

Forced Response of Thermoelectric Materials and Devices

R. E. Pirela-La Cruz. Author, *Member, IEEE*, and S. R. Velásquez-Guzmán. Co-Author

Abstract—The theory of the forced response of electric circuits applied to the study of the thermoelectricity here described allows the characterization of thermoelectric devices and materials determining the resistance of the thermal contacts R_{cold} y R_{hot} , and the thermoelectric resistance R_{TE} . The successive analysis and computations yield values for the Seebeck coefficient α , electrical resistance R_m , thermal conductance K_0 , and the figure of merit ZT . The forced response of the thermoelectric materials and devices satisfies the Luttinger’s thermal transport coefficients theory, and the first-order electric circuits’s behavior. Also, permits to find the time constant τ_{TE} , and predicting the angular frequency ω_{TE} which is necessary to determinate the complex impedance graphically through the Nyquist plot, due to that the τ_{TE} is inversely proportional to the ω_{TE} , as well as it makes accessible the prediction of the impedance spectroscopy measurements beyond the restrictive case of adiabatic boundary conditions regularly difficult to achieve experimentally, and therefore the characterization in situ. Like Harman’s method, these parameters can be measured simultaneously on the same device or sample, and no requires neither reference nor standard material for comparison.

Index Terms—Figure of merit, thermoelectric angular frequency, thermoelectric characterization, thermoelectric time constant.

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales y módulos termoelectricos TEM, por sus siglas en inglés (*Thermoelectric Modules and Thermoelectric Materials*), son convertidores de energía de estado sólido que normalmente consiste en arreglos de material semiconductor de tipo (p y n), conectados de manera que queden térmicamente en paralelo y eléctricamente en serie [1] [2] [3] [4]. Los TEM se comercializan para aplicaciones en las áreas de refrigeración y calefacción; así como también, para la generación de energía eléctrica almacenando energía solar y calor residual [1] [2] [3] [4].

El autor fue preparador adscrito tanto al Departamento de Física como al Departamento de Ingeniería Electrónica y ahora es Doctorante del Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, Departamento de Investigación y Postgrado, Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre” (UNEXPO), Vicerrectorado Puerto Ordaz, Estado Bolívar, Venezuela. Actualmente es el Ingeniero de Pruebas de Validación del Laboratorio de Trenes a Hidrogeno, Proyecto Coradia ILint, Alstom Ferroviaria Spa, Savigliano, CN 12038 Italia (e-mail: repirelalc@estudiante.unexpo.edu.ve).

El coautor fue profesor adscrito al Departamento de Ingeniería Electrónica y ahora es tanto profesor adscrito al Departamento de Estudios Generales como al Departamento de Investigación Postgrado de la UNEXPO. Actualmente Coordina el Centro de Investigación de las Redes Neuronales Artificiales y La Robótica, (e-mail: svelasquez@unexpo.edu.ve).

El nuevo conocimiento de los fenómenos termoelectricos y sus aplicaciones prácticas se extiende a una variedad de pequeñas publicaciones, principalmente artículos de revistas, presentaciones de conferencias y actas, pero también algunos capítulos de libros que pueden ser consultados en [4] [5] [6] [7] [8]. Uno de los arduos trabajos que se deben realizar en el campo de la termoelectrica es la caracterización de materiales y módulos termoelectricos. Es fundamental obtener mediciones fiables de la eficiencia global para evaluar su interés tecnológico y económico [8] [9] [10]. Otro de los desafíos a cumplir es determinar el rendimiento de dispositivos termoelectricos de manera adecuada y precisa. El rendimiento termoelectrico se reduce a la determinación de una sola cantidad llamada figura de mérito ZT y una forma de expresarla se presenta en (1), donde \bar{T} es la temperatura promedio de trabajo del sistema, R_m es la resistencia eléctrica del módulo, K_0 es la conductancia térmica a la corriente eléctrica que se desvanece, y α es el coeficiente de Seebeck global que caracteriza el acoplamiento termoelectrico entre la corriente eléctrica y el flujo de calor a través de los terminales del TEM. La figura de mérito ZT está relacionada con la eficiencia máxima teórica de un generador termoelectrico que trabaja entre dos reservorios térmicos, uno a temperatura caliente T_h y otro a temperatura fría T_c , donde $T_c < T_h$. La máxima eficiencia η_{max} se determina por medio de (2), en el cual $\eta_c = 1 - T_c/T_h$ es la eficiencia de Carnot [11] [12].

$$ZT = \frac{\alpha^2 \bar{T}}{R_m K_0} \quad (1)$$

$$\eta_{max} = \eta_c \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_c/T_h} \quad (2)$$

La evaluación precisa de ZT , está lejos de ser sencilla, y se pueden aplicar varios enfoques, por ejemplo: medir α , K_0 y R_m por separado y luego calcular ZT empleando (1). Sin embargo, este método resulta bastante inexacto sin un gran cuidado experimental, ya que cada error de medición para cada parámetro contribuye al error global acumulado en el valor resultante de ZT [13] [14] [15] [16] [17]. Los métodos más famosos utilizados para caracterizar los materiales y módulos termoelectrico sobre una pequeña diferencia de temperatura son dos: el primero es el método Harman y el segundo es que las tres propiedades intrínsecas se miden de forma independiente sobre pequeñas diferencias de temperatura [4] [18] [19] [20] [21]. El método original de Harman se utiliza para medir la resistividad eléctrica $\rho = 1/\sigma$ y ZT sobre pequeñas diferencias

de temperatura. Esta técnica tiene muchas variaciones y se ha aplicado tanto a módulos a granel (*bulk modules*) como a películas delgadas (*thin films*) [21] [22]. Los inconvenientes son que solo funciona con pequeñas diferencias de temperatura y requiere condiciones de frontera adiabáticas que pueden ser difíciles de satisfacer [22]. El segundo método utiliza diferentes sistemas de medición para cada propiedad individual [18] [23] [24] [25]. A menudo, las tres propiedades principales no se miden en la misma muestra o en la misma dirección. El segundo método consume mucho tiempo y ambos métodos pueden generar grandes incertidumbres en ZT [26] [27].

En 2014 se introdujo el análisis con la capacitancia y una resistencia, ambas termoelectricas, que se definen por la temperatura, el coeficiente de Seebeck y las propiedades térmicas del módulo, calor específico y conductividad térmica [28] [29]. El análisis proporcionó un modelo teórico para interpretar los resultados de baja frecuencia y se introdujo un nuevo concepto de capacitancia termoelectrica C_{TE} y una resistencia termoelectrica R_{TE} que da cuenta del semicírculo de baja frecuencia. Tanto C_{TE} como R_{TE} están relacionados con los coeficientes de Seebeck y Peltier [1] [2]. La constante de tiempo definida por el producto de ambos elementos proporciona directamente la difusividad térmica [30] [31].

En 2017, se mostró cómo el análisis de pequeña señal se puede aplicar a la medición del desempeño de los TEM extendiendo un modelo en corriente continua al régimen dinámico, recuperando la forma de la impedancia eléctrica equivalente del sistema [17] [31] [32]. La expresión para la frecuencia angular característica del sistema termoelectrico obtenida es una generalización de las expresiones derivadas de estudios previos y la misma permite prever mediciones de espectroscopia de impedancia más allá del caso restrictivo de condiciones de frontera adiabáticas, a menudo difíciles de lograr experimentalmente [33] [34] [35].

En el presente artículo se profundiza en el estudio de los dispositivos termoelectricos en el dominio del tiempo y se demuestra que tanto la respuesta natural como la respuesta forzada de los TEM se relacionan con los modelos de pequeña señal para el análisis en frecuencia y con los modelos existente en corriente directa para generadores termoelectricos empleados para interpretar las mediciones de espectroscopia de impedancia de estos. La teoría aquí propuesta sigue un orden nomotético y coherente con los métodos clásicos para estudiar circuitos eléctricos de primer y segundo orden [36], y exprime el análisis en el dominio del tiempo de los módulos termoelectricos buscando extraer toda la información equivalente a la que se obtiene por medio del análisis en el dominio de la frecuencia de sistemas termoelectricos [17] [28] [29] [32] [33] [37], con la finalidad de plantear las bases teóricas para el desarrollo de un nuevo método de caracterización a partir de la teoría de la respuesta forzada (perturbación rápida) y respuesta natural (perturbación lenta) de los materiales y dispositivos termoelectrico [8] [38] [39] [40] [41] [42].

Este artículo está estructurado de la siguiente forma: en la sección II se presenta la respuesta forzada, después en la sección III se determinan nuevas expresiones matemática para

determinar la resistencia térmica de los contactos R_{cold} , R_{hot} , la resistencia termoelectrica R_{TE} , la conductancia térmica K_0 , la figura de mérito ZT , y se prosigue a la sección IV con los resultados de las simulaciones y los resultados experimentales. Por último, las conclusiones y referencias bibliográficas.

La presente investigación está enmarcada dentro de la agenda 2015-2030 de la UNESCO para el desarrollo sostenible, específicamente el objetivo número 7, titulado Energía Asequible y No Contaminantes, la cual tiene como objetivo mejorar el acceso a energías limpias mediante sistemas CTI inclusivos (ODS 7) [43].

II. RESPUESTA FORZADA O RESPUESTA ESCALÓN DE LOS MÓDULOS Y MATERIALES TERMOELECTRICOS

A. Respuesta Forzada de un Circuito Termoelectrico $R_{TE}C_{TE}$

Considérese el circuito termoelectrico de la “Fig. 2” como el equivalente del circuito termoelectrico de la “Fig. 1” [17] [32] [40], donde C_{TE} es la capacitancia equivalente del módulo termoelectrico, conocida como capacitancia termoelectrica y R_{TE} es la resistencia equivalente del módulo termoelectrico, conocida como resistencia termoelectrica. Por lo tanto, C_{TE} y R_{TE} se escriben de la siguiente forma

$$C_{TE} = C_{th} \parallel C_C = C_{th} + (C_{hot} \parallel C_{cold}) \quad (3)$$

$$R_{TE} = R_0 \parallel R_C = R_0 \parallel (R_{hot} + R_{cold}) \quad (4)$$

Los circuitos termoelectricos “Fig. 1” y “Fig. 2”, pueden ser considerados para los casos cuando la fuente de voltaje de corriente continua de un circuito termoelectrico se aplica súbitamente en sus terminales eléctricos o correlativamente cuando un diferencial de temperatura se aplica de repente a través de los contactos térmicos. La fuente de corriente eléctrica, corriente térmica, voltaje o temperatura, puede modelarse como una función escalón y la respuesta se conoce como respuesta escalón. La respuesta escalón o respuesta forzada de un módulo termoelectrico representa su comportamiento cuando la excitación es la función de tipo escalón, la cual puede ser una fuente de corriente eléctrica de tipo dc, una fuente de corriente térmica, una fuente de voltaje de tipo dc o una fuente de temperatura. El circuito termoelectrico de la “Fig. 1”, puede reemplazarse por el circuito termoelectrico equivalente $R_{TE}C_{TE}$ de la “Fig. 2”, donde V_s es una fuente de voltaje constante de cd, $R_{TE} = 1/K_{TE}$ es la resistencia termoelectrica equivalente del módulo termoelectrico, C_{TE} es la capacitancia termoelectrica equivalente del módulo termoelectrico, α es el coeficiente de Seebeck, $\bar{T} = (T_{hot} + T_{cold})/2$ es la temperatura promedio del módulo termoelectrico e $I = [V_s u(t) + V_\alpha]/R_m$, donde $V_\alpha = \alpha \Delta T' = \alpha (T_{hm} - T_{cm})$. Se selecciona el diferencial de temperatura en el capacitor C_{TE} como la respuesta del circuito termoelectrico por determinar. Se asume un diferencial de temperatura inicial $\Delta T' = 0$ a través del capacitor termoelectrico equivalente; es decir, al interno del módulo termoelectrico y un diferencial de temperatura $\Delta T = 0$ en las caras del módulo termoelectrico. Como el voltaje de un capacitor eléctrico no puede cambiar instantáneamente, entonces de manera análoga, se asume que la diferencia de

temperatura de un módulo termoelectrico no puede cambiar abruptamente,

$$\Delta T(0^-) = \Delta T(0^+) = \Delta T \quad (5)$$

$$\Delta T'(0^-) = \Delta T'(0^+) = \Delta T'_0 \quad (6)$$

donde $\Delta T'(0^-)$ es la diferencia de temperatura interna del módulo termoelectrico o para el capacitor termoelectrico equivalente justo antes de la conmutación y $\Delta T'(0^+)$ es el diferencial de temperatura inmediatamente después de la conmutación. Para $t > 0$, el interruptor sw del circuito termoelectrico de la "Fig. 1" se encuentra cerrado.

El equivalente de Norton de la red conectada al C_{TE} se obtiene aplicando LCK

$$C_{TE} \frac{d[\Delta T_{C_{TE}}(t)]}{dt} + \frac{\Delta T_{C_{TE}}(t)}{R_{TE}} = \alpha \bar{T} I \quad (7)$$

dividiendo la ecuación anterior por C_{TE} se obtiene una ecuación diferencial de primer orden análogamente a los circuitos eléctricos de primer orden

$$\frac{d[\Delta T_{C_{TE}}(t)]}{dt} + \frac{\Delta T_{C_{TE}}(t)}{R_{TE} C_{TE}} = \frac{\alpha \bar{T} I}{C_{TE}} \quad (8)$$

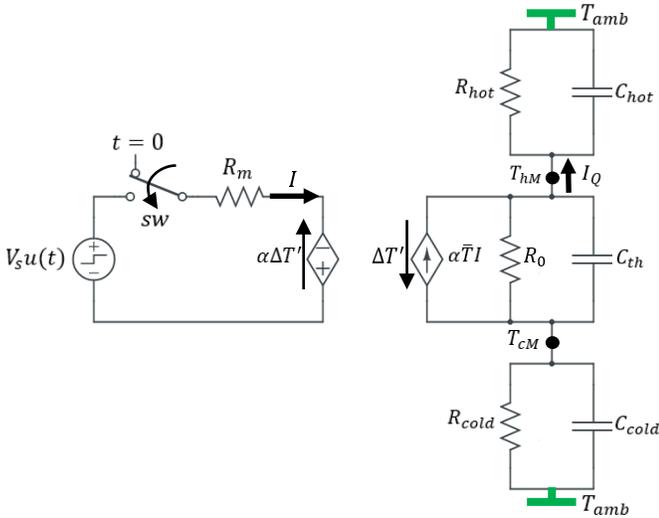


Fig. 1. Circuito termoelectrico $R_{hot}C_{hot}R_0C_{th}R_{cold}C_{cold}$ en cascada de un termogenerador con fuente.

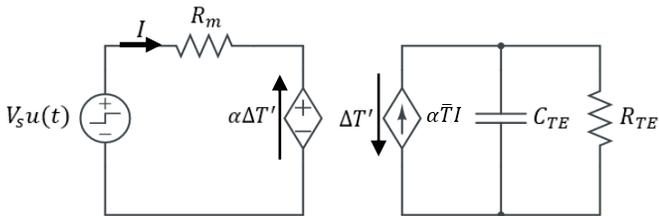


Fig. 2. Circuito termoelectrico equivalente $R_{TE}C_{TE}$.

Al resolver la ecuación (8) se obtiene que el diferencial de temperatura a través del capacitor termoelectrico equivalente se define como $\Delta T_{C_{TE}}(t)$ y tiene la siguiente forma

$$\Delta T_{C_{TE}}(t) = \alpha \bar{T} I R_{TE} + [\Delta T_{C_{TE}}(0) - \alpha \bar{T} I R_{TE}] e^{-\frac{t}{R_{TE} C_{TE}}} \quad (9)$$

para $t > 0$, $\tau_{TE} = R_{TE} C_{TE}$ es la constante de tiempo termoelectrica τ_{TE} y se determina considerando que la amplitud aumenta en un factor "e" (63.2% de la amplitud que posee). Por lo tanto, de la respuesta escalón es posible obtener la constante de tiempo característica del módulo termoelectrico, y corresponde al inverso de la frecuencia angular característica del dispositivo $\tau_{TE} = 1/\omega_{TE}$ [17] [28] [29] [31] [32] [37] [40], la cual se puede escribir de la siguiente manera

$$\tau_{TE} = R_{TE} C_{TE} = (C_{th} + C_C) \left(\frac{R_0 R_C}{R_0 + R_C} \right) = \frac{C_{th} + C_C}{K_{th} + K_C} \quad (10)$$

$$\tau_{TE} = \frac{C_{th} + C_C}{K_0 + K_C} = \frac{1}{\omega_{TE}} \quad (11)$$

Del circuito termoelectrico equivalente se observa que $\Delta T_{C_{TE}} = \Delta T' = \Delta T - \Delta T_{C_C}$ y representa el comportamiento del diferencial de temperatura de un módulo termoelectrico. Sin embargo, cuando la fuente de energía se conecta al dispositivo termoelectrico de manera abrupta, el cual corresponde a un cambio de estado cuasi instantáneo; es decir, $t \rightarrow 0$ la impedancia asociada a los contactos térmicos desaparece. De hecho, en este caso, los contactos térmicos no tienen ninguna influencia. Esto corresponde al análisis de pequeña señal cuando la frecuencia aumenta lo suficiente [17] [32], a alta frecuencia, las capacitancias térmicas crean un bajapás para la corriente de calor e imponen que $\Delta T_{C_{TE}} = \Delta T' = \Delta T$. Para los regímenes de ca y cd, la resistencia R_{TE} proviene de la modificación de la fuerza electromotriz $\Delta T'$ con la corriente eléctrica. Entonces se obtiene

$$\Delta T(t) = \alpha \bar{T} I R_{TE} + [\Delta T'(0) - \alpha \bar{T} I R_{TE}] e^{-t/\tau_{TE}} \quad (12)$$

Análogamente al análisis de un circuito eléctrico de tipo RC , la ecuación anterior es una forma de expresar la respuesta completa (o respuesta total) de un módulo termoelectrico a la aplicación súbita de una fuente de voltaje de cd en sus terminales eléctricos, suponiendo que el módulo termoelectrico representa un capacitor e inicialmente descargado, entonces hay que fijarse que $\Delta T'(0) = 0$ en la ecuación anterior, de manera que la respuesta forzada de un módulo termoelectrico se puede obtener a través del diferencial de temperatura generado por un módulo termoelectrico, a partir del efecto Peltier [2], y está dada por la siguiente expresión matemática

$$\Delta T(t) = \alpha \bar{T} I R_{TE} (1 - e^{-t/\tau_{TE}}) \quad (13)$$

$$\Delta T(t) = \alpha \bar{T} R_{TE} \left[\frac{V_s u(t) + V_\alpha(t)}{R_m} \right] (1 - e^{-t/\tau_{TE}}) \quad (14)$$

De las ecuaciones anterior se deduce que la constante de tiempo $\tau_{TE} = R_{TE} C_{TE}$, se adquiere de la respuesta escalón del dispositivo, a partir del diferencial de temperatura en las caras del módulo termoelectrico ΔT , de la temperatura de cualquiera de las caras módulo T_{cold} , T_{hot} o del potencial eléctrico entre los terminales positivo (+) y negativo (-) del dispositivo, es decir, a partir del voltaje V_α generado por el módulo termoelectrico, conocido como voltaje de Seebeck. La constante de tiempo τ_{TE} es el tiempo requerido para que ΔT ,

T_{hot} o V_{α} aumente en un factor de "e" o 63.2% de su valor final.

Si la medición se realiza en el lado frío se obtiene la constante de tiempo relacionada a los contactos térmicos τ_c y es el tiempo requerido para la temperatura en la cara del lado frío T_{cold} del dispositivo aumente en un factor de 1/e (36.8% del valor inicial) [36] [40].

Consecuentemente, para el caso donde los contactos están ausentes, es decir, el caso donde solo se tiene la presencia de material termoelectrico, la expresión matemática (14) se reduce a la siguiente ecuación

$$\Delta T'(t) = \frac{\alpha \bar{T} R_0}{R_m} [V_s u(t) + V_{\alpha}(t)] (1 - e^{-t/\tau_{th}}) \quad (15)$$

Correlativamente al análisis de circuitos eléctricos, el diferencial de temperatura en las caras del módulo termoelectrico $\Delta T(t)$ tiene dos componentes y hay dos maneras clásicas de descomponerla en dos partes. La primera manera es dividirla en "una respuesta natural (energía almacenada) y una respuesta forzada (fuente independiente)", y la segunda manera dividirla en "una respuesta transitoria (parte temporal, la cual se extinguirá con el tiempo) y una respuesta en estado estable (parte permanente o estable, es el comportamiento del circuito mucho tiempo después de aplicada una excitación externa)" [36].

III. CARACTERIZACIÓN

A continuación, se presentan las bases para el desarrollo de nuevos métodos de caracterización a partir de la teoría de la respuesta forzada, en combinación con la respuesta natural de los materiales y dispositivos termoelectrico.

A. Métodos para la Caracterización

1) Primer Método

Haciendo uso de la ecuación (11) se obtiene la conductancia térmica K_0 del módulo. Para obtener la conductancia térmica del módulo termoelectrico se debe trabajar con (11) de la siguiente manera

$$\tau_{TE} = \frac{C_{th} + C_C}{K_0 + K_C} = C_{TE} R_{TE} \quad (16)$$

$$\tau_{TE} (K_0 + K_C) = C_{th} + C_C \quad (17)$$

$$K_0 = \frac{C_{th} + C_C}{\tau_{TE}} - K_C = \frac{C_{TE}}{\tau_{TE}} - K_C \quad (18)$$

$$K_0 = \frac{1}{R_{TE}} - \frac{1}{R_C} \quad (19)$$

De la respuesta forzada es posible obtener R_{TE} , usando (14). Considerando que, para la respuesta forzada, en $t = 0$, el diferencial de temperatura $\Delta T_{C_{TE}}(0) = 0$ y que luego de $5\tau_{TE}$ el capacitor termoelectrico equivalente C_{TE} estará completamente cargado, se obtiene

$$\Delta T(t) = \alpha \bar{T} I R_{TE} \left(1 - e^{-\frac{t}{R_{TE} C_{TE}}} \right) \quad (20)$$

$$R_{TE} = \frac{\Delta T(t)}{\alpha \bar{T} I (1 - e^{-t/\tau_{TE}})} \quad (21)$$

La ecuación (21) se puede expresar de una manera más compacta, si se toma en consideración que para un tiempo mayor a $t > 5\tau_{TE}$, $e^{-t/\tau_{TE}}$ tiende a cero, entonces se adquiere una expresión para R_{TE}

$$R_{TE} = \frac{\Delta T}{\alpha \bar{T} I} \quad (22)$$

De la respuesta natural se obtiene R_C [40], a través de (23) y (24)

$$\Delta T_{C_C}(t) = A_1 e^{s_1 t} + A_2 e^{s_2 t} \quad (23)$$

$$|\Delta T_{C_{th}}| = |-\Delta T_{C_C}| = |A e^{s t}| \quad (24)$$

La ecuación (23), muestra que ΔT_{C_C} es el resultado de la contribución de temperatura de cada capacitor térmico, y R_C es el resultado de la suma de las resistencias térmicas de los contactos. Por lo tanto, se emplea (23) considerando adicionalmente que en $t = 0$, $A_1 = \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} R_{C_{cold}}$ y $A_2 = \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} R_{C_{hot}}$, donde $I_{TEG_{sc}}$ es la corriente de corto circuito del módulo en modo termogenerador; es decir, la carga conectada al termogenerador es de cero ohmios. Entonces, para $R_{Load} = 0 \Omega$, se tiene que $I_{TEG_{sc}} = V_{\alpha}/R_m$

$$\Delta T_{C_C}(t) = \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} R_{C_{cold}} e^{s_1 t} + \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} R_{C_{hot}} e^{s_2 t} \quad (25)$$

Asumiendo que las resistencias térmicas correspondientes a los contactos son iguales, $R_{C_{cold}} = R_{C_{hot}}$, que la resistencia equivalente de los contactos es $R_C = R_{C_{cold}} + R_{C_{hot}} = 2R_{C_{cold}}$, y $A_1 = A_2$

$$T_{C_{cold}}(t) = \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} \frac{R_C}{2} e^{s_1 t} \quad (26)$$

$$T_{C_{cold}}(t) = \alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} R_{C_{cold}} e^{s_1 t} \quad (27)$$

$$R_{C_{cold}} = \frac{T_{C_{cold}}(t)}{2\alpha \bar{T} I_{TEG_{sc}} e^{s_1 t}} \quad (28)$$

Para la respuesta natural, el valor mínimo de temperatura en el contacto térmico del lado frío $T_{C_{cold}}$ se obtiene a $t = 0$, por ende R_C se obtiene por medio de la siguiente ecuación

$$R_C = \frac{T_{C_{cold}}}{\alpha \bar{T} (V_{\alpha}/R_m)} \quad (29)$$

El método anteriormente propuesto puede ser aplicado para todas las configuraciones planteadas por Harman [4] [18] [40]. Para el caso donde la configuración de prueba sea con disipador de calor (*Heat Sink, HS*) [4] [18] [40] [41], tal que la temperatura del lado caliente se fije a la temperatura ambiente, entonces la temperatura en el contacto frío se expresa como

$$T_{C_{cold}} = T_{amb} - [(T_{h_{NoHS}} - T_{amb}) + T_{C_{HS}}] \quad (30)$$

2) Segundo Método

La conductancia térmica también se puede obtener a partir de la impedancia termoelectrica realizando un análisis en el

dominio de la frecuencia, a través del gráfico de Nyquist para impedancia compleja, empleando (31), la cual corresponde a la expresión de la impedancia termoeléctrica total Z_{sym} [17] [28] [29] [32] [37], dado que la constante de tiempo τ_{TE} es inversamente proporcional a la frecuencia angular termoeléctrica ω_{TE} , entonces

$$Z_{sym} = R_m + \frac{R_{TE}}{1 + j\omega/\omega_{TE}} \quad (31)$$

donde $R_m = (V_{max}/I_{max})[(T_{hot} - \Delta T_{max})/T_{hot}]$, [3].

B. Figura de Merito

La figura de mérito se calcula a partir de la ecuación (1). Sustituyendo (19) en (1), se consigue que la figura de mérito está dada también por la siguiente expresión

$$ZT = \frac{\alpha^2 \bar{T} R_{TE} R_C}{R_m (R_C - R_{TE})} \quad (32)$$

IV. SIMULACIÓN Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para ilustrar la respuesta forzada de los módulos termoeléctricos, se considera como muestra un módulo termoeléctrico comerciable, específicamente el Kryotherm TB-127-1.4-1.2, usado por Lineykin and Ben-Yaakov [34]; así como también empleado por Y. Apertet y H. Ouerdane [17] [32] [33]. Los parámetros del módulo Kryotherm TB-127-1.4-1.2 a $\Delta T = 70 K$ se presentan en la Tabla I.

A. Resultados de la Simulación

La simulación de la respuesta forzada del TEM se realizó por medio del simulador PSpice (*Orcad Family Release 9.2 Standalone*). En la “Fig. 3” se presenta el circuito equivalente del TEM para la respuesta forzada. También es posible emplear otros modelos de circuito equivalente compatible en PSpice para análisis y simulación módulos termoeléctricos como los presentados en [3] [34].

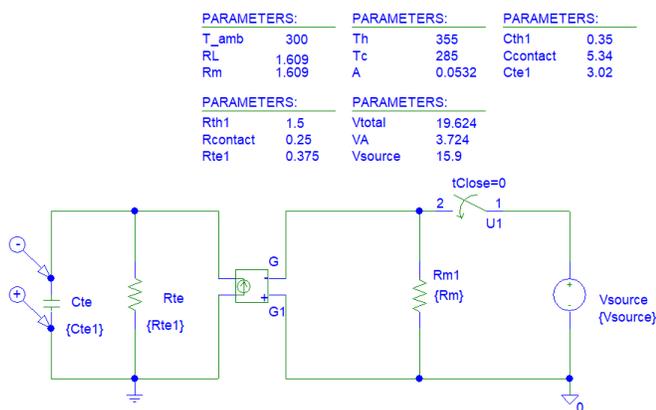


Fig. 3. Circuito equivalente del TEM en PSpice para simular la Respuesta Forzada.

La “Fig. 4” muestra el diferencial de temperatura ΔT en las caras del módulo termoeléctrico que se obtiene de la respuesta forzada, donde la constante de tiempo termoeléctrica obtenida es $\tau_{TE} = 1,133$ s. Se recuerda que τ_{TE} también puede obtenerse a partir de la medición de temperatura del contacto térmico del lado caliente, de la medición de temperatura del contacto

térmico del lado frío, como muestra la “Fig. 7”, o igualmente por medio de la medición del voltaje de Seebeck generado por el módulo. Por lo tanto $\omega_{TE} = 0.882$ rad/s.

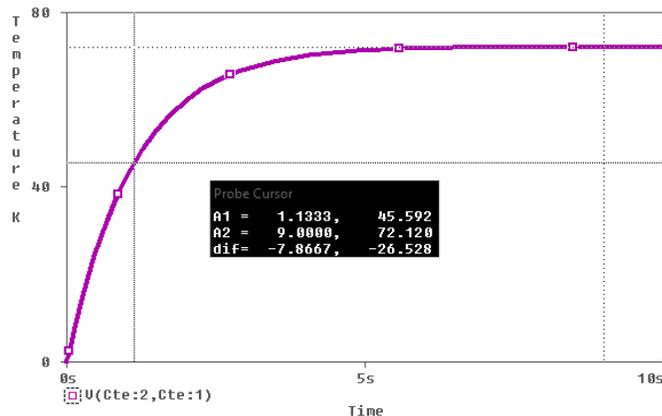


Fig. 4. Respuesta forzada del TEM en PSpice. La constante de tiempo $\tau_{TE} = 1.133$ s, se obtiene a partir del diferencial de temperatura ΔT en las caras del módulo termoeléctrico a 63.2% de su valor final.

TABLA I

PARÁMETROS DEL MÓDULO KRYOTHERM TB-127-1.4-1.2. PARA $\Delta T = 70 K$, $\bar{T} = 300K$, $V_{max} = 15.9 V$, $I_{max} = 7.6 A$, $R_{ac} (295K) = 1.5 \Omega$ (Tolerancia: +/- 10%), $Q_{max} = 75 W$ [3] [17] [32] [33] [34] [35] [40] [41].

$R_m (\Omega)$	$K_0 (W \cdot K^{-1})$	$C_{th} (J \cdot K^{-1})$	$\alpha (V \cdot K^{-1})$	ZT
1.602	0.667	0.35	0.0532	0.795

B. Resultados Experimentales

Para la demostración experimental se ha empleado la configuración suspendida, como se muestra en la “Fig. 5”; sin embargo, es posible emplear cualquiera de las configuraciones propuesta por Harman en [4] [18] [41]. Para la configuración con disipador (*Heat Sink, HS*), se debe realizar la conversión para la temperatura $T_{c,cold}$, como se expuso en la sección III.

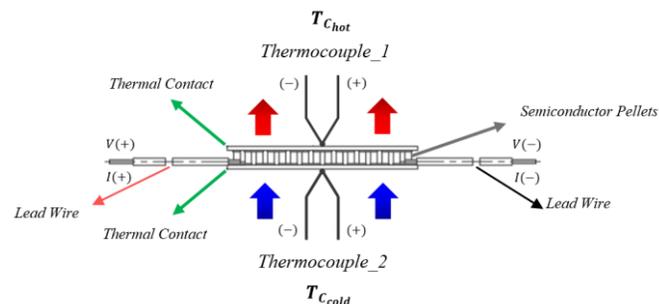


Fig. 5. Módulo termoeléctrico en configuración suspendida y en condiciones no adiabáticas. Puntos de conexión para el proceso de caracterización del módulo TB-127-1.4-1.2 [35]. Dimensiones: 40mm x 40mm x 3.5mm.

La “Fig. 6”, muestra la respuesta completa del módulo Kryotherm, TB-127-1.4-1.2, a partir de la medición del diferencial de temperatura ΔT , generado entre las caras del TEM. Se puede apreciar que luego de la desconexión de la fuente de voltaje, se obtiene la respuesta natural del TEM y obedece a la ley de enfriamiento de Newton [39] [38] [40] [41].

La “Fig. 7”, muestra el potencial eléctrico entre los terminales positivo (+) y negativo (-) del módulo Kryotherm,

TB-127-1.4-1.2, donde el voltaje medido entre los terminales durante la respuesta forzada está dado por V_s , y el voltaje medido durante la respuesta natural es V_a , dado que $V_s = 0$.

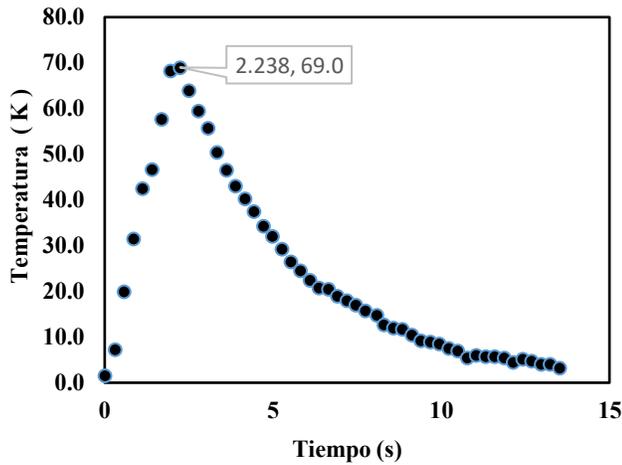


Fig. 6. Respuesta completa del módulo termoelectrico TB-127-1.4-1.2. Diferencial de temperatura en las caras del módulo termoelectrico, ΔT .

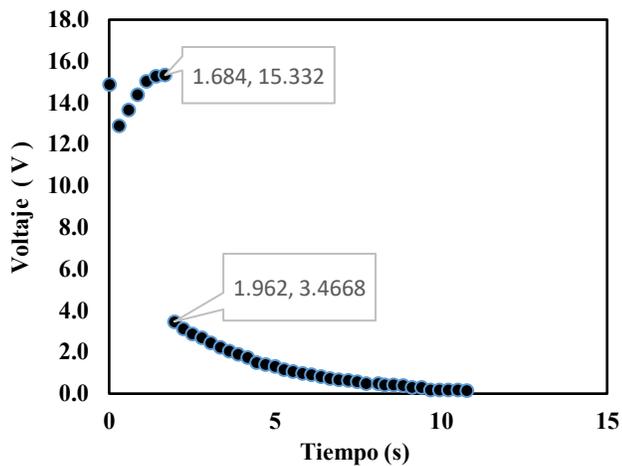


Fig. 7. Respuesta completa del módulo termoelectrico TB-127-1.4-1.2. Potencial eléctrico medido entre los terminales positivo (+) y negativo (-) del módulo.

1) Respuesta Forzada

La “Fig. 8” corresponde a la medición del diferencial de temperatura ΔT en las caras del dispositivo, y a 63.2% de su valor final se obtiene que $\tau_{TE} = 1.130$ s. La “Fig. 9” corresponde a la medición de la temperatura T_{hot} en el contacto térmico del lado caliente, y a 63.2% de su valor final se obtiene que $\tau_{TE} = 1.130$ s. Por lo tanto $\omega_{TE} = 0.884$ rad/s.

2) Respuesta Natural

La constante de tiempo τ_c , se obtiene experimentalmente a partir de la respuesta natural, a través de la medición de temperatura en la cara del lado frío T_{cold} del dispositivo y se determina considerando que la temperatura aumenta en un factor $1/e$ (36.8% del valor inicial), como se muestra en la “Fig. 10” [40].

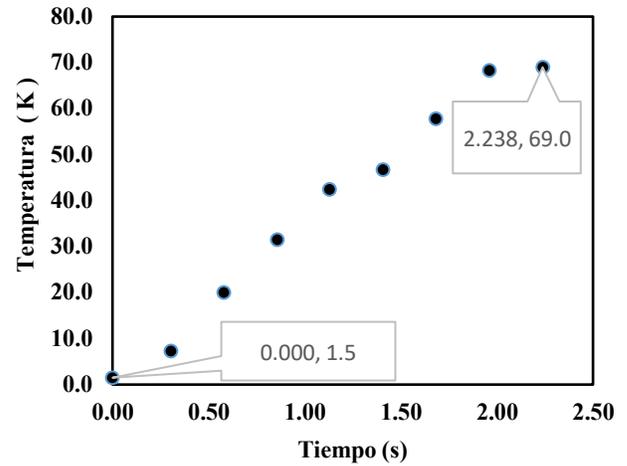


Fig. 8. Diferencial de temperatura en las caras del módulo termoelectrico, ΔT . La constante de tiempo $\tau_{TE} = 1.130$ s, se obtiene a 63.2% de su valor final.

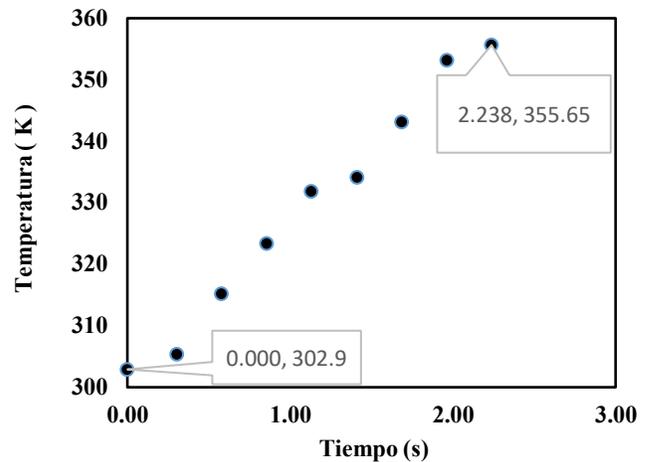


Fig. 9. Temperatura en la cara del lado caliente del módulo, T_{hot} . La constante de tiempo $\tau_{TE} = 1.130$ s y se obtiene a 63.2% de su valor final. El error de *offset* de la temperatura es de 2.9 K.

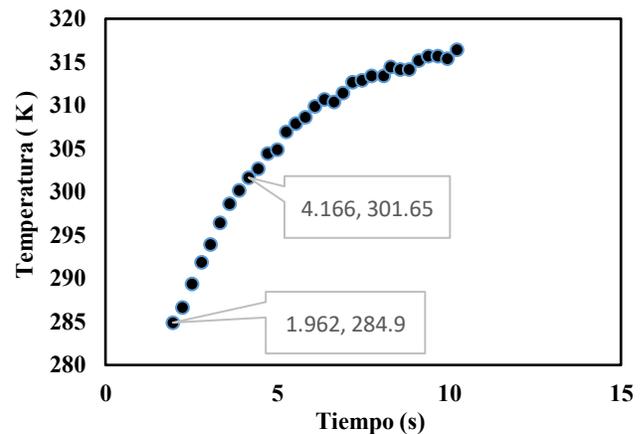


Fig. 10. Temperatura en la cara del lado frío del módulo, T_{cold} . La constante de tiempo $\tau_c = 1.370$ s y se obtiene a 36.8% de su valor inicial. El error de *offset* de la temperatura es de 1.65 K.

3) Caracterización del TEM Kryotherm TB-127-1.4-1.2

A partir de los resultados experimentales, se puede emplear cualquiera de los métodos propuestos en la sección III, considerando que en $t = 0$, tanto $T_{C_{cold}}$ como $T_{C_{hot}}$ deben ser igual a $300K$; es decir, se debe corregir el error de *offset* de temperatura para cada termocupla. Por lo tanto, del Método I se obtiene que

$$R_{TE} = \frac{352.75 K - 283.5 K}{(0.0508 V \cdot K^{-1})(300 K)(11.518 A)} = 0.394 W^{-1} \cdot K$$

$$R_C = \frac{300 K - 283.5 K}{(0.0508 V \cdot K^{-1})(300 K)(2.061 A)} = 0.525 W^{-1} \cdot K$$

$$K_0 = \frac{1}{R_{TE}} - \frac{1}{R_C} = \frac{1}{0.394 \Omega} - \frac{1}{0.525 \Omega} = 0.633 W \cdot K^{-1}$$

$$K_C = \frac{(0.0508 V \cdot K^{-1})(300 K)(2.061 A)}{300 K - 283.5 K} = 1.904 W \cdot K^{-1}$$

$$R_{C_{cold}} = R_{C_{hot}} = \frac{R_C}{2} = 0.262 W^{-1} \cdot K$$

$$K_{C_{cold}} = K_{C_{hot}} = \frac{1}{R_{C_{cold}}} = \frac{1}{R_{C_{hot}}} = 3.809 W \cdot K^{-1}$$

A partir de 11 se obtiene que, $C_{TE} = C_{th} + C_C = 1/(\omega_{TE} R_{TE})$

$$C_{TE} = \frac{1}{(0.884 rad \cdot s^{-1})(0.394 W^{-1} \cdot K)} = 2.871 J \cdot K^{-1}$$

4) Cálculo de la Figura de Merito del TEM Kryotherm TB-127-1.4-1.2

La figura de mérito se obtiene usando (1) o (32)

$$ZT = \frac{\alpha^2 \bar{T}}{R_m K_0} = \frac{[(0.0508 V \cdot K^{-1})^2](300 K)}{(1.592 \Omega)(0.633 W \cdot K^{-1})} = 0.768$$

donde R_m se obtiene de la siguiente manera

$$R_m = (15.9 V / 7.6 A)[(352.75 K - 69,25 K) / 352.75 K]$$

$$R_m = 1.592 \Omega$$

Los resultados experimentales presentados corresponden a la caracterización del módulo Kryotherm, TB-127-1.4-1.2 [35], para un $\Delta T = 69.25 K$, en configuración suspendida y sin ser aislado térmicamente; es decir, se encuentra en condiciones no adiabáticas, donde el ambiente o reservorio al cual están expuestos los contactos térmicos de módulo está a una temperatura ambiente de $\bar{T} = 300K$. Para las mediciones de temperatura fueron empleadas dos termocuplas de tipo K especiales, con un error (*Special Limits Error*) de $\pm 1.1^\circ C$ o $\pm 0.4\%$. El proceso de medición empleado es el propuesto en [41]. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla II, el cual corresponden a un $\Delta T = 69.25 K$, y pueden ser cotejados con los valores de la Tabla I, el cual corresponden a un $\Delta T = 70 K$, empleado en [3] [17] [28] [29] [31] [32] [40] [41]. La estimación de errores con respecto a la Tabla II, asociados al *offset* y *time step* arrojó que, para la conductancia térmica el error absoluto es $0.044 W \cdot K^{-1}$ y el error relativo es 6.4% , para la figura de mérito el error absoluto es 0.027 y el error relativo es 3.3% . Y la estimación de errores en comparación con la

metodología de la respuesta natural arrojó que, para la conductancia térmica el error absoluto es $0.006 W \cdot K^{-1}$ y el error relativo es 0.9% , para la figura de mérito el error absoluto es 0.007 y el error relativo es 0.9% [40] [41].

TABLA II

PARÁMETROS DEL MÓDULO KRYOTHERM TB-127-1.4-1.2.
 PARA $\Delta T = 69.25 K$, $\bar{T} = 300 K$, $V_{max} = 15.9 V$, $I_{max} = 7.6 A$,
 $R_{ac}(295 K) = 1.5 \Omega$ (Tolerancia: $\pm 10\%$), $Q_{max} = 75 W$ [3] [17] [32] [33]
 [34] [35] [40] [41].

$R_{TE} (K/W)$	$C_{TE} (J/K)$	$R_m (\Omega)$	$K_0 (W/K)$	$\alpha (V/K)$	ZT
0.394	2.871	1.592	0.633	0.0508	0.768

V. CONCLUSIÓN

La respuesta forzada de un módulo termoelectrico se puede obtener a partir del efecto Peltier. De la teoría de la respuesta forzada aquí propuesta se lograron encontrar nuevas expresiones matemática para determinar la resistencia de los contactos térmicos R_{cold} , R_{hot} y la resistencia termoelectrica R_{TE} , la conductancia térmica K_0 y la figura de mérito ZT de los materiales y dispositivos termoelectrico. También es posible obtener la constante de tiempo termoelectrica τ_{TE} e información requerida para los estudios en el dominio de la frecuencia para determinar las propiedades de los materiales y dispositivos termoelectricos a través del diagrama de Nyquist para la impedancia compleja, dado que la constante de tiempo τ_{TE} es inversamente proporcional a la frecuencia termoelectrica ω_{TE} . Por lo tanto, queda demostrado que, a partir de la teoría de la respuesta forzada, en combinación con la respuesta natural, se cuenta con las bases para el desarrollo de nuevos métodos de caracterización de los materiales y dispositivos termoelectricos. References

- [1] T. J. Seebeck, "Magnetic polarization of metals and minerals," *Abhandlungender Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, vol. 265, 1822-1823.
- [2] J. C. Peltier, "Nouvelles experiences sur la caloricité des courans électrique," *Annales de Chimie et de Physique*, vol. LVI, pp. 371-386, 1834.
- [3] S. Lineykin and S. Ben-Yaakov, "Modeling and analysis of thermoelectric modules," *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 43, no. 2, pp. 505-512, 2007.
- [4] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Boca Raton: Taylor & Francis, 1995, pp. 192-212.
- [5] Z. Ren, Y. Lan and Q. Zhang, *Advanced Thermoelectrics Materials, Contacts, Devices, and Systems*, Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2018.
- [6] N. M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre and A. Maske, *Thermoelectrics Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance*, Cham: Springer Nature, 2019.
- [7] C. Goupil, *Continuum Theory and Modelling of Thermoelectric Elements*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2016.
- [8] V. Zlatić and R. Monnie, *Modern Theory of Thermoelectricity*, New York: Oxford University Press, 2014.
- [9] S. K. Yee, S. LeBlanc, K. E. Goodson and C. Dames, "\$ per W metrics for thermoelectric power generation: beyond ZT," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 9, pp. 2561-2571, 2013.
- [10] S. LeBlanc, S. K. Yee, M. L. Scullin, C. Dames and K. E. Goodson, "Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, pp. 313-327, 2014.

- [11] A. F. Ioffe, *Physics of Semiconductors*, London: Infosearch, 1960.
- [12] D. Champier, "Thermoelectric generators: A review of applications," *Energy Conversion and Management*, vol. 140, pp. 167-181, 2017.
- [13] T. M. Tritt, "Measurement and Characterization Techniques for Thermoelectric Materials," *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 478, 1997.
- [14] Z. Zhou and C. Uher, "Apparatus for Seebeck coefficient and electrical resistivity measurements of bulk thermoelectric materials at high temperature," *Review of scientific instruments*, vol. 76, no. 2, p. 023901, 2005.
- [15] H. Wang, S. Bai, L. Chen, A. Cuenat, G. Joshi, H. Kleinke, J. König, H. W. Lee, J. Martin, M. W. Oh and W. D. Potter, "International round-robin study of the thermoelectric transport properties of an n-Type half-Heusler compound from 300 K to 773 K," *Journal of Electronic Materials*, vol. 44, no. 11, pp. 4482-4491, 2015.
- [16] P. Ziolkowski, C. Stiewe, J. De Boor, I. Druschke, K. Zabrocki, F. Edler, S. Haupt, J. König and E. Mueller, "Iron Disilicide as High-Temperature Reference Material for Traceable Measurements of Seebeck Coefficient Between 300 K and 800 K," *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, no. 1, pp. 51-63, 2017.
- [17] Y. Apertet and H. Ouerdane, "Small-signal model for frequency analysis of thermoelectric systems," *Energy Conversion and Management*, vol. 149, pp. 564-569, 2017.
- [18] T. C. Harman, J. H. Cahn and M. J. Logan, "Measurement of thermal conductivity by utilization of the Peltier effect," *Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 9, pp. 1351-1359, 1959.
- [19] H. J. Goldsmid, *Electronic Refrigeration*, London: Pion, 1986.
- [20] H. Iwasaki, M. Koyano and H. Hori, "Evaluation of the figure of merit on thermoelectric materials by Harman method," *Japanese journal of applied physics*, vol. 41, no. 11R, p. 6606, 2002.
- [21] A. Satake, H. Tanaka, T. Ohkawa, T. Fujii and I. Terasaki, "Thermal conductivity of the thermoelectric layered cobalt oxides measured by the Harman method," *Journal of applied physics*, vol. 96, no. 1, pp. 931-933, 2004.
- [22] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," *Nature*, vol. 413, no. 6856, pp. 597-602, 2001.
- [23] H. Iwasaki and H. Hori, 24th International Conference on Thermoelectrics, 2005. - Thermoelectric property measurements by the improved Harman method, Clemson, USA: IEEE ICT 2005, 2005, p. 513-516.
- [24] O. Philips'Gloeilampenfabrieken, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape," *Philips Res. Rep.*, vol. 13, no. 1, pp. 1-9, 1958.
- [25] J. Cape and G. W. Lehman, "Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity," *Journal of applied physics*, vol. 34, no. 7, pp. 1909-1913, 1963.
- [26] G. Min and D. M. Rowe, "A novel principle allowing rapid and accurate measurement of a dimensionless thermoelectric figure of merit," *Measurement Science and Technology*, vol. 12, no. 8, p. 1261, 2001.
- [27] A. Muto, D. Kraemer, Q. Hao, Z. F. Ren and G. Chen, "Thermoelectric properties and efficiency measurements under large temperature differences," *Review of Scientific Instruments*, vol. 80, no. 9, p. 093901, 2009.
- [28] J. García-Cañadas and G. Min, "Low frequency impedance spectroscopy analysis of thermoelectric modules," *Journal of electronic materials*, vol. 43, no. 6, pp. 2411-2414, 2014.
- [29] J. García-Cañadas and G. Min, "Impedance spectroscopy models for the complete characterization of thermoelectric materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 17, p. 174510, 2014.
- [30] J. García-Cañadas and G. Min, "Thermal dynamics of thermoelectric phenomena from frequency resolved methods," *AIP Advances*, vol. 6, no. 3, p. 035008, 2016.
- [31] A. D. Downey, T. P. Hogan and B. Cook, "Characterization of thermoelectric elements and devices by impedance spectroscopy," *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 9, p. 093904, 2007.
- [32] Y. Apertet and H. Ouerdane, "Small-signal model for frequency analysis of thermoelectric systems," *Energy Conversion and Management*, vol. 149, pp. 564-569, 2017.
- [33] Y. Apertet, H. Ouerdane, O. Glavatskaya, C. Goupil and P. Lecoer, "Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 97, no. 2, p. 28001, 2012.
- [34] S. Lineykin and S. Ben-Yaakov, "Analysis of thermoelectric coolers by a spice-compatible equivalent-circuit model," *IEEE Power Electronics Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 63-66, 2005.
- [35] Kryotherm Co., "Thermoelectric coolers for industrial applications: TB-127-1.4-1.2.," Kryotherm Co., Online. Available: <http://www.kryotherm.ru>, Saint-Petersburg, Russia, 2021.
- [36] C. K. Alexander and M. N. Sadiku, *Fundamentals of electric circuits*, vol. 4, New York: McGraw-Hill, 2009.
- [37] A. De Marchi and V. Giaretto, "An accurate new method to measure the dimensionless figure of merit of thermoelectric devices based on the complex impedance porcupine diagram," *Review of Scientific Instruments*, vol. 82, no. 10, p. 104904, 2011.
- [38] Anonymous, "Scala graduum Caloris. Calorum Descriptiones & signa," *Philosophical Transactions*, vol. 270, no. 22, p. 824-829, 1701.
- [39] S. Maruyama and S. Moriya, "Newton's Law of Cooling: Follow up and exploration," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 164, p. 120544, 2021.
- [40] R. E. Pirela and S. R. Velásquez, "Natural Response of Thermoelectric Materials and Devices," *to be published*.
- [41] R. E. Pirela and S. R. Velásquez, "Novel Empirical Methodology for Characterization Thermoelectric Materials and Devices," *to be published*.
- [42] J. M. Luttinger, "Theory of thermal transport coefficients," *Physical Review*, vol. 135, no. 6A, p. A1505, 1964.
- [43] UNESCO, "UNESCO moving forward the 2030 Agenda for Sustainable Development.," United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris, France, 2017.



Pirela R. Author (M'21, M'22) es Graduado en Ingeniería Electrónica en UNEXPO en 2007, Especialización en Telecomunicaciones Digitales en UNEXPO en 2013, Maestría en Ingeniería Electrónica en UNEXPO en 2020. Y se convirtió en miembro (M) del IEEE en 2021. Actualmente es Doctorante en el Programa de Doctorado en Ciencia de la Ingeniería en la UNEXPO (cursando el 3° año). Al presente, él es el Ingeniero del Laboratorio de Trenes a Hidrogeno, Proyecto Coradia ILint, Alstom, Italia. ORCID: 0000-0002-1411-6333.



Velásquez S. Coautor es Graduado en Ingeniería Electrónica en UNEXPO en 2008, Maestría en Educación en el UPEL en 2011, Maestría en Ingeniería Electrónica en UNEXPO en 2012, Doctor en Educación 2015, Doctor en Ciencias de la Ingeniería en la UNEXPO en 2019. En la actualidad, él es Profesor

Adscrito al Departamento de Investigación y Postgrado de la UNEXPO y el Coordinador del Centro de Investigación de las Redes Neuronales Artificiales y La Robótica, Profesor Investigador B, avalado por el MINCYT. ORCID: 0000-0002-3516-4430.