



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Estudio de materiales termoeléctricos

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Maestro en Ciencia e ingeniería de Materiales

PRESENTA:

Lic. en C. José Guadalupe Torres González

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Roberto Escudero Derat, IIM UNAM

COMITÉ TUTOR:

Dra. María Herlinda Montiel Sánchez, CCADET UNAM

Dr. Lauro Bucio Galindo, IF UNAM

Ciudad de México Mayo, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES

**“ESTUDIO DE MATERIALES
TERMOELÉCTRICOS ”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN
MATERIALES**

PRESENTA:

JOSÉ GUADALUPE TORRES GONZÁLEZ

DIRECTOR DEL TRABAJO:

DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR:

DRA. MARÍA HERLINDA MONTIEL SÁNCHEZ

**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO**

DR. LAURO BUCIO GALINDO

INSTITUTO DE FÍSICA

CD. DE MÉXICO, MAYO DEL 2017

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por darme la oportunidad de seguir estudiando y crecer como persona. Este trabajo no habría sido posible sin el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología al cual quiero agradecer profundamente por su apoyo económico.

Quiero expresar mi gratitud al Dr. Roberto Escudero por la oportunidad de trabajar juntos en este proyecto, por compartir su experiencia, por su tiempo e ideas para mejorar nuestra propuesta. Especialmente por abrirme las puertas de sus laboratorios los cuales fueron mí segunda casa durante dos años.

A los compañeros del laboratorio A-005 por todo su apoyo y los momentos agradables que pasamos juntos. Especialmente quiero agradecer a la Dra. Esmeralda Lizet Martínez Piñeiro por la ayuda, sugerencias y aportaciones en este trabajo. También me gustaría agradecer a los miembros del Jurado: Dr. Raul Escamilla Guerrero, Dra. Lucia Graciela Díaz Barriga y al Dr. Luis Antonio Pérez López por todas sus aportaciones y consejos.

Finalmente me gustaría agradecer a todas las personas que me brindaron su apoyo durante toda la maestría. Agradezco a los amigos y compañeros que conocí en el posgrado por brindarme momentos agradables. Especialmente quiero agradecer a Luis Antonio por ser un gran amigo, compañero y apoyo en todo este tiempo. A Roxana por ser una excelente mujer, por los momentos que hemos vivido juntos y por apoyarme en todas mis decisiones.

DEDICATORIA

*A mi familia, principalmente a mis padres María y Leonardo
por ser el pilar fundamental en todo lo que soy,
en toda mi educación tanto académica como de la vida,
por su incondicional apoyo perfectamente mantenido
a través del tiempo.*

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de las propiedades termoeléctricas en diferentes compuestos, entre los cuales se encuentran: la aleación intermetálica *LaPtSb*, los cuasicristales *ReMgZn* ($\text{Re}=\text{Y, Tm}$), *AlNiCo*, *AlMnPd* y el material superconductor *TmRh₄B₄*.

Se hizo la síntesis del sistema *LaPtSb* mediante fusión por horno de arco eléctrico y aplicando tres tratamientos térmicos posteriores. Los compuestos obtenidos fueron policristalinos. Este compuesto presenta una estructura cristalina hexagonal con grupo espacial *P6₃/mmc*. La caracterización estructural de este sistema se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y realizando un refinamiento por el método de Rietveld. Los resultados muestran que hay tres fases cristalinas en las muestras obtenidas; sin embargo la fase mayoritaria (con más del 94 %) es de *LaPtSb*.

Se efectuó la caracterización de las propiedades termoeléctricas en todos los compuestos. Las muestras de *LaPtSb* presentaron un comportamiento metálico en las mediciones de resistividad eléctrica como función de la temperatura, un bajo coeficiente de Seebeck y una alta conductividad térmica, lo cual hace que este sistema presente una pequeña figura de mérito.

Los cuasicristales mostraron baja conductividad térmica pero muy bajo coeficiente de Seebeck a excepción del sistema *AlMnPd*. El compuesto de *TmRh₄B₄* presentó superconductividad a una temperatura $T_c = 9.5 \text{ K}$; sin embargo el coeficiente de Seebeck es muy pequeño para este sistema. De todos los sistemas que se estudiaron el que presentó la mayor figura de mérito adimensional es el sistema cuasicristalino *AlMnPd*, con un valor $ZT = 0.02$.

ABSTRACT

This work presents the study of thermoelectric properties in different compounds, among which are: the intermetallic alloy *LaPtSb*, the quasicrystals ReMgZn (Re=Y, Tm), AlNiCo, AlMnPd and the superconductor TmRh₄B₄.

The synthesis of the *LaPtSb* system was done by electric arc furnace fusion and by applying three subsequent thermal treatments. The compounds obtained were polycrystalline. This compound has a hexagonal crystal structure with $P6_3/mmc$ space group. The structural characterization of this system was carried out by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and refinement by the Rietveld method. The results show that there are three crystalline phases in the samples obtained; However the majority phase (with more than 94 %) is of *LaPtSb*.

The characterization of the thermoelectric properties in all the compounds was carried out. The samples of *LaPtSb* showed a metallic behavior in the measurements of electrical resistivity as a function of temperature, a low coefficient of Seebeck and a high thermal conductivity, which makes this system present a small figure of merit. The quasicrystals showed low thermal conductivity but very low Seebeck coefficient with the exception of the AlMnPd system. The TmRh₄B₄ compound had superconductivity at a temperature $T_c = 9.5 K$; However the coefficient of Seebeck is very small for this system. Of all the systems studied, the one with the largest dimensionless merit figure is the quasicrystalline AlMnPd system, with a $ZT = 0.02$ value.

Índice general

AGRADECIMIENTOS	I
DEDICATORIA	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES	1
1.2. OBJETIVOS	4
2. TEORÍA	5
2.1. CONCEPTOS TERMOELÉCTRICOS	5
2.1.1. EFECTO SEEBECK	5
2.1.2. EFECTO PELTIER	7
2.1.3. EFECTO THOMSON	8
2.1.4. FIGURA DE MÉRITO	9
2.2. TIPOS COMUNES DE MATERIALES TERMOELÉCTRICOS	12
2.3. UNA NOTA SOBRE LAS APLICACIONES DE LOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS	15
3. CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS BAJO ESTUDIO	18
3.1. SISTEMA LaPtSb	19
3.2. CUASICRISTALES	21
3.3. PROPIEDADES DE LOS CUASICRISTALES	24
	V

3.3.1. CUASICRISTALES ICOSAÉDRICOS	24
3.3.2. i-AlMnPd	26
3.3.3. i-YMgZn y i-TbMgZn	28
3.3.4. CUASICRISTALES DECAGONALES	29
3.3.5. d-AlNiCo	30
3.4. SUPERCONDUCTORES	32
3.4.1. SUPERCONDUCTOR $TmRh_4B_4$	33
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
4.1. SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS	35
4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	36
4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	36
4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	37
4.4.1. MÉTODO DE RIETVELD	38
4.5. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS	41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	45
5.1.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	45
5.1.2. REFINAMIENTO POR EL MÉTODO DE RIETVELD	47
5.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	50
5.2. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS Y DE TRANSPORTE	54
6. CONCLUSIONES	76
Bibliografía	82

Índice de figuras

2.1. Diagrama simplificado del efecto Seebeck. El material A se enfría en un extremo (en color azul) a una temperatura T y se calienta en el otro extremo (en color rojo) con una temperatura elevada $T+dT$. Esto da como resultado una diferencia de potencial V en función de la diferencia de temperatura dT	7
2.2. Representación esquemática del efecto Peltier. Se aplica una corriente continua en el material A, lo que provoca que surja una diferencia de temperaturas en la uniones.	9
2.3. Representación esquemática del efecto Thomson, que es la transferencia de calor por movimiento de electrones en un gradiente de temperatura.	10
2.4. La figura de mérito de algunos materiales termoeléctricos en bulto desarrollados relativamente recientes. Entre los más destacados, en un orden de derecha a izquierda se encuentran: CsBi_4Te_6 <i>Chung et al.</i> [10], $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ <i>Fang Hsu et al.</i> [11], $\text{In}_{0,2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ <i>Tao He et al.</i> [12] y $\text{Yb}_{0,19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ <i>Lamberton et al.</i> [13]	13
2.5. Dibujo esquemático de una celda Peltier (imagen obtenida de <i>Prytz</i> [15]).	15
3.1. Imagen de la celda de <i>LaPtSb</i> obtenida a través de los estudios realizados por <i>D. Rossi y Ferro</i> [17].	20
3.2. Imagen de la gráfica reportada por <i>Kasaya et al.</i> [24] en la que se puede ver el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura del sistema <i>LaPtSb</i> (gráfica encerrada en rojo).	21

3.3. Imagen de las estructuras: a) cristalina y b) cuasicristalina. Los puntos en color negro representan a los átomos.	23
3.4. Imagen en la que se muestra la conductividad eléctrica en función de la temperatura de algunos cuasicristales (obtenida de ref. [37]).	25
3.5. Patrones de difracción de rayos X (a) y de difracción de electrones obtenidos por <i>Tsai et al.</i> [38].	27
3.6. Primeras mediciones de la conductividad térmica (a), conductividad eléctrica y factor de potencia, imagenes obtenidas de ref. [40].	27
3.7. Imagen de los cuasicristales estudiados: a) YMgZn y a) TbMgZn obtenidos por <i>Fisher et al.</i> [43].	28
3.8. Patrón característico de un cuasicristal decagonal obtenido mediante difracción de electrones con un TEM Bindi et al. [49].	30
3.9. Gráficas de la resistividad electrica en funcion de la temperatura: (a) comportamiento metálico de la resistividad eléctrica según <i>Tandaharu et al.</i> [50], (b) comportamiento no metálico de la resistividad según <i>S. Martin et al.</i> [51].	31
3.10. Comparación de las gráficas en los metales antes y después del descubrimiento de la superconductividad: a) resistividad eléctrica en función de la temperatura para un metal normal a bajas temperaturas; b) resistividad eléctrica en función de la temperatura para un metal superconductor a bajas temperaturas.	33
3.11. Esquema que ilustra dos partes, la primera para un conductor perfecto y la segunda para un superconductor. Cada parte describe dos procesos distintos de aplicar un campo magnético al material, mientras se hace bajar la temperatura. En el proceso B para el conductor perfecto el campo magnético queda atrapado, mientras que el mismo proceso efectuado en el superconductor no deja campo magnético atrapado en el mismo.	34
4.1. Montaje de las muestras para realizar las mediciones de propiedades termoeléctricas, la figura se tomo del manual Thermal Transport Option User's Manual [58].	42

5.1. Identificación de las impurezas en el material de <i>LaPtSb</i>	46
5.2. Difractogramas junto con el refinamiento por el método de Rietveld referente a la síntesis del material <i>LaPtSb</i> con las condiciones de síntesis: muestras 1 a 3.	48
5.3. Imagen de la celda de <i>LaPtSb</i> obtenida a través del programa Diamond. a) muestra la celda en el plano <i>ab</i> , donde se pueden apreciar la celda y la red hexagonal. b) Vista de los planos desde un ángulo <i>ac</i>	50
5.4. Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido donde se distinguen las fases de <i>LaPtSb</i> , <i>PtSb₂</i> y <i>La</i> . a) Muestra 1, b) muestra 2 y c) muestra 3. También se tienen los acercamientos de algunas zonas específicas para cada una de las muestras cuyas imágenes correspondientes son: d) muestra 1, e) muestra 2 y f) muestra 3.	52
5.5. Aquí se tienen las gráficas obtenidas en el análisis elemental de las zonas de <i>LaPtSb</i> y <i>La</i>	53
5.6. Gráficas de la resistividad en función de la temperatura para las tres muestras de <i>LaPtSb</i> que se sintetizaron aplicando diferentes temperaturas, se hicieron aumentos cerca de la temperatura ambiente (300 K).	56
5.7. Potencia termoeléctrica $S(T)$ de las tres muestras.	58
5.8. PF termoeléctrico calculado con los datos experimentales para las tres muestras estudiadas.	59
5.9. Conductividad térmica en todo el rango de temperatura que se realizaron las mediciones y el acercamiento a temperatura ambiente (300 K) de las muestras 1, 2 y 3.	60
5.10. Conductividad térmica dependiente de la temperatura (curva en negro) de la muestra 3 policristalina. La curva en color rojo muestra la conductividad térmica de los electrones de conducción κ_e , estimada mediante la ley de Wiedemann-Franz con los datos de la resistividad eléctrica presentados en la Figura 5.6	61
5.11. Figura de mérito ZT de <i>LaPtSb</i> como función de la temperatura en las tres muestras.	62

5.12. Gráficas obtenidas de: a) resistividad eléctrica, b) coeficiente de Seebeck, c) conductividad térmica y d) factor de potencia. En el sistema cuasicristalino YMgZn.	65
5.13. Gráficas obtenidas de: a) resistividad eléctrica, b) coeficiente de Seebeck, c) conductividad térmica y d) factor de potencia. En el sistema cuasicristalino TbMgZn.	66
5.14. Gráficas obtenidas de: a) resistividad eléctrica, b) coeficiente de Seebeck, c) conductividad térmica y d) factor de potencia. En el sistema cuasicristalino AlCoNi.	67
5.15. Gráficas obtenidas de: a) resistividad eléctrica, b) coeficiente de Seebeck, c) conductividad térmica y d) factor de potencia. En el sistema cuasicristalino AlMnPd.	68
5.16. Gráficas de la figura de mérito ZT para las cuatro muestras cuasicristalinas. Se presenta una ampliación gráfica al fondo.	70
5.17. Resistividad eléctrica dependiente de la temperatura en el superconductor TmRh_4B_4 , se agrega el gráfico cerca de la temperatura crítica T_c en donde se aprecia la disminución repentina de la resistividad. . .	71
5.18. Gráfica del comportamiento en el potencial termoeléctrico S en función de la temperatura en el superconductor TmRh_4B_4 . Se presenta un aumento cerca de la temperatura crítica T_c	72
5.19. Comportamiento de la conductividad térmica $\kappa(T)$ en función de la temperatura en el superconductor TmRh_4B_4 . Se presenta un aumento cerca de la temperatura crítica T_c	73
5.20. Gráficas de la figura de mérito ZT y el factor de potencia $S^2\sigma$, ambas en función de la temperatura del superconductor TmRh_4B_4	74

Índice de cuadros

3.1. Parámetros de red y posiciones atómicas de <i>LaPtSb</i> reportados por primera vez por <i>D. Rossi y Ferro</i> [17].	20
5.1. Datos refinados de la fase <i>LaPtSb</i> de las dos muestras sintetizadas y los obtenidos de la literatura. La desviación estándar se encuentra indicada entre paréntesis	49
5.2. Porcentaje en peso de las muestras de <i>LaPtSb</i> y las impurezas de <i>La</i> , <i>PtSb₂</i>	50
5.3. Porcentajes atómicos de los elementos: <i>La</i> , <i>Pt</i> y <i>Sb</i> . Obtenidos mediante análisis elemental en las zonas correspondientes a <i>LaPtSb</i> y <i>La</i>	53
5.4. Tabla de los parámetros termoeléctricos a temperatura ambiente (300 <i>K</i>) en las muestras de <i>LaPtSb</i>	63
5.5. Tabla de los parámetros termoeléctricos a temperatura ambiente (300 <i>K</i>) en las fases: intermetálica, cuasicristalinas y la del superconductor. . .	75

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

En la actualidad cada vez es mayor la necesidad de generar de la manera más eficiente energía eléctrica y que contamine lo menos posible el medio ambiente. Uno de los grandes retos del mundo es enfrentar el cambio climático. Los gases de efecto invernadero que son emitidos por muchos de los procesos industriales están cambiando drásticamente el ambiente. Es necesario adoptar medidas para hacer frente a estos problemas. Al aumentar la eficiencia de los procesos industriales, se necesitará menos energía y plantas eléctricas. Esto puede disminuir la necesidad de quemar combustibles fósiles para producir electricidad.

Hay varias maneras de aumentar la eficiencia de un proceso industrial, una de ellas es la recolección del calor residual. En lugar de dejar que el desperdicio de calor en los procesos industriales se pierda, podría ser capturado y convertirlo en energía útil. En la actualidad, muchas empresas utilizan sistemas de recolección de calor a base de turbinas, o simplemente enviar agua de refrigeración caliente a lugares donde se requiere calefacción. Sin embargo, existen otras posibilidades. Uno de ellos es el uso de materiales termoeléctricos. Es por eso que se han desarrollado nuevos materiales cuyas características principales prometen mucho en este ámbito. Los materiales termoeléctricos, cuyas propiedades físicas permiten generar electricidad mediante una diferencia de temperaturas, e inversamente se pueden utilizar como frigoríficos me-

diante una corriente eléctrica [1].

La termoelectricidad es un fenómeno físico que se presenta en algunos materiales y fue descubierto en el año 1821. El primer efecto termoeléctrico lo descubrió el físico alemán Thomas Jhoann Seebeck y se nombró efecto Seebeck en su honor. Básicamente el efecto se produce al poner en contacto dos materiales conductores, los cuales están a diferentes temperaturas cada uno, al hacer esto, Seebeck se dió cuenta que se genera una corriente eléctrica. Posteriormente, en el año 1834, fue descubierto otro efecto termoeléctrico cuyo nombre es efecto Peltier, en honor al físico francés Jean-Charles Peltier, este consiste en la aparición de un gradiente de temperatura debido a la aplicación de un voltaje [2].

Debido a esto y a otros tantos fenómenos, muchos estudios importantes se están desarrollando en materiales electrónicos con el propósito de poder implementarlos en la industria electrónica y en posibles aplicaciones para generadores de energía eléctrica. Las propiedades electrónicas en los materiales han sido un tema de gran interés desde siglos pasados a la actualidad. Se ha buscado que la conductividad térmica (κ) sea pequeña y que la conductividad eléctrica (σ) sea muy alta para poder implementarlos como materiales termoeléctricos.

A la par de dichos estudios se descubrieron las aleaciones metálicas, los compuestos ternarios de tierras raras RTX(R=tierra rara, T=metal de transición, X=metal del bloque-p) entre otros compuestos inorgánicos. Con esto se abrió un campo de estudio muy amplio sobre los materiales electrónicos. Los compuestos RTX han tomado mucha importancia por sus impresionantes características físicas. Generalmente las tierras raras presentan propiedades magnéticas muy interesantes, tales como el efecto magnetocalórico a bajo campo magnético, de tal manera que algunos componentes que contienen tierras raras son refrigerantes prometedores en un intervalo de temperatura bajo, es decir, estos compuestos pueden ser magnéticos, termoeléctricos o ambos [3].

Entre los nuevos materiales electrónicos están los termoeléctricos a bajas y altas

temperaturas. Lo que se busca en este tipo de materiales es tener alta σ , alto coeficiente de Seebeck (S) y una baja κ , porque dichos parámetros definen lo que se llama figura de mérito (ZT) [4]. Un tipo de materiales termoeléctricos muy estudiados son los half-Heusler cuya formula general es $MM'X$ ($M, M' =$ metales, $X =$ metal del bloque-p). La estructura cristalina de los half-Heusler es del tipo $MgAgAs$ y el grupo espacial $F\bar{4}3m$. Algunos de los compuestos RTX son de este tipo ya que presentan dicha estructura [5].

La intención de este proyecto es investigar las propiedades termoeléctricas de diferentes materiales en un rango de temperatura de 2 K a 390 K . Los materiales que se estudiaron son los siguientes: $LaPtSb$, $ReMgZn$ ($Re=Y, Tm$), $AlNiCo$, $AlMnPd$ y $TmRh_4B_4$. Estos materiales se eligieron porque presentan una baja conductividad térmica según lo reportado.

La presente tesis se divide en seis capítulos. El primero contiene la introducción al tema principal de la tesis, se mencionan los antecedentes, la importancia de estudiar los materiales termoeléctricos y los objetivos de estudio.

El segundo capítulo presenta los fundamentos teóricos para entender el funcionamiento de los materiales termoeléctricos. También se mencionan algunos materiales termoeléctricos que son importantes por sus sorprendentes propiedades de transporte.

En el tercer capítulo se describen las características de los compuestos que se estudiaron, entre las cuales se encuentran las estructurales y de transporte. El capítulo 4 contiene la metodología que se siguió para realizar la síntesis y caracterización del material $LaPtSb$, y los aspectos que se consideraron para hacer las mediciones de transporte. En el capítulo 5 se presentan la discusión e interpretación de los resultados obtenidos. En el capítulo 6 se presentan las conclusiones de esta tesis.

1.2. OBJETIVOS

Objetivo general

- Caracterizar las propiedades termoeléctricas de los compuestos: LaPtSb, ReMgZn (Re=Y, Tm), AlNiCo, AlMnPd y TmRh₄B₄.

Objetivos particulares

- Sintetizar el material LaPtSb mediante fusión por horno de arco eléctrico y un tratamiento térmico posterior.
- Caracterizar la estructura cristalina por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y por el método de Rietveld.

Capítulo 2

TEORÍA

2.1. CONCEPTOS TERMOELÉCTRICOS

La termoelectricidad es un fenómeno en el cual las señales eléctricas (campos eléctricos, corriente o carga) son generados por un gradiente térmico o por un flujo de calor. Tres procesos son importantes para clasificar un dispositivo termoeléctrico. Estos son los efectos Seebeck, Peltier y Thomson. Aunque son efectos separados, están íntimamente conectados.

2.1.1. EFECTO SEEBECK

En 1820 Thomas Johann Seebeck descubrió el efecto termoeléctrico observando que dos materiales distintos que son eléctricamente conductores, causaran un flujo de corriente eléctrica cuando las uniones entre los dos se mantienen a diferentes temperaturas. La corriente eléctrica surge de una diferencia de potencial que se genera en el sistema [6]. El efecto Seebeck es la generación de un campo eléctrico ε sobre un material por la aplicación de un gradiente de temperatura ∇T . De esta manera el coeficiente de Seebeck S está definido mediante la relación

$$S = \frac{\varepsilon}{\nabla T} \quad (2.1)$$

o por la diferencia del potencial electrostático ΔV sobre un material con una dife-

rencia de temperatura ΔT

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (2.2)$$

El coeficiente de Seebeck, que puede ser positivo o negativo dependiendo del signo del voltaje, es considerado una propiedad de los materiales. Generalmente en el caso de metales y semiconductores el coeficiente de Seebeck es una función de la temperatura; para un semiconductor también dependerá también de la concentración del dopante.

La explicación cualitativa del efecto Seebeck es que el calentamiento de una región del material hará que los portadores de carga, es decir, los huecos o electrones, fluyan de la región caliente a la región fría. Con el cambio de la temperatura se generan vibraciones muy intensas en la red cristalina lo cual da lugar a un aumento en la energía cinética. Cuando la energía cinética es lo suficientemente alta para superar la brecha prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción, los portadores tienen más posibilidad de hacer movimientos, creando una separación de carga, el cual es acompañado de un campo eléctrico. La dirección del campo es de tal manera que se opone a la carga generada por el aumento local de la temperatura.

El coeficiente de Seebeck es una propiedad intrínseca, por lo tanto, existe en la presencia o ausencia del circuito termoeléctrico. En un estado estacionario sin conexión externa, la corriente neta es cero y el campo eléctrico generado cancelara la corriente creada por el gradiente térmico. La corriente neta cero es también una condición para medir el coeficiente de Seebeck.

En la mayoría de los libros de texto se asume que los electrones fluyen hacia afuera de la región caliente. Esto es similar al comportamiento de un gas clásico. Sin embargo, los electrones fluyen hacia afuera o hacia la región caliente dependiendo de algunos factores: i) el signo de la derivada de la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi respecto a la energía; ii) la dependencia energética del tiempo de relajación de los electrones. Si pensamos en las dos partes de los materiales, lado por lado, el primero tiene que ver con el número de estados en los que un electrón caliente

puede dispersarse y el segundo factor tiene que ver con la frecuencia con la que un electrón caliente se dispersara en los estados vecinos. Sin embargo, estos detalles se consideran más allá del alcance de la presente tesis.

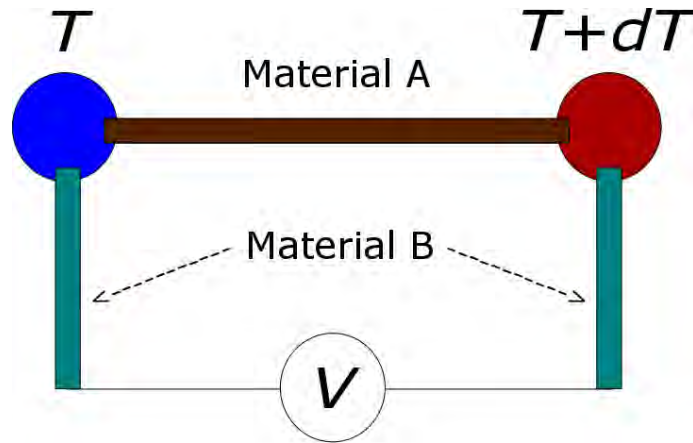


Figura 2.1: Diagrama simplificado del efecto Seebeck. El material A se enfría en un extremo (en color azul) a una temperatura T y se calienta en el otro extremo (en color rojo) con una temperatura elevada $T+dT$. Esto da como resultado una diferencia de potencial V en función de la diferencia de temperatura dT .

El coeficiente de Seebeck de un par de materiales está directamente relacionado con lo que puede medirse con un termopar como se muestra en la **Figura 2.1**. Entonces el coeficiente de Seebeck S_{AB} en una pareja de materiales conductores A y B, es proporcional a la diferencia de los coeficientes de ambos materiales multiplicados por el gradiente de temperatura:

$$\Delta V = S_{AB}\Delta T = S_A\Delta T - S_B\Delta T \quad (2.3)$$

2.1.2. EFECTO PELTIER

Cuando a la unión de dos materiales diferentes se le suministra una corriente eléctrica (ver la **Figura 2.2**), se induce una diferencia de temperatura en las uniones de los materiales. El calor que se genera puede ser absorbido en una de las uniones y desprendido en la otra dependiendo de la dirección de la corriente inducida. Esto se llama efecto Peltier y fue descubierto por Jean Charles Anathase Peltier, quien

tuvo la capacidad de congelar una gota de agua como la primera demostración de los fenómenos [7]. La definición del coeficiente de Peltier se enuncia como: “el cambio reversible de calor por unidad de tiempo por unidad de corriente eléctrica que fluyen de un material a otro”[1]. La dirección de la corriente determina el signo del calor [7, 8]. La absorción o liberación de calor en las uniones se define como

$$Q_p = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I = \Pi_{AB} \cdot I = S_{AB} \cdot T \cdot I \quad (2.4)$$

el calor transferido es Q_p , Π son los coeficientes de Peltier para los dos materiales e I es la corriente eléctrica que fluye en el material como se puede ver en la **Figura 2.2**. La ecuación muestra que los signos de los coeficientes de Peltier y la corriente eléctrica determinan si la unión liberará o absorberá calor.

Cuando se aplica un voltaje a los electrodos para forzar la corriente eléctrica a través de los conductores, la energía térmica fluye en la dirección de los portadores de carga. Cuando no hay diferencia de temperatura, no hay calor absorbido en la unión, a excepción de la pérdida de calor disipativo por el calentamiento de Joule. Cuando la corriente pasa por el circuito, el calor se absorbe o se emite por:

- la interfaz entre dos conductores diferentes;
- conductor no homogéneo con gradiente de concentración;
- la interface de fases en materiales multifásicos

dependiendo de la dirección de la corriente.

2.1.3. EFECTO THOMSON

El efecto Thomson fue descubierto por William Thomson en 1856 y puso los fundamentos al establecimiento del campo de la termodinámica del no-equilibrio por Lars Onsager en 1931 [8]. Como se puede ver en la **Figura 2.3**, el efecto Thomson es básicamente el transporte de energía térmica por el movimiento de un electrón. Un electrón que se mueve contra un gradiente térmico positivo (que se vuelve más caliente), absorberá la energía de su entorno, mientras que un electrón que se mueve

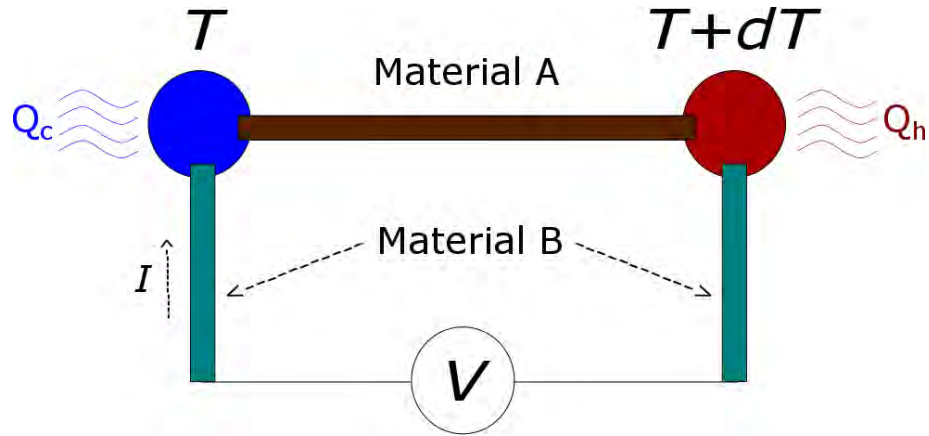


Figura 2.2: Representación esquemática del efecto Peltier. Se aplica una corriente continua en el material A, lo que provoca que surja una diferencia de temperaturas en la uniones.

contra un gradiente térmico negativo liberará energía a su entorno. Incluso si este efecto suele ser pequeño, no debe despreciarse en la precisión de los cálculos. La cantidad de calor absorbido o liberado es

$$Q_T = \mu \cdot i \cdot \frac{dT}{dx} \quad (2.5)$$

donde Q_T es el calor transferido por el efecto Thomson, μ es el coeficiente de Thomson, i es la densidad de corriente y dT/dx es el gradiente de temperatura. El coeficiente de Thomson está conectado al coeficiente de Seebeck y al coeficiente de Peltier por las relaciones de Kelvin

$$\mu = T \frac{dS}{dT} \quad (2.6)$$

$$\Pi = S \cdot T \quad (2.7)$$

2.1.4. FIGURA DE MÉRITO

La eficiencia de una máquina se define generalmente como la cantidad de trabajo que la máquina puede hacer por cantidad de energía suministrada, por lo que es la salida de energía eficaz dividida por la entrada de energía. Para un dispositivo que

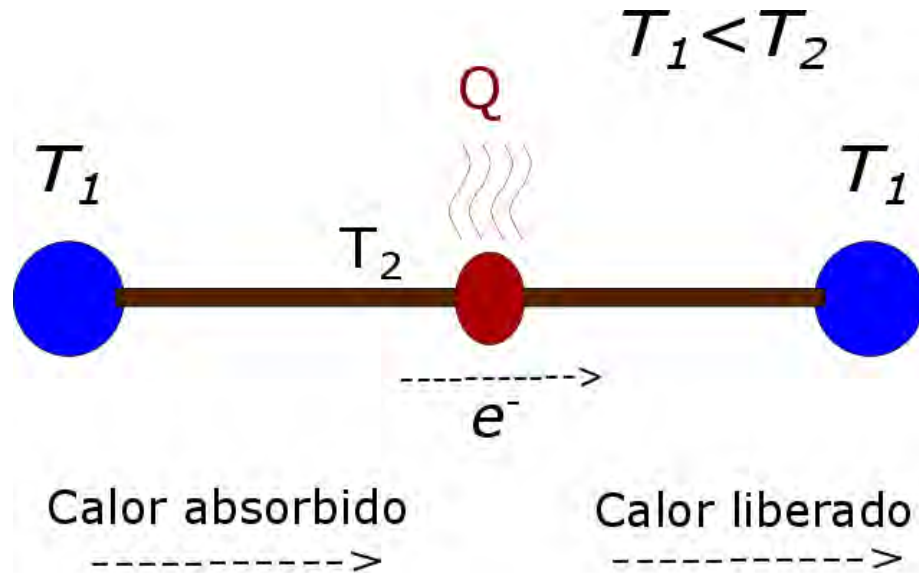


Figura 2.3: Representación esquemática del efecto Thomson, que es la transferencia de calor por movimiento de electrones en un gradiente de temperatura.

convierte una forma de energía en otra, es similarmente el cociente de energía que sale dividida entre la energía que entra. Cuando se utiliza un material termoeléctrico para producir electricidad a partir de una diferencia de temperatura, la eficiencia es la salida de energía eléctrica E_{out} dividida por la entrada de energía térmica (calor) Q_{in} . Por lo tanto a partir de la segunda ley de la termodinámica, sabemos que la máxima eficiencia es la maquina reversible de Carnot dada por

$$\eta_C = \frac{E_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{T_{cold}}{T_{hot}} = \frac{\Delta T}{T + \Delta T} \quad (2.8)$$

Un dispositivo real tendrá una eficiencia menor que la de Carnot. Algunas razones tienen su origen en el diseño práctico, mientras que otras están limitadas por los propios materiales termoeléctricos. Los parámetros que se involucran en este último se agrupan en un parámetro llamado la *figura de mérito* Z , el cual se define de la siguiente manera

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad (2.9)$$

donde S es el coeficiente de Seebeck, σ es la conductividad eléctrica y κ es la conductividad térmica, que es aportado tanto por la conductividad térmica de la red κ_l

como por la conductividad térmica eléctrica κ_e . En el caso de un par de unión termoeléctrica, que consiste en materiales tipo- n y tipo- p , la *figura de mérito* se modifica de la siguiente manera [9]:

$$Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\rho_p \kappa_p} + \sqrt{\rho_n \kappa_n})}. \quad (2.10)$$

La eficiencia de un dispositivo termoeléctrico, como toda maquina térmica obedece las leyes de la termodinámica, si se le considera operando idealmente, sin pérdidas de calor su eficiencia se define como el trabajo suministrado W sobre el calor absorbido Q_H , en este caso en la unión caliente, es decir

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \eta_C \left(\frac{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} + (T_C/T_H)} \right) \quad (2.11)$$

donde $T_M = (T_H - T_C)/2$ es la temperatura promedio y η_C es la eficiencia de Carnot para una maquina térmica. Como se puede ver, la eficiencia máxima es una función del parámetro Z y este tiene unidades K^{-1} , sin embargo, es común expresarlo como un parámetro adimensional de la siguiente manera:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 T}{\kappa \rho} \quad (2.12)$$

La comprensión intuitiva de la inclusión de estos parámetros es la siguiente: cuanto mayor sea el coeficiente de Seebeck, mayor será la salida del voltaje y por lo tanto, mayor será la salida de potencia. Cierta cantidad de energía se pierde como calor de Joule o pérdida de calor por resistividad. Por lo tanto, la conductividad eléctrica debe ser lo más grande posible. Se espera que la conductividad térmica sea pequeña para mantener una gran diferencia de temperatura. Es preferible que la *figura de mérito* sea lo más grande posible y no se establezcan límites fundamentales en cuanto a que tan grande puede ser. El valor de ZT proporciona gran parte de la aplicabilidad de un material, por ejemplo, que tan buen material puede funcionar como un refrigerador (es decir, como elemento Peltier). Normalmente es deseable que este número sea mayor que 1.

El valor de $S^2 \sigma$, llamado *factor de potencia*, o la disminución de κ puede mejorar la

figura de mérito. El *factor de potencia* se perfecciona en función de la concentración de los portadores de carga. Sin embargo, κ aumenta con respecto al incremento de la conductividad σ debido al factor κ_e . Por lo tanto, algunas de las investigaciones se dedican a encontrar los nuevos materiales con amplitud de rango de temperatura, especialmente a bajas temperaturas, como lo es en parte las mediciones de esta tesis.

2.2. TIPOS COMUNES DE MATERIALES TERMOELÉCTRICOS

Excepto para los metales utilizados en los termopares, que es una forma fiable de medir la temperatura, la mayoría de los materiales considerados para aplicaciones de conversión de energía son semiconductores. La **Figura 2.4** muestra la *figura de mérito* de algunos de los materiales que contiene ZT alto para diferentes rangos de temperatura.

Se puede ver que ZT está por encima de 1 para varios materiales; sin embargo, no todos se encuentran con buena eficiencia a temperatura ambiente, es por esto que el Bi_2Te_3 es bastante usado. Los compuestos Bi_2Te_3 , PbTe y las aleaciones SiGe son semiconductores tradicionales que se encuentran alrededor 1. Estos se utilizan en aplicaciones termoeléctricas prácticas, mientras que los otros no se usan comúnmente debido a que se encuentran en un rango de temperatura muy alto.

Los materiales que se exploran para aplicaciones termoeléctricas son en primer lugar destinados a tener un ZT grande. Varios de estos materiales tienden a tener estructuras cristalinas con celdas unitarias grandes. Estas son características compatibles con la conductividad térmica baja de la red por diversas razones.

Un interesante grupo de materiales que comparten una estructura cristalina en común son las Skutteruditas basados en la estructura cristalina de $(\text{CoNiFe})(\text{PSbAs})_3$ con grupo espacial $Im\bar{3}$ [9]. La celda unitaria de la estructura cristalina contiene *jaulas* que pueden ser llenadas con átomos intersticiales con la intención de crear modos vibracionales localizados que son eficientes para dispersar fonones de manera que

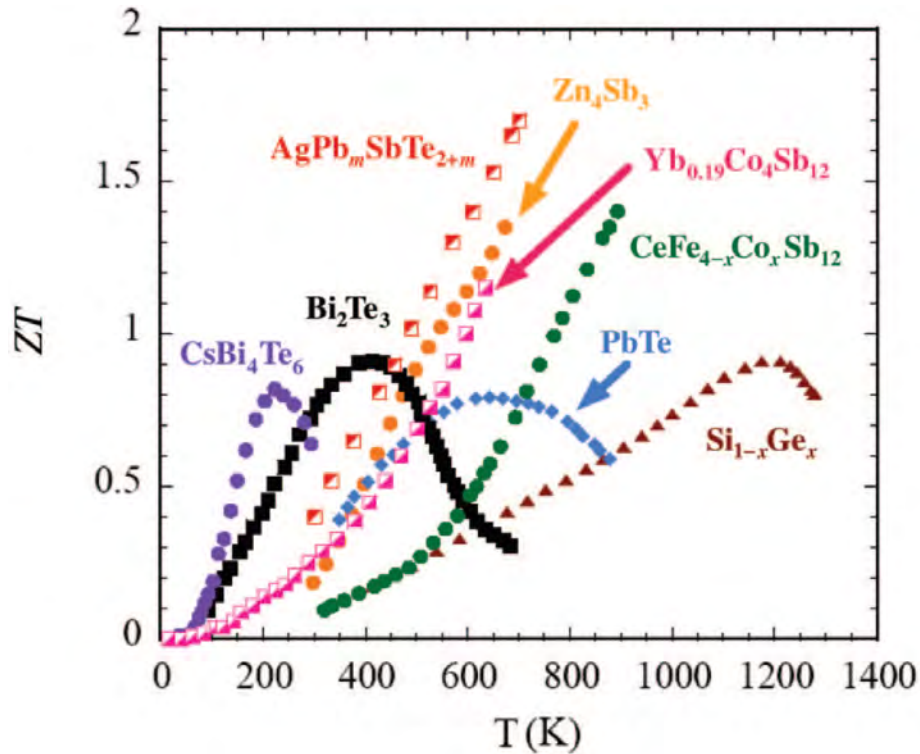


Figura 2.4: La figura de mérito de algunos materiales termoeléctricos en bulto desarrollados relativamente recientes. Entre los más destacados, en un orden de derecha a izquierda se encuentran: CsBi_4Te_6 Chung *et al.* [10], $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ Fang Hsu *et al.* [11], $\text{In}_{0,2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Tao He *et al.* [12] y $\text{Yb}_{0,19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ Lambertson *et al.* [13]

la conductividad térmica de la red pueda ser reducida eficientemente. Estos átomos son llamados *sonajas* y tienen una masa mas alta y una unión débil a los átomos que definen la *jaula* considerándose favorables. Ejemplos de este tipo de Skutteruditas son $\text{In}_{0,2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Yb}_{0,19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Dado que sus propiedades son similares a las de un cristal y las propiedades eléctricas son similares a las de un cristal simple perfecto, que se ajusta a la exigencia de una baja conductividad térmica y buena conductividad eléctrica. Por lo tanto, las Skutteruditas son llamadas también como *phonon-glass-electron*.

Otra clase relacionada de materiales son los clatratos. Estos también tienen *jaulas* en su estructura que permiten ser llenados con átomos y de igual manera proporcionar la dispersión de fonones, por lo tanto, esto puede reducir la conductividad térmica

de la red [14].

Los óxidos también son materiales potencialmente termoeléctricos. La red esta formada por una estructura en capas en los compuestos, se consideran en aplicaciones a temperaturas altas en capas delgadas, por ejemplo NaCo_2O_4 . La conductividad eléctrica se mantiene mientras se baja la conductividad térmica. Otra ventaja de los óxidos es su estabilidad térmica.

Los antimonidos han sido investigados durante años como buenos candidatos termoeléctricos. El sistema de Zinc-antimonio es un buen candidato para los materiales termoeléctricos por su alta *figura de mérito*. La conductividad térmica puede disminuirse por la conductividad reducida de la red debido a la estructura cristalina desordenada.

Las nanoestructuras son otro tipo de materiales que se convirtieron en buenos candidatos como termoeléctricos. La película delgada formada por una súper red, por ejemplo el arreglo de $\text{PbTe}/\text{PbSeTe}$ tiene un ZT mejorado, aproximadamente de 1,5 a temperatura ambiente, mejor que el mismo material en bulto. Los nanoalambres de silicio actúan como materiales termoeléctricos eficientes, tienen un $ZT = 1,0$, aunque el silicio en bulto tiene una alta conductividad térmica.

Otros materiales interesantes han sido estudiados por grupos, como el telurio de plomo, aleaciones de silicio y germanio, los componentes half-Heusler, el siliciuro metálico, el carburo de boro, que están más allá del estudio en esta tesis. Sin embargo los lectores pueden consultar la referencia [4] para más detalles.

2.3. UNA NOTA SOBRE LAS APLICACIONES DE LOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS

La aplicación más directa es el generador de energía y el sistema de enfriamiento, que convierte el calor en valiosa energía por el efecto Seebeck y el efecto Peltier en el segundo caso, respectivamente. Para muchas de las aplicaciones los materiales termoeléctricos se ponen en parejas o en módulos. Esto suele implicar la alternancia entre los semiconductores de tipo n y p , ya que estos tienen distinto signo del coeficiente de Seebeck, por lo tanto, se busca la diferencia máxima entre los coeficientes de Seebeck. Un ejemplo de la construcción de una celda Peltier para enfriamiento se muestra en la **Figura 2.5**.

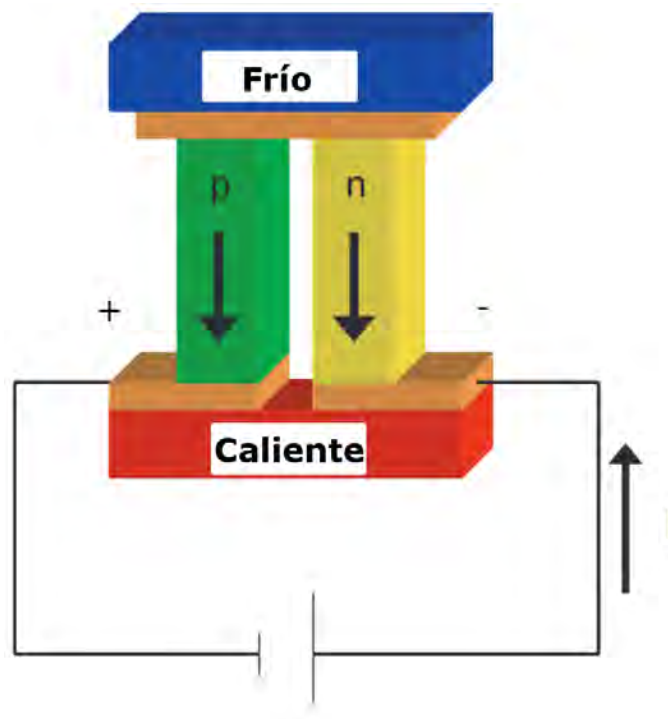


Figura 2.5: Dibujo esquemático de una celda Peltier (imagen obtenida de *Prytz* [15]).

El uso de refrigeradores en instrumentación electrónica es común. Las celdas Peltier

ofrecen una manera conveniente de enfriar los detectores de semiconductores, por ejemplo, detectores fonónicos, logrando así relaciones mucho más altas de señal de ruido, causadas por la reducción de fugas inversas a bajas temperaturas. Esto es necesario para detectores infrarrojos de banda baja y permite el recuento de fotones en detectores de silicio. También se utiliza como enfriamiento para dispositivos que pueden requerir una temperatura de operación estable como los láseres.

El efecto Peltier se emplea en aparatos domésticos, particularmente en los refrigeradores. En comparación con los refrigeradores de compresión de vapor, el Peltier, que también se llama enfriamiento termoeléctrico (TEC), es mucho más pequeño.

Los termopares se utilizan en muchos procesos industriales de monitoreo y control, lo que es un poco irónico, lo que garantiza ahorros de energía y procesos industriales eficientes. Los termopares también tiene uso en bolómetros. Estos son termopares están acoplados en serie, los cuales permiten tener una buena sensibilidad en la medición del aumento de temperatura causado por la absorción de la radiación infrarroja por un pequeño cuerpo absorbente(plaquetas).

Además, se ha desarrollado uno de los módulos termoeléctricos basados en SiGe para el motor de gasolina, mediante el cual se usa el calor residual del gas agotado, lo que se traduce en una reducción del consumo de combustible en aproximadamente un 10 %.

Un modelo similar se llama HVAC(heat,ventilation and air conduction). Que se aplica a los vehículos híbridos, para generar un potencial eléctrico con una combinación de tipo n y p mediante el intercambio de calor en líquidos y el calor en aire.

El sistema micro-electrónico (MEMS) proporciona una serie de métodos buenos para hacer los micro generadores termoeléctricos (μ TEGs), que pueden ser ampliamente utilizados en los componentes micro-electrónicos. Una técnica prominente es el procesamiento de chips flexibles μ TEGs, que consiste en una deposición electroquímica, fitolitografía y etapas de grabado. Un material buen en este ámbito es $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3+x}$.

Una investigación mas sofisticada sobre la termoelectricidad es el generador termoeléctrico de radioisótopos, abreviado RTG, con el cual el calor es liberado por la desintegración de los isótopos, y luego se convierte en energía por el efecto Seebeck. Se aplica en la ciencia del cosmos para suministrar energía a la estación espacial o a los satélites. La misma tecnología con calefacción radiactiva también se ha utilizado en zonas remotas, por ejemplo en faros a lo largo de las costas.

Cabe destacar que si bien existe una fuerte necesidad de hacer mas eficientes los materiales termoeléctricos con una mejor figura de mérito para proporcionar una mejor eficiencia de conversión de energía y una mayor eficiencia de refrigeración, hay varias áreas de aplicación donde esto no es considerado un gran problema. En una sociedad consciente de la energía , la economía de la eficiencia es muy importante, al igual que los peligros de la contaminación, pero para algunas aplicaciones del mercado eficiencia puede no ser tan importante.

Para dar un ejemplo: el platino es una parte de un termopar de alta temperatura ampliamente utilizado como sensor de temperatura. La fiabilidad y la estabilidad son la fuerza importante. Sin embargo, la eficiencia es pobre. El coeficiente de Seebeck del Pt es alrededor de $5.15 \mu V/K$ a $300 K$ [16], la resistividad eléctrica es $105 n\Omega m$ y la conductividad térmica $71,5 W(mK)^{-1}$ por lo que la figura de mérito adimensional es alrededor de 1×10^{-3} a $300 K$, que es muy baja en comparación con los valores de ZT para los materiales más eficaces presentados en la sección 2.2.

Capítulo 3

CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS BAJO ESTUDIO

El propósito de este capítulo es revisar la síntesis de la aleación ternaria $LaPtSb$, así como las mediciones de las propiedades electrónicas o termoeléctricas en caso de que existan y que se han realizado en estudios anteriores al nuestro.

El compuesto $LaPtSb$ ha sido reportado en la literatura, existen pocos estudios de sus propiedades electrónicas y especialmente hay poca investigación en sus propiedades termoeléctricas, desde que se sinterizó primera vez por *D. Rossi y Ferro* [17] hasta la fecha. Se presenta una breve introducción a los cuasicristales, empezando por el descubrimiento y la revolución científica que causó en la cristalografía y física del estado sólido. Resaltar los estudios científicos que se han realizado de las propiedades termoeléctricas en estos sistemas.

Existe una diversidad de cuasicristales como se mencionará en el transcurso del capítulo, algunos han presentado buenos resultados y se han contemplado en posibles aplicaciones. Posterior a esto, se hace una breve introducción a la superconductividad, en especial se hace un breve repaso a las propiedades de un material superconductor en el que se realizaron mediciones de algunas propiedades físicas.

La información que se presenta en este capítulo con la comparación de los resultados

obtenidos en el presente trabajo de investigación, será una parte importante en el capítulo de la discusión de resultados.

3.1. SISTEMA LaPtSb

El lantano es uno de los elementos más reactivos de los metales de tierras raras, a temperatura ambiente (300 K) presenta una resistividad eléctrica de $61.5 \times 10^{-8} \Omega m$ y una conductividad térmica de $13 W m^{-1} K^{-1}$ [18]. Tiene asociada una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) y su grupo espacial es $P6_3/mmc$ [19].

Respecto al platino, es uno de los metales de transición con características electrónicas muy buenas. Presenta una resistividad eléctrica de $10.6 \times 10^{-8} \Omega m$ y una conductividad térmica de $72 W m^{-1} K^{-1}$ a temperatura ambiente [20]. La estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC) y su grupo espacial es $Fm\bar{3}m$ [21].

El antimonio metálico es un conductor muy pobre de calor y electricidad. Presenta una conductividad térmica de $24 W m^{-1} K^{-1}$ y una resistividad eléctrica de $40 \times 10^{-8} \Omega m$ a temperatura ambiente [22], esto lo convierte en un metal con propiedades termoeléctricas muy deficientes para aplicaciones reales. La estructura cristalina que le corresponde es del tipo romboédrica con grupo espacial $R\bar{3}mh$ [23].

El sistema *LaPtSb* es una aleación intermetálica ternaria cuyo diagrama de fases de los componentes no se ha logrado completar hasta la fecha. La fase se logra sintetizar por medio de un horno eléctrico de inducción y después de un enfriado rápido se recalienta a una temperatura de $500^\circ C$ durante una semana. Su estructura cristalina es del tipo $CaIn_2$ con simetría de grupo espacial $P6_3/mmc$, que corresponde a una celda hexagonal compacta. En 1981, (*D. Rossi y Ferro* [17]) determinó las coordenadas atómicas y los parámetros de red de la celda de *LaPtSb* a través de difracción de rayos X con radiaciones de Fe- K_α y Cu- K_α . Las constantes de la red se refinaron por el método de los mínimos cuadrados usando la función de Nelson-Riley. Estos datos se encuentran en la **Tabla 3.1**.

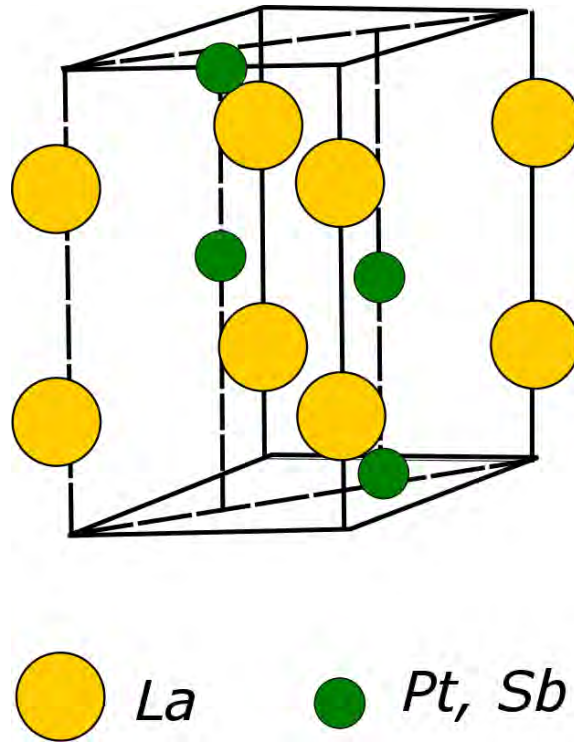


Figura 3.1: Imagen de la celda de *LaPtSb* obtenida a través de los estudios realizados por *D. Rossi y Ferro* [17].

PARÁMETRO	a	b	c
	4.560 Å	4.560 Å	8.263 Å
ÁTOMO	x	y	z
La	0	0	0
Pt	0.333	0.666	0.75
Sb	0.333	0.666	0.25

Tabla 3.1: Parámetros de red y posiciones atómicas de *LaPtSb* reportados por primera vez por *D. Rossi y Ferro* [17].

Existe otro método de síntesis para el sistema *LaPtSb* realizado por *Kasaya et al.* [24], en el que se utiliza un horno de arco eléctrico y se recalienta a una temperatura de 1000°C durante 48 horas. Reportan un comportamiento metálico con una resistividad eléctrica $\rho \sim 1.5 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ a temperatura ambiente (**Figura 3.2**).

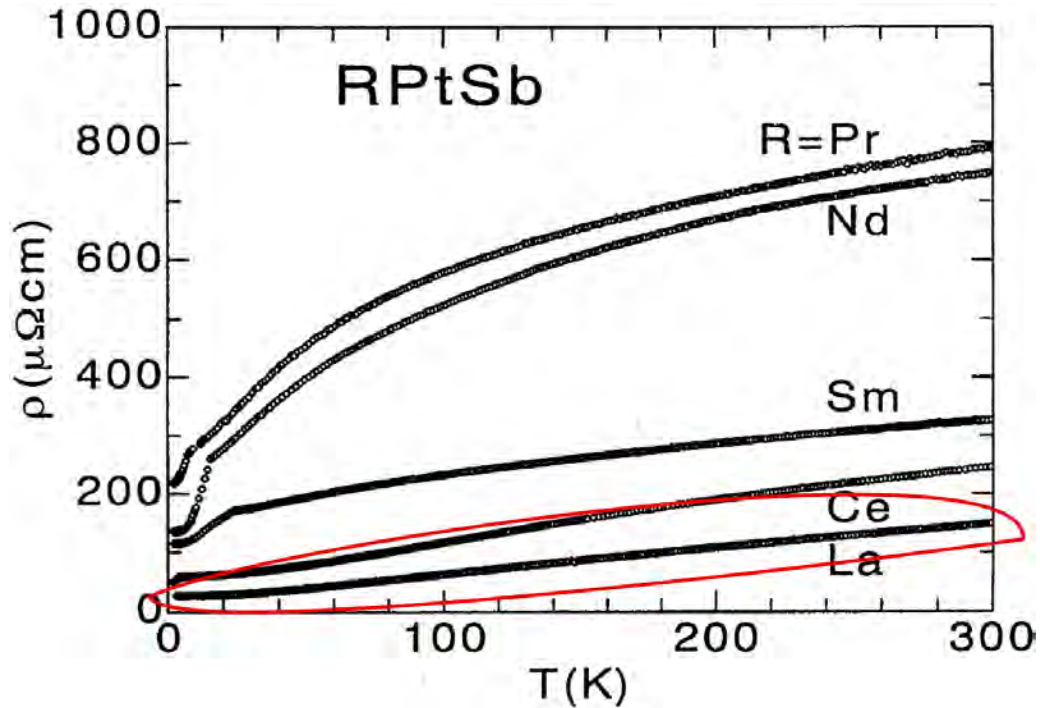


Figura 3.2: Imagen de la gráfica reportada por *Kasaya et al.* [24] en la que se puede ver el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura del sistema *LaPtSb* (gráfica encerrada en rojo).

En el año 2014 *Carrete et al.* [25] realizaron un estudio teórico para el *LaPtSb*, en el que calcularon el valor de la conductividad térmica de las vibraciones en la red cristalina $\kappa_l = 1.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente. Este es un valor muy pequeño comparado con los valores de κ_l reportados en otros materiales termoeléctricos. Con esto se siguió un estudio realizado por *Xue et al.* [26] en el que determina una aproximación teórica de la *figura de mérito* $ZT = 1.0$ a temperatura ambiente y como un termoeléctrico tipo-*p* en el que los portadores de carga son huecos.

3.2. CUASICRISTALES

Se descubrieron en 1984 por el científico israelí *Shechtman* [27] al observar en un material nuevo, un orden de largo alcance pero que carece de simetría de traslación. Este material consiste en una aleación de aluminio y manganeso cuyo formación

implica un enfriado muy rápido. Inmediatamente fue nombrado como cuasicristal, debido a que presenta un patrón de difracción de rayos X. Hasta entonces, no se había contemplado que existiera un sistema cristalino de ese estilo según los estudios realizados en cristalografía. El descubrimiento de este material revolucionó el mundo científico porque no todos estuvieron dispuestos a aceptar que había una gran laguna en el entendimiento de la materia condensada.

La definición clásica de cristal hasta antes del descubrimiento de los cuasicristales es la siguiente: Es una sustancia en la cual los átomos que la constituyen están colocados en un orden regular, repitiendo un patrón tridimensional. Dejando implícitamente en la definición que un cristal teórico es infinito y periódico.

Se puede decir que los cuasicristales son cristales que no poseen una simetría de traslación, son aperiódicos, pero que si tienen orden de largo alcance [28]. En la **Figura 3.3** se pueden ver ejemplos de la estructura atómica de un cristal y la de un cuasicristal.

Por haber creado un nuevo paradigma en la física del estado sólido, Dan Shechtman recibió el premio Nobel de Química en el año 2011 [29]. Como resultado de este nuevo paradigma, la unión internacional de cristalografía se vio obligada en 1991 a redefinir lo que es un cristal para incluir así los cuasicristales.

En la nueva definición se considera a un cristal como “cualquier sólido que posee un diagrama de difracción esencialmente discreto” [30]. Esta definición es mucho más amplia y permite incluir eventualmente futuros descubrimientos de otros tipos de cristales.

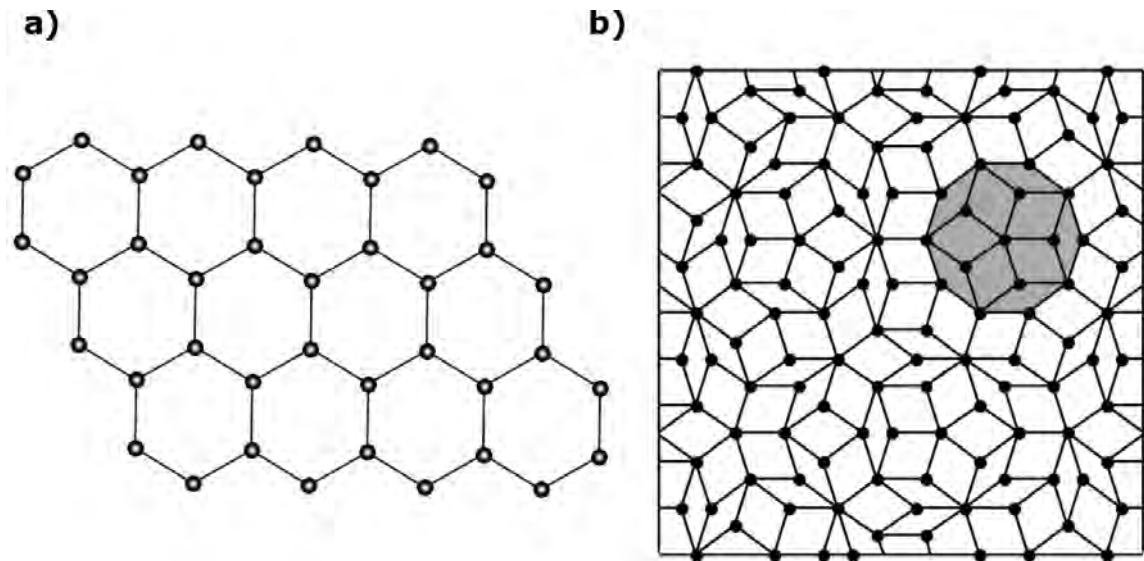


Figura 3.3: Imagen de las estructuras: a) cristalina y b) cuasicristalina. Los puntos en color negro representan a los átomos.

Al principio solo se determinaron cuasicristales con simetría rotacional del icosaedro, el cual es un poliedro de 20 caras. Y en razón de su simetría, la fase fue llamada fase icosaedrica o fase *i*; sin embargo, un año más tarde, el científico *Bendersky* [31] descubrió otro cuasicristal con la misma aleación de aluminio manganeso pero con mayor concentración de manganeso y con una velocidad de enfriamiento ligeramente menor. Logrando de esta manera obtener un cuasicristal con simetría de un prisma decagonal, por lo que fue llamada fase decagonal o fase *D*.

Pocos años más tarde otras fases cuasicristalinas con las simetrías de rotación prohibidas ocho y doce fueron reportadas. También se han reportado cuasicristales en la naturaleza como por ejemplo el cuasicristal icosaedrico $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ descubierto por *Paul J.* [32, 33]. Debido a los estudios tan precisos que se han realizado, se ha podido obtener información acerca de las condiciones bajo las cuales se forman estos cuasicristales de manera natural.

Las propiedades de los cuasicristales son muy variadas e incluyen las siguientes: bajo coeficiente de fricción, alta dureza, alta fragilidad, alta resistencia a la corrosión, superplasticidad a altas temperaturas, baja conductividad térmica, propiedades

magnéticas únicas, etc.

3.3. PROPIEDADES DE LOS CUASICRISTALES

Los quasicristales se han dividido en dos familias: La familia compuesta por fases icosaédricas, cuyo patrón de difracción tiene simetría cinco y que son cuasiperiódicas en las 3 direcciones del espacio, y la familia de fases decagonales que confinan la cuasiperiodicidad en un plano 2D, dejando una dirección periódica. La segunda clase permite comparar propiedades entre las direcciones periódicas y cuasiperiódicas. Por ejemplo, se ha medido una fuerte anisotropía de conductividad entre los planos cuasiperiódicos y la dirección periódica. Sin embargo, se ha observado que las fases icosaédricas tienen las propiedades más sorprendentes.

3.3.1. CUASICRISTALES ICOSAÉDRICOS

El grupo icosaédrico $A(5)$ como el grupo puntual de simetría de algunos quasicristales está bien establecido para una variedad de materiales. Los quasicristales han sido crecidos hasta la escala macroscópica y muestran formas poliédricas con esta simetría. El grupo de puntos icosaédricos no cristalográficos, considerados en cristalografía sólo para sitios locales, se define más precisamente a través de su representación tridimensional (3D), el grupo de simetría del icosaedro regular y del dodecaedro. Esta representación requiere, para la inserción en una red periódica, al menos la dimensión 6D.

La incorporación en una red y el estudio de secciones 3D a través de la estructura periódica de inclusión es una de las principales herramientas teóricas para el análisis de quasicristales icosaédricos ideales. Sin embargo, los quasicristales icosaédricos incluyen tantos defectos como microdominios con orientaciones ligeramente diferentes, deformaciones y dislocaciones que ocultan la estructura fundamental y evitan los exámenes cercanos en este tipo de quasicristales [34]. Para más detalles respecto a

la estructura cristalina en los quasicristales icosaédricos, el lector puede consultar las referencias bibliográficas [35, 36].

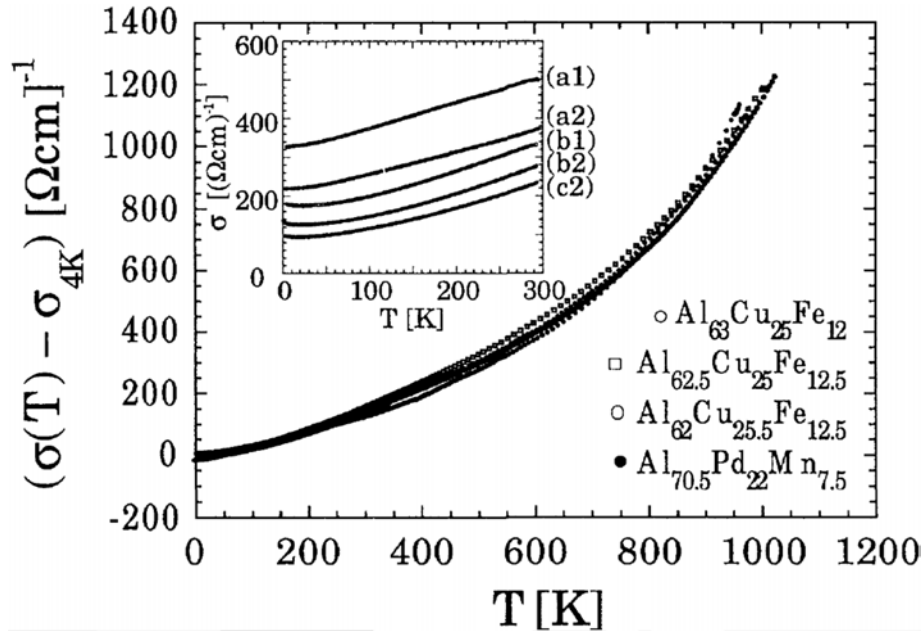


Figura 3.4: Imagen en la que se muestra la conductividad eléctrica en función de la temperatura de algunos quasicristales (obtenida de ref. [37]).

Respecto a las propiedades eléctricas de los quasicristales icosaédricos, existen investigaciones en las que los valores de la resistividad eléctrica ρ de los quasicristales metaestables (como i-AlMn), son del mismo orden de magnitud que en las aleaciones amorfas de metales de transición con aluminio (unos cientos de $\mu\Omega\text{cm}$), por otro lado, se encontró que las aleaciones icosaédricas estables tenían sorprendentemente alta resistividad que varía hasta $\rho \approx 5000 \mu\Omega\text{cm}$ a temperatura ambiente.

Además, la dependencia de la temperatura es opuesta a la encontrada en los metales cristalinos simples, cuya resistividad disminuye cuando T disminuye, y también es diferente a los vidrios cuya dependencia de ρ respecto a T es pequeña en ambas orientaciones. Para quasicristales icosaédricos estables (i-QCs) se ha encontrado que ρ incrementa significativamente cuando T disminuye. En la **Figura 3.4** se ilustra el caso de las aleaciones i-AlCuFe que han sido estudiadas a fondo. La resistividad

($\rho = \frac{1}{\sigma}$) también aumenta cuando se mejora la calidad estructural de las muestras mediante recocido. Además, es muy sensible a la composición química dentro de la limitada estabilidad icosaédrica.

Existe una diversidad de materiales cuasicristalinos icosaédricos que presentan las propiedades mencionadas antes. La mayoría de estos cuasicristales se encuentran más a menudo en aleaciones de aluminio y zinc, por ejemplo: i-AlMn, i-AlCuFe, i-AlMnPd, i-HoMgZn, i-YMgZn, i-TbMgZn etc. Los cuasicristales icosaédricos basados en aluminio muestran un gran potencial en aplicaciones termoeléctricas debido a sus propiedades semiconductoras. En seguida hablaremos de las características más sobresalientes de los cuasicristales icosaédricos que se estudiaron en esta tesis.

3.3.2. i-AlMnPd

Es una fase cuasicristalina que se descubrió en 1989 por *Tsai et al.*[38] al solidificar rápidamente la aleación Al-Pd-Mn. A través de un estudio de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de barrido (**Figura 3.5**) se determinó la estructura de la superred icosaédrica. También, en dicho estudio se demuestra que la sustitución de Al por Pd conduce a un ordenamiento de la estructura cuasicristalina y el grado del ordenamiento aumenta con el incremento de Pd.

El descubrimiento de estos materiales cuya estructura cristalina es muy diferente a la de un material cristalino y en la que el arreglo atómico es quasiperiódico; se empezaron a estudiar la propiedades eléctricas, mecánicas, estructurales, etc. Las investigaciones de las propiedades termoeléctricas en la fase cuasicristalina de AlMnPd aparecieron alrededor del siglo XX. *Slack* [39] sugirió que el mejor material termoeléctrico se comportaría como un material “phononglass, electron-crystal” (PGEC). Que tendría las propiedades térmicas de un material amorfo y las propiedades electrónicas de un cristal. Las predicciones las justifica mediante un estudio de análisis teórico en las propiedades eléctricas de distintos materiales. Como ya se ha mencionado antes, los quasicristales parecen poseer propiedades normalmente asociadas tanto a los cristales como a los amorfos.

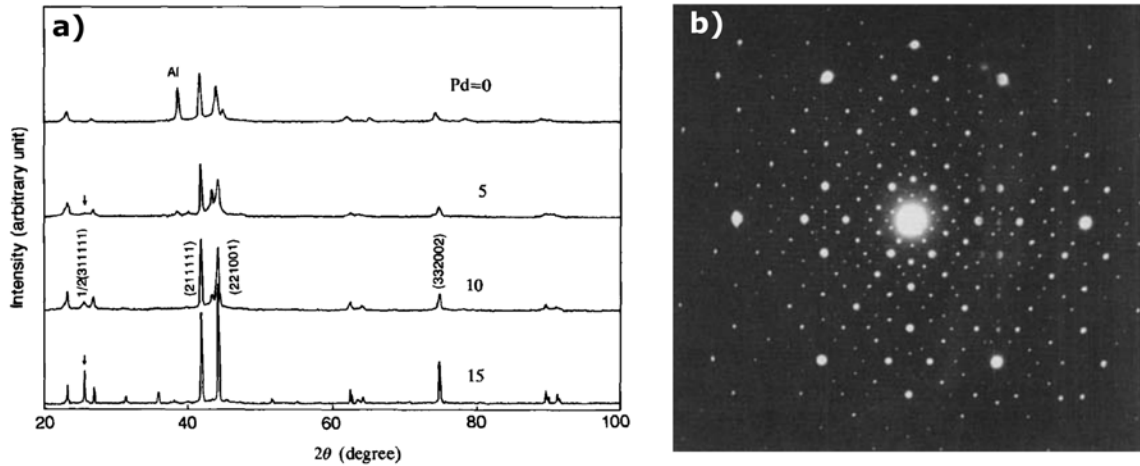


Figura 3.5: Patrones de difracción de rayos X (a) y de difracción de electrones obtenidos por Tsai et al.[38].

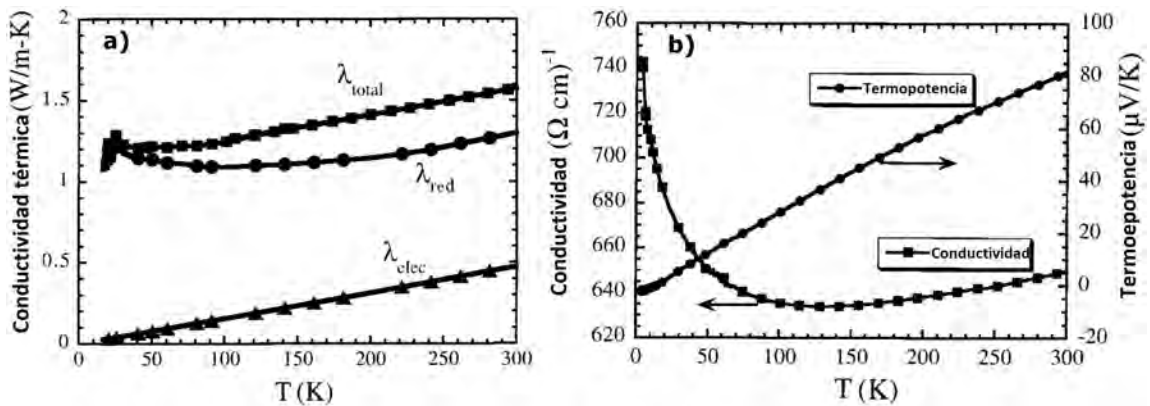


Figura 3.6: Primeras mediciones de la conductividad térmica (a), conductividad eléctrica y factor de potencia, imágenes obtenidas de ref. [40].

Las predicciones de Slack sirvieron de motivación para A. L. Pope et al.[40], quienes realizaron mediciones de las propiedades de transporte térmico y eléctrico en función de la temperatura del cuasicristal AlMnPd. Según las investigaciones, el cuasicristal tiene una conductividad eléctrica de $640(\Omega\text{cm})^{-1}$ a temperatura ambiente con un comportamiento poco común cerca de $T = 0\text{K}$, un coeficiente de Seebeck de $85 \mu\text{V/K}$ y una conductividad térmica muy pequeña de 1.6 W/mK como se pueden ver en la Figura 3.6. En base a sus resultados logran obtener una figura de mérito

to adimensional $ZT = 0.08$. Estos resultados fueron confirmados aunque no del todo idénticos por *A. Bilusic et al.*[41], quienes obtienen un comportamiento similar en las fases de *i*-AlMnPd, con unas variaciones en los resultados a temperatura ambiente, parece ser que se debe a las variaciones en la estequiometría del material.

3.3.3. *i*-YMgZn y *i*-TbMgZn

Pertencen a la misma familia de aleaciones, determinadas por el sistema Zn-Mg-RE (RE representa a las tierras raras Nd, Gd, Dy, La, Pr, Tb, Ce y además del Y), estos componentes presentan una estructura cuasicristalina y fueron descubiertos por *LUO Zhiping et al.*[42] al realizar la síntesis y los estudios estructurales por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Con los resultados adquiridos se identificaron las características que corresponden con los cuasicristales icosaédricos.

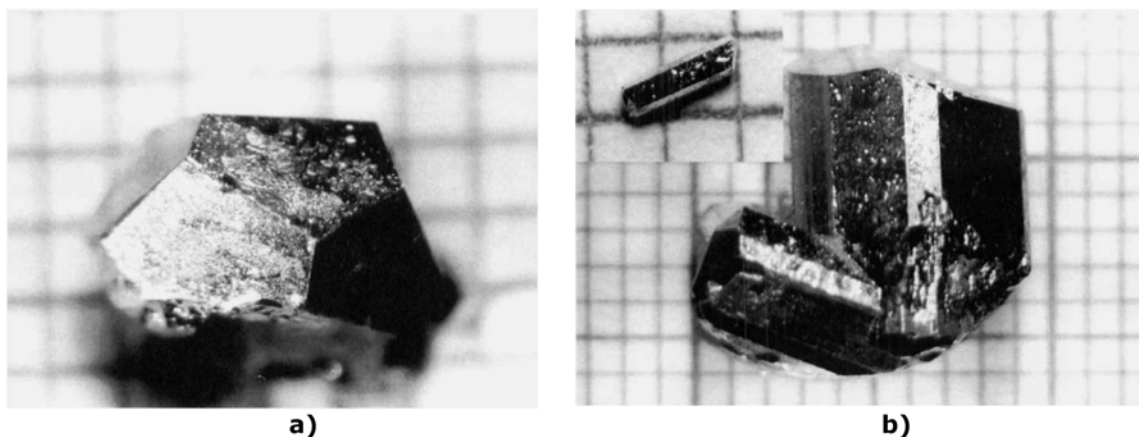


Figura 3.7: Imagen de los cuasicristales estudiados: a) YMgZn y b) TbMgZn obtenidos por *Fisher et al.* [43].

Unos años más tarde *Fisher et al.*[43] lograron sintetizar unas fases quasicristalinas de *i*-YMgZn y *i*-TbMgZn altamente limpias así como la obtención una fase romboédrica (**Figura 3.7**). Con ese logro, se realizaron estudios muy precisos de las propiedades de transporte térmico y eléctrico. Hicieron mediciones de la resistividad eléctrica en función de la temperatura y los resultados obtenidos describen el com-

portamiento distintivo de los cuasicristales en donde la resistividad incrementa al disminuir la temperatura. Otros estudios hechos por *K. Gianno et al.*[44] coinciden con los resultados obtenidos por *Fisher et al.* Además, se realizan mediciones de la conductividad térmica y el factor de potencia en ambas fases. Se estima un valor pequeño en el factor de potencia y anomalías en la conductividad térmica.

3.3.4. CUASICRISTALES DECAGONALES

Un cuasicristal decagonal tiene una estructura en capas, donde cada capa es un cuasicristal bidimensional 2D. El apilamiento de las capas a lo largo del eje cuya simetría es de diez veces, generalmente se presume ser periódico. Aunque hay dudas respecto a la periodicidad de apilamiento[45].

Estos sistemas son particularmente interesantes para el estudio de sus propiedades físicas, ya que comparten características periódicas y cuasiperiódicas en la misma muestra. Hasta la fecha se han obtenido experimentalmente tres tipos de cuasicristales 2D: octagonal, dodecagonal y decagonal (d). Su patrón de difracción tiene simetría de ocho, doce y diez veces respectivamente. La mayoría de los estudios estructurales se han llevado a cabo en fases d, ya que se pueden obtener con mayor pureza y esto los hace adecuados para experimentos de difracción de rayos X.

La determinación de la estructura de un cuasicristal d sigue el mismo proceso que el descrito para la fase i-AIPdMn. Sin embargo, debido a la periodicidad en una dirección, la interpretación de las imágenes HREM (High-resolution transmission electron microscopy) es más difícil. Otro aspecto importante es que en todas las fases d se ha encontrado que la periodicidad es igual a un múltiplo de 4 Å por ejemplo en: AlMn, AlCuCo, AlNiCo, etc. Si el lector desea conocer más detalles respecto a la estructura de estos materiales le sugerimos consultar las referencias bibliográficas [28, 46].

Las propiedades eléctricas y de transporte en los quasicristales decagonales tienen un comportamiento muy peculiar. La resistividad eléctrica en la dirección periódica es pequeña y la tasa de cambio respecto a la temperatura es positiva, mientras en la di-

rección cuasiperiódica la resistividad es comparativamente grande, aunque pequeña en la escala de los materiales icosaédricos. El comportamiento de la conductividad térmica en función de la temperatura, es diferente tanto para la dirección periódica como para la dirección cuasiperiódica, de manera que se ha encontrado que es menor en la dirección cuasiperiódica *Edagawa K. et al.* [47].

3.3.5. d-AlNiCo

Esta aleación se sintetizó por primera vez en 1989 por *Tsai et al.* [48] al solidificar rápidamente los sistemas AlNiFe y AlNiCo. La caracterización estructural mediante difracción de rayos X y a través de TEM (**Figura 3.8**) refleja una fase nueva cuya estructura es decagonal.

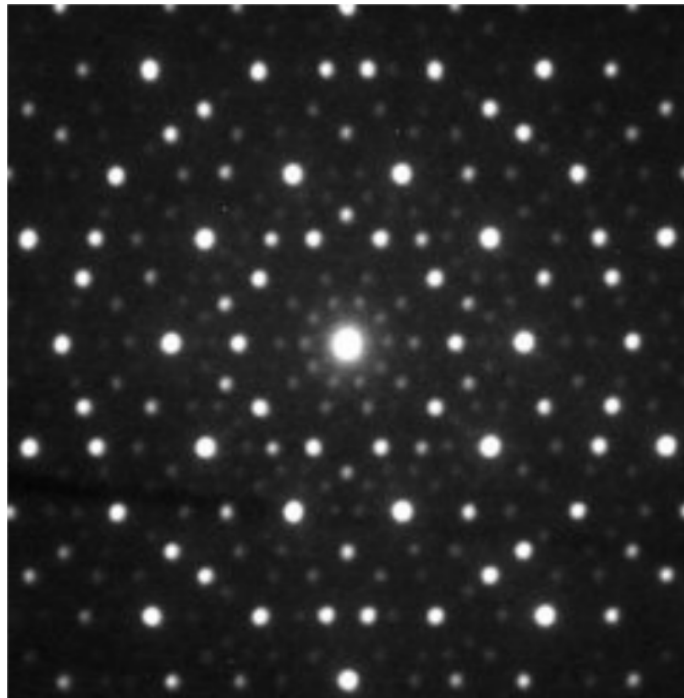


Figura 3.8: Patrón característico de un cuasicristal decagonal obtenido mediante difracción de electrones con un TEM *Bindi et al.* [49].

El modelado de la estructura en los cuasicristales decagonales de AlNiCo tiene una larga historia. En base a la información experimental de los estudios de difracción

que se han realizado, se han propuesto una serie de modelos estructurales. La gran cantidad de distintas fases decagonales estables en el sistema AlNiCo hace difícil modelar la estructura cuasiperiódica sobre una base sistemática. Sin embargo, la complejidad del diagrama de fases, no es la razón principal de las dificultades en el modelado estructural de los cuasicristales decagonales de AlNiCo. Parece que el principal obstáculo surge de la existencia de un cierto grado de desorden en las fases decagonales ricas en Co, el cual forma clusters con una sección decagonal [28].

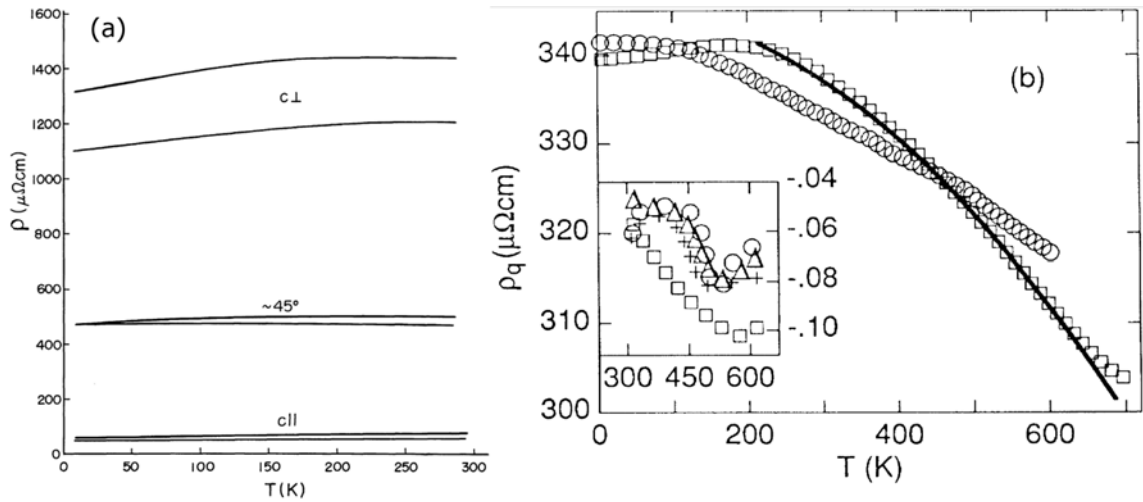


Figura 3.9: Gráficas de la resistividad eléctrica en función de la temperatura: (a) comportamiento metálico de la resistividad eléctrica según *Tandaharu et al.* [50], (b) comportamiento no metálico de la resistividad según *S. Martín et al.* [51].

En esta fase cuasicristalina existen una serie de estudios de las propiedades físicas. Respecto a esto, se han publicado discrepancias en la resistividad eléctrica. Por un lado se dice que presenta un comportamiento similar al de los cuasicristales icosaédricos, donde la resistividad tiene un comportamiento parecido a la de un semiconductor; por otro lado, hay estudios realizados donde se ha visto que el comportamiento de la resistividad es más parecido al de los metales (ver la **Figura 3.9**). Según las investigaciones, estas variaciones en las propiedades de transporte eléctrico y térmico se deben a la anisotropía del material [46].

3.4. SUPERCONDUCTORES

La superconductividad es un fenómeno físico que se presenta en algunos materiales cuando son enfriados por debajo de una temperatura crítica T_c propia de cada material. Se dice que un material es superconductor si presenta las siguientes propiedades:

- Conductor perfecto (que presenta cero resistencia eléctrica).
- Diamagneto perfecto, las líneas de flujo magnético no penetran el material.

Originalmente el descubrimiento del fenómeno lo realizó el físico Heike Kamerlingh Onnes en Leiden, aproximadamente en 1911, algunos años después de lograr la licuefacción del helio. El estudio lo hizo con mercurio, estaño, plomo, etc., en estos metales encontró unos resultados bastante interesantes al medir la resistividad eléctrica mientras mantenía a muy baja temperatura (4.22 K) los materiales. Observó que el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura se reduce drásticamente a cero al llegar a cierta temperatura, como se puede ver en la **Figura 3.10**. Estas nuevas manifestaciones en los metales a bajas temperaturas dio origen al descubrimiento del fenómeno.

En el año de 1933 se descubre el *efecto Meissner-Ochsenfeld* por los físicos Walter Meissner y Robert Ochsenfeld. Esta propiedad es la que hace la diferencia entre un conductor perfecto y un superconductor, esto se puede visualizar mejor mediante la **Figura 3.11** en la que se presentan dos procesos, el proceso irreversible a través del cual se aplica un campo magnético a un conductor perfecto y en el que se observa la manera en que el campo magnético queda atrapado, y el otro es un proceso reversible en un superconductor donde el campo magnético no queda atrapado.

Desde su descubrimiento, tuvieron que pasar poco más de 40 años para comprender la superconductividad. La razón fundamental es que para entonces faltaban desarrollarse dos teorías importantes: La física cuántica y la física de las transiciones de fase. En 1957 Bardeen, Cooper y Schrieffer resolvieron el problema. En la teoría BCS los electrones se aparean (pares de Cooper) formando una nueva entidad que puede condensar en un estado cuántico colectivo. Uno de los grandes logros de la teoría

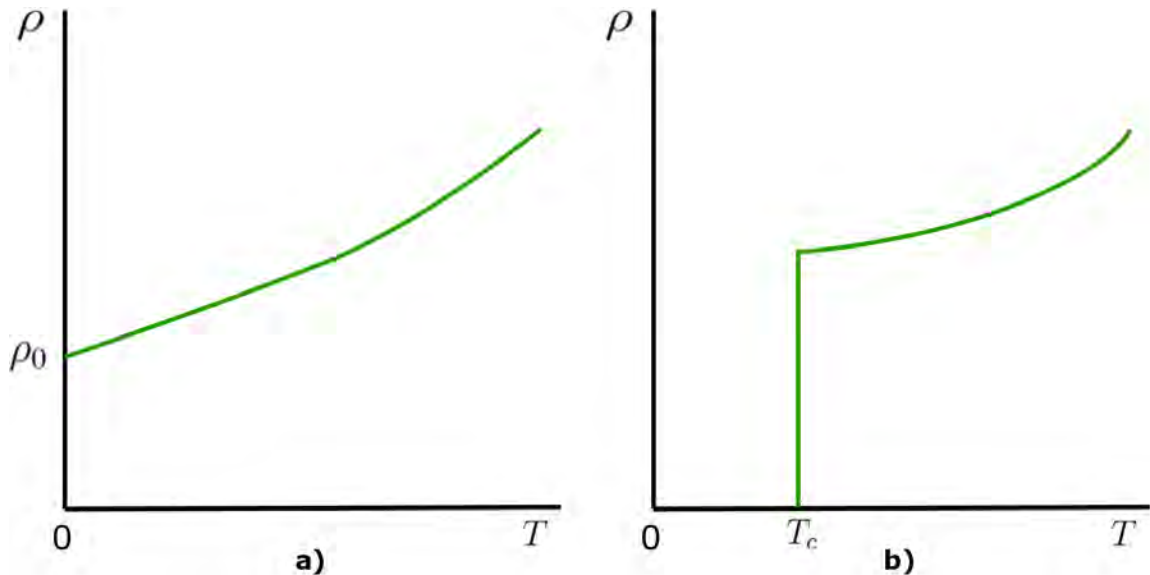


Figura 3.10: Comparación de las gráficas en los metales antes y después del descubrimiento de la superconductividad: a) resistividad eléctrica en función de la temperatura para un metal normal a bajas temperaturas; b) resistividad eléctrica en función de la temperatura para un metal superconductor a bajas temperaturas.

BCS era explicar como se formaban los pares de electrones ya que en estado libre los electrones se repelen. El apareamiento resulto venir de las vibraciones térmicas de los iones.

La teoría BCS esta muy bien sustentada y es una de las mejores teorías en la física; sin embargo, solo se puede aplicar a los superconductores convencionales. Aun así, permite realizar estudios en materiales de altas temperaturas críticas bajo algunas condiciones.

3.4.1. SUPERCONDUCTOR $TmRh_4B_4$

La fase cristalina $TmRh_4B_4$, es un material superconductor que tiene una temperatura crítica $T_c = 9.8 K$ segun han reportado *H. C. Hamaker et al.* [52], en el año 1981 cuando fue descubierto.

Un aspecto muy importante es este material es que hay una coexistencia del estado superconductor y un estado magnético ordenado que parece ser de origen ferro-

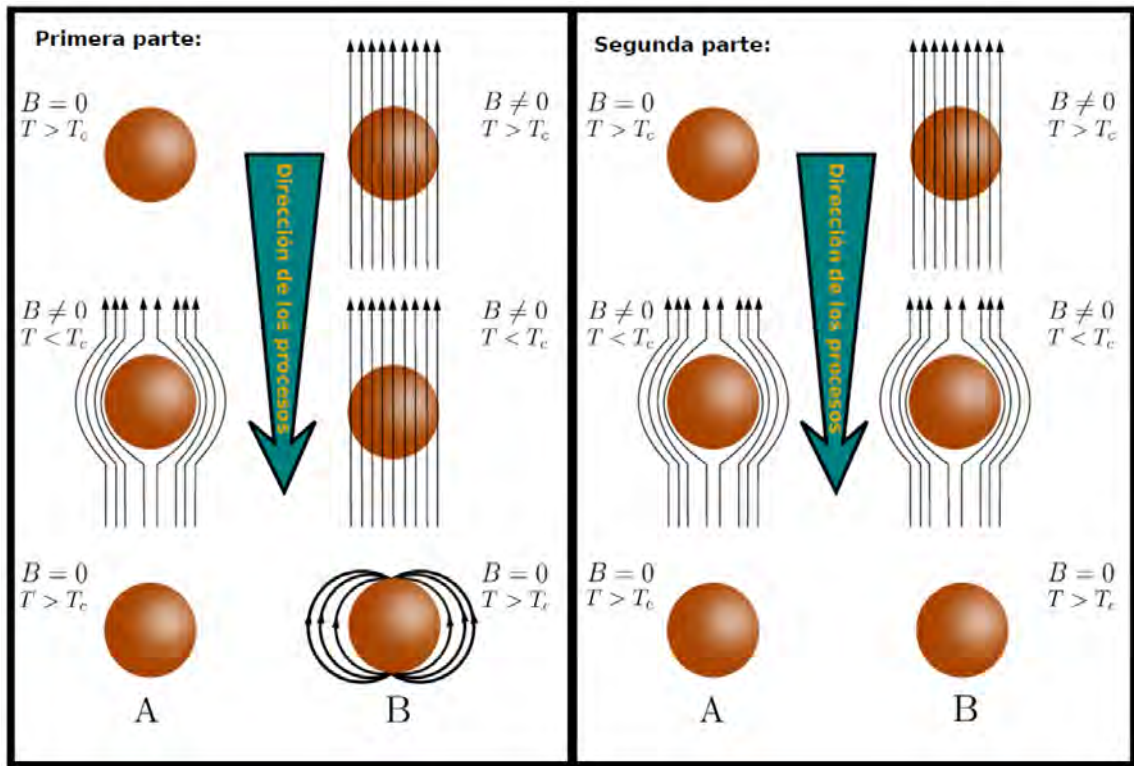


Figura 3.11: Esquema que ilustra dos partes, la primera para un conductor perfecto y la segunda para un superconductor. Cada parte describe dos procesos distintos de aplicar un campo magnético al material, mientras se hace bajar la temperatura. En el proceso B para el conductor perfecto el campo magnético queda atrapado, mientras que el mismo proceso efectuado en el superconductor no deja campo magnético atrapado en el mismo.

magnético, según estudios realizados por *R.W. Willekers et al.* [53]. La temperatura en la que se presenta la coexistencia es de $0.49 K$.

En esta tesis nos interesan las propiedades del material, que están involucradas en la figura de mérito ZT . Por lo tanto, se pretende medir y analizar la resistividad eléctrica ρ , el coeficiente de Seebeck S y la conductividad térmica en la transición del estado normal al estado superconductor, y después determinar la ZT para conocer la eficiencia como termoelectrico.

Capítulo 4

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS

Para hacer el material que se propuso en esta tesis, se usaron los metales: lantano (La) en lingotes con 99.9 % de pureza, platino (Pt) en polvo con 99.9 % de pureza y antimonio (Sb) en forma de perdigón con una pureza de 99.99 %. Después se determinó la estequiometría adecuada de cada reactivo para formar muestras de 1gr.

En este proyecto se siguió el método que utiliza el horno de arco eléctrico para formar el material, debido a la disposición del equipo requerido para realizar la síntesis. El método consiste en hacer la reacción mediante un horno de arco eléctrico y dejar la muestra a una temperatura de 1000°C en un tubo de cuarzo al vacío durante 48 hrs [24]. Se utilizó un horno de arco eléctrico modelo TA-200 de la empresa MATERIALS RESEARCH FURNACES INC. Este equipo cuenta con tres diodos para una fusión más homogénea. La reacción se hizo en una atmósfera inerte de argón, el tratamiento térmico posterior se realizó de tres procesos diferentes. El primero no tiene un tratamiento térmico posterior a la reacción por el horno de arco, el segundo proceso consiste en dejar la muestra en un tubo de cuarzo al vacío a una temperatura de 800°C durante 24 hrs y para el tercer proceso se aplicó un tratamiento térmico a las muestras de 1000°C durante 24 hrs.

4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Un aspecto muy importante en el estudio de los materiales es la caracterización respecto a la composición y estructura, lo cual permite reproducir la síntesis y el estudio de sus propiedades en investigaciones posteriores [54]. Existen diferentes métodos y se realizan de acuerdo a las características que se busca conocer en el material, por ejemplo:

- Conocer los elementos químicos involucrados en la síntesis, la presencia de impurezas y la manera en que afectan las propiedades físicas del material.
- Identificar la fase o fases que se formaron.
- Determinar la estructura cristalina, homogeneidad y el porcentaje de la fase.

Una vez que se obtuvo el material, se realizaron diversos métodos de caracterización. Se hizo un estudio de Microscopía Electrónica de Barrido SEM (por sus siglas en inglés) para hacer un análisis elemental y al mismo tiempo observar las fases que se formaron. El método de difracción de rayos X (XRD) se utilizó para conocer la estructura cristalina de cada fase, se hizo un refinamiento por el método de Rietveld. Enseguida se explica como funciona cada método y la información que se puede obtener de los materiales con cada uno.

4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización morfológica y de composición elemental de materiales, etc. Funciona mediante un microscopio electrónico en el que se genera un haz de electrones y con estos se bombardea la muestra. La diferencia de energías que se crean entre la interacción de los electrones

del haz con la muestra, permite recolectar información a través de diferentes detectores. Esto ayuda a formar imágenes de la superficie en regiones específicas. Los tipos de señales producidas de la interacción del haz de electrones con la muestra incluye electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, y otros fotones de varias energías [55].

Se prepararon muestras en polvo para analizarlas con el microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 7600F. Con una distancia de trabajo de 8.0 mm, un voltaje de 10 kV y se usó el detector LABE para electrones retrodispersados, con el cual se obtienen las imágenes más definidas. Se eligieron algunas regiones de cada muestra para observar la morfología y se hizo análisis elemental mediante Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X mejor conocida como EDS (por sus siglas en inglés).

4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Uno de los mejores métodos para determinar la estructura de los sólidos es por difracción de rayos X. Cuando los rayos X se propagan a través de una sustancia interactúan con los átomos o iones. Si el ordenamiento es de un arreglo regular en un sólido cristalino, entonces la interacción genera una difracción de rayos X secundario y puede ser detectado usando un dispositivo. El láser difractado por los átomos en planos sucesivos pueden cancelarse o en caso contrario se superponen entre sí cuando se encuentran en fase, si esto sucede obedecen la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X con el plano [54].

Mediante este método se obtiene un patrón de difracción de rayos X, el cual proporciona información del tipo de estructura cristalina, tamaño de cristal, las posiciones atómicas, la fase contenida en el material, la determinación de su composición es-

tructural, así como la distancia interplanar de una misma familia de planos, etc.

Para la caracterización de las muestras mediante este método, se realizó el estudio utilizando la técnica de rayos X de polvos en el equipo Bruker D8 con radiación $Cu-K_{\alpha}$ cuya longitud de onda es 1.54 \AA , además tiene adaptado un detector de alta velocidad *Lynxeye* que puede hacer mediciones ultra rápidas en un rango amplio de grados 2θ . Este equipo cuenta con la geometría Bragg-Brentano $\theta - \theta$. Las muestras obtenidas del material *LaPtSb* se pulverizaron en un mortero de ágata y se distribuyeron en un porta muestras de sílice circular. La geometría de este equipo evita que las mediciones realizadas contengan direcciones preferenciales por el montaje inadecuado de las muestras. Los difractogramas se obtuvieron mediante el software DIFFRAC.SUITE, en un intervalo de 20° a 90° en 2θ . La identificación de las fases contenidas en la muestra se hizo a través de los programas EVA y Match! 2.

Después de esto se realizó un refinamiento de las estructuras cristalinas usando el método de Rietveld. Enseguida se exponen unos aspectos básicos para saber en que consiste este método.

4.4.1. MÉTODO DE RIETVELD

Basándose en investigaciones previas de estudios en estructuras cristalinas, Hugo Rietveld introduce a mediados de los años sesenta del siglo pasado [56], el método que llevaría su nombre y el cual sirve para analizar los datos de difracción en polvo de los materiales cristalinos.

El método de refinamiento de Rietveld proporciona un enfoque sin estándar de difracción de rayos X cuantitativa, basándose únicamente en la información de la estructura cristalina de los datos de medición. A grandes rasgos, con el refinamiento se pretende calcular un perfil que mejor se adapte a los valores experimentales, y así obtener información del patrón de difracción experimental. A través del perfil se pueden saber detalles como: tamaño de cristal, parámetros de red, porcentaje de las fases, etc.

Este método consiste en la construcción de un modelo teórico que se ajuste a un patrón experimental de difracción de rayos X. El modelo incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores de temperatura, etc.), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción cuando por el equipo, anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra, etc.). Usando el método de Rietveld durante el refinamiento, el siguiente sistema de ecuaciones es resuelto por medio de una minimización de mínimos cuadrados no lineal [57]:

$$\begin{aligned}
 Y_1^{calc} &= kY_1^{obs} \\
 Y_2^{calc} &= kY_2^{obs} \\
 &\dots \\
 Y_n^{calc} &= kY_n^{obs}
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

donde Y_i^{obs} y Y_i^{calc} son la intensidad observada y la calculada de un punto i del patrón de difracción en polvo, k es el factor de escala del patrón, que usualmente se fija en $k = 1$ porque la intensidad dispersada esta medida en una escala relativa y k es absorbida por el factor de escala de fase, y n es el número total de los puntos de datos medidos. En el método de Rietveld la función a minimizar es entonces de la siguiente manera

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{calc} - Y_i^{obs})^2
 \tag{4.3}$$

w_i es el peso asignado al punto i -ésimo de los datos. En el caso mas simple, es decir, cuando se tiene una sola fase cristalina en el material, la función es

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{calc} - [b_i + K \sum_{j=1}^m I_j y_j(x_j)])^2
 \tag{4.4}$$

para una sola longitud de onda experimental. Aquí b_i es el fondo en el punto i -ési-

mo, K es el factor de escala en la fase, m es el número reflexiones de Bragg que contribuyen a la intensidad del i -ésimo punto, I_j es la intensidad integrada de la j -ésima reflexión de Bragg, $y_j(x_j)$ es la función de forma de selección y $x_j = 2\theta_j^{calc} - 2\theta_i$.

Existen unos criterios de ajuste para el refinamiento, los más conocidos y que se utilizaron en este trabajo son los siguientes: El residuo del patrón pesado (R_{wp}). Este criterio muestra el progreso del refinamiento y se calcula de la siguiente manera

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum W_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

el numerador contiene la función que esta siendo minimizada.

El valor esperado es otro criterio el cual refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción. La fórmula del residuo del valor esperado es:

$$R_{exp} = \left[\frac{(n - P)}{\sum W_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

donde n es el numero de datos observados y P el numero de parámetros a refinar.

Ajuste de bondad (χ^2). Si el tiempo de toma de los datos experimentales fue suficientemente grande, no dominaran los errores estadísticos, R_{exp} podría ser muy pequeña y la χ^2 para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos pobremente, R_{exp} podría ser grande y χ^2 podría ser menor que 1, el valor de χ^2 debe estar entre 1 a 1.3. El ajuste de bondad se define como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4.7)$$

donde R_{wp} es el residuo del patrón pesado y R_{exp} es el residuo del valor esperado.

Los valores del residuo, como lo son R_{wp} , R_{exp} son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento. Los criterios mas importantes para evaluar la calidad de un buen refinamiento Rietveld son:

1. El ajuste del modelo mediante el patrón calculado con el patrón observado. Es

por ello, que en un refinamiento se deben incluir los gráficos de las intensidades calculadas, las intensidades observadas y la curva diferencia.

2. Nunca olvidar el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento.

Otra manera de ver que los resultados son correctos, es que exista congruencia de la estructura cristalina que se obtiene con este método y los resultados de otras técnicas de caracterización.

Se usó esta técnica para determinar específicamente las propiedades cristalográficas del material que se sintetizó. Es decir, el tamaño de cristal, los parámetros de red, el porcentaje de la fase cristalina principal, etc. El refinamiento se hizo a través de los difractogramas obtenidos y utilizando el software TOPAS 4 de Bruker.

4.5. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS

LaPtSb

Una vez que se realizó la caracterización estructural y el análisis elemental de las muestras, se prosiguió a medir las propiedades termoeléctricas y de transporte. Para este objetivo, se utilizó un PPMS (Physical Property Measurement System) el cual cuenta con la opción Thermal Transport Option (TTO) para medir las propiedades térmicas, incluyendo la conductividad térmica κ y el coeficiente de Seebeck S . Este instrumento cuenta con un pequeño termómetro *Cernox* de gran precisión, el cual controla el flujo de calor y la medición de pequeñas diferencias de temperatura. Bajo una manera conveniente para montar las muestras, TTO puede medir simultáneamente κ a lo largo de la muestra, mediante el control de la caída de la temperatura en relación al calor aplicado y también puede medir S , como una caída del potencial eléctrico que acompaña a una caída de temperatura [58]. El sistema también puede medir la resistividad eléctrica ρ usando la prueba estándar de cuatro puntas. Los tres tipos de medidas son esenciales para calcular la figura de mérito cuya fórmula es:

$$ZT = \frac{S^2 T}{\kappa \rho} \quad (4.8)$$

es una ecuación de principal interés en la investigación de los materiales termoeléctricos, porque representa de manera implícita la eficiencia del material para transformar calor en electricidad.

Para realizar las mediciones, se cortaron las muestras en discos con diámetro de 2 mm y 2 mm de espesor, después se montaron en dos discos de cobre (**Figura 4.1**) para realizar el método de dos puntas y con el cual se pueden hacer las mediciones de propiedades térmicas y eléctricas al mismo tiempo. Este equipo tiene la capacidad de hacer un alto vacío de 10^{-4} torr y con un rango de temperatura de 1.9 K - 390 K .

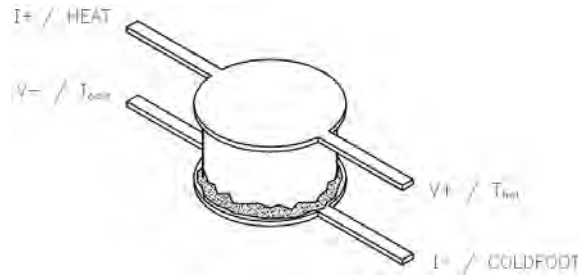


Figura 4.1: Montaje de las muestras para realizar las mediciones de propiedades termoeléctricas, la figura se tomo del manual Thermal Transport Option User's Manual [58].

Se estudiaron las propiedades termoeléctricas: κ , S y ρ en función de la temperatura de las muestras que se sintetizaron, con un rango de 10 K - 320 K . A partir de las gráficas que se obtuvieron, se calculó la conductividad térmica debida a los electrones de conducción κ_e mediante la relación:

$$\kappa_e = L_0 \sigma T \quad (4.9)$$

que es la ley de Wiederman-Franz, donde L_0 es el número de Lorentz cuyo valor es $2,44 \times 10^{-8}\text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ y σ es la conductividad eléctrica obtenida mediante el PPMS.

Usando la ley de Wiederman-Franz y la conductividad térmica experimental, se

puede calcular la conductividad térmica perteneciente a las vibraciones de la red cristalina

$$\kappa_l = \kappa - L_0\sigma T. \quad (4.10)$$

Otro valor que se puede calcular mediante los valores obtenidos con el PPMS es el factor de potencia (PF), el cual es importante porque es la medición del transporte electrónico en el material. Se calculó PF usando los valores de $\rho(T)$ y $S(T)$ usando la ecuación

$$PF = \frac{S^2}{\rho} \quad (4.11)$$

Cuasicristales y el superconductor TmRh_4B_4

Para estudiar las propiedades de transporte eléctrico y térmico en los materiales cuasicristalinos y el superconductor, se utilizó también un PPMS con el sistema de TTO cuyas características del equipo se describieron antes (sección 4.5). Es necesario unir cuatro alambres conductores a la muestra para que el sistema TTO tome mediciones térmicas (y eléctricas). La ventaja de este sistema es que las mediciones de la conductividad térmica, termopotencia y resistividad eléctrica pueden ser medidos al mismo tiempo sin volver a montar la muestra.

Se prepararon las muestras en forma de cilindro con un diámetro de aproximadamente 2 mm y con 2 mm de espesor, enseguida se montaron en unos discos de cobre como los que se muestran en la **Figura 4.1**. A través de esta configuración, es posible medir las propiedades termoeléctricas del material mediante el método de dos puntas.

El PPMS únicamente tiene la capacidad de medir una muestra a la vez, por lo tanto, se instalaron en diferentes sesiones las muestras, cada una se midió en un intervalo de temperatura de 2 K a 390 K , lo cual es la mínima y máxima capacidad de medición del equipo respectivamente.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización en *LaPtSb*, el cual se divide en las siguientes dos partes:

- **Síntesis y caracterización estructural.** Se especifican los detalles del proceso de síntesis que se realizó, se muestran las mediciones que se hicieron mediante difracción de rayos X, así como el refinamiento por el método de Rietveld de los datos cristalográficos, las mediciones de microscopía electrónica de barrido SEM.
- **Estudio de las propiedades termoeléctricas y de transporte.** En donde se reportan todas las gráficas que se obtuvieron de las muestras así como los resultados correspondientes.

También se incluyen los estudios realizados en los materiales cuasicristalinos; así, como los resultados que se obtuvieron en el superconductor propuesto. Enseguida se describen los detalles y el desarrollo de cada punto.

5.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Se sintetizaron varias muestras como se describe en la sección 4.1 para obtener la fase que se estudió. Una vez hecho esto, se les hicieron estudios de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de barrido. En todas las muestras se encontró la fase que se esperaba obtener y entonces fueron seleccionadas algunas para hacer los estudios de las propiedades termoeléctricas. En todas las muestras se tiene más del 90% de la fase *LaPtSb*, lo cual se pudo comprobar con el refinamiento por el método de Rietveld.

5.1.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Para caracterizar la estructura cristalina de las muestras que se sintetizaron mediante el proceso que se mencionó antes, se hizo un estudio $\theta - \theta$ de difracción de rayos X en polvo a temperatura ambiente. Los patrones de difracción se muestran en la **Figura 5.1** y a través de un análisis con los software EVA y Match! 2 se identificaron las fases que se formaron. En las muestras se encontraron las fases: *LaPtSb* con ficha patrón 01-089-4023, la fase *PtSb₂* con ficha patrón 00-003-1178 y *La* con ficha patrón 00-002-0607. Los detalles de las fichas se pueden ver en el **Apéndice I**.

La identificación de las fases están señaladas con un asterisco en color rojo para la fase *PtSb₂* y con un triángulo verde para las impurezas de *La*.

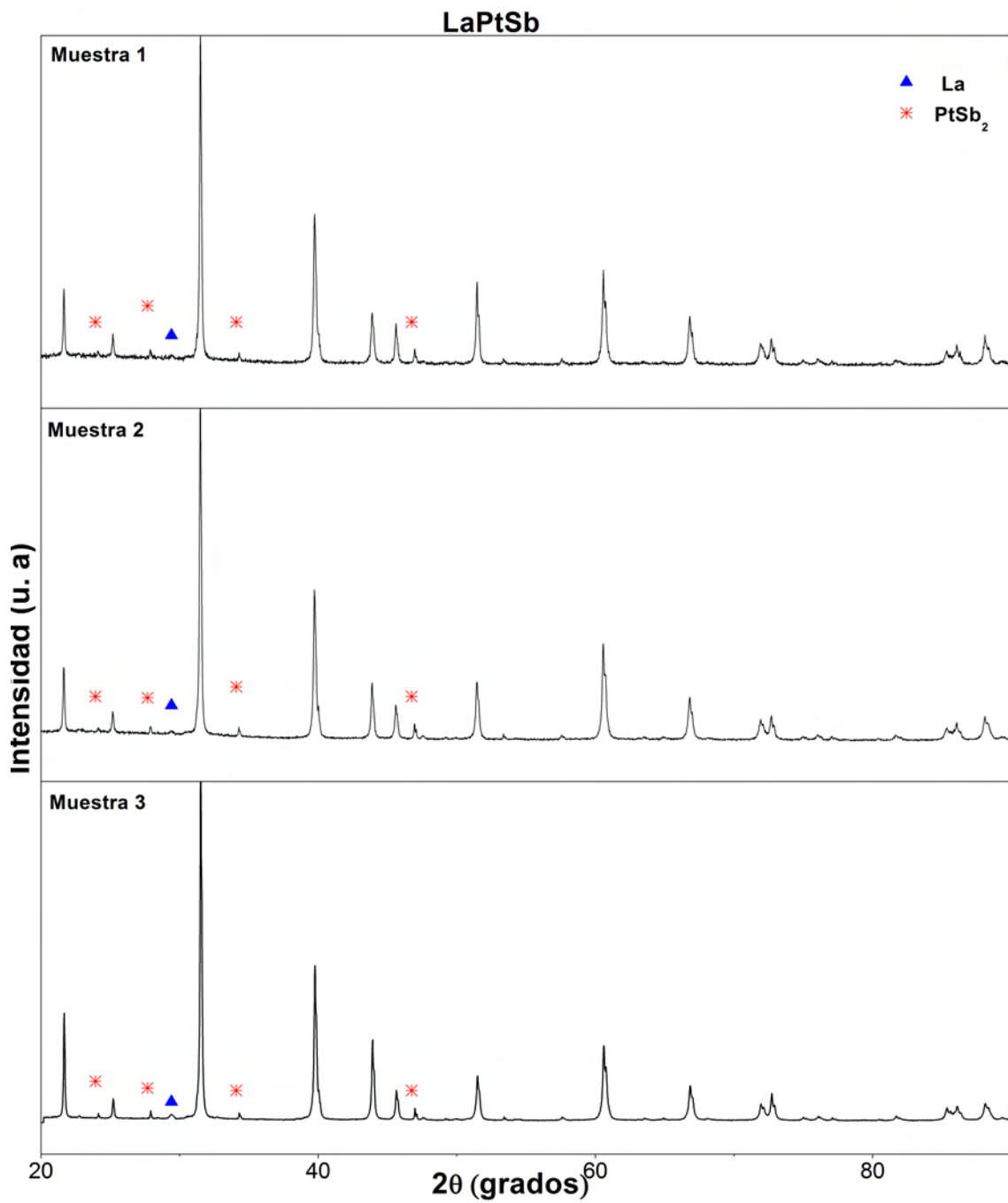


Figura 5.1: Identificación de las impurezas en el material de *LaPtSb*.

5.1.2. REFINAMIENTO POR EL MÉTODO DE RIETVELD

Con los datos de alta resolución en los difractogramas obtenidos, se demostró que las muestras sintetizadas no son puras, para determinar específicamente el porcentaje de la fase *LaPtSb*, se hicieron los refinamientos de las estructuras cristalinas por el método de Rietveld. Para esto, se usaron los datos de las fichas técnicas (**Apéndice I**) que se mencionaron anteriormente.

En la **Tabla 5.1** se muestran los resultados del refinamiento de la fase *LaPtSb*. Durante el refinamiento, los valores estadísticos (R_{wp} , R_{exp} , R_p y χ) que determinan la calidad del ajuste se estuvieron revisando, logrando alcanzar un valor de $\chi = 1.8$ para la muestra 2, estos valores se acercan mucho al valor ideal de 1. Además, los porcentajes de discrepancia entre el patrón observado y el calculado son menores al 12% en las muestras 2 y 3, para la muestra 3 es menor al 18%. En las gráficas de la **Figura 5.2** se observa que la diferencia entre el patrón observado y el calculado es casi nula, a excepción de unas reflexiones.

Los datos obtenidos del refinamiento de la fase *La* y de *PtSb₂* se muestran en el **Apéndice II**. Estos revelan que en la fase *PtSb₂* no hay cambios importantes en los parámetros de red ni en las posiciones atómicas; sin embargo, en la fase de *La* hay bastante cambio en los parámetros de red respecto a los valores reportados, esto puede deberse al tamaño de cristal de dicha estructura cristalina. De acuerdo a los resultados del refinamiento, la fase de *La* esta presente en una proporción pequeña alcanzando un valor máximo de 1.07% en la muestra 3. Podemos decir que con el modelo propuesto de refinamiento fue posible encontrar los porcentajes en peso de cada una de las fases.

En la **Tabla 5.2** se muestran los valores estimados de los porcentajes en peso de cada una de las fases. La muestra con el menor porcentaje en peso de impurezas es la muestra 3, correspondiendo apenas al 4.20% en peso. La muestra 1 es la menos pura con un 5.33% de impurezas.

Conforme a los resultados obtenidos de la difracción de rayos X y refinamiento

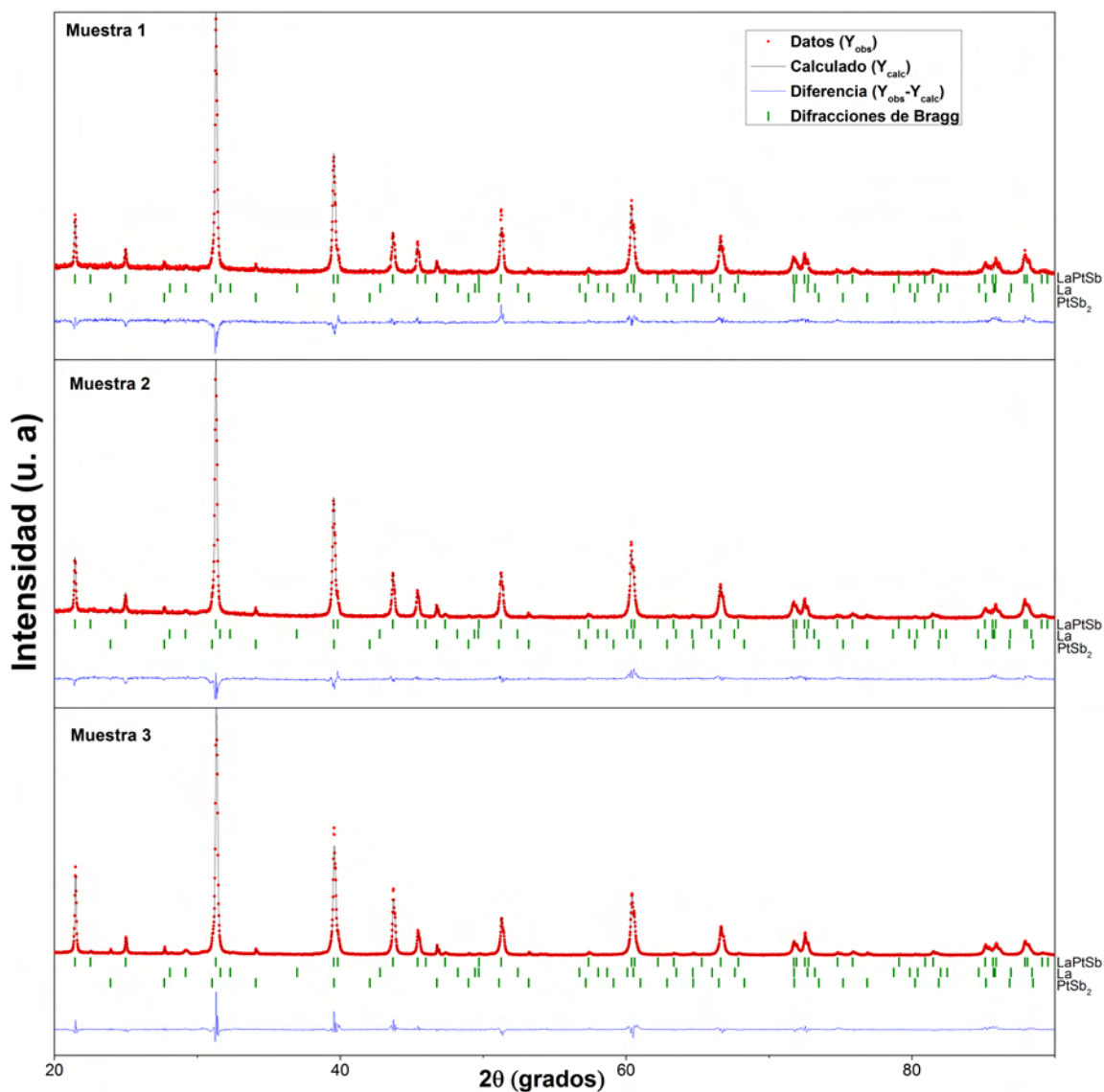


Figura 5.2: Difractogramas junto con el refinamiento por el método de Rietveld referente a la síntesis del material *LaPtSb* con las condiciones de síntesis: muestras 1 a 3.

Rietveld, la fase *LaPtSb* se obtuvo en todas las condiciones de síntesis adoptadas. Sin embargo, al analizar los difractogramas se observa una alteración en la formación pura del material que se esperaba sintetizar. Las causas posibles a la creación de las fases secundarias, puede ser por el método de síntesis que se ha utilizado, el antimonio está reaccionando con el platino de forma separada dejando solo al lantano, esto puede deberse a la electronegatividad de los elementos empleados.

		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Reportados[17]
χ		1.9	1.8	2.4	
Rp	(%)	13.5	9.2	8.4	
Rwp	(%)	17.8	11.6	10.8	
Rexp	(%)	9.1	6.2	4.5	
		Parámetros	de red		
a	(Å)	4.556(1)	4.556(1)	4.554(5)	4.560
b	(Å)	4.556(1)	4.556(1)	4.554(5)	4.560
c	(Å)	8.282(3)	8.282(2)	8.280(1)	8.263
volumen	(Å ³)	148.89(1)	148.89(7)	148.78(5)	148.80
		Posiciones	atómicas		
La1	X	0	0	0	0
	Y	0	0	0	0
	Z	0	0	0	0
Pt1	X	0.333	0.333	0.333	0.333
	Y	0.666	0.666	0.666	0.666
	Z	0.75	0.75	0.75	0.75
Sb1	X	0.333	0.333	0.333	0.333
	Y	0.666	0.666	0.666	0.666
	Z	0.25	0.25	0.25	0.25

Tabla 5.1: Datos refinados de la fase *LaPtSb* de las dos muestras sintetizadas y los obtenidos de la literatura. La desviación estándar se encuentra indicada entre paréntesis

Fase	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
LaPtSb (%)	94.77 ± 0.02	95.57 ± 0.02	95.80 ± 0.03
La (%)	0.49 ± 0.01	0.40 ± 0.07	1.07 ± 0.03
PtSb ₂ (%)	4.74 ± 0.01	4.03 ± 0.01	3.13 ± 0.01

Tabla 5.2: Porcentaje en peso de las muestras de *LaPtSb* y las impurezas de *La*, *PtSb₂*.

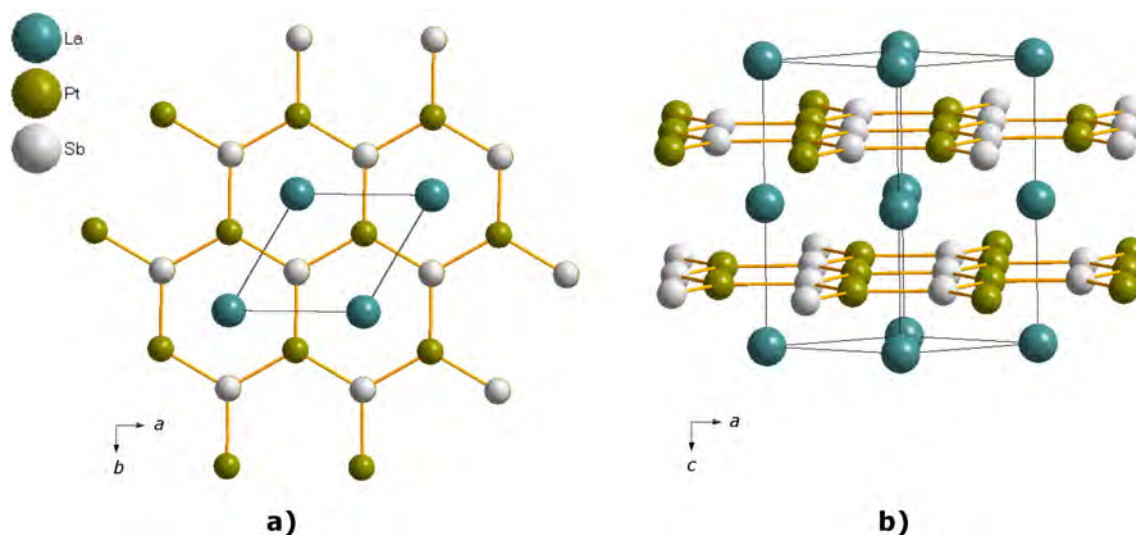


Figura 5.3: Imagen de la celda de *LaPtSb* obtenida a través del programa Diamond. **a)** muestra la celda en el plano *ab*, donde se pueden apreciar la celda y la red hexagonal. **b)** Vista de los planos desde un ángulo *ac*.

Se desarrolló una representación esquemática de la celda de *LaPtSb* usando la información que se obtuvo mediante el refinamiento (**Figura 5.3**), para esto se usó el programa Diamond 3.0. En la **Figura 5.3 a)** se representa la celda en el plano *ab* y se puede apreciar la celda en una estructura hexagonal. En los planos *ac* de la **Figura 5.3 b)** se pueden apreciar los enlaces que forman el *Pt* con el *Sb* y las capas entre los átomos de *La*.

5.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

A todas las muestras que se sintetizaron se les hizo SEM con el objetivo de obtener información morfológica y topográfica sobre la superficie. Para hacer un estudio detallado, se prepararon las muestras en polvo, fueron seleccionadas diferentes zonas

en cada muestra donde se tomaron imágenes y se hicieron mediciones de EDS. Los electrones retrodispersados exhibieron dos fases distintas en las muestras a través de los tonos de grises en las imágenes. Considerando el número atómico de cada elemento, las zonas más oscuras coinciden con el lantano, las zonas grises se pueden asociar a $PtSb_2$ y las zonas más claras con $LaPtSb$ debido a que la primera contiene menos electrones involucrados respecto a la segunda.

Se hizo análisis elemental en las zonas estudiadas, específicamente en cada fase, con el fin de confirmar la proporción de La , Pt y Sb . Los resultados obtenidos se pueden apreciar claramente en la **Figura 5.4**, donde se indican los colores de las zonas correspondientes a cada fase. También se hicieron acercamientos a cada una de las muestras para observar con mayor claridad la diferencia entre las fases obtenidas.

En las dos observamos las zonas grises y otras más claras, por lo que verificamos la presencia de dos fases: $LaPtSb$, La . En ambas muestras se tiene un color homogéneo, lo que indica que solo hay una fase mayoritaria. En la **Tabla 5.3** se reportan los porcentajes atómicos de cada zona obtenidos por medio de análisis elemental. La gráfica del estudio de análisis elemental para las zonas de $LaPtSb$ se presentan en la **Figura 5.5**. Si consideramos el número atómico entre $LaPtSb$ y $PtSb_2$ podemos ver que es muy poca la diferencia, por lo tanto no es fácil apreciar el cambio en el tono de grises de ambas fases.

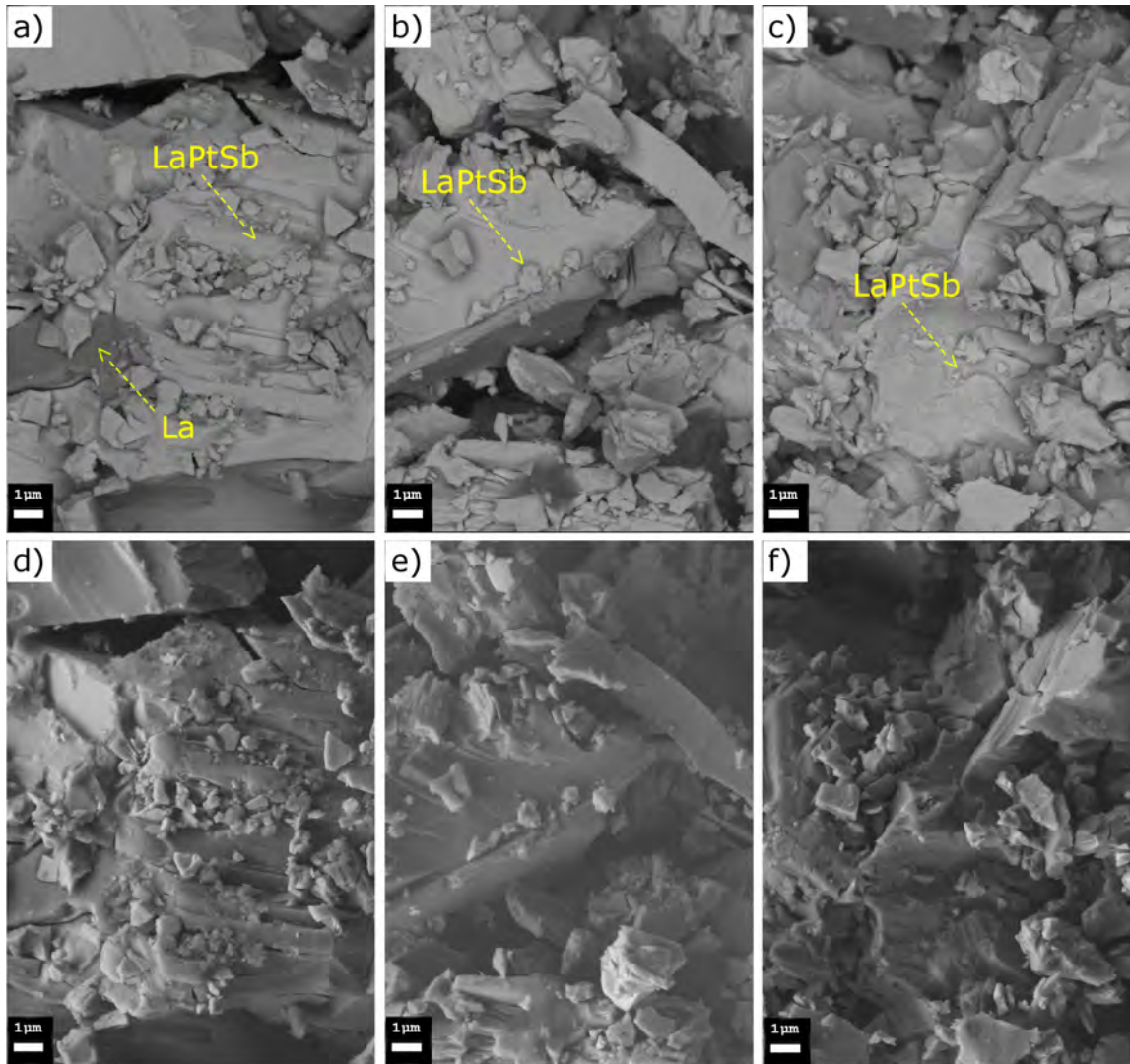


Figura 5.4: Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido donde se distinguen las fases de $LaPtSb$, $PtSb_2$ y La . a) Muestra 1, b) muestra 2 y c) muestra 3. También se tienen los acercamientos de algunas zonas específicas para cada una de las muestras cuyas imágenes correspondientes son: d) muestra 1, e) muestra 2 y f) muestra 3.

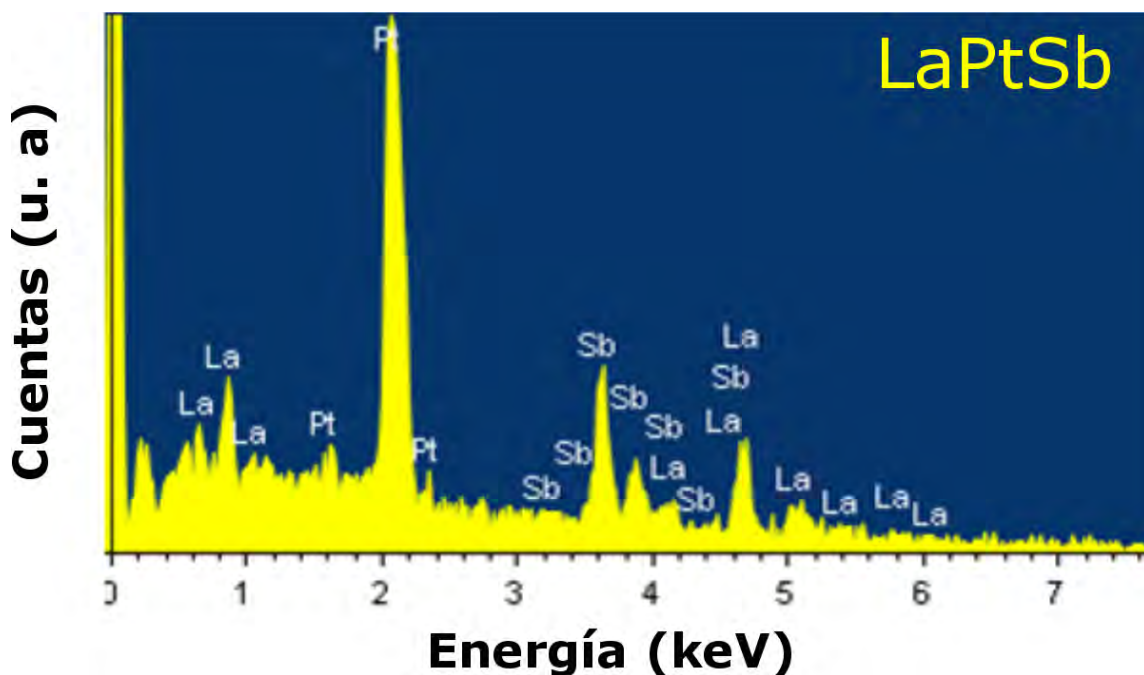


Figura 5.5: Aquí se tienen las gráficas obtenidas en el análisis elemental de las zonas de *LaPtSb* y *La*.

Compuesto (color de la imagen)		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
LaPtSb (gris claro)	% La	36.75	33.18	33.14
	% Pt	29.29	30.57	33.01
	% Sb	33.96	36.25	33.85
La (gris oscuro)	% La	100		

Tabla 5.3: Porcentajes atómicos de los elementos: *La*, *Pt* y *Sb*. Obtenidos mediante análisis elemental en las zonas correspondientes a *LaPtSb* y *La*.

En las micrografías destacan algunas zonas negras, pero su forma nos sugiere que son asignadas por la morfología de la muestra y no se trata de algún elemento puro. Para reiterar esto, se realizó análisis elemental, en esas zonas y la proporción atómica

observada fue de 37.03 % de *La*, 31.14 % de *Pt* y 31.83 % de *Sb*

Las técnicas de caracterización estructural nos permitieron concluir que no hay cantidades de elementos metálicos por separado detectables en las muestras que pudieran contribuir en el comportamiento observado.

5.2. PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS Y DE TRANSPORTE

Sistema LaPtSb

Las propiedades termoeléctricas del material se caracterizaron mediante un PPMS. Se realizaron mediciones de la resistividad eléctrica (ρ), coeficiente de Seebeck (S) y conductividad térmica (κ) en función de la temperatura. Con cada factor se puede calcular la figura de mérito y finalmente los términos que afectan la conductividad térmica κ como lo son: κ_e y κ_l .

En la **Figura 5.6** se muestra la gráfica de ρ dependiente de la temperatura para las tres muestras. Se puede observar un comportamiento metálico en las tres muestras debido a que la resistividad aumenta con la temperatura y el resultado es consistente con los estudios anteriores [24]. Cabe destacar que la resistividad es más pequeña en la muestra 3, con un valor de $\rho_{300K} = 7.504 \times 10^{-7} \Omega m$ a temperatura ambiente y con una resistividad residual $\rho_0 = 6.215 \times 10^{-7} \Omega m$. Las muestras 1 y 2 presentaron un incremento en $\rho_{300 K}$ y ρ_0 , esto puede ser causado por el tratamiento térmico que se aplicó a cada muestra, en donde se piensa que el incremento de ρ_0 puede ser debido al desorden en la formación de la solución sólida y precipitación de impurezas, por ejemplo *PtSb₂*.

El coeficiente de Seebeck o la potencia termoeléctrica S , es otro factor importante para caracterizar las propiedades termoeléctricas, este debe su comportamiento a las propiedades electrónicas del material. En las muestras policristalinas que se sinteti-

zaron, el valor de S es positivo a excepción del intervalo $10\text{ K} - 50\text{ K}$ y disminuye en todo el rango de temperatura que se hizo la medición, como se muestra en la **Figura 5.7**. S tiende a cero cuando es cercano a $T = 0\text{ K}$. Estos resultados indican que las muestras son metálicas tipo- p , donde los portadores de carga dominantes son hoyos [4], consistente con la ρ metálica que se mostró en la **Figura 5.6**.

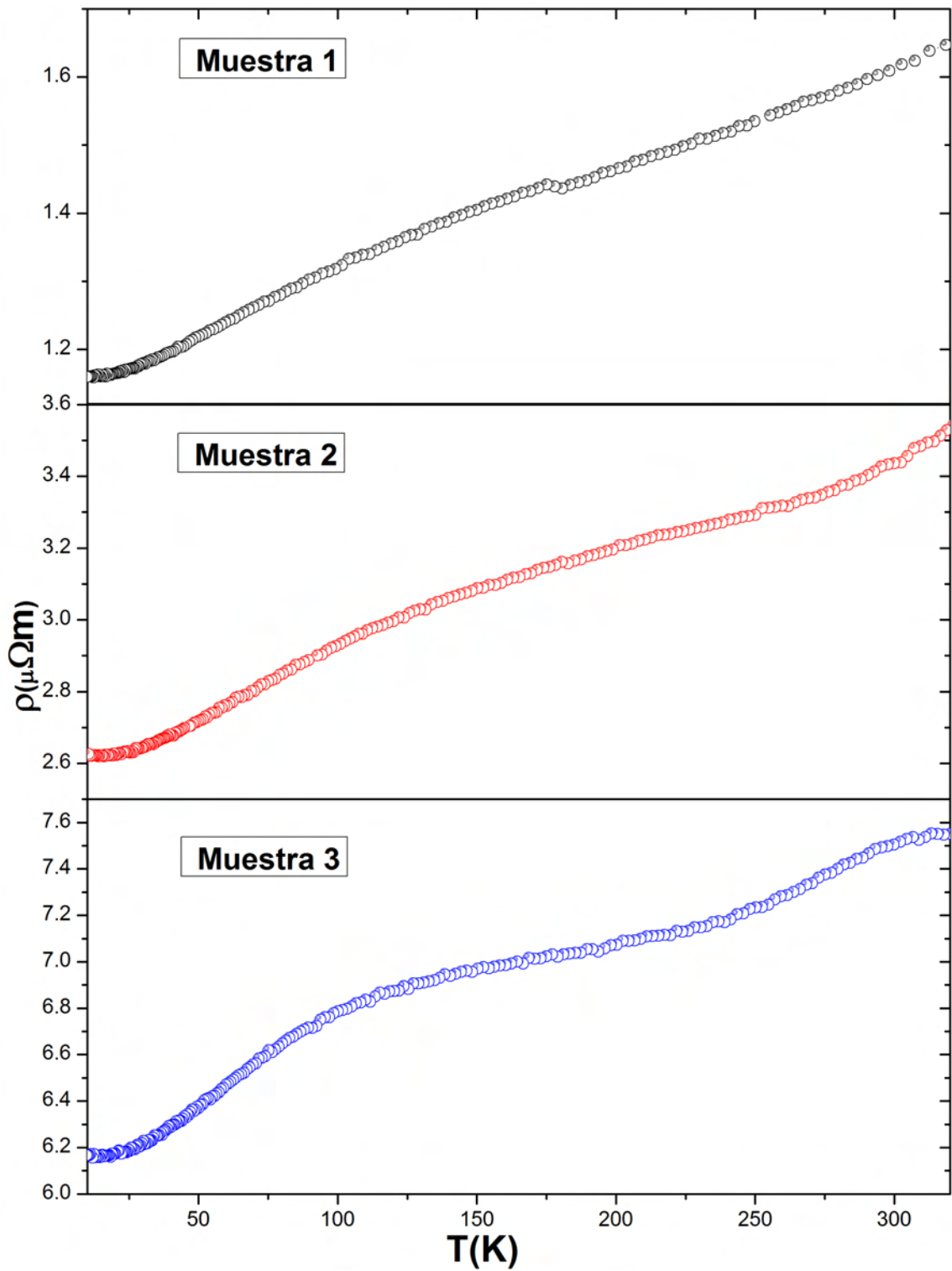


Figura 5.6: Gráficas de la resistividad en función de la temperatura para las tres muestras de LaPtSb que se sintetizaron aplicando diferentes temperaturas, se hicieron aumentos cerca de la temperatura ambiente (300 K).

La muestra 3 es la que presenta el mayor S , cuyo valor es de $25.974 \mu\text{V}/\text{K}$ a temperatura ambiente (300 K). En la muestra 1 es menor el valor de S por lo que podemos decir que el tratamiento que se aplicó influyó en las propiedades electrónicas, se determinó que en la muestra 1 el valor de S es $8.108 \mu\text{V}/\text{K}$ a temperatura ambiente (300 K) y en la muestra 2 se tiene un valor en S de $22.270 \mu\text{V}/\text{K}$ a temperatura ambiente (300 K).

Como el signo del coeficiente de Seebeck permite identificar el tipo de portadores de carga que están presentes en la conducción del material, en este caso con el comportamiento del material se puede deducir que es un conductor tipo- p . Normalmente los conductores exhiben ambos portadores de carga y el signo de S que le corresponde es del tipo de portador que se presenta más frecuente a lo largo de todas las mediciones.

Con la resistividad eléctrica y el coeficiente de Seebeck se hizo el cálculo del PF termoeléctrico mediante la relación

$$PF = \frac{S^2}{\rho}. \quad (5.1)$$

Los resultados se muestran en la **Figura 5.8**, cuyas gráficas representan la dependencia de la temperatura del factor de potencia en las tres muestras. Se puede ver que este factor aumenta cuando la temperatura crece, esto se debe a que la resistividad eléctrica en este material es pequeña, además de que el coeficiente de Seebeck tiende a crecer con el aumento de la temperatura. La pendiente en la muestra 3 es mayor porque fue la muestra que presentó el máximo valor de S y el menor valor de ρ , siendo el $PF = 1 \times 10^{-3} \text{ W}/\text{mK}$ a una temperatura de 320 K y un valor de $8.989 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{mK}$ a temperatura ambiente. La muestra 1 es la que presenta la menor pendiente debido a que presenta mayor resistividad eléctrica y un S menor, dando como resultado un $PF = 5.586 \times 10^{-5} \text{ W}/\text{mK}$ a 320 K y $4.085 \times 10^{-5} \text{ W}/\text{mK}$ a temperatura ambiente.

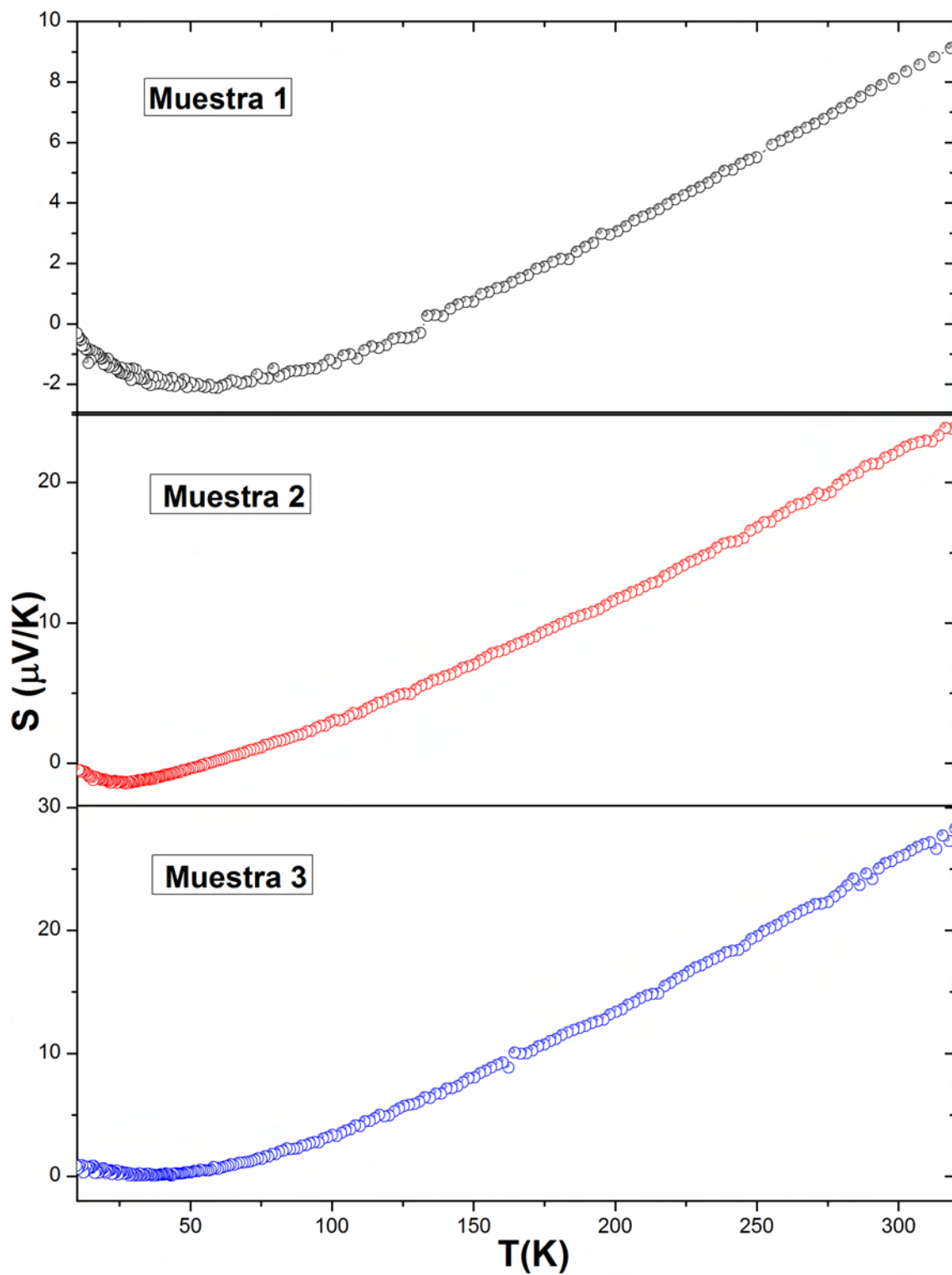


Figura 5.7: Potencia termoelectrica $S(T)$ de las tres muestras.

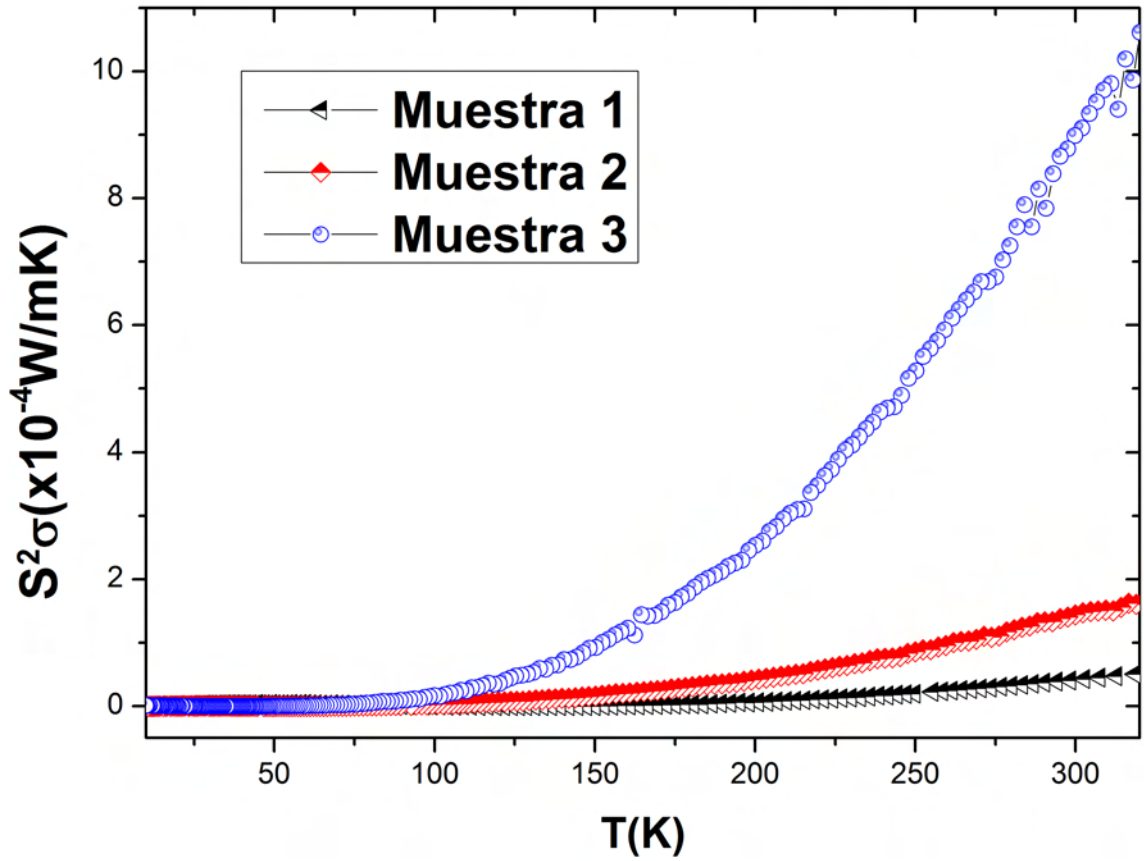


Figura 5.8: PF termoelectrico calculado con los datos experimentales para las tres muestras estudiadas.

Como se puede ver en la **Figura 5.9**, la variación de la conductividad térmica κ respecto a la temperatura aumenta al incrementar la temperatura y llega a ser de 78.34 W/Km a 300 K en la muestra 3. La conductividad térmica de los electrones de conducción κ_e se estimó mediante la ley de Wiedemann-Franz, $\kappa\rho = LT$ donde se usaron los valores experimentales de la resistividad eléctrica ρ .

Con la conductividad térmica experimental κ y la conductividad térmica de los electrones de conducción κ_e , se estimó el valor de la conductividad térmica de las vibraciones en la red κ_l . Este cálculo indica que la contribución de las vibraciones de la red es dominante en la κ de las muestras de $LaPtSb$ como se puede ver en la **Figura 5.10**.

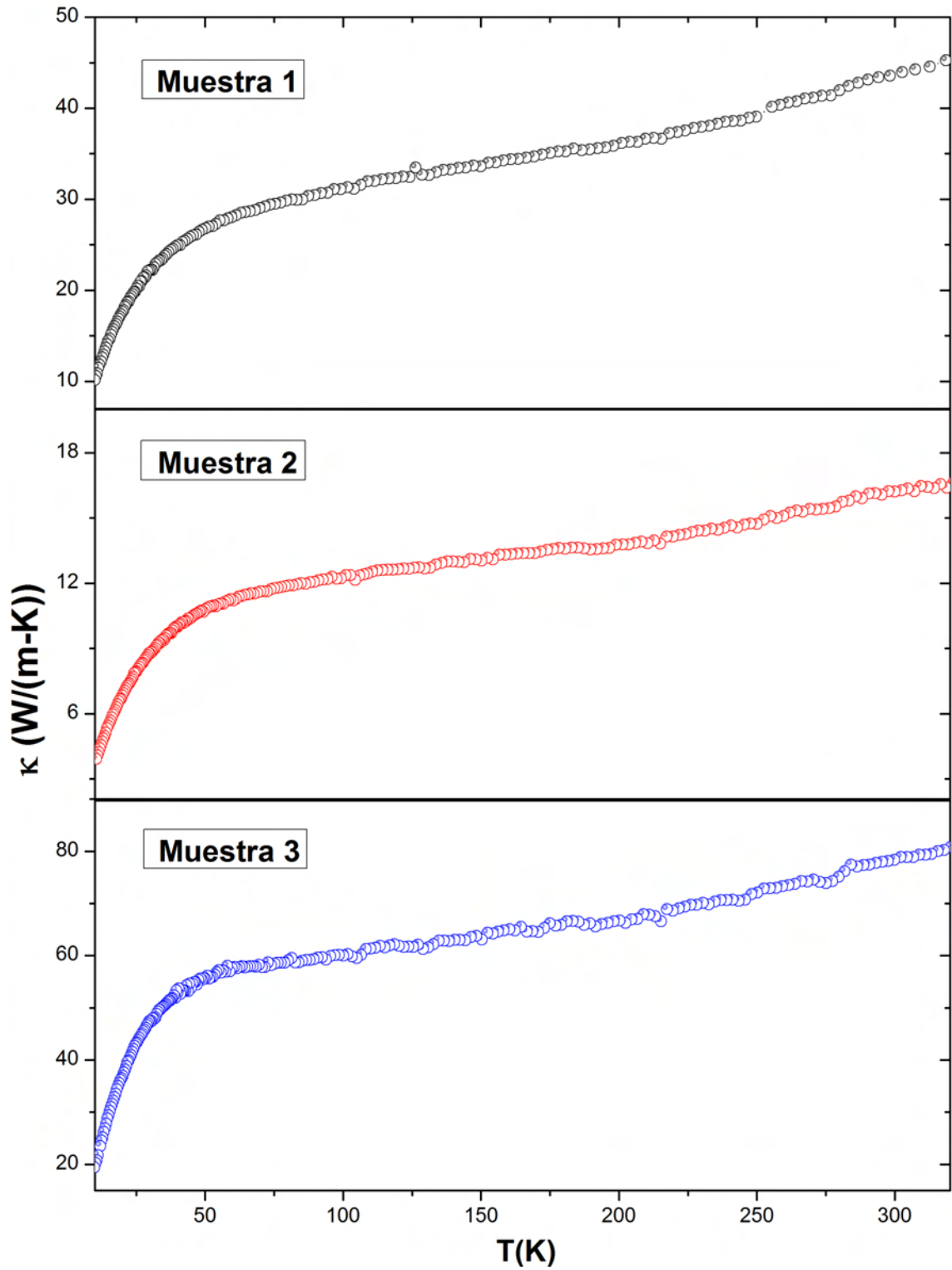


Figura 5.9: Conductividad térmica en todo el rango de temperatura que se realizaron las mediciones y el acercamiento a temperatura ambiente (300 K) de las muestras 1, 2 y 3.

Se determinó un valor de $\kappa_l = 68.597 \text{ W/Km}$ a temperatura ambiente en la muestra 3. Si comparamos estos resultados con los estudios teóricos que realizaron *J. Carrete et al.* [25], podemos demostrar que bajo las condiciones que se hicieron los estudio experimentales, el material cuya fase es *LaPtSb*, muestra un valor de κ_l muy por encima al valor de $\kappa_l = 1.7 \text{ W/Km}$ reportado por *J. Carrete et al.* Además de los estudios realizados por *J. Carrete et al.* existen otras investigaciones teóricas de este material, en las que *Xue et al.* reportan una $ZT = 1,0$ [26], sin embargo estos estudios los realizaron considerando las investigaciones hechas por *J. Carrete et al.*

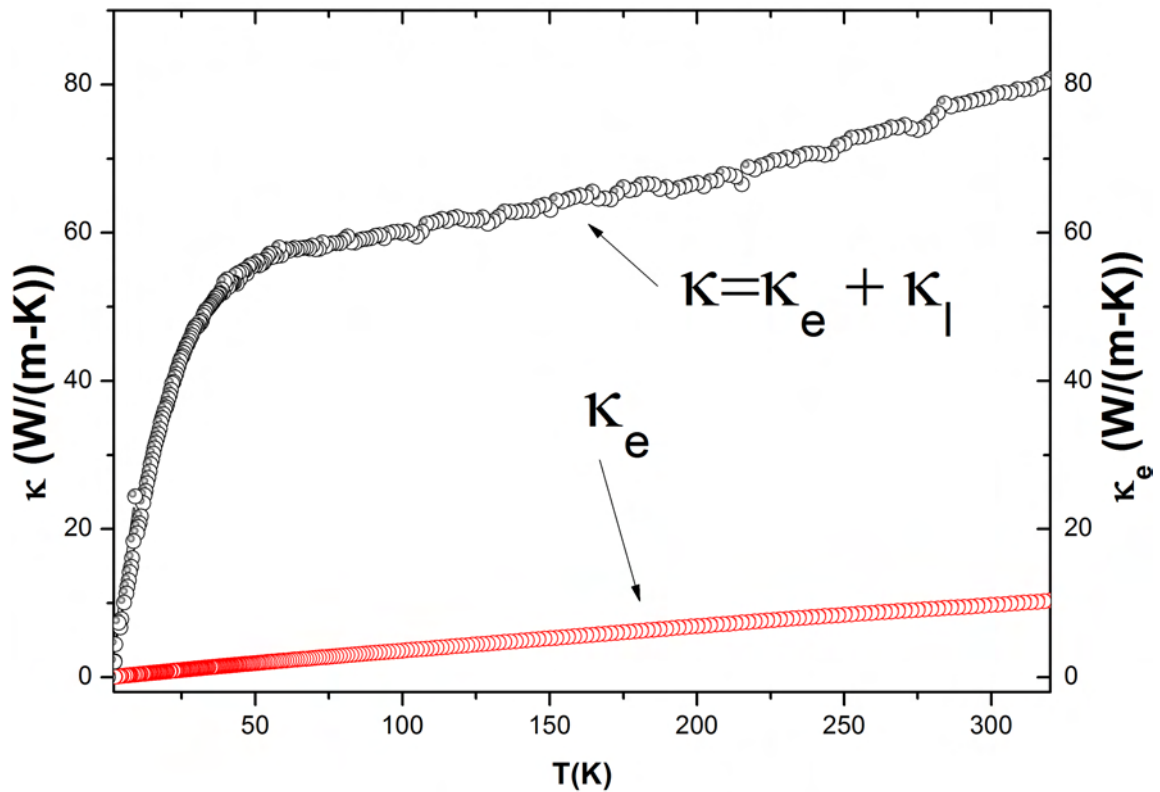


Figura 5.10: Conductividad térmica dependiente de la temperatura (curva en negro) de la muestra 3 policristalina. La curva en color rojo muestra la conductividad térmica de los electrones de conducción κ_e , estimada mediante la ley de Wiedemann-Franz con los datos de la resistividad eléctrica presentados en la **Figura 5.6**.

La figura de mérito adimensional ZT de las muestras de *LaPtSb* se muestran en la **Figura 5.11**. ZT incrementa con el aumento de la temperatura y toma un valor de

3×10^{-3} a 300 K en la muestra 3. Para las muestras 1 y 2 se tienen valores menores, alcanzando un valor mínimo en la muestra 1 con 2×10^{-3} a temperatura ambiente. Estos valores son mucho más pequeños que en los materiales termoeléctricos actuales para aplicaciones prácticas.

Como ya se ha mencionado antes, *Xue et al.* reportaron un valor de $ZT = 1,0$ para el material *LaPtSb* con portadores de carga tipo $-p$ [26]. Este fue un estudio totalmente teórico; sin embargo, cuando comparamos estos resultados con los que se obtuvieron vemos que éstos últimos se encuentran muy por debajo de los valores teóricos. Esto se debe principalmente a que la contribución de las vibraciones de la red en la κ , hacen que no se tenga un valor de ZT eficiente. Para aplicaciones prácticas la ZT debe ser mayor o igual a 1.0.

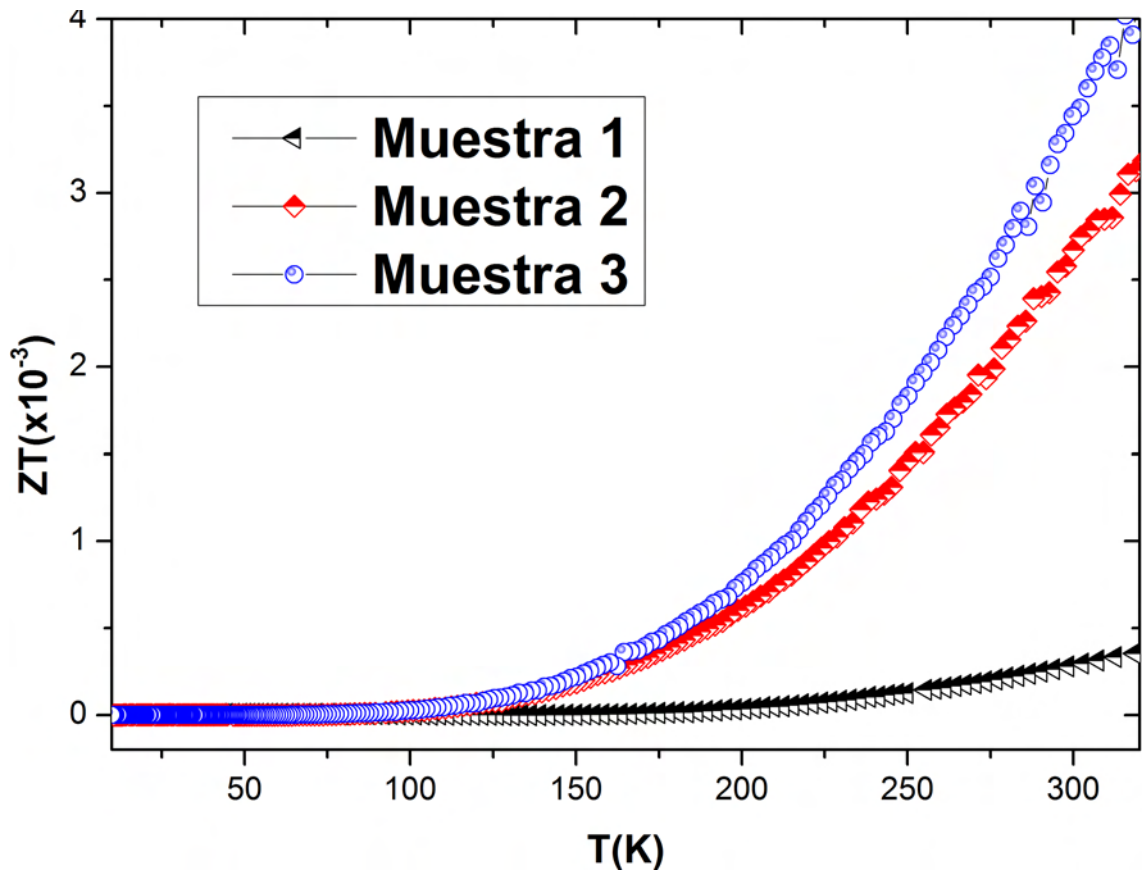


Figura 5.11: Figura de mérito ZT de *LaPtSb* como función de la temperatura en las tres muestras.

Propiedad		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Reportados[17, 24, 26]
ρ	Ωm	1.60×10^{-6}	3.43×10^{-6}	7.50×10^{-7}	1.5×10^{-6}
S	$(\mu V m)$	8.10	22.27	25.97	
$S^2 \sigma$	(W/mK)	4.08×10^{-5}	1.44×10^{-4}	8.98×10^{-4}	
κ	(W/mK)	43.57	16.21	78.34	
κ_e	(W/mK)	4.52	2.13	9.74	
κ_l	(W/mK)	39.05	14.08	68.59	1.72
ZT		2.79×10^{-4}	0.002	0.003	1.0

Tabla 5.4: Tabla de los parámetros termoeléctricos a temperatura ambiente (300 K) en las muestras de *LaPtSb*.

Este fenómeno no puede ser provocado por las impurezas de lantano, ya que representa menos del 2% en peso del porcentaje en las muestras. Además, este elemento por si solo cuenta con una conductividad térmica muy baja al igual que la resistividad eléctrica ($61.5 \times 10^{-8} \Omega m$). Si comparamos los resultados obtenidos en el material con los valores reportados del lantano, podemos observar que el *LaPtSb* tiene un orden de magnitud de 10 veces menor al del lantano y respecto a la conductividad térmica se tiene un valor de tres veces a la del lantano solo.

Respecto a la fase de *PtSb₂*, se ha reportado que es un material semiconductor y que el valor de $S \sim 250 \mu V/K$ a una temperatura de 150 K [59], mientras que la fase de *LaPtSb* tiene un comportamiento metálico y el valor de $S = 8.03 \mu V/K$ a 150 K. Con esto podemos descartar que los resultados obtenidos pertenecen a las impurezas del material.

Por último, al comparar los parámetros termoeléctricos obtenidos de las tres muestras que se sintetizaron ver la **Tabla 5.4**, a base de los tres tratamientos térmicos diferentes, podemos darnos cuenta de que el material *LaPtSb*, es muy susceptible al tratamiento térmico que se realiza, en este caso por el método elegido (horno de arco eléctrico) de síntesis podemos ver que se favorece cuando se aplica más tiempo al tratamiento térmico posterior a la síntesis. En la muestra 3 el coeficiente de See-

beck aumentó en comparación a las otras muestras y redujo la resistividad eléctrica favoreciendo la figura de mérito ZT . Sin embargo, no podemos decir lo mismo para la muestra 1 ya que en esta se obtuvo el valor más bajo de ZT , lo cual se debe principalmente al S .

Con esto termina el análisis del componente $LaPtSb$.

Cuasicristales y sistema superconductor $TmRh_4B_4$

En esta parte se presentan los estudios de las propiedades termoeléctricas en los materiales cuasicristalinos: $YMgZn$, $TbMgZn$, $AlNiCo$ y $AlMnPd$. Estos materiales fueron sintetizados y caracterizados por *I. R. Fisher et al.* Las primeras fases que estos investigadores estudiaron son $YMgZn$ y $TbMgZn$, estas son cuasicristales icosaédricos [43]. Después continuaron sus estudios con los cuasicristales icosaédrico $AlNiCo$ [60] y decagonal $AlMnPd$ [61].

Las propiedades de transporte de todas las muestras se midieron usando el sistema TTO del PPMS, en un rango de temperatura de 2 a 375 K . En la **Figura 5.12** se presentan las gráficas del sistema $i-YMgZn$. Se obtuvo ρ en función de la temperatura (**Figura 5.12 a**) y de acuerdo a los resultados para este sistema el comportamiento es metálico.

Los datos de la termopotencia S en este material, se presentan en la **Figura 5.12** inciso **b**) y se puede ver que es muy bajo ($S < 10 \mu V/K$) en el rango de temperatura que se hicieron las medidas. Respecto a la conductividad térmica (ver la **Figura 5.12** inciso **c**) se puede observar que es típica de un cuasicristal ya que es pequeña (muy por debajo que en los metales).

Se calculó el PF con los valores experimentales de ρ y S , en la **Figura 5.12** inciso **d**) se puede observar la gráfica en función de la temperatura. De acuerdo a los resultados, en este sistema no hay gran contribución eléctrica mediante este factor.

El siguiente compuesto que se estudio, es el material cuasicristalino $TbMgZn$. Las

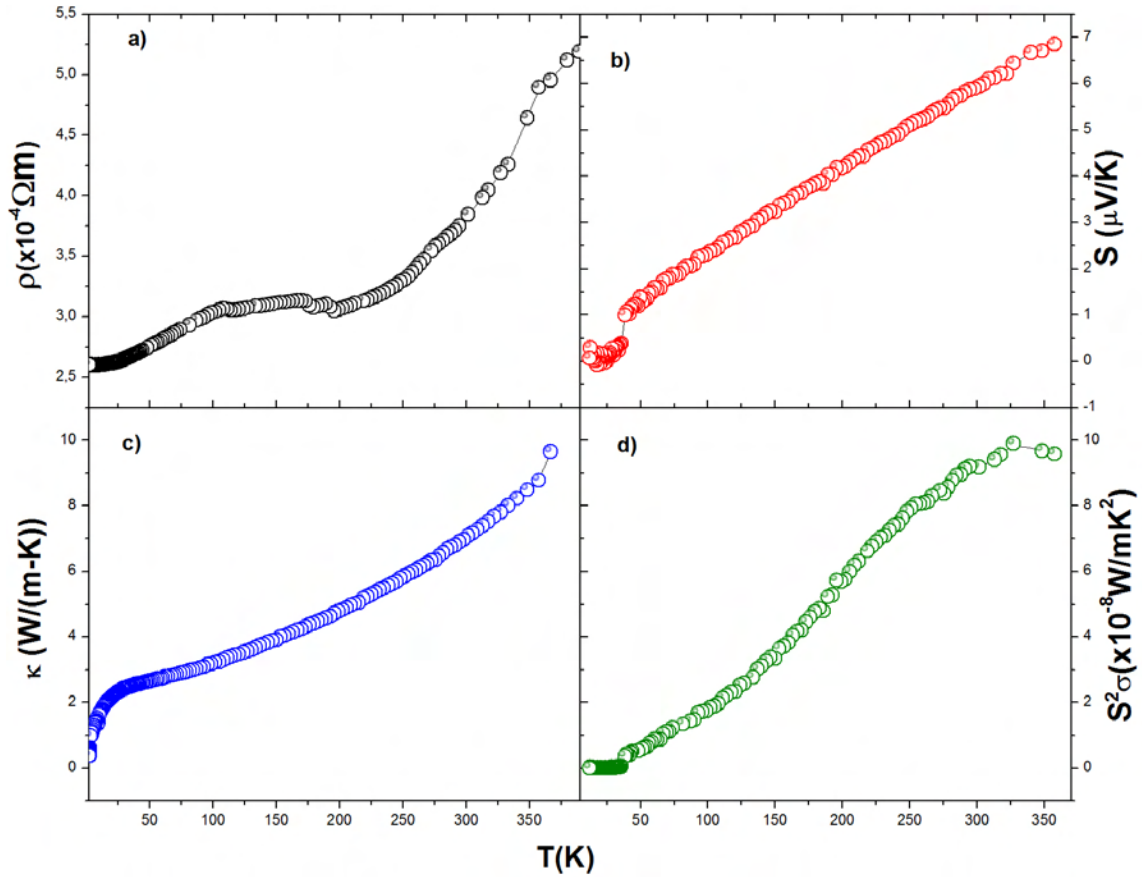


Figura 5.12: Gráficas obtenidas de: **a)** resistividad eléctrica, **b)** coeficiente de Seebeck, **c)** conductividad térmica y **d)** factor de potencia. En el sistema cuasicristalino YMgZn.

mediciones que se realizaron se muestran en la **Figura 5.13**. En el inciso **a)** de esta figura se presenta la gráfica de ρ en función de la temperatura. Aquí se identifica un comportamiento metálico en todo el rango de temperatura.

Se obtuvo un comportamiento bastante anómalo en las mediciones de la termopotencia, esto se puede ver en el inciso **b)** de la **Figura 5.13**. Existe un cambio de signo en el valor de S a una temperatura de 175 K , esto podría deberse a que hay un cambio portadores de carga.

La conductividad térmica es típica de un cuasicristal (ver inciso **c)** de la **Figura 5.13** ya que es pequeña comparada con la de materiales metálicos, sin embargo aún

es alta ($\kappa > 1 \text{ W/Km}$) a temperatura ambiente. Al calcular el PF , se puede ver en la gráfica de **Figura 5.13** inciso **d**) que existe un mínimo a 175 K , justo cuando hay un cambio de portadores de carga en S .

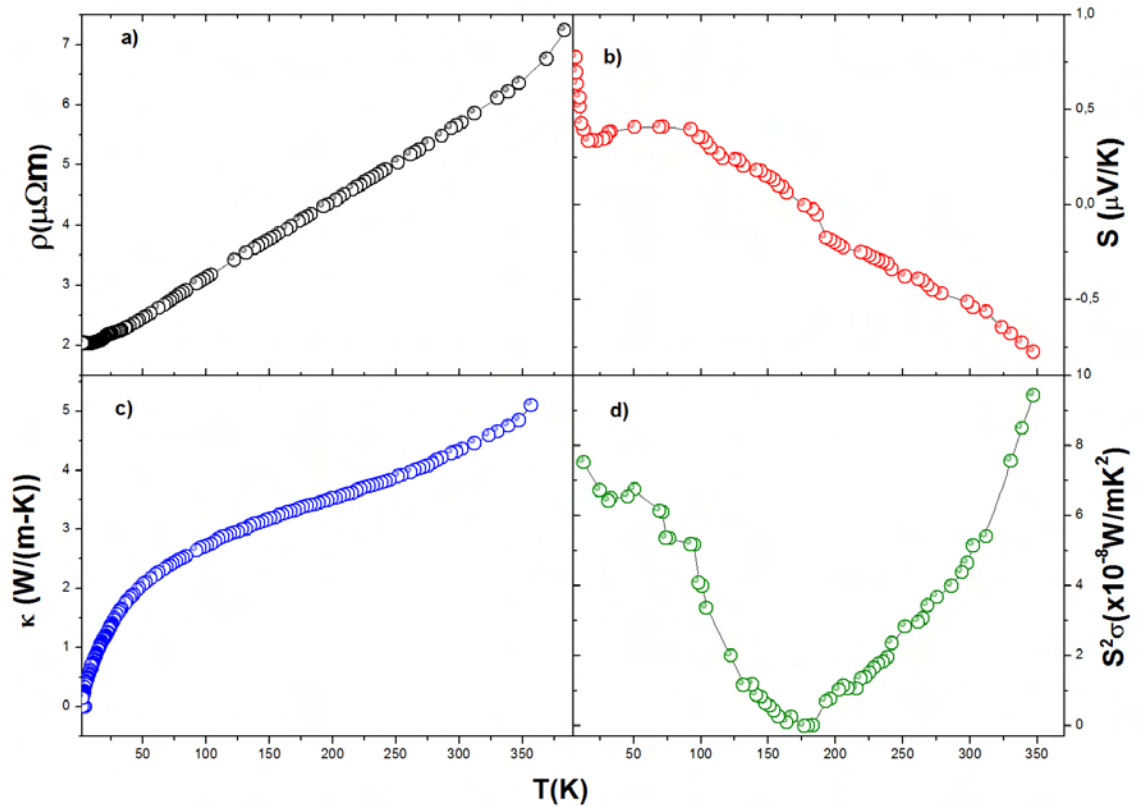


Figura 5.13: Gráficas obtenidas de: **a**) resistividad eléctrica, **b**) coeficiente de Seebeck, **c**) conductividad térmica y **d**) factor de potencia. En el sistema cuasicristalino TbMgZn.

Los resultados de las mediciones en el material cuasicristalino AlCoNi se muestran en la **Figura 5.14**. Los incisos **a**) y **b**) presentan las gráficas de la resistividad eléctrica y el coeficiente de Seebeck respectivamente. Se puede apreciar un comportamiento anómalo en ρ y un cambio drástico en el signo de S aproximadamente a los 118 K .

El último material cuasicristalino que se estudio es AlMnPd y los resultados que se obtuvieron se pueden ver en la **Figura 5.15**. En este caso se tiene un gran valor en el coeficiente de Seebeck (inciso **b**)) a temperatura ambiente; lamentablemente la conductividad térmica (inciso **c**)) es mayor a la que se obtuvo en los cuasicristales

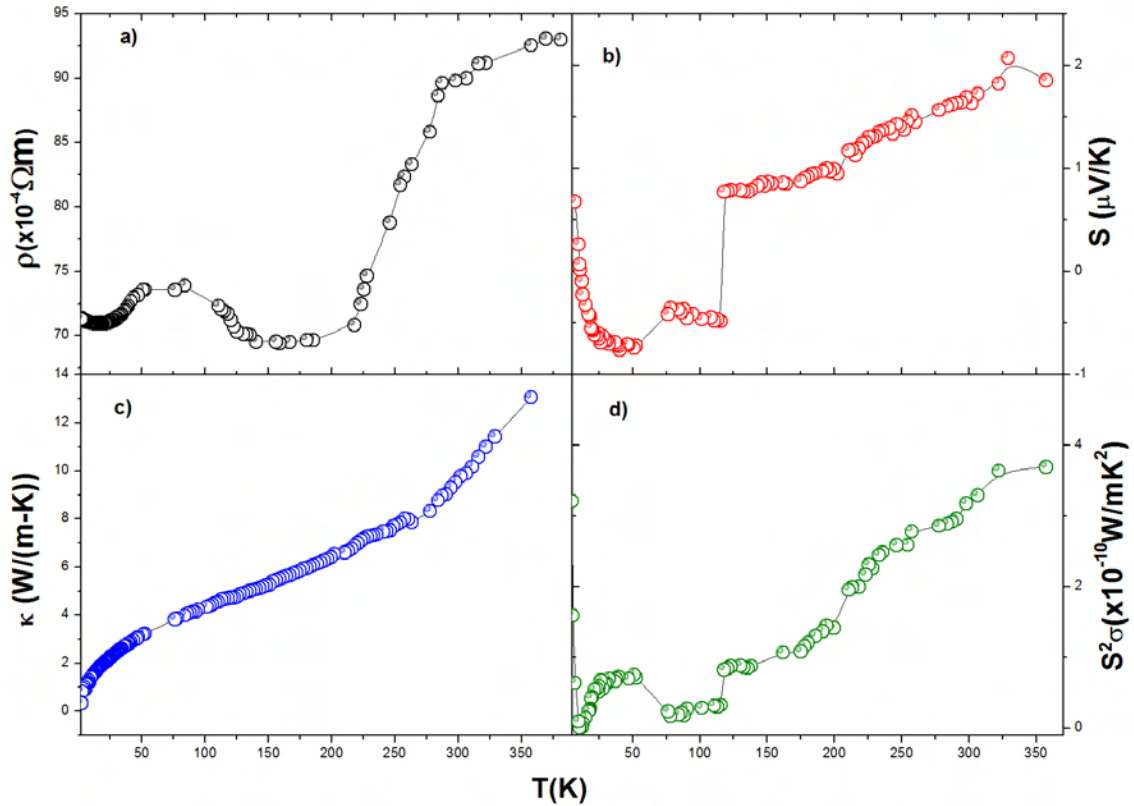


Figura 5.14: Gráficas obtenidas de: **a)** resistividad eléctrica, **b)** coeficiente de Seebeck, **c)** conductividad térmica y **d)** factor de potencia. En el sistema cuasicristalino AlCoNi.

anteriores. Aún así, el PF (inciso **d)**) se ve favorecido por los valores de S

Los cuasicristales con mayor resistividad $\rho(T)$ son: i-YMgZn y d-AlNiCo, cuyos valores adquiridos son de $3.8 \times 10^{-4} \Omega m$ y $8.9 \times 10^{-4} \Omega m$ a temperatura ambiente (300 K). De modo que el cuasicristal de AlNiCo presentó mayor resistividad eléctrica.

Respecto a los otros dos materiales, presentan menor ρ con valores de $5.7 \times 10^{-6} \Omega m$ en la fase cuasicristalina de TbMgZn y $2.9 \times 10^{-6} \Omega m$ en la fase de AlMnPd. También se puede observar que en las cuatro muestras cuasicristalinas la ρ parece ser metálica, debido a que disminuye al reducir la temperatura. Aunque se ha reportado que en general los cuasicristales presentan una ρ contraria a esta *Fisher et al.* [43].

Existen algunas investigaciones donde los resultados que hemos obtenido coinciden

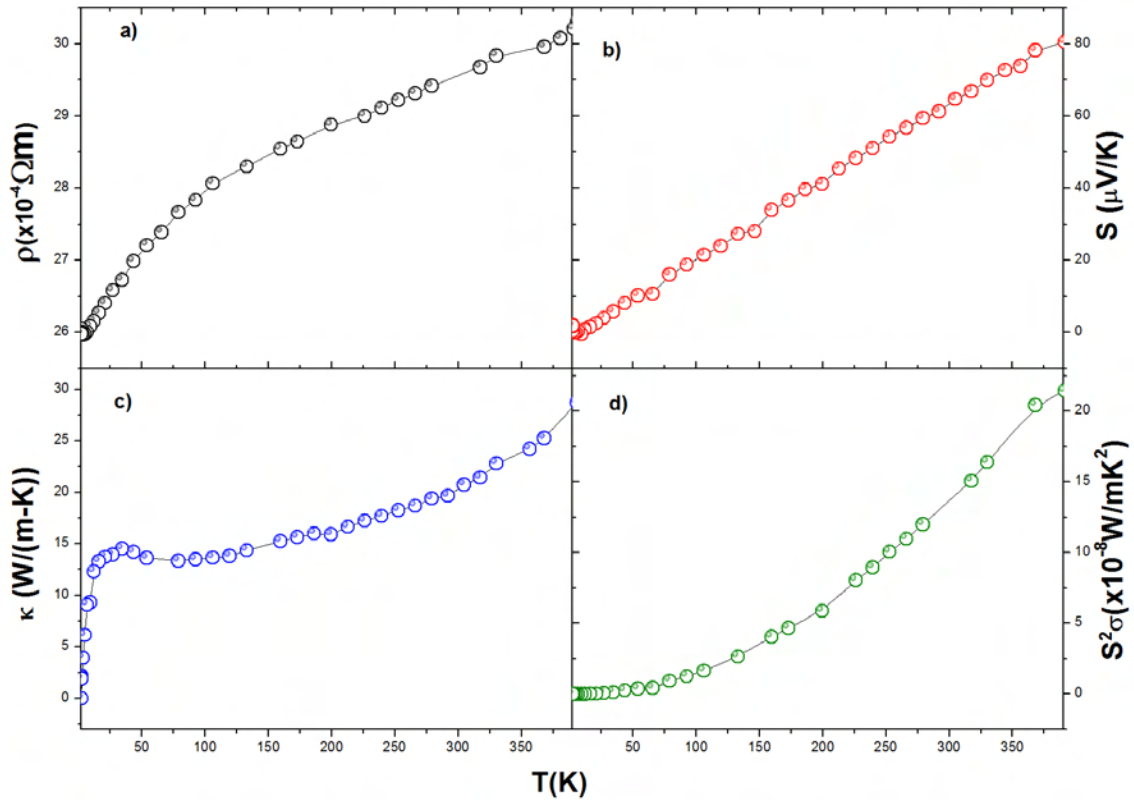


Figura 5.15: Gráficas obtenidas de: **a)** resistividad eléctrica, **b)** coeficiente de Seebeck, **c)** conductividad térmica y **d)** factor de potencia. En el sistema cuasicristalino AlMnPd.

en la tendencia metálica, como es el caso de las fases AlNiCo, YMgZn y TbMgZn [43, 50, 51]. Las explicaciones que existen respecto a las diferencias entre el comportamiento metálico y no metálico se ha explicado por una parte a la anisotropía en la fase AlNiCo y por otro lado a una fase secundaria romboédrica en YMgZn y TbMgZn.

El valor de S en todas las muestras a excepción de la fase AlMnPd es muy pequeño ($S < 10 \mu V/K$). Se obtuvo un valor de $5.9 \mu V/K$ en la fase de YMgZn y el comportamiento de $S(T)$ coincide bastante con lo reportado por *K. Gianni et al.*[44], de manera que es positivo en todo el rango de temperatura en que se hizo la medición. Otra fase cuyo comportamiento es similar, es AlMnPd que presenta mayor S con un valor de $64.6 \mu V/K$ a temperatura ambiente, lo cual es menor a $85 \mu V/K$ que fue reportado por *A. L. Pope et al.*[40]; sin embargo, el comportamiento de S es muy parecido.

Como se puede observar en el inciso **b)** de la **Figura 5.13**, la fase cuasicristalina de TbMgZn tiene un comportamiento muy diferente a las demás. Presenta un aumento en S cuando la temperatura disminuye. Aunque esto parece ser poco común en cuasicristales, en estudios anteriores se han observado resultados parecidos, justamente en aleaciones de Ni-Zr, Mg-Zn, etc [62]. A los cuales se les ha nombrado metales amorfos y el comportamiento lo atribuyen a la falta de cristalización por un enfriamiento rápido [63].

Las cuatro muestras presentan un aumento con el incremento de la temperatura en κ , se puede observar que en las cuatro muestras se tiene una κ pequeña, tal y como se ha reportado en estudios anteriores. La muestra que presenta el valor más bajo es el cuasicristal AlNiCo con una $\kappa = 9.7 \text{ W/mK}$ a 300 K , *K. Edagawa et al.* [47] ha reportado un valor más pequeño ; sin embargo con la misma tendencia. Respecto a la fase que muestra la mayor κ es AlMnPd con un valor de 20.7 W/mK a 300 K y *A. Bilusic et al.* [41] reporta un valor de 3.4 W/mK a 300 K lo cual muestra que nuestros resultados se encuentran muy por encima de lo esperado, esto se puede deber al tipo de método utilizado para medir κ .

Las propiedades de transporte eléctrico ρ , S y térmico κ son necesarias para calcular la eficiencia de cada material, es decir la *figura de mérito* adimensional ZT . Un factor importante en el cálculo de ZT es el PF termoeléctrico. Con este factor se puede adquirir información acerca de las propiedades eléctricas del material y básicamente define lo grande que es la ZT , a no ser que la κ sea muy pequeña. Es por eso que en todas las muestras se calculó el PF y así mismo los valores de ZT (ver la **Figura 5.16**).

El material cuasicristalino que tiene el mayor $PF = S^2\sigma$ es el AlMnPd con un valor de $1.3 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ a 300 K y al ser dividido por la κ logra un valor de $ZT = 0.02$. En este material se ha reportado una figura de mérito $ZT = 0.08$ por *A. L. Pope et al.* [40]. De la misma manera se llega al resto de los valores en los materiales, la fase cuasicristalina que presenta menor valor es TbMgZn con un valor de 3.5×10^{-6} .

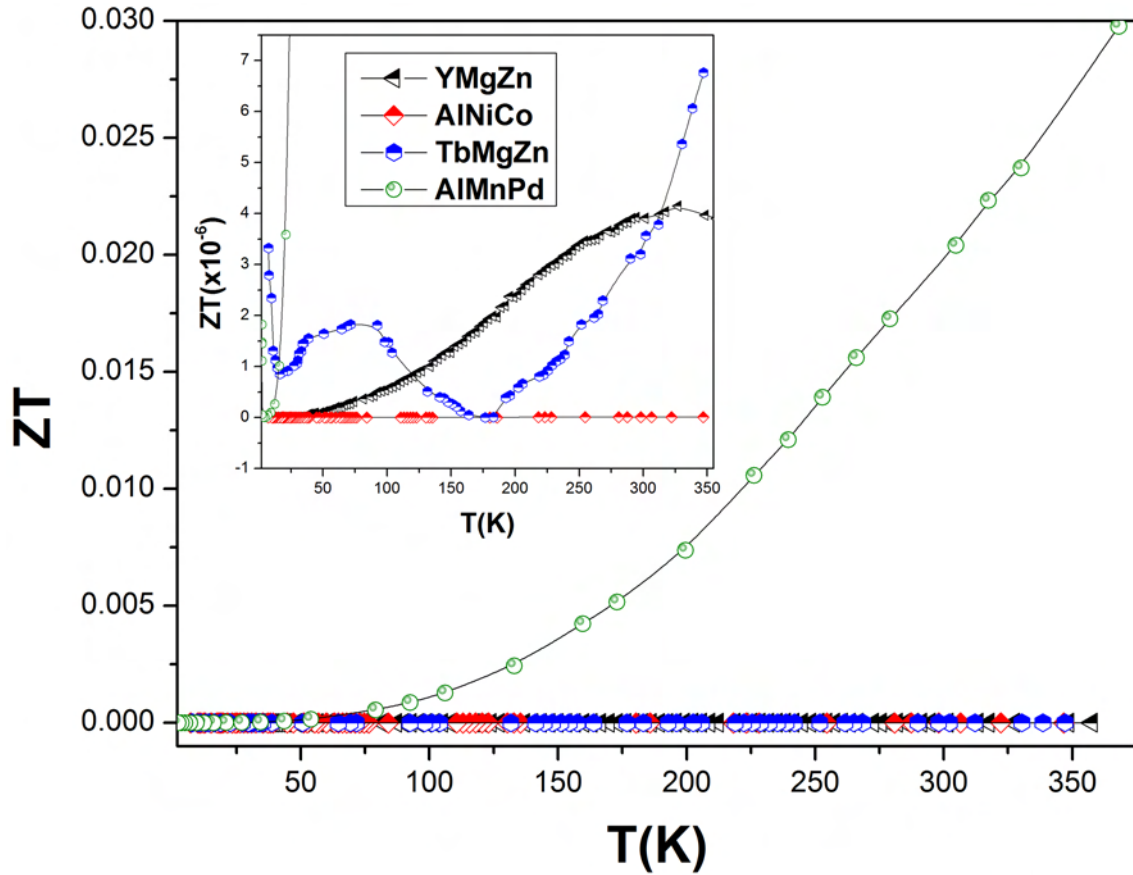


Figura 5.16: Gráficas de la figura de mérito ZT para las cuatro muestras cuasicristalinas. Se presenta una ampliación gráfica al fondo.

Para estudiar las propiedades termoeléctricas en el material superconductor $TmRh_4B_4$, se hicieron las mediciones correspondientes de resistividad eléctrica y se obtuvieron los resultados mostrados en la **Figura 5.17**. Se puede ver que hay una disminución repentina a una temperatura crítica $T_c = 9.5 K$ aproximadamente, en la literatura *H. C. Hamaker et al.* [52] reportan una temperatura crítica de $9.8 K$. La diferencia entre los resultados obtenidos y los que se han reportado antes puede deberse a que nuestro experimento lo realizamos mediante el método de dos puntas, el cual utiliza el PPMS en el sistema de TTO, se sabe que es menos sensible que el método de cuatro puntas.

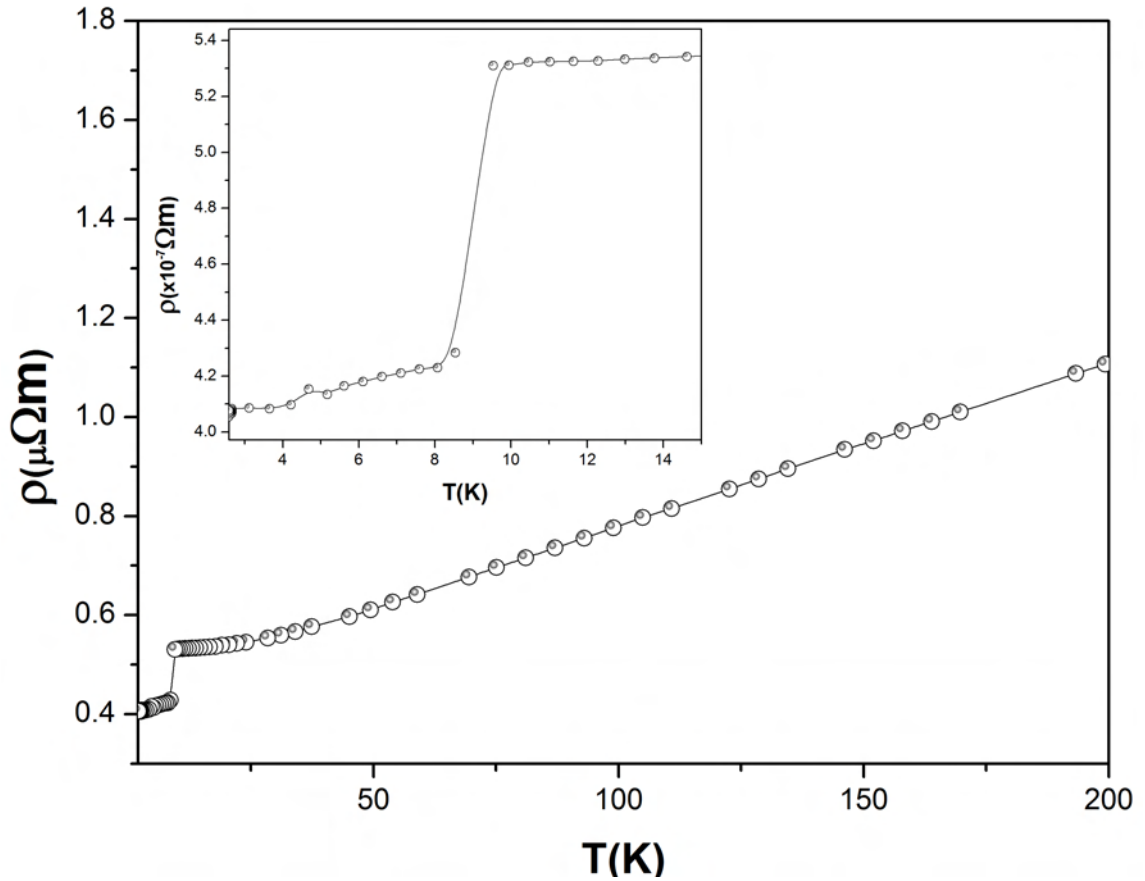


Figura 5.17: Resistividad eléctrica dependiente de la temperatura en el superconductor TmRh_4B_4 , se agrega el gráfico cerca de la temperatura crítica T_c en donde se aprecia la disminución repentina de la resistividad.

Otra propiedad importante en los materiales termoeléctricos, es el coeficiente de Seebeck o potencial termoeléctrico S . En la **Figura 5.18** se muestra la gráfica que se obtuvo de dicha propiedad. Aunque se pueden observar dos disminuciones importantes en la gráfica, nos centramos en la disminución que se presenta cerca de la temperatura crítica T_c . En el estado superconductor disminuye bastante el valor de S y después parece aumentar. De acuerdo la ec. (2.2) y recordando que $V = RI$, el valor de V debe ser 0 ya que la $\rho \sim 0$. También podemos notar que $S(T)$ es positivo en toda la región de medición y entonces los portadores de carga deben ser huecos.

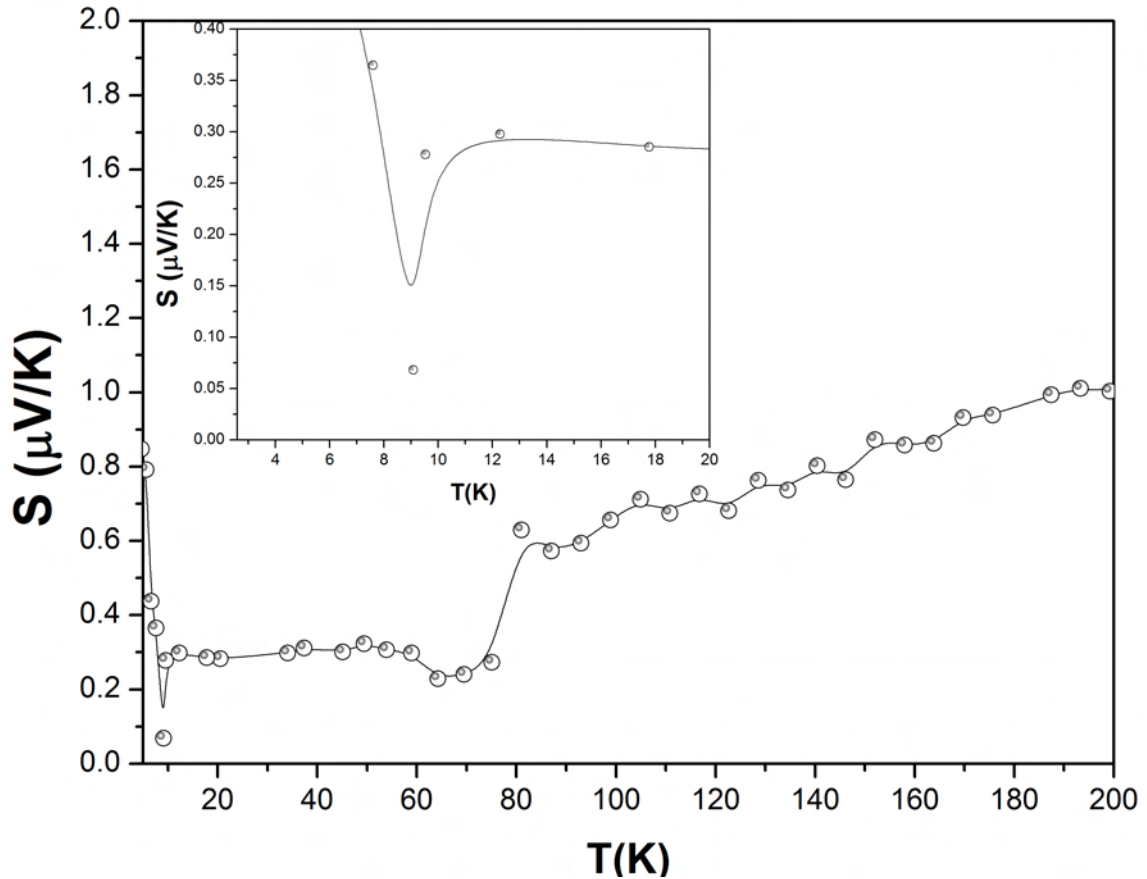


Figura 5.18: Gráfica del comportamiento en el potencial termoelectrico S en función de la temperatura en el superconductor TmRh_4B_4 . Se presenta un aumento cerca de la temperatura crítica T_c .

La conductividad térmica $\kappa(T)$ del superconductor TmRh_4B_4 se presentan en la **Figura 3.10**. Se puede apreciar que es relativamente pequeña; sin embargo, al visualizar el comportamiento cerca de la temperatura crítica $T_c = 9.5 \text{ K}$ se observa que justamente en la transición disminuye un poco la $\kappa(T)$, se desconocen las razones por las cuales sucede este comportamiento ya que no se ha encontrado algo parecido la literatura. Sin embargo, se podrían hacer más estudios de este sistema, respecto a las propiedades de transporte térmico (por ejemplo capacidad calorífica) y tratar de analizar los cambios ocurridos mediante otras técnicas.

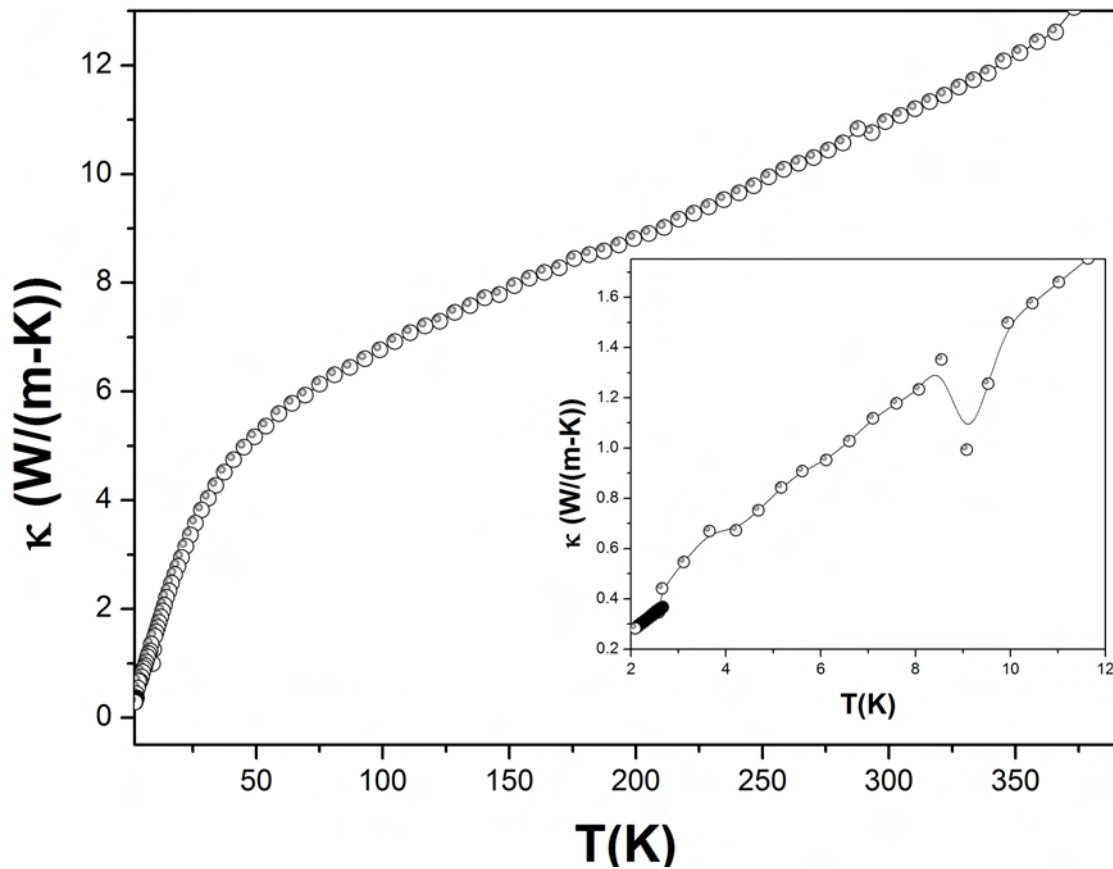


Figura 5.19: Comportamiento de la conductividad térmica $\kappa(T)$ en función de la temperatura en el superconductor TmRh_4B_4 . Se presenta un aumento cerca de la temperatura crítica T_c .

Finalmente, en la **Figura 5.20** se muestra la figura de mérito ZT correspondiente al superconductor TmRh_4B_4 , así como el factor de potencia termoeléctrico $S^2\sigma$. De esta manera se pueden comparar los factores involucrados existentes antes y después de realizar el cálculo de $S^2\sigma \times 1/\kappa$, para determinar ZT . Como se puede ver en la gráfica, la figura de mérito es pequeña en todo momento, a temperatura ambiente presenta un valor de 4.9×10^{-5} , motivo por el cual se podría descartar como un material termoeléctrico eficientemente.

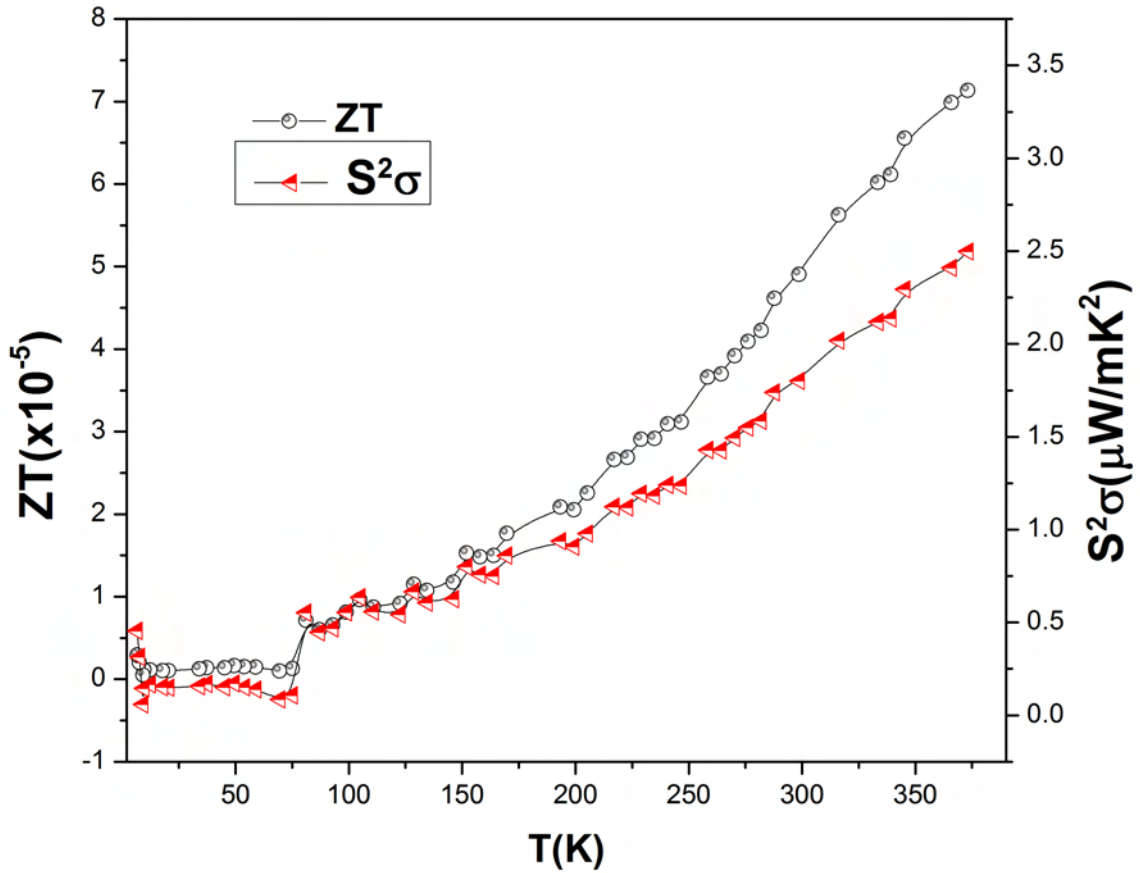


Figura 5.20: Gráficas de la figura de mérito ZT y el factor de potencia $S^2\sigma$, ambas en función de la temperatura del superconductor TmRh_4B_4 .

Después de todas las mediciones que se hicieron en los materiales: aleación intermetálica, cuasicristales y el superconductor TmRh_4B_4 , se realizó una comparación de los valores obtenidos a 300 K de temperatura, para esto se hizo la **Tabla 5.5** como apoyo. Al observar la tabla, podemos darnos cuenta de que en este estudio que se hizo, la fase cuasicristalina AlMnPd presentó mayor figura de mérito ZT , esto puede deberse a que presenta el potencial termoeléctrico S más alto. Se podría pensar que el material superconductor TmRh_4B_4 debería tener el valor más alto de ZT porque la σ es muy grande, sin embargo a temperatura ambiente no es muy diferente a la de los cuasicristales; además, el coeficiente de Seebeck S es muy pequeño para este sistema.

	Aleación		Cuasicristales			Supercon-
	intermetálica					ductor
	LaPtSb	YMgZn	TbMgZn	AlNiCo	AlMnPd	TmRh ₄ B ₄
ρ (Ωm)	7.50×10^{-7}	3.8×10^{-4}	5.7×10^{-6}	8.9×10^{-3}	2.9×10^{-6}	1.4×10^{-6}
S ($\mu V m$)	25.97	5.9	-0.5	1.6	64.62	1.6
$S^2\sigma$ (W/mK)	8.98×10^{-4}	9.1×10^{-8}	5.1×10^{-8}	3.1×10^{-10}	1.5×10^{-3}	1.8×10^{-6}
κ (W/mK)	78.34	7.0	4.3	9.7	20.7	10.9
κ_e (W/mK)	9.74	0.01	1.2	8.1×10^{-4}	2.6	5.0
κ_l (W/mK)	68.59	7.0	3.0	9.5	18.7	5.9
ZT	0.003	3.9×10^{-6}	3.5×10^{-6}	9.9×10^{-9}	0.02	4.9×10^{-5}

Tabla 5.5: Tabla de los parámetros termoeléctricos a temperatura ambiente (300 K) en las fases: intermetálica, cuasicristalinas y la del superconductor.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

Se sintetizó el material $LaPtSb$ aplicando tres tratamientos térmicos diferentes. Con los parámetros de red $a=4.556$, $c=8.282$ y grupo espacial $P6_3/mmc$. Se calculó un porcentaje de 95.8 % de la fase cristalina $LaPtSb$, logrando obtener la fase mayoritaria.

Se caracterizaron por primera vez las propiedades termoeléctricas del material cuya fase es $LaPtSb$. El valor de la κ_l es mucho mayor a los resultados teóricos publicados por *J. Carrete et al.* La mayor figura de mérito que se encontró es de 0.003 a 300 K en la muestra 3.

Por otra parte, se caracterizaron las propiedades termoeléctricas de los cuasicristales: $(Re)MgZn$ ($Re = Y, Tb$), $AlNiCo$ y $AlMnPd$. Estos presentaron una pequeña figura de mérito (a excepción de $AlMnPd$) debido a los valores tan bajos de S ; contrario a esto, se determinó que el cuasicristal $AlMnPd$ tiene el mayor valor de ZT con 0.02. De los materiales estudiados, este presenta mayor coeficiente de Seebeck.

En la caracterización de las propiedades del superconductor $TmRh_4B_4$ se encontró una T_c de 9.5 K, en la fase superconductora se logró identificar una considerable disminución en S , debido a esto la figura de mérito es demasiado baja.

Apéndice I

Pattern : 01-089-4023

Radiation = 1.540600

LaPtSb

Lanthanum Platinum Antimony
Also called: Lanthanum platinum antimonide

Lattice : Hexagonal
S.G. : P63/mmc (194)

a = 4.56000

c = 8.26300

Z = 2

Mol. weight = 455.75
Volume [CD] = 148.80
Dx = 10.172

l/lcor = 13.07

ICSD collection code: 044699
Test from ICSD: No R value given.
Test from ICSD: At least one TF missing.
Cancel:
Data collection flag: Ambient.

Rossi, D., Marazza, R., Mazzone, D., Ferro, R., J. Less-Common Met., volume 78, page P1 (1981)
Calculated from ICSD using POWD-12++

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=1000(0.0009,32)

Filter : Not specified
d-sp : Calculated spacings

2th	i	h	k	l
21.491	115	0	0	2
22.496	9	1	0	0
24.971	137	1	0	1
31.309	999	1	0	2
39.492	678	1	1	0
39.872	262	1	0	3
43.788	64	0	0	4
45.397	77	1	1	2
45.923	2	2	0	0
47.294	19	2	0	1
49.774	12	1	0	4
51.238	202	2	0	2
57.372	72	2	0	3
60.421	124	1	1	0
60.700	113	1	0	5
62.139	1	2	1	0
63.259	13	2	1	1
65.322	5	2	0	4
66.559	153	2	1	2
68.020	4	0	0	6
71.631	82	3	0	0
71.887	83	2	1	3
72.651	13	1	0	6
*72.651	13	3	0	1
74.865	47	2	0	5
75.781	12	3	0	2
79.092	4	2	1	4
81.605	11	1	1	6
85.017	43	2	2	0
85.858	28	1	0	7
85.992	11	2	0	6
87.877	33	3	0	4
88.120	66	2	1	5
89.007	7	2	2	2
89.383	4	3	1	0

Pattern : 00-003-1178

Radiation = 1.540600

PtSb₂

Antimony Platinum
Geversite

2th	i	h	k	l
27.335	25	2	0	0
30.591	33			
33.797	33	2	1	1
39.312	33	2	1	0
46.789	83	3	1	1
48.930	25	2	2	2
51.285	25	2	3	0
53.211	50	3	2	1
62.728	33	3	3	1
64.678	33	4	2	0
66.763	33	4	2	1
68.425	33	3	3	2
72.033	50	4	2	2
76.809	100	5	1	1
80.678	58			
82.352	50			
85.017	83	4	4	0
89.934	25	5	3	1

Lattice : Cubic

Mol. weight = 438.59

S.G. : Pa-3 (205)

Volume [CD] = 267.09

a = 6.44000

Dx = 10.907

Z = 4

Deleted and rejected by: Delete: Berry parcel March 25, 1962, recopied to 14-141.

Footnote for d-spacings and intensities: 1 β reflection.

Data collection flag: Ambient.

Thomassen, L., Z. Phys. Chem., volume 2, page 363 (1929)

Radiation : FeKa1

Filter : Not specified

Lambda : 1.93597

d-sp : Not given

SS/FOM : F15= 3(0.2270,26)

Pattern : 03-065-7671

Radiation = 1.540600

La

Lanthanum

2th	i	h	k	l
14 558	1	0	0	2
27 293	81	1	0	0
28 280	439	1	0	1
29 359	351	0	0	4
31 067	999	1	0	2
35 271	226	1	0	3
40 515	48	1	0	4
46 528	92	1	0	5
48 240	216	1	1	0
50 661	1	1	1	2
53 152	172	1	0	6
56 311	8	2	0	0
56 862	46	2	0	1
57 481	231	1	1	4
58 495	121	2	0	2
60 307	36	1	0	7
60 904	32	0	0	8
61 155	38	2	0	3
64 770	9	2	0	4
67 979	8	1	0	8
69 267	21	2	0	5
74 591	49	2	0	6
76 203	15	1	0	9
77 250	5	2	1	0
77 721	28	2	1	1
79 129	80	2	1	2
80 714	13	2	0	7
81 240	66	1	1	8
81 462	55	2	1	3
84 705	7	2	1	4
85 068	31	1	0	10
87 652	3	2	0	8
88 853	18	2	1	5
90 112	23	3	0	0
93 915	45	2	1	6
94 255	24	3	0	3
94 738	8	1	0	11
95 481	7	2	0	9
97 491	37	3	0	4
97 857	19	1	1	10
98 968	6	0	0	12
99 941	13	2	1	7
104 360	18	2	0	10
105 499	2	1	0	12
107 039	4	2	1	8
109 630	14	2	2	0
114 619	5	2	0	11
115 435	10	2	1	9
116 569	2	3	1	0
117 084	11	3	1	1
117 670	27	2	2	4
117 898	8	1	0	13
118 645	29	3	1	2
119 332	27	1	1	12
121 043	26	3	0	8
121 299	11	3	3	3
125 149	4	3	1	4
125 591	27	2	1	10
126 956	2	2	0	12
128 676	1	2	2	6
130 387	9	3	1	5
133 206	13	1	0	14
137 412	25	3	1	6
138 639	9	2	1	11
141 375	1	4	0	0
142 118	4	4	0	1
143 310	4	2	0	13
144 426	13	4	0	2
147 203	9	3	1	7
148 176	26	2	2	8
148 594	6	4	0	3

Lattice : Hexagonal
S.G. : P63/mmc (194)

Mol. weight = 138.91
Volume [CD] = 149.66
Dx = 6.165
I/cor = 12.41

a = 3.77000
c = 12.15900

Z = 4

NIST M&A collection code: L 37328 41316 0
Temperature factor: TF was not given, B set to 1.000 for calc.
Sample preparation: The metals were prepared in the Ames Laboratory by methods reported earlier.
Remarks from ICSD/CSD: low-temperature phase stable below 613 K.
Polymorphism: low-temperature phase
Data collection flag: Ambient.

Spedding, F. H., Daane, A. H., Herrmann, K. W., Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng., volume 209, page 895 (1957)
Calculated from NIST using POWD-12++

Radiation : CuKa1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30=1000(0.0000,33)

Filter : Not specified
d-sp : Calculated spacings

Apéndice II

RESULTADOS DEL REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR EL MÉTODO DE RIETVELD

		FASE		LANTANO	
		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Reportados
		Parámetros	de red		
a	(Å)	3.40(11)	3.68(63)	3.542(16)	3.77
b	(Å)	3.760(35)	3.656(71)	3.6454(14)	3.77
c	(Å)	11.36(32)	11.79(55)	12.311(30)	12.159
		Posiciones	atómicas		
	X	0	0	0	0
	Y	0.333	0.333	0.277(24)	0.333
	Z	0.64(11)	0.55(68)	0.831(27)	0.666

		FASE		PtSb ₂	
		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Reportados
		Parámetros	de red		
a	(Å)	6.43868(58)	6.440(49)	6.43856(29)	6.440
b	(Å)	6.4379(15)	6.440(11)	6.43813(77)	6.440
c	(Å)	6.4394(11)	6.440(11)	6.43932(76)	6.440

Bibliografía

- [1] D K C MacDonald. *Thermoelectricity: an introduction to the principles*. New York, Wiley, 1962.
- [2] H. Julian Goldsmid. *Introduction to Termoelectricity*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [3] Zang Hu and Shen Bao-Gen. Magnetocaloric effects in RTX intermetallic compounds (R=Gd-Tm, T=Fe-Cu and Pd, X=Al and Si). *National Natural Science Fundation of China*, 1:1–100, 2015.
- [4] Terry M. Tritt and M.A. Subramanian. Termoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Birds Eye View. *Mrs Bulletin*, 31:188–229, 2006.
- [5] W. Al-Sawai, Hsin Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, Y. Xia, S. Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil. Topological electronic structure in half-heusler topological insulators. *Phys. Rev. B*, 82:125208–1–125208–5, 2010.
- [6] Veljko Zlatic and Alex Hewson. *New Materials for Termoelectric Applications: Teory and Experiment*. Springer, 2011.
- [7] D. Pollock and D. *Thermoelectricity : theory, thermometry, tool / Daniel D. Pollock*. PA: ASTM, 1985.
- [8] S. Kjelstrup and D. Bedeaux. *Non-equilibrium Thermodynamics for Engineers*. World Scientific, 1991.
- [9] Joseph R. Sootsman, Duck Young Chung, and Mercouri G. Kanatzidis. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials. *Angewandte Chemie*, 48:8616–8639, 2009.

-
- [10] Duck-Young Chung, Tim Hogan, Paul Brazis, Melissa Rocci-Lane, Carl Kanne-wurf, Marina Bastea, Ctirad Uher, and Mercouri G. Kanatzidis. CsBi₄Te₆: A High-Performance Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications. *Science*, 287:1024–1027, 2000.
- [11] Kuei Fang Hsu, Sim Loo, Fu Guo, Wei Chen, Jeffrey S. Dyck, Ctira dUher, Tim Hogan, E. K. Polychroniadis, and Mercouri G. Kanatzidis. Cubic AgPb_mSbTe_{2+m}: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science*, 818:818–821, 2014.
- [12] Tao He, Jiazhong Chen, H. David Rosenfeld, and M. A. Subramanian. Thermoelectric Properties of Indium-Filled Skutterudites. *Chemistry Mater*, 18:759–762, 2006.
- [13] G. A. Lamberton, Jr., R. H. Tedstrom, and T. M. Tritt. Thermoelectric properties of Yb-filled Ge compensated CoSb₃ skutterudite materials. *Jour. of Appl. Phys.*, 97:113715–1–113715–5, 2005.
- [14] G. S. Nolas, M. Beekman, J. Gryko, G. A. Lamberton, Jr., T. M. Tritt, and P. F. McMillan. Thermal conductivity of elemental crystalline silicon clathrate Si₁₃₆. *Appl. Phys. Lett.*, 82:910–912, 2003.
- [15] Oytein Prytz. *Electronic structure and bonding in thermoelectric skutterudites*. PhD thesis, Department of Physics. University of Oslo, June 2007.
- [16] J. P. Moore and R. S. Graves. Absolute seebeck coefficient of platinum from 80 to 340 k and the thermal and electrical conductivities of lead from 80 to 400 k. *Appl. Phys.*, 44:1174, 1973.
- [17] D. Mazzone D. Rossi, R. Marazza and R. Ferro. RE InCd, RE AsPd and RE SbPt Compounds (RE ≡ Rare Earth Element). *Journal of The Less-Common Metals*, 78:1–5, 1981.
- [18] David R. Lide. *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 2003.
- [19] B. J. Beaudry and P. E. Palmer. The Lattice Parameters Of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu AND Yb. *Journal of the Less-Common Metals*, 34:225–231, 1973.

- [20] G. W. C. Kaye. *Tables Of Physical And Chemical Constants And Some Mathematical Functions*. Longmans, Geen, and C0., 1993.
- [21] J. W. Arblaster. Crystallographic Properties of Platinum. *Platinum Metals Rev*, 41:12–21, 1997.
- [22] W. M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2014.
- [23] David Schiferl. 50-kilobar gasketed diamond anvil cell for single-crystal x-ray diffractometer use with the crystal structure of sb up to 26 kilobars as a test problem. *Rev. Sci. Instrum.*, 48:24–30, 1976.
- [24] Mitsuo Kasaya, Hiroyuki Suzuki, Takeshi Yamaguchi, and Kenichi Katoh. Magnetic Properties of New Ternary Rare Earth Compounds RPt(Pd)Sb. *Jour. of The Phys. Soci. of Jap.*, 61:4187–4192, 1992.
- [25] Jesús Carrete, Wu Li, and Natalio Mingo. Finding Unprecedentedly Low-Thermal-Conductivity Half-Heusler Semiconductors via High-Throughput Materials Modeling. *Phys. Rev. X*, 4:011019–1–011019–9, 2014.
- [26] Q. Y. Xue, H. J. Liu, D. D. Fan, L. Cheng, B. Y. Zhao, and J. Shi. LaPtSb: a half-Heusler compound with high thermoelectric performance. *Phys. Chemis. Chemic. Phys.*, 4:4187–4192, 2016.
- [27] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 53:1951–1953, 1984.
- [28] Takeo Fujiwara and Yasushi Ishii (Eds.). *Quasicrystals*. Elsevier Science, 2008.
- [29] The Nobel Prize in Chemistry 2011. Nobelprize.org, 21 de Enero de 2017.
- [30] Enrique J. Baran. 2014-Año Internacional De La Cristalografía. *Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fs. y Nat.*, 66:5–21, 2014.
- [31] L. Bendersky. Quasicrystal with One-Dimensional Translational Symmetry and a Tenfold Rotation Axis. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1461–1463, 1985.

-
- [32] Luca Bindi, John M. Eiler, Yunbin Guan, Lincoln S. Hollister, Glenn MacPherson, Paul J. Steinhardt, and Nan Yao. Evidence for the extraterrestrial origin of a natural quasicrystal. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109: 1396–1401, 2012.
- [33] Luca Bindi, Paul J. Steinhardt, Nan Yao, and Peter J. Lu. Natural Quasicrystals. *Science*, 324:1306–1309, 2009.
- [34] Kenji Hiraga, Bo-Ping Zhang, Makoto Hirabayashi, Akihisa Inoue, and Tsuyoshi Masumoto. Highly Ordered Icosahedral Quasicrystal of Al-Cu-Fe Alloy Studied by Electron Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy. *Jap. Jour. of Appl. Phys.*, 27:951–953, 1988.
- [35] R. W. Haase, L. Kramer, P. Kramer, and H. Lalvan. Polyhedra of Three Quasilattices Associated with the Icosahedral Group. *Acta Cryst.*, A43:574–587, 1987.
- [36] Bruno Gruber, L.C. Biedenharn, and H.D. Doebner. *Symmetries In Science V Algebraic Systems, Their Representations, Realizations, and Physical Applications*. Springer Science+Business Media, llc, 1991.
- [37] D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein, and P. Lanco. Evidence for Unconventional Electronic Transport in Quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 70: 3915–3918, 1993.
- [38] A. P. Tsai, Inoues, Y. Yokoyama, and T. Masumoto. New icosahedral alloys with superlattice order in the Al-Pd-Mn system prepared by rapid solidification. *Philosophical Magazine Letters*, 61:9–14, 1989.
- [39] D.M. Rowe (Editor). *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995.
- [40] A. L. Pope, Terry M. Tritt, M. A. Chernikov, and M. Feuerbacher. Thermal and electrical transport properties of the single-phase quasicrystalline material: Al_{70,8}Pd_{20,9}Mn_{8,3}. *Appl. Phys. Lett.*, 75:1854–1856, 1999.

- [41] A. Bilusic, Z. Budrovic, A. Smontara, J. Dolinsek, P.C. Canfield, and I.R. Fisher. Transport properties of icosahedral quasicrystal $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{19,5}\text{Mn}_{8,5}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 342:413–415, 2002.
- [42] Tang Yali Luo Zhiping, Zhang Shaoqing and Zhao Dongshan. Quasicrystals in AS-CAST Mg-Zn-RE Alloys. *Scripta Metall. Mater.*, 28:1513–1518, 1993.
- [43] I. R. Fisher, Z. Islam, A. F. Panchula, K. O. Cheon, M. J. Kramer, P. C. Canfield, and A. I. Goldman. Growth of large-grain R-Mg-Zn quasicrystals from the ternary melt (R = Y, Er, Ho, Dy and Tb). *Philosophical Magazine B*, 77:1601–1615, 1997.
- [44] K. Gianno, A.V. Sologubenko, M.A. Chernikov, H.R. Ott, I.R. Fisher, and P.C. Canfield. Electrical resistivity, thermopower, and thermal conductivity of single grained (Y, Tb, Ho, Er)-Mg-Zn icosahedral quasicrystals. *Materials Science and Engineering*, 294:715–718, 2000.
- [45] S. E. Burkov. Structure Model of the Al-Cu-Co Decagonal Quasicrystal. *Phys. Rev. Lett.*, 67:614–617, 1991.
- [46] Zbigniew M. Stadnik (auth.). *Physical Properties of Quasicrystals*. CRC Press, LLC, 1999.
- [47] K. Edagawa and M. A. Chernikov, A. D. Bianchi, E. Felder, U. Gubler, and H. R. Ott. Low-Temperature Thermodynamic and Thermal Transport Properties of Decagonal $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$. *Phys. Rev. Lett.*, 77:1071–1074, 1996.
- [48] An Pang Tsai, Akihisa Inoue, and Tsuyoshi Masumoto. New Decagonal Al-Ni-Fe and Al-Ni-Co Alloys Prepared by Liquid Quenching. *Mater. Trans. JIM*, 30:150–154, 1989.
- [49] Luca Bindi, Nan Yao, Chaney Lin, Lincoln S. Hollister, Christopher L. Andronicos, Vadim V. Distler, Michael P. Eddy, Alexander Kostin, Valery Kryachko, Glenn J. MacPherson, William M. Steinhardt, Marina Yudovskaya, and Paul J. Steinhardt. Natural quasicrystal with decagonal symmetry. *Scientific Reports*, 911:1–5, 2015.

- [50] Tandaharu Shibuya, Tatsuo Hashimoto, and Shin Takeuchi. Anisotropic Conductivity in a Decagonal Quasicrystal of $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$. *Jour. of the Phys. Soci. of Jap.*, 59:719–722, 1990.
- [51] S. Martin, A. F. Hebard, A. R. Kortan, and F. A. Thiel. Transport Properties of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ and $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$ Decagonal Quasicrystals. *Phy. Rev. Lett.*, 67:719–722, 1991.
- [52] H.C. Hamaker, H.B. Mackay, L.D. Woolf, and M.B. Maple. Experimental study of thermoelectricity in superconducting indium. *Phys. Lett.*, 81A:91–94, 1981.
- [53] R.W. Willekers, W.A. Bosch, H.C. Meijer, and H. Postma. The Magnetic Phase Transition of the Magnetic Superconductor TmRh_4B_4 . *Jap. Jour. of Appl. Phys.*, 26:1265–1266, 1987.
- [54] Aaron Wold and Kirby Dwight. *Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides*. Springer Netherlands, 1993.
- [55] Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, David C. Joy, Charles E. Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, and J.R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, 2003.
- [56] Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2005.
- [57] Ma. Luisa Ramon García. *Introducción al Método de Rietveld*, September 2007.
- [58] Quantum Design. *Physical Property Measurement System, Thermal Transport Option*, October 2002.
- [59] Spencer Waldrop and Donald Morelli. Low-Temperature Thermoelectric Properties of $\text{PtSb}_{2-x}\text{Te}_x$ for Cryogenic Peltier Cooling Applications. *Jour. of Elect. Matls.*, 44:1562–1565, 2015.
- [60] I. R. Fisher, M. J. Kramer, Z. Islam, A. R. Ross, A. Kracher, T. A. Wiener, , M. J. Sailer, A. I. Goldman, and P. C. Canfield. On the growth of decagonal Al-Ni-Co quasicrystals from the ternary melt. *Philosophical Magazine B*, 79: 425–434, 1998.

-
- [61] I. R. Fisher, M. J. Kramer, T. A. Wiener, Z. Islam, A. R. Ross, T. A. Lograsso, A. Kracher, A. I. Goldman, and P. C. Canfield. On the growth of icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystals from the ternary melt. *Philosophical Magazine B*, 44: 1673–1684, 2015.
- [62] Z. Altounian, C. L. Foiles, W. B. Muir, and J. O. Strom-Olsen. Thermoelectric power of Ni-Zr metal glasses. *Phys. Rev. B. Cond. Matt.*, 27:1955–1958, 1983.
- [63] J. M. Ziman. *Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems*. Cambridge University Press, 1979.