05	-1.714E+06	3.487E+07	-1.201E+08	-8.717E+07
Coefficiente Hall B-D	[ $\text{cm}^3/\text{C}$ ]	1.829E+07	-8.647E+05	-1.165E+08	-6.242E+07	-1.652E+07
Relación Vertical/Horizontal		5.752E-01	3.32E-01	-2.064E-01	-2.415E-02	-2.094E-01

## 7. Conclusiones e impacto de la investigación

Se sintetizaron nanomateriales de  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  empleando diferentes métodos de preparación (coprecipitación e hidrotérmico). Las propiedades morfológicas y estructurales de las muestras fueron analizadas por DRX, SEM y espectroscopia Raman. Las propiedades eléctricas de las muestras fueron caracterizadas por el método de 4 puntas y efecto Hall.

Los resultados muestran que se generan mecanismos diferentes de crecimiento de las especies de  $\text{Bi}_x\text{Se}_y$  modificando los métodos de síntesis. Las morfologías y fases que se forman generan diferentes propiedades eléctricas en estos sistemas, siendo la muestra BiSe-HT la que presentó mayor conductividad eléctrica.

Tabla 4. Resultados de las caracterizaciones por efecto Hall obtenidos en muestras nano estructuradas de BiSe sintetizadas por el método hidrotermal.

MUESTRA	HT-1Sa	HT-1Sb	HT-1Sc	HT-2Sa	HT-2Sb
ESPESOR	410	410	410	3600	3600
Concentración de bulto	-2.157E+18	2.313E+18	-2.573E+18	-2.104E+17	-5.628E+17
Movilidad	3.698E-02	3.416E-02	3.103E-02	2.121E+00	7.893E-01
Resistividad	7.824E+01	7.901E+01	7.820E+01	1.399E+01	1.405E+01
Coefficiente Hall A-C	-1.586E+02	-1.599E+02	-1.096E+02	4.114E+00	-1.011E+02
Magneto-Resistencia	2.866E-01	3.161E-01	4.417E-01	2.789E-02	2.553E-02
Concentración de la hoja	-8.844E+16	9.481E+16	-1.055E+17	-7.575E+16	-2.026E+17
Conductividad	1.278E-02	1.266E-02	1.279E-02	7.149E-02	7.117E-02
Coefficiente Hall Promedio	-2.894E+00	2.699E+00	-2.426E+00	-2.967E+01	-1.109E+01
Coefficiente Hall B-D	1.528E+02	1.653E+02	1.047E+02	-6.345E+01	7.895E+01
Relación Vertical/Horizontal	3.331E-01	3.335E-01	3.330E-01	9.053E-01	8.910E-01

En el caso de las muestras de BiSe, para las muestras crecidas por el método HT segunda serie, los valores de conductividad medidos por Hall y por el método de cuatro puntas coinciden. No obstante, en general los resultados de las medidas por efecto Hall, necesitan ser interpretados y comparados con los resultados de las caracterizaciones por el método de 4 puntas para descartar la presencia de algún factor geométrico que no se haya considerado.

Durante el desarrollo de este proyecto en CICATA U. Altamira se ha montado un sistema experimental para caracterizaciones eléctricas que abre oportunidades para el estudio de materiales semiconductores aplicados tanto al campo de los termoeléctricos como los fotovoltaicos.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de los proyectos SIP del Instituto Politécnico Nacional y CONACyT CB y BEIFI - IPN por las becas otorgadas.

## Referencias

1. Maciá-Barber, E. (2015). *Thermoelectric Materials: Advances and Applications*. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore.
2. Undurraga Almaraz, A., & Segarra Rubí, M. (2013). *Viabilidad de los materiales termoeléctricos*. Universidad de Barcelona.
3. Li, D., Qin, X. Y., Liu, Y. F., Wang, N. N., Song, C. J. & Sun, R. R. (2013). Improved thermoelectric properties for solution grown Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanoplatelet composites. *RSC Adv.*, 8, 2632-2638. <https://doi.org/10.1039/c2ra22562j>
4. Rowe, D. M. (ed.) (2005). *CRC Handbook of Thermoelectrics: Macro to Nano*. CRC, Boca Raton.
5. Dresselhaus, M. S., Chen, G., Tang, M. Y., Lee, H., Wang, D. Z., Ren, Z. F., et al. (2007). New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Adv. Mater.* 19, 1043-1053. <https://doi.org/10.1002/adma.200600527>
6. Chen, G., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Fleurial, J. P. & Caillat, T. (2003). Recent developments in thermoelectric materials. *Int. Mater. Rev.*, 48, 45-66. <https://doi.org/10.1179/095066003225010182>
7. Yao, T. (1987). Thermal-Properties of AlAs/GaAs Superlattices. *Appl. Phys. Lett.* 51, 1798-1800. <https://doi.org/10.1063/1.98526>
8. Touzelbaev, M. N., Zhou, P., Venkatasubramanian, R., & Goodson, K. E. (2001). Thermal characterization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattices. *J. Appl. Phys.*, 90, 763-767 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1374458>
9. Caylor, J. C., Coonley, K., Stuart, J., Colpitts, T., & Venkatasubramanian, R. (2005). Enhanced thermoelectric performance in PbTe-based superlattice structures from reduction of lattice thermal conductivity. *Appl. Phys. Lett.*, 87, 23105 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1992662>
10. Beyer, H., Nurnus, J., Böttner, H., Lambrecht, A., Wagner, E., & Bauer, G. (2002). High thermoelectric Figure of merit ZT in PbTe and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based superlattices by a reduction of the thermal conductivity. *Physica E*, 13, 965-968. [https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(02\)00246-1](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00246-1)
11. Hochbaum, A. I., Chen, R., Diaz Delgado, R., Liang, W., Garnett, E. C., Najarian, M. et al. (2008). Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451, 163-167. <https://doi.org/10.1038/nature06381>
12. Boukai, A. I., Bunimovich, Y., Tahir-Hheli, J., Yu, J-K., Goddard, W. A., & Heath, J. R. (2008). Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 451, 168-171. <https://doi.org/10.1038/nature06458>

13. Cahill, D. G., Watson, S. K., & Pohl, R. O. (1992). Lower limit to thermal conductivity of disordered crystals. *Phys. Rev. B*, 46, 6131-40. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6131>
14. Kim, W., Singer, S. L., & Majumdar, A. (2006). Cross-plane lattice and electronic thermal conductivities of ErAs: InGaAs/InGaAlAs superlattices. *Appl. Phys. Lett.* 88, 242107. <https://doi.org/10.1063/1.2207829>
15. Kim, W., Zide, J., Gossard, A., Klenov, D., Stemmer, S., Shakouri, A. et al. (2006). Thermal conductivity reduction and thermoelectric Figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 96, 045901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.045901>
16. Chiritescu, C., Cahill, D. G., Nguyen, N., Johnson, D., Bodapati, A., Keblinski, P. et al. (2007). Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe<sub>2</sub> crystals. *Science*, 315, 351-353. <https://doi.org/10.1126/science.1136494>
17. Rowe, D. M., Shukla, V. S. & Savvides, N. (1981). Phonon-scattering at grain-boundaries in heavily doped Fine-grained silicon-germanium alloys. *Nature*, 290, 765-766. <https://doi.org/10.1038/290765a0>
18. Bhandari, C. M. (1995). *Handbook of Thermoelectrics* (Ed. Rowe, D. M.). CRC, Boca Raton.
19. Liu, X., Fang, Z. Zhang, Q. Huang, R. Lin, L., Ye, Ch. Ma, Ch., & Zeng, J. (2016). Ethylene-diaminetetraacetic acid-assisted synthesis of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanostructures with unique edge sites. *Nano Research*, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1159-x>