



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio de las propiedades termoeléctricas de tetraedritas de antimonio modificadas con cobalto en el intervalo de altas temperaturas.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico Raúl Zúñiga Medina

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

TEMA DE TESIS

Propiedades termoeléctricas de los sólidos.

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Químico Raúl Zúñiga Medina



Ciudad de México, 22 de septiembre de 2020

Agradecimientos

Agradecimientos a la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, por mi formación y por prestar las instalaciones del laboratorio 214, del edificio F para la realización de los experimentos mostrados en esta tesis.

Agradecimientos al doctor Gustavo Tavizón Alvarado, por su diligencia y guía a lo largo de mi formación y de los experimentos realizados.

Agradecimientos a la Unidad de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI) por las mediciones de difracción de rayos x de polvos.

Agradecimientos al Laboratorio Central de Microscopía por las mediciones e imágenes de microscopía TEM.

Agradecimientos a la coordinación del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por el apoyo PAEP otorgado para presentar esta tesis en el American Physical Society's March Meeting, celebrado del 7 al 11 de marzo del 2018.

Agradecimiento a mis sinodales, los doctores José Saniger, Juan Carlos Alonso, Francisco Morales, Jaime Santoyo y Marco Polo Jiménez por todos sus comentarios, comprensión y apoyo.

Dedicatoria

Esta tesis está dedicada como una muestra del trabajo y dedicación en devolución por todo lo que me ha dado la Universidad Nacional Autónoma de México. También tiene dedicatoria a mis padres, amigos, hermano, seres queridos que confiaron en mí, me brindan su cariño y apoyo incondicional.

Dedicada a mi novia Daniela Morales Pumarino, sin tu ayuda el trabajo realizado durante la maestría hubiere sido insondeable, muchas gracias por todo tu amor y comprensión.

Dedicado a mi asesor y amigo el doctor Gustavo Tavizón Alvarado, espero que este trabajo sea una grata culminación del esfuerzo que hicimos a lo largo de los dos años de duración de mi maestría. Que sea solamente un punto y seguido en el trabajo a futuro que se pueda realizar.

Dedicado a mis amigos, Carmen Gloria y Rodrigo, muchas gracias por toda su ayuda, cariño y apoyo.

Dedicado a mi madre, tan incrédula de la academia, por su apoyo a pesar de sus convicciones.

Dedicado a mi hermano, por haber sido una válvula de alivio en mis momentos de más alta tensión, por ser tan buen amigo y por ser siempre tan auténtico.

Dedicado a mi padre, gracias por tu confianza.

Dedicado a mis amigos; José, Santiago, Fernando, Alexis, Bee, Carlos, Dianita, Constanza, Andrea, Eme, espero que este sea otro de los muchos recuerdos y momentos que compartimos.

CONTENIDO

1	Resumen	5
2	Introducción	6
3	Objetivos	8
3.1	Objetivos principales.....	8
3.2	Objetivos secundarios.....	8
4	Antecedentes	8
4.1	Los fenómenos termoeléctricos	8
4.2	Definición y descripción de la figura de mérito y desempeño termoeléctrico.....	12
4.3	Dispositivos termoeléctricos.....	15
4.4	Propiedades de transporte	16
4.5	Nuevos materiales termoeléctricos.....	18
4.6	Tetraedritas.....	21
5	Diseño experimental	28
5.1	Construcción de la celda	28
5.2	Aparatos y equipos	35
5.3	Programación.....	36
5.4	Caracterización del equipo con Au y Pt.	38
6	Síntesis de tetraedritas y dopaje.....	39
7	Resultados y Discusión.....	42
7.1	Caracterización del equipo	42
7.2	Cálculos de primeros principios	46
7.3	Caracterización por microscopía de transmisión electrónica.....	60
7.4	Termopotencia de Tetraedritas	67
7.5	Resistividad en Tetraedritas.....	72
7.6	Cálculo del factor de potencia para Tetraedritas.	75
7.7	Cálculo de la energía de activación térmica.	81
8	Conclusiones	82

1 RESUMEN

El trabajo que se presenta en esta tesis involucra el diseño y la fabricación de una celda para mediciones de termopotencia eléctrica en el intervalo que va desde 25 °C hasta 800 °C en atmósfera de vacío intermedio (10^{-4} Torr). Tomando como referencia la aportación de P.M. Chaikin y J.F. Kwak ¹, se realizaron varias adaptaciones a su diseño para realizar mediciones en sólidos cristalinos. En la parte experimental se ha sintetizado una familia de compuestos y para caracterizarlos sobre esta propiedad. Así, se ha determinado la termopotencia eléctrica en tetraedritas ($\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) dopadas con cobalto, debido al potencial que presentan las tetraedritas como materiales termoeléctricos.

La incertidumbre asociada a las mediciones realizadas con la celda en el intervalo de temperaturas de trabajo se comparó con lo reportado para mediciones en platino en el trabajo “Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano” con relación al sistema de platino ². El equipo de medición también fue comparado con mediciones de termopotencia de oro ³.

Las muestras fueron sintetizadas por reacción en estado sólido a partir de los elementos Cu, Sb, S y Co ⁴. La caracterización estructural se realizó por medio de difracción de rayos x en polvos y de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM, por sus siglas). Los datos obtenidos en la difracción de rayos x fueron refinados siguiendo el método de Rietveld usando el programa GSAS II. El tratamiento de datos de HRTEM fue hecho en el programa DigitalMicrograph. En ambas caracterizaciones se observa la formación de la fase tetraedrita como fase mayoritaria en la mayoría de las muestras sintetizadas.

Se realizó la caracterización termoeléctrica de las tetraedritas, comparadas con trabajos anteriores para temperaturas de hasta 1100 K. Las mediciones de termopotencia fueron medidas en la celda construida en nuestro laboratorio, muestran que el coeficiente de Seebeck aumenta conforme aumenta la temperatura y que a su vez el coeficiente de Seebeck es mayor mientras mayor es la concentración de cobalto en la composición $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Se realizaron mediciones de resistividad en función de la temperatura en la misma celda de mediciones de termopotencia, se programó una rutina especial para la medición y registro de estos datos. Observamos un incremento en la resistividad conforme aumenta el dopante en la fase tetraedrita.

2 INTRODUCCIÓN

La sociedad de hoy en día tiene una necesidad energética cada vez mayor, dicha situación resulta en la búsqueda de nueva tecnología con menor impacto ambiental y un mejor aprovechamiento de los recursos naturales. Uno de los problemas que aquejan a nuestro planeta y sus habitantes es la dependencia energética con los combustibles fósiles. Se estima que en el periodo que va del año 2000 al año 2035 se presentará la máxima demanda de combustibles fósiles convencionales. Se espera que después de ese máximo haya una disminución en el uso de combustibles fósiles, por lo que se comienza a sugerir la concentración de esfuerzos en mejorar la eficiencia del uso de combustibles fósiles y determinar e influir en la trayectoria que tomará la sustitución de dichos combustibles. Esto implica también que el argumento de la escasez de combustibles no es el más fuerte para restringir el daño al medio ambiente producido por la emisión de CO₂⁵.

El agotamiento de las fuentes de energía no renovable ha sido de interés para las comunidades; científica, ambientalista y política, desde los años setenta. La posible escasez de recursos energéticos particularmente hidrocarburos líquidos que ha atraído la atención más significativa. Por lo general, la preocupación sobre el agotamiento de hidrocarburos líquidos se expresa en función de nuestra incertidumbre a la demanda y la accesibilidad al petróleo en el futuro. Los argumentos sobre la máxima demanda y existencia de petróleo más estridentes sugieren que dicho máximo en la producción de petróleo es inminente o ya está presente y que seguirá la escasez de combustible líquido, lo que provocará una contracción económica o grandes interrupciones en nuestro modo de vida. Una de las metas principales es mejorar el aprovechamiento de los combustibles fósiles presentes, los motores de combustión interna que conocemos hoy en día tienen una eficiencia de entre 35% y 50%, desperdiciando hasta el 65% de la energía en forma de calor que no es utilizado por el motor⁵. Los dispositivos termoeléctricos representan una tecnología capaz de aprovechar una parte de esta energía ‘desperdiciada’ en forma de calor.

Las aplicaciones industriales y militares propuestas de materiales termoeléctricos (TE) están generando una mayor actividad en este campo al exigir materiales con mayor rendimiento y con temperaturas de uso mayores, en comparación con los que están actualmente en uso. La demanda de tecnología de energía alternativa para reducir nuestra dependencia de los combustibles fósiles ha llevado a varias direcciones de investigación, incluida la recolección de energía en forma de calor a alta temperatura, a través de la recuperación directa del calor residual y su conversión en energía eléctrica útil utilizando dispositivos TE. Recientemente, los TE han sido investigados por su uso en sistemas híbridos TE-solares para aprovechar la parte IR del espectro solar y para la generación de energía solar TE⁶. Por lo tanto, el desarrollo de materiales TE de mayor rendimiento se está volviendo más importante. Las aplicaciones novedosas de los TE incluyen aspectos como baterías biotérmicas para alimentar los marcapasos cardíacos, el rendimiento mejorado de la optoelectrónica junto con el enfriamiento por TE en estado sólido y la provisión de energía para sondas en el espacio profundo a través de generadores de radioisótopos TE. Más recientemente, se

han instalado generadores TE en automóviles para capturar el calor residual del escape y transformarlo en energía eléctrica útil para sistemas eléctricos automotrices y aumentar la eficiencia del combustible para su uso en vehículos de próxima generación. Además, las aplicaciones de refrigeración TE incluyen refrigeradores de asiento para mayor comodidad y enfriamiento de componentes electrónicos. Por supuesto, las aplicaciones en el espacio profundo de las misiones Voyager y Cassini de la NASA que utilizan generadores termoeléctricos radiactivos (RTG) están bien establecidas ⁷.

La refrigeración TE es un método energéticamente atractivo de refrigeración localizada en pequeña escala en computadoras, detectores infrarrojos, electrónica y optoelectrónica, y muchas otras aplicaciones. Sin embargo, la mayoría de las tecnologías de electrónica y optoelectrónica generalmente requieren solo enfriamiento puntual de pequeña escala o localizado de componentes pequeños que no imponen una gran carga de calor. Si se puede lograr un enfriamiento económico significativo, la computación en frío resultante podría producir ganancias de velocidad del 30% al 200% en algunos procesadores de computadora CMOS. Muchos investigadores perciben que el enfriamiento de los procesadores es el límite fundamental para el rendimiento del sistema electrónico ⁸. La reciente utilización de enfriadores Peltier en relación con la refrigeración de muestras biológicas también es una aplicación emergente de los materiales TE. Por lo tanto, el beneficio potencial para el desarrollo de dispositivos de refrigeración TE de baja temperatura, así como para el desarrollo de materiales de alta temperatura para la recuperación de calor residual, es excelente. El requisito de compuestos con propiedades de alto rendimiento optimizadas en amplios rangos de temperatura ha llevado a este interés muy extendido en los nuevos materiales TE. El papel de las aplicaciones y necesidades de materiales a granel es de avances exigentes tanto en ingeniería de materiales como en ingeniería de dispositivos, especialmente para aplicaciones automotrices para enfriamiento y generación de energía ⁷.

A grandes rasgos, los dispositivos termoeléctricos son materiales que presentan una combinación favorable de propiedades, tal que dicha combinación permite la transformación de energía térmica en energía eléctrica (efecto Seebeck) o la transformación de energía eléctrica en energía térmica (efecto Peltier). Se busca en los materiales termoeléctricos que haya una buena conductividad eléctrica y una mala conductividad térmica.

Dicho lo anterior, es válido pensar en los materiales termoeléctricos como candidatos a aprovechar el calor residual en cualquier proceso. Sin embargo, debido a su baja eficiencia de transformación energética no se consideran aptos a reemplazar por completo a las fuentes actuales de energía eléctrica. La conversión de calor en electricidad mediante el uso de dispositivos termoeléctricos tiene una alta expectativa en la producción y utilización de energía. No obstante, un factor clave para el avance de esta tecnología es el desarrollo de materiales TE más eficientes, de fabricación barata y con el menor impacto ambiental posible. Se busca que el material no sufra deterioro importante y tenga un buen desempeño a altas temperaturas y en ambientes oxidantes.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS PRINCIPALES

- Diseño y construcción de una celda capaz de soportar temperaturas de operación entre 300 y 850 °C, que tenga cierre hermético para lograr condiciones de vacío. Logrando también el calentamiento eficiente de las muestras.
- Desarrollo de experimentos bajo las condiciones establecidas en la celda de medición de termopotencia para medir la respuesta de muestras cerámicas a gradientes pequeños de temperatura.
- Desarrollo de metodología para la determinación de las características termoeléctricas de muestras de referencia y de los sistemas cerámicos de interés.
- Dopaje de la fase tetraedrita para mejorar sus propiedades termoeléctricas, comprobando con mediciones de coeficiente de Seebeck (α) en el intervalo que va desde 300 hasta 750 °C.

3.2 OBJETIVOS SECUNDARIOS

- Desarrollo de un código en lenguaje gráfico a través del programa LabView, con la finalidad de adquirir datos de los experimentos para medir efecto termoeléctrico por los diferentes equipos que registran mediciones sobre la celda, usando una interfaz GPIB (IEEE-488).
- Caracterización del equipo con referencia de platino y oro.
- Comparar los resultados obtenidos de experimentos de efecto termoeléctrico, con un material previamente reportado y verificar la reproducibilidad de los datos de termopotencia.
- Sintetizar y caracterizar por difracción de rayos x el sistema tetraedrita, y el sistema de tetraedrita dopado con cobalto.
- Medir la termopotencia eléctrica de las tetraedritas sintetizadas.

4 ANTECEDENTES

4.1 LOS FENÓMENOS TERMOELÉCTRICOS

El fenómeno termoeléctrico se concentra principalmente en la conversión de energía térmica en energía eléctrica, y viceversa. Este concepto se puede utilizar para la generación de energía y la refrigeración, respectivamente. El rendimiento de los materiales termoeléctricos utilizados en estos dispositivos depende principalmente de un parámetro denominado figura de mérito termoeléctrico adimensional (zT) definido como $zT = (\alpha^2/\rho\lambda)T$, donde α es el coeficiente de Seebeck, ρ es la

resistividad eléctrica, T es la temperatura absoluta y λ la conductividad térmica total. La última está compuesta de la conductividad térmica de la red cristalina y la conductividad térmica de los portadores. Para lograr un valor alto de figura de mérito, α tiene que ser grande, mientras que la resistividad eléctrica y la conductividad térmica total deberán ser lo más pequeñas posible. Sin embargo, estos tres parámetros están interrelacionados entre ellos. Por ejemplo, al disminuir la resistividad eléctrica por incrementar la concentración de portadores lleva a una disminución del coeficiente de Seebeck y a un incremento en la conductividad térmica de los portadores. Esto está relacionado directamente con la ley de conductividad de Wiedemann-Franz, que establece el comportamiento para los metales donde el cociente de la conductividad térmica y la conductividad eléctrica es proporcional a la temperatura absoluta multiplicada por una constante de proporcionalidad, que en este caso es L . L es conocido como número de Lorenz. La búsqueda por un material que presente un valor alto de $\alpha^2 T$ optimizando estos tres parámetros, es un reto que ha sido abordado desde diferentes enfoques ⁹.

En 1821 el físico alemán Thomas Johann Seebeck observó que la punta de una aguja imantada se desvía en la cercanía de la unión de metales eléctricamente distintos (conectados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo) expuestos a un gradiente térmico (T y $T + \Delta T$). El efecto que él observó es la base de la generación de energía termoeléctrica, pues observó que una diferencia de potencial eléctrico (ΔV) proporcional al gradiente térmico (ΔT) que se generaba en esta unión. Ejemplificando esto, se muestra a continuación la figura 1. Si se calienta la unión A y se enfría la unión B (produciendo un gradiente térmico), dentro del material se creará un par hueco-electrón en la unión A (caliente) absorbiendo calor en el proceso. Los pares formados se recombinarán y liberarán el calor absorbido en la unión B. Una diferencia de potencial eléctrico (voltaje Seebeck), que guía el flujo del par hueco-electrón, se genera por la diferencia de temperatura entre los extremos A y B del elemento termoeléctrico. El voltaje generado aparece en los extremos C y D y se puede aprovechar este voltaje haciendo conexiones eléctricas de un material termoeléctrico hacia otro dispositivo para la extracción de energía eléctrica. El efecto Seebeck es la base de los termopares usados para medir temperatura ².

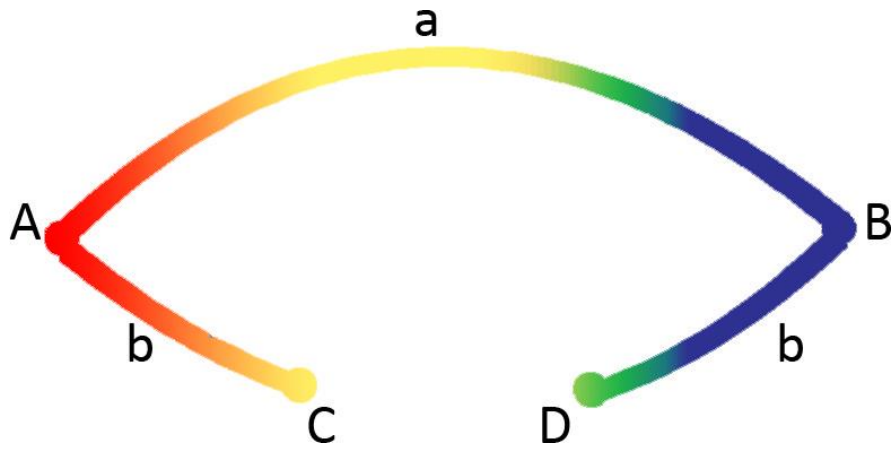


Figura 1. Representación del efecto Seebeck. Esquema del efecto termopar en dos metales eléctricamente diferentes siendo uno a y b, unidos en los puntos A y B. Al imponer un gradiente térmico entre A y B representado por la escala de color donde rojo es caliente y azul es frío, se generará una diferencia de potencial eléctrico entre C y D.

La relación que hay entre la diferencia de potencial generado a un correspondiente gradiente térmico ($\frac{\Delta V}{\Delta T}$) está relacionado a una propiedad intrínseca de los materiales denominada como coeficiente de Seebeck (α).

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \text{Ecuación 1.}$$

α (coeficiente de Seebeck), proporcional a la relación entre la diferencia de potencial eléctrico generado y el gradiente térmico. Este efecto puede ser entendido de otra forma, si pensamos que, al establecer un gradiente de temperatura en el material, los electrones más energéticos migran a un sitio de menor potencial hasta que un campo eléctrico se produce para impedir más flujo de

electrones. Se ilustra el efecto en la figura 2, que muestra cómo se establece el campo eléctrico en dirección contraria al gradiente térmico.

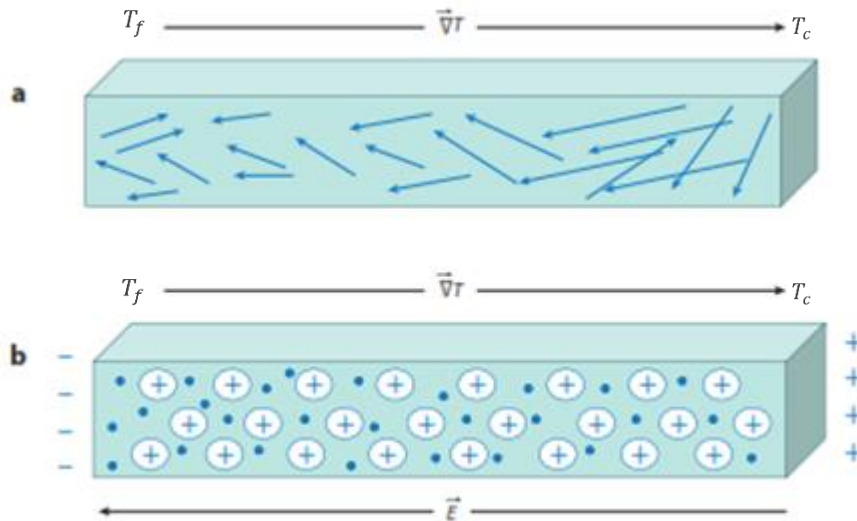


Figura 2. Una representación del efecto termoeléctrico cuando un material está sujeto a un gradiente de temperatura externo y el sistema está en equilibrio. (a) Los electrones más energéticos tienen un paso libre medio más largo. (b) Estos electrones más energéticos (denotados por puntos azules) luego se difunden hacia el lado frío hasta que se desarrolla un campo eléctrico (E) para oponerse a cualquier difusión posterior. Definimos x como el aumento de la temperatura del lado frío T_f a la temperatura del lado caliente T_c , definiendo así el gradiente de temperatura como se muestra. Debido a que los electrones están cargados negativamente (y por lo tanto α es negativo), se establece un campo eléctrico que es opuesto al del gradiente de temperatura para oponerse a una mayor difusión cuando el sistema está en equilibrio.

Ese efecto puede ser descrito como el producto entre el gradiente de la temperatura y α , teniendo en cuenta que el signo del coeficiente es negativo para los electrones.

$$\vec{E} = \alpha \vec{\nabla}T \quad \text{Ecuación 2.}$$

El campo eléctrico que se genera en el material producto de la migración de electrones desde el extremo con mayor temperatura al extremo con menor temperatura queda descrito por el producto entre el gradiente de temperatura y α . El coeficiente de Seebeck es muy bajo para los metales, solamente de algunos pocos microvolt por grado Kelvin y es mucho más alto para semiconductores, típicamente de algunos cientos de microvolt por Kelvin¹⁰. Algunos años después de la investigación de Seebeck, Peltier descubrió un efecto relacionado a la termoelectricidad, el efecto Peltier. Si una corriente eléctrica pasa a través de una unión de dos materiales distintos, se observa que hay un flujo de energía en forma de calor desde el material o hacia el material, dependiendo de la dirección de la corriente. Este efecto se debe principalmente a la diferencia en

la energía de Fermi en los dos materiales distintos. Estos dos efectos están relacionados entre sí, como se muestra a continuación en la ecuación 3 para el coeficiente de Peltier, $\Pi = \alpha T$. La proporción del calor de Peltier que se libera en la unión (Q_p) está dada por $Q_p = \alpha IT$, donde I es la corriente a través de la unión y T es la temperatura en grados Kelvin.

Hay que tener en consideración que para algunos materiales α no es constante con respecto a la temperatura, lo que significa que en un determinado gradiente de temperatura también existirá un gradiente de coeficiente de Seebeck. Si se conduce una corriente a través de este gradiente, se producirá una versión continua del efecto Peltier. Este efecto fue corroborado en 1851 por Lord Kelvin, y se describe el efecto sobre el calentamiento o enfriamiento de un conductor que lleva corriente en un gradiente de temperatura. Si hay una densidad de corriente J , se puede predecir la velocidad de producción de calor por unidad de volumen.

$$q = -KJ \cdot \nabla T \quad \text{Ecuación 3.}$$

La ecuación 3. Muestra la relación del calor reversible con la intensidad de la corriente, el gradiente térmico y el coeficiente de Thompson. El coeficiente de Thompson está relacionado con α de la forma $K = T \frac{d\alpha}{dT}$. Esta ecuación no considera el calor de Joule.

Finalmente, los tres efectos termoeléctricos se relacionan a través de dos ecuaciones planteadas por Lord Kelvin, $\alpha_{AB} = \frac{\Pi_{AB}}{T}$ y $\frac{d\alpha_{AB}}{dT} = \frac{K_A - K_B}{T}$.

4.2 DEFINICIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA DE MÉRITO Y DESEMPEÑO TERMOELÉCTRICO

El posible potencial de uso y aplicaciones para los materiales TE está determinado en gran parte por la figura de mérito adimensional del material,

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa} \quad \text{Ecuación 4.}$$

La ecuación 4 Muestra la figura de mérito adimensional zT , dependiente de la conductividad eléctrica, conductividad térmica, temperatura y α . Donde α es el coeficiente de Seebeck, σ es la conductividad eléctrica, ρ la resistividad eléctrica y κ la conductividad térmica total ($\kappa = \kappa_L + \kappa_E$, donde κ_L y κ_E son las contribuciones de la red cristalina y las contribuciones electrónicas respectivamente). El factor de potencia $\alpha^2 \sigma T$ se optimiza típicamente dopando materiales semiconductores que tienen una brecha energética estrecha en función de la concentración de portadores, usualmente 10^{19} portadores por cm^{-3} aproximadamente para lograr un ZT óptimo ¹¹. La figura de mérito de un material por sí misma no tiene sentido, puesto que un arreglo de uniones TE: uno de tipo n y otro de tipo p , es necesario entender la figura de mérito de la unión. Entonces el ZT de la unión quedará descrito por la siguiente ecuación.

$$ZT = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2 T}{\left\{ (\rho_n \kappa_n)^{\frac{1}{2}} + (\rho_p \kappa_p)^{\frac{1}{2}} \right\}^2}$$

En la ecuación 5 Se muestra la figura de mérito para una unión de materiales termoeléctricos, esta ecuación ignora las contribuciones parásitas que reducen el desempeño del dispositivo como puede ser la resistencia de contacto entre los TE o efectos de radiación térmica.

La termopotencia de los portadores tipo n (α_n) es negativa y aquella de los huecos (α_p) es positiva. El coeficiente de desempeño (ϕ) (cuando la unión se usa con el efecto Peltier para aplicaciones de refrigeración) y la eficiencia termoeléctrica (η_{TE}) (cuando la unión tiene aplicación usando el efecto Seebeck) están relacionadas directamente a ZT . La eficiencia termoeléctrica (η_{TE}) de una unión termoeléctrica está dado por la entrada suministrada al sistema (W) dividida por el flujo neto de calor (Q_C), considerado con signo positivo si el flujo es hacia el sistema.

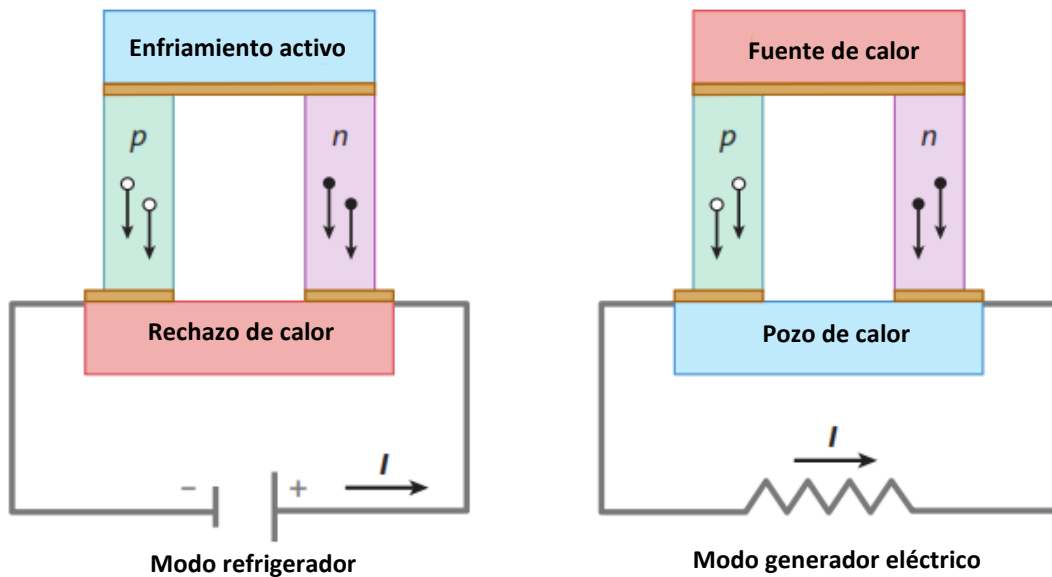


Figura 3. Muestra un diagrama genérico de un par termoeléctrico donde uno es un material tipo p y el otro es tipo n . Los modos de refrigeración y de generación eléctrica son posibles, dependiendo de la configuración del par. Se usa un esquema de colores donde rojo denota temperaturas más altas y el color azul denota temperaturas bajas.

A continuación, se muestra la expresión matemática para la eficiencia termoeléctrica, en la ecuación 4 se puede observar como la eficiencia termoeléctrica está relacionada directamente con la eficiencia de Carnot ($\eta_C = \frac{T_c - T_f}{T_c}$),

$$\eta_{TE} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \left(\frac{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} + \frac{T_f}{T_c}} \right)$$

La ecuación 6 muestra el cálculo para la eficiencia termoeléctrica de un dispositivo termoeléctrico cuando esta usado en el modo de generación eléctrica. Donde T_c es la temperatura del lado caliente del dispositivo, T_f es la temperatura del lado frío y T_M es la temperatura promedio de operación. Al hacerse evidente la relación entre la eficiencia termoeléctrica y la eficiencia de Carnot, podemos relacionarlos para ver la proporción de ambas eficiencias y graficarlo en función de zT , obtendremos una gráfica como la que se muestra en la figura 3, donde se considera el funcionamiento de un motor térmico que opera entre las temperaturas de 800 K y 300 K, que tendría una eficiencia de Carnot del 62% ¹². Este gráfico supone que los dispositivos funcionan sin pérdidas de energía, como podría ser la resistencia de contacto o efectos de radiación térmica, y que zT es constante entre estas dos temperaturas. Hay que tener en cuenta que la gráfica se usa solo como un indicador para determinar dónde se lograría la mayor eficiencia por unidad de zT .

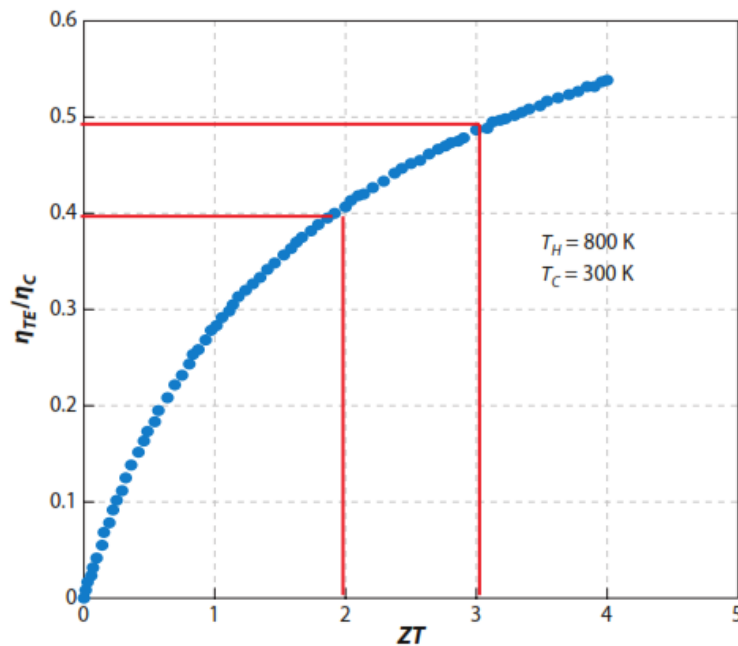


Figura 4. Gráfica que muestra la relación entre la eficiencia de Carnot y la eficiencia termoeléctrica en función de zT . Se observa que la máxima eficiencia de Carnot se logra entre 300 K y 800 K, considerando al lado frío como 300 K y el lado caliente con 800 K, la eficiencia de Carnot para esta situación es del 63%. Hay que considerar que esta gráfica asume que no hay pérdidas parásitas debido a resistencia por contacto o efectos de radiación térmica y que zT es prácticamente constante entre estas dos temperaturas.

El mayor rendimiento se observa para un zT entre 2 y 3. Desde hace tiempo, el objetivo final de la investigación de materiales de TE es obtener materiales con valores de $zT \approx 2 - 3$, sin importar

si los materiales son de tipo n y p , buscando tener bajas pérdidas parásitas y que puedan operar entre estas dos temperaturas con valores altos de zT .

4.3 DISPOSITIVOS TERMOELÉCTRICOS

El efecto Peltier es la base de muchos dispositivos modernos de refrigeración TE, y el efecto Seebeck es la base de los dispositivos de generación de energía TE. La versatilidad de los materiales TE se ilustra en la Figura 3, que muestra un diagrama de un par TE que está compuesto de materiales semiconductores tipo n (termopotencia negativa, electrones como portadores de carga) y tipo p (termopotencia positiva, huecos como portadores de carga) conectados a través de un contacto eléctrico metálico, almohadillas. Tanto la refrigeración como la generación de energía se pueden lograr utilizando el mismo módulo que se muestra en la Figura 3. Un módulo o dispositivo TE comprende una matriz de estos pares, que están dispuestos eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo. La conversión de energía TE utiliza el efecto Seebeck, en el que se impone un gradiente de temperatura a través del dispositivo, lo que da como resultado un voltaje que puede usarse para conducir una corriente a través de una resistencia de carga o dispositivo. Este proceso refleja la conversión directa de calor en electricidad. Por el contrario, el calor de Peltier se genera cuando se pasa una corriente eléctrica a través de un material TE para proporcionar un gradiente de temperatura (con el calor absorbido en el lado frío), se transfiere a través (o bombea) a través de los portadores de carga en los materiales TE, y luego es rechazado en el disipador de calor, proporcionando así la capacidad de refrigeración. Las ventajas de la conversión de energía de estado sólido de TE son la estabilidad mecánica (por la ausencia de partes móviles) y la calefacción o refrigeración focalizadas. Además, la energía en forma de calor residual (0% de eficiencia) que normalmente se perdería puede convertirse en energía eléctrica útil (con 7-8% y eficiencias mayores) utilizando un dispositivo de generación de energía TE ¹³.

Los mejores materiales TE que se usan actualmente en dispositivos tienen un valor de $ZT \approx 1$. Antes de mediados de la década de 1990, este valor había sido un límite superior práctico durante más de 30 años, sin embargo, no había razones teóricas o termodinámicas para suponer $ZT \approx 1$ como barrera superior. Como se deduce de la ecuación 3, el ZT puede aumentarse; disminuyendo κ o aumentando α ó σ , donde $\alpha^2\sigma$ se define como el factor de potencia, que se relaciona principalmente con las propiedades electrónicas. Sin embargo, σ está vinculado a κ_E a través de la relación Wiedemann-Franz, y la relación de $\frac{\kappa_E}{\sigma}$ es esencialmente constante a una temperatura dada para la mayoría de los materiales TE.

$$\kappa_E = L_0\sigma T \quad \text{Ecuación 7.}$$

La ecuación 7 muestra la relación entre κ_E y σ introduciendo el número de Lorentz. El valor del número de Lorentz (L_0) es $L_0 = 2.48 \times 10^{-8} V^2 K^{-2}$ para metales, mientras que para semiconductores se considera como $L_0 = 2.0 \times 10^{-8} V^2 K^{-2}$. Una de las metas que hoy en día están puestas en la investigación de materiales, es la de encontrar materiales TE con mayor eficiencia,

aumentando la figura de mérito o encontrar dispositivos TE que puedan operar en nuevos y más grandes intervalos de temperatura.

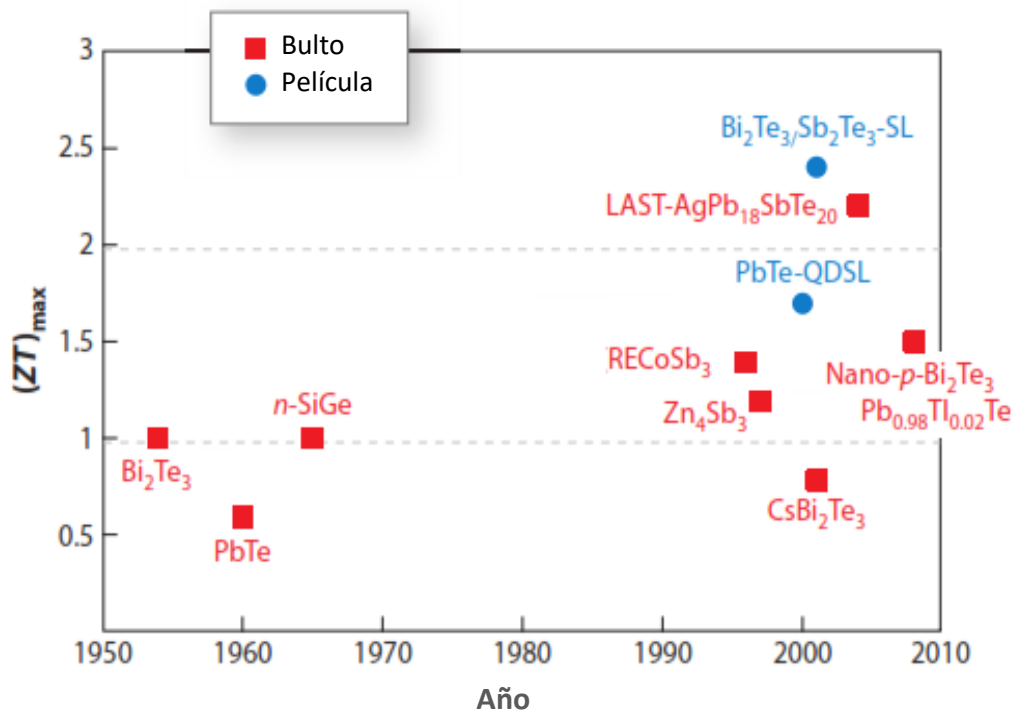


Figura 5. Gráfica que muestra el valor de figura de mérito máxima lograda a través de los años. Se muestran materiales que fueron clave para la investigación en materiales TE, mostrando su año de descubrimiento. Algunas siglas usadas; LAST (Materiales de largo tiempo de sinterización por sus siglas en inglés), QDSL (Súper redes cristalinas de puntos cuánticos) y SL (Súper redes cristalinas). Figura tomada de la referencia ¹⁴.

En los últimos 30 años, las aleaciones a base de Bi_2Te_3 tipo $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ así como el sistema $Si_{1-y}Ge_y$ fueron estudiadas ampliamente para su uso como materiales TE, con el fin de aplicarlos en refrigeración, así como en generación de energía eléctrica. Estos materiales TE tradicionales se han sometido a una amplia investigación, y solo hace algunos años parecía haber poco espacio para mejoras futuras en estas estructuras en bulto. Sin embargo, los resultados recientes sobre nanoestructuras de materiales TE tradicionales han mostrado una nueva dirección prometedora para estos materiales. Además, se han investigado clases completamente nuevas de compuestos. La Figura 5 muestra los valores de zT de los materiales Bi_2Te_3 y $Si_{1-y}Ge_y$ y sus formas de nanocompuestos más recientes en el año en que se descubrieron, así como los valores de zT de muchos de los algunos materiales TE de película delgada.

4.4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE

La termopotencia o coeficiente de Seebeck (α) se puede pensar como el calor por portador de carga en una temperatura dada, o más sencillamente, el coeficiente se puede acercar a la entropía por portador, $\alpha \approx C/q$, donde C es la conductividad térmica y q es la carga del portador ¹³. En el caso

de un gas clásico, cada partícula tiene una energía de $E = \frac{3}{2}k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann, equivalente a $1.38 \cdot 10^{-22} \text{JK}^{-1}$. La termopotencia de un gas de electrones clásico será aproximadamente de $\frac{k_B}{e} \approx 87 \mu\text{VK}^{-1}$, donde e es el valor absoluto de la carga del electrón. Para los metales, el calor por portador de carga es esencialmente el producto entre la conductividad térmica debida a los electrones por la temperatura, dividida entre el número de portadores (N), entonces

$$\alpha \approx \frac{C_{el}}{q} \approx \left(\frac{k_B}{e}\right) \frac{k_B T}{E_F} \quad \text{Ecuación 8.}$$

La ecuación anterior muestra la relación de la constante de Seebeck con la temperatura, la energía de Fermi, la constante de Boltzmann y la carga del electrón. Donde E_F es la energía de Fermi, relacionada con el potencial químico del material. Solamente la fracción $\frac{k_B T}{E_F}$ de electrones participa en los procesos de conducción. Cuando la temperatura es cercana a 0 K, todos los estados arriba de la energía de Fermi están vacíos y todos los estados debajo de la energía de Fermi están ocupados. La cantidad $\frac{k_B}{e} \approx 87 \mu\text{VK}^{-1}$ es una constante que representa la termopotencia en un gas clásico. Los valores de termopotencia de un metal serán mucho más bajo que $87 \mu\text{VK}^{-1}$, usualmente el valor de termopotencia para un metal oscila entre $1 - 10 \mu\text{VK}^{-1}$. La ecuación de Mott, que se presenta a continuación, describe el comportamiento de los metales como una función de la temperatura ⁶.

$$\alpha_D = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{\sigma(E)} \frac{d\sigma}{dE} \right]_{E=E_F} \quad \text{Ecuación 9.}$$

La ecuación 9 conocida como ecuación de Mott, muestra la termopotencia de difusión, como función de la temperatura. En un semiconductor, una partícula cargada debe primero excitarse a través de la brecha energética (E_G) ⁷. En ese caso la termopotencia se puede aproximar con la ecuación mostrada a continuación.

$$\alpha \approx \frac{C_{el}}{q} \approx \left(\frac{k_B}{e}\right) \frac{E_G}{k_B T} \quad \text{Ecuación 10.}$$

Así, la termopotencia para un semiconductor deberá ser mucho más alta que el valor característico de $\frac{k_B}{e} \approx 87 \mu\text{VK}^{-1}$ e incrementará cuando disminuye la temperatura. Los semiconductores pueden mostrar conductividad electrónica, así como conducción por huecos. La termopotencia para diferentes portadores de carga está dada por un promedio ponderado de la conductividad eléctrica ⁸. A continuación, se muestra dicho papel de los diferentes portadores de carga en la termopotencia.

$$\alpha \approx \frac{(\alpha_e \sigma_E + \alpha_p \sigma_p)}{(\sigma_E + \sigma_p)}$$

En los materiales semiconductores es necesario dopar, ya sea con donadores o aceptores para permitir la conductividad extrínseca para cada tipo de acarreador, electrones o huecos, respectivamente. El objetivo final es tener un material predominantemente tipo- n o predominantemente tipo- p . Los valores típicos de termopotencia en semiconductores que tienen un desempeño óptimo como TE se encuentran en el intervalo de $150 - 250 \mu\text{VK}^{-1}$ ⁹.

La conductividad eléctrica de los metales está definida por los portadores de carga disponibles, que son normalmente $n \approx 10^{22}$ portadores por centímetro cúbico. La conductividad eléctrica de los metales es muy alta en el orden de $10^6 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ¹⁰. Mientras que para los semiconductores los portadores de carga tienen que ser excitados a través de la brecha energética para que ocurra la conducción eléctrica. Por lo tanto, la concentración de portadores de carga será importante para la conducción en este caso, sin embargo, hay una fuerte dependencia con la temperatura y la movilidad. Entonces existen dos maneras de lograr una alta conductividad en un material semiconductor; Ya sea teniendo una brecha energética pequeña $E_G \ll 10k_B T$ o logrando tener portadores con alta movilidad. Valores típicos de conductividad eléctrica para un material semiconductor TE rondan los $10^6 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ¹¹.

La conductividad térmica, κ , está relacionada con la transferencia de calor a través del material tanto por electrones como por fonones (vibración cuantizada de la red cristalina) tal que $\kappa = \kappa_r + \kappa_E$. Las conductividades eléctrica y térmica están relacionadas: σ esta vinculada con κ a través de la relación de Wiedemann-Franz (ecuación 7) ^{11,12}.

4.5 NUEVOS MATERIALES TERMOELÉCTRICOS

Desde hace algunos años fueron descritas las propiedades químicas de un material que fuese un buen candidato para ser un material TE ¹³; dicho material debería ser un semiconductor de brecha energética estrecha, de aproximadamente 0.25 eV a 300 K con portadores de carga con alta movilidad, con movilidad aproximada de $\mu \approx 2 \times 10^3 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$, también se considera que la conductividad térmica de la red cristalina debe minimizarse ¹⁴. Para los semiconductores, α y la conductividad eléctrica (los numeradores en la expresión de zT) están en función de la composición química del sólido y de los dopantes. Por tanto, la modulación de estas propiedades eléctricas es crucial, teniendo en consideración también la brecha energética de los semiconductores, con la finalidad de lograr un desempeño óptimo del material TE. La otra propiedad que modular en el material TE será la conductividad térmica ¹⁵. En materiales con estructura cristalina compleja, la conductividad térmica puede ser modificada dopando al material, buscando reducir la conductividad térmica de la red cristalina. Entendiendo estas propiedades y la necesidad de modularlas, se propuso que los mejores prospectos para materiales TE se deberán comportar como si pudiéramos separar los fonones en una estructura tipo vidrio y los electrones en una estructura

cristalina (*Phonon Glass – Electron Crystal* por su nombre en inglés) ¹⁶. Esta característica de ser un vidrio de fonones y un cristal de electrones solamente se puede lograr con una estructura cristalina compleja. De esta forma se busca que el material mantenga las propiedades eléctricas de un material cristalino y las propiedades térmicas de un material amorfo o un vidrio.

Muchos de los esfuerzos que se realizan mundialmente en la búsqueda de materiales TE novedosos, están siendo realizados en reducir la parte de la conductividad térmica relacionada con la red cristalina a su valor mínimo. Este valor mínimo se logra cuando todos los fonones tienen un camino libre medio esencialmente igual al espacio interatómico de los átomos que constituyen el cristal. Estos intentos involucran dispersión de fonones en diferentes intervalos de frecuencias a través de métodos como dispersión por fluctuación de masas en un cristal mezclado de compuestos terciarios y cuaternarios, dispersión por fronteras de grano y dispersión en películas delgadas o materiales laminados (confinamiento) ¹⁶. La conductividad térmica está dada por la ecuación 12

$$\kappa_L = \frac{1}{3} v_s C_V L_f \quad \text{Ecuación 12.}$$

Donde v_s es la velocidad del sonido, C_V es la capacidad térmica a volumen constante y L_f es el camino libre medio de los fonones ¹⁷. A temperaturas altas $T > 300 K$, típicamente, la velocidad del sonido y la capacidad térmica son prácticamente independientes de la temperatura. Entonces la magnitud y la dependencia de la temperatura de κ_L son determinados por el camino libre medio de los fonones a temperaturas altas, cuando la temperatura es mayor a la temperatura de Debye. En la literatura se define el mínimo de conductividad térmica como la conductividad térmica cuando el camino medio está limitado a la distancia interatómica entre los átomos que forman el cristal. Un análisis típico de κ_{min} resulta en $\kappa_{min} \approx 0.25 - 0.5 W m^{-1} K^{-1}$ ¹⁷. Si se sigue pensando con esta lógica, podemos suponer un caso donde la conductividad térmica de la red cristalina sea 0 ($\kappa_L = 0$), es también posible asumir que en esta situación hipotética que la dispersión tiene un comportamiento elástico tal que la relación de Wiedemann-Franz ahora queda expresada por la siguiente ecuación, que expresa un caso límite donde la conductividad térmica de la red cristalina es 0.

$$\kappa_E / \sigma = L_0 T \quad \text{Ecuación 13.}$$

Entonces podemos considerar que $zT = \alpha^2 T / \rho \kappa_L = \alpha^2 / L_0$. Por tanto, se puede observar de la expresión que un material TE viable deberá poseer un valor de α bajo, para un material con esta suposición, si se desea $zT = 1$ se observa que $\alpha = (L_0)^{(0.5)} = 157 \mu V K^{-1}$, ningún material existente posee esta conductividad térmica de red cristalina, por lo que estos valores de termopotencia estimada para zT tendrán que ser más altos para generar el valor de figura de mérito esperado. Un ejemplo donde se busca tener esta conductividad térmica mínima en la red cristalina es en aquellos materiales cuya estructura tiene espacios vacíos que fungen como “jaulas”, donde

los átomos pueden vibrar como las piedras dentro de una sonaja, resultando en la difracción de fonones acústicos en el material. Es común ver esta aproximación en materiales altamente covalentes, principalmente de Si, Ge o Sn o en materiales de estructura tipo escuterudita donde la estructura tiene espacio para permitir la vibración de los átomos. Algunos de estos materiales tienen un zT de 1.2 a 700 K.

Teniendo en cuenta la minimización de la conductividad térmica y la maximización de la conductividad eléctrica y el coeficiente de Seebeck para la optimización de zT , una ruta prometedora en la investigación de materiales TE es la de los materiales semiconductores de bulto binario¹⁸. De forma general los conductores son malos prospectos para su uso como materiales TE. Algo importante para la consideración de los semiconductores como materiales TE es la de los portadores de carga, para que un material tenga una proporción máxima de conductividad eléctrica con respecto a conductividad térmica, el material debe tener relativamente pocos portadores de carga, aproximadamente 10^{19} cm^{-3} con muy alta movilidad. La estructura cristalina y los enlaces tienen una fuerte influencia en la movilidad de los portadores. Materiales con estructura tipo diamante o blenda de zinc que presentan una alta covalencia en sus enlaces, tienen frecuentemente portadores con alta movilidad y conductividad térmica alta (*e.g.*, Si, Ge o InSb). Por otro lado, bajas conductividades térmicas de la red cristalina se encuentran en conjunto con bajas temperaturas de Debye y vibraciones enarmónicas de la red cristalina. Estas condiciones se satisfacen en compuestos intermetálicos covalentes y aleaciones de elementos pesados por ejemplo Pb, Hg, Bi, Tl o Sb y S, Se o Te.

El primer paso para lograr un material semiconductor de bulto binario es seleccionar un sistema con una relación conductividad eléctrica/conductividad térmica favorable y doparlo para mejorar la figura de mérito, muchas veces intentando maximizar la densidad de estados en el nivel de Fermi. Un ejemplo propuesto por Ioffe¹⁰, es el del Bi_2Te_3 que cristaliza en una estructura laminar con un grupo espacial $R\bar{3}m$. Las laminas se apilan a lo largo del eje c siguiendo la secuencia Te – Bi – Te. Las capas de Bi y Te se mantienen sujetas por fuertes enlaces covalentes, mientras que las capas adyacentes presentan interacciones de van der Waals. Estas interacciones débiles entre las capas son responsables de las propiedades térmicas y de transporte eléctrico anisotrópicas del Bi_2Te_3 . Cuando este compuesto es dopado con Se ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$) se comporta como un semiconductor tipo p mientras que cuando se dopa con Sb ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$) se comporta como un semiconductor tipo n . Una vez dopado el Bi_2Te_3 tiene una figura de mérito cercana a 1 a temperatura ambiente y se puede incrementar hasta 1.4 si el compuesto es molturado en un molino de bolas de alta energía.

Otro ejemplo de estos materiales es el de la aleación $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Ninguno de los dos, Si o Ge tienen propiedades deseables para considerarlos como materiales TE, principalmente por su alta conductividad térmica de red cristalina ($150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $63 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para Si y Ge respectivamente). Sin embargo, la conductividad térmica de la red cristalina puede ser reducida cuando se forma una aleación entre dos elementos. En este caso la mejor composición $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$, que posee una conductividad térmica de aproximadamente $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, aparentemente la

conductividad térmica se ve disminuida por el aumento de la dispersión fonón-fonón y fonón-electrón. Es impresionante como esta reducción no reduce visiblemente la movilidad de los portadores de carga y la figura de mérito se mantiene entre 0.6 y 0.7 a temperatura ambiente. Este material es de un importante interés por parte de la NASA para su uso en generación de energía nuclear-termoeléctrica en sondas de exploración, pues tiene una estabilidad excepcional a temperaturas altas ¹⁸.

Aunque las investigaciones enfocadas en sistemas binarios de semiconductores, no hay que dejar de lado que también hay una fuerte investigación de materiales con un desempeño alto como materiales TE de bulto se enfoca en materiales terciarios y cuaternarios, sobre todo calcogenuros. Estos calcogenuros presentan masa efectiva alta de los portadores de carga y bajas conductividades térmicas ¹⁸. Un ejemplo de esto es el CsBi_4Te_6 , material que presenta una estructura laminar con un zT de 0.8 a 225 K, a dicha temperatura este valor es 40% mayor que el de las aleaciones de bismuto, telurio, antimonio y selenio revisadas anteriormente. Otros materiales estudiados enfocándose en materiales inorgánicos con estructura compleja, son materiales terciarios y cuaternarios de estructura cúbica por ejemplo $\text{Ag}_n\text{Pb}_m\text{Sb}_n\text{Te}_{m+2n}$ o $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, el primero de éstos tiene un valor excepcional de zT a temperaturas altas. Estos valores altos de zT se deben a una conductividad térmica total baja.

Los estudios para encontrar materiales con potencial para funcionar como un material TE ha sido extensa y se ha ramificado a lo largo de la historia reciente. Los trabajos están fundamentados teóricamente en la búsqueda de minimizar la conductividad térmica total del material y aumentando la conductividad eléctrica. Con base en ese sustento, tenemos la hipótesis de un desempeño óptimo como material TE de las tetraedritas por su estructura cúbica intrincada que puede significar una baja conductividad térmica, a pesar de su comportamiento semiconductor, si fuese dopado se podría modular o aumentar la conductividad eléctrica.

4.6 TETRAEDRITAS

Las tetraedritas fueron nombradas de esa forma en 1845 debido a su morfología tetraédrica ¹⁹. Son minerales naturales que pertenecen a una de las familias de sulfosales que contienen Cu, Sb y S con la composición química general $A_{12}B_4S$, donde "A" es principalmente Cu pero otros elementos tales como Zn, Fe, Ag, Hg, Pb, Ni o Co también están presentes. Usualmente hay una sustitución de hasta 2 átomos en los sitios de cobre cuando se sustituye con átomos de Fe o Zn ²⁰. En la estructura general "B" corresponde a dos elementos: uno es Sb, cuando la fórmula presenta antimonio la estructura es conocida como tipo tetraedrita, mientras que el otro es As y si se encuentra presenta en la estructura, ésta será llamada tenantita. Estos materiales tienen estructuras cristalinas similares que les permiten formar una solución sólida entre estas dos fases cristalinas, tal es el caso que usualmente se encuentran en vetas conjuntas en la naturaleza ²⁰. Estos minerales presentan estructuras de cristal cúbico con un grupo espacial $I\bar{4}3m$ que tiene dos unidades de fórmula por celda unitaria, teniendo entonces 58 átomos por celda unitaria, usualmente se encuentran dopadas de forma natural con algunos metales de transición mencionados

anteriormente, el estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de estos minerales en su forma natural ha sido de gran interés por diversos grupos de investigación en todo el mundo, sobre todo para su uso como punto de partida para tetraedritas mejoradas en la búsqueda de nuevos materiales termoeléctricos. Además de las tetraedritas naturales, también se han realizado estudios sobre las estructuras cristalinas de una variedad de materiales sintetizados a partir de la fase tetraedrita ²¹. En cuanto a los estudios de propiedades eléctricas de este material se encontró que el sistema tetraedrita es un semiconductor deficiente en electrones, los estudios al respecto a ésta propiedad se han llevado a cabo tanto de forma teórica como práctica, por parte de nuestra investigación los cálculos computacionales para la densidad de estados comprueban estos resultados ²².

Las propiedades termoeléctricas de las tetraedritas han sido estudiadas de forma extensa a bajas temperaturas, en el intervalo de 1 a 320 K, se observa que es un comportamiento tipo *p* para la conducción eléctrica. También es reportada una transición de metal a semiconductor a 85 K. Este informe concluyó que los materiales de tetraedrita son prometedores para aplicaciones termoeléctricas debido a su compleja estructura cristalina que consiste en 58 átomos por celda unitaria, y un coeficiente de Seebeck moderado, de igual forma que la conductividad térmica de red. Más tarde, se informó que las propiedades TE de alta temperatura de los materiales de tetraedrita se pueden ajustar variando la concentración de átomos de metales de transición, lo que mejora zT , abriendo de esta forma la posibilidad a estudios futuros para estudiar las propiedades termoeléctricas a altas temperaturas de tetraedritas dopadas ²³.

La estructura cristalina de las tetraedritas fue determinada en la década de los 60s. Comenzando con el análisis de tetraedritas que ocurren en la naturaleza, usualmente con la presencia de átomos de Fe y Zn, representadas por la fórmula estructural general para una unidad fórmula de ${}^{IV}M(1)_2{}^{III}M(2)_{10}[X^{IV} Y_3]_4{}^{VI}Z$, donde *M*(1) es un metal divalente generalmente Cu, Fe, Mn, Hg y Cd. *M*(2) es un átomo monovalente como Cu o Ag, *X* puede ser uno de los siguientes As, Sb, Bi o Te, mientras que *Y* y *Z* son S, Se o Te. Las tetraedritas con azufre presente en la estructura son las más comunes en la naturaleza. Los números romanos en la fórmula estructural general representan el tipo de coordinación que presentan los átomos, por ejemplo, *III* indica una coordinación trigonal plana, *IV* indica una coordinación tetraédrica o piramidal. En el caso de una tetraedrita con azufre, se observará que 12 átomos estarán coordinados de forma tetraédrica mientras que el número 13 estará coordinado de forma octaédrica con el átomo ${}^{III}M$. Entonces simplificando la fórmula estructural general ${}^{III}(Cu, Ag)_{10}{}^{IV}(Cu, Fe, Zn)_2{}^{III}(Sb, As)_4{}^{IV}S_{12}{}^{VI}S$.

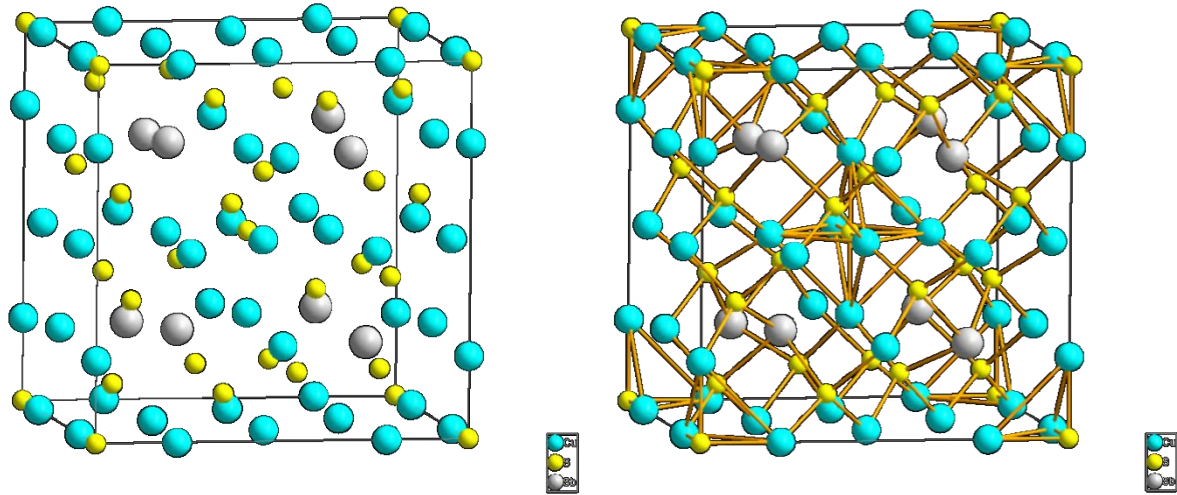


Figura 6. Celda unitaria de la fase tetraedrita. La estructura es cúbica con el grupo espacial $I\bar{4}3m$. Se representan los átomos de S, Cu y Sb. Los primeros están presentados de color amarillo, los segundos de color azul y los últimos de color gris.

Como se muestra anteriormente en la celda unitaria y con el análisis de la fórmula estructural general, podemos considerar que hay dos tipos de átomos de cobre; Cu (1), Cu (2), y dos tipos de átomos de azufre; S (1), S (2). Se hace esta consideración pues hay una diferente coordinación y también diferente valencia en estos átomos. Para el caso del cobre, Cu (2) se encuentran formando un octaedro con un átomo de S (S (1)) en el centro, en el sitio de Wyckoff 24g. Los otros 12 átomos de S serán considerados S (2) ocupando el sitio de Wyckoff 2a formando un tetraedro distorsionado, con dos átomos Cu (1) en el sitio de Wyckoff 12d, un átomo Cu (2) en el sitio de Wyckoff 12e y un átomo de Sb en el sitio de Wyckoff 8c. El átomo de antimonio tiene una coordinación de pirámide trigonal con tres átomos S (1) y el último enlace para completar la pirámide corresponde a una vacancia. Finalmente, los átomos Cu (2) están enlazados a dos átomos S (1) y a uno S (2) en el mismo plano ²⁴.

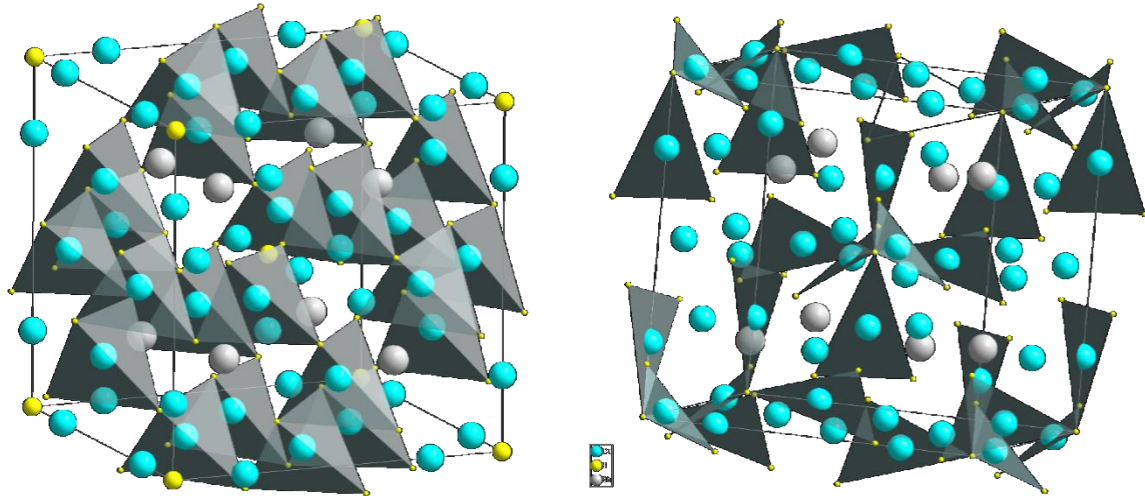


Figura 7. Poliedros para los dos sitios de átomos de cobre. En la figura del lado izquierdo se observan los átomos Cu(1), encerrados en un tetraedro de átomos de azufre. En el lado derecho se muestra los átomos Cu(2) rodeados por tres átomos de azufre en el mismo plano. Se mantiene los mismos colores para representar a los átomos.

Se puede suponer que la estructura de la tetraedrita es derivada de la de ZnS (cúbica), solamente se tiene que modificar para que cada átomo en el ZnS esté enlazado de forma tetraédrica. ZnS presenta simetría del grupo espacial $F\bar{4}3m$, mientras que la tetraedrita presenta la simetría del grupo espacial $I\bar{4}3m$. Este cambio en la simetría significa que hay un cambio entre una estructura centrada en la cara a una centrada en el cuerpo, mientras que el grupo puntual y la simetría es la misma. La forma de representar la estructura cristalina de la tetraedrita con poliedros es una red formada de tetraedros de Cu y 12 de los 13 átomos de azufre ²⁵. Hay un gran interés actualmente en entender cómo se lleva a cabo la conductividad térmica en la estructura intrincada de la tetraedrita, se puede observar que hay un desplazamiento enarmónico de los átomos Cu(2) que ocurre de forma perpendicular al plano que forman los tres átomos de azufre (S(1), S(1), S(2)). Se espera que la densidad de probabilidad de encontrar al átomo Cu a temperatura ambiente tiene una tendencia hacia los lados del triángulo que forman los tres átomos de azufre alrededor, mientras que a temperatura más alta de la temperatura ambiente será más cercana hacia los vértices del triángulo. Se esperaría que a temperaturas superiores a las del medio ambiente los átomos de Cu(2) tengan números de coordinación más altos. Sin embargo, en el caso de la tetraedrita esto no sucede debido a la interacción repulsiva que tienen estos átomos con los átomos de Sb posicionados en ambos lados del plano de los átomos de Cu y S. La vibración que ocurre fuera del plano es un modo de fonón, esta vibración es de baja energía. Como si la vibración fuese en una red cristalina rígida, este modo puede acoplarse a fonones acústicos que son los principales portadores de calor, por lo tanto, al ocurrir este acoplamiento lo que se espera es una conductividad térmica baja ²⁶.

Como se habló anteriormente, las tetraedritas pueden doparse de manera relativamente sencilla, siendo así que hasta en la naturaleza podemos observar ejemplos de tetraedritas sustituidas por otros átomos. La constante de red incrementa conforme mayor presencia de Sb hay en la

tetraedrita. Un ejemplo de esto resulta cuando la tetraedrita es dopada con Te, los átomos de Te sustituyen a átomos de Sb, esto resulta en un aumento de la distancia de enlace Cu-Sb/Te y S-Sb/Te. Por otro lado, cuando átomos de Fe sustituyen a átomos de Cu, se observa que la sustitución es principalmente en los sitios tetraédricos y no en los trigonales planos. Hay ocasiones donde esto no se cumple, la estructura cristalina de la tetraedrita tiene dos huecos octaédricos vacantes por unidad de fórmula en la celda unitaria, estos sitios vacantes pueden ser ocupados por cationes Fe^{2+} o Zn^{2+} ²⁷.

Otra cosa que importa de la estructura cristalina es la covalencia de los enlaces en la tetraedrita. Se ha observado un carácter predominantemente covalente en los enlaces de los átomos de Cu en el sitio 12e, mientras que los que están en el sitio 12e tienen un carácter ligeramente iónico. El azufre en el sitio 24g y los átomos de Sb están enlazados de forma covalente mientras que hay un orden de enlace de 0.1 entre los átomos de Cu del sitio 12e y los átomos de Sb. Además, se observa deslocalización electrónica de los átomos de Cu en el sitio 12e debido a la interacción con el par libre de electrones de los átomos de Sb ²⁸.

De forma general podemos tener una idea de los átomos que se encuentran en exceso sin importar el tipo si observamos la relación entre Cu^{2+} y Cu^+ , que a su vez se puede relacionar con los límites de estabilidad de composición o el límite de solubilidad de un elemento. Hay dos modelos que pueden ser utilizados para entender los límites de estabilidad de composición, el modelo iónico y el modelo de la zona de Brillouin. El modelo iónico se basa en asignarle cargas formales a los átomos y mantener la carga total del compuesto neutro. Los átomos de Cu, en la estructura de las tetraedritas, pueden existir en estados de oxidación +1 y +2. Sin embargo, las tetraedritas sintéticas pueden tener una desviación de la composición ideal $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ debido a la movilidad de los iones, por lo cual el número total de átomos divalentes puede variar. Se ha reportado que el límite para la composición es $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4.67}\text{S}_{13}$. Por otro lado, en el modelo de Brillouin, un material puede ser semiconductor o aislante dependiendo del número de electrones en la zona de Brillouin (ZB). Los electrones tienen que llenar completamente la ZB o llenar un número entero de ZB. Si hay más electrones de los suficientes para llenar completamente la ZB, entonces los estados de conducción vacíos estarán disponibles, de forma que estos electrones pueden ser excitados para alcanzar estos estados y el material tendrá el comportamiento de metal. Mientras que, si el número de electrones es justo el suficiente para llenar la ZB completamente, entonces la banda de valencia estará llena y la brecha energética se formará llevando a un comportamiento semiconductor ²⁹. Para las tetraedritas, si consideramos que todos los átomos de Cu tuviesen número de oxidación +1 entonces habría 204 electrones, mientras si 2 iones tienen estado de oxidación +2, entonces el número de electrones totales será 208. Como la fase tetraedrita tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc por sus siglas en inglés), su zona de Brillouin será un dodecaedro en el cual la primera ZB tiene 4 electrones. Entonces, si el compuesto tuviese 204 electrones llenarían 51 ZB y si fuesen 208 llenarían 52 ZB, definiendo así los límites de estabilidad de composición para la fase tetraedrita. Más aún, la energía requerida para adicionar un electrón es menor si se hace en la 52ª ZB, siendo así que hay un mayor número de composiciones cuando

el número de electrones es 208 o cercano a 208. Esto explica la presencia de la solución sólida de $\text{Cu}_{12.3}\text{Sb}_{4.5}\text{S}_{13} - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$, extremadamente común para las tetraedritas sintéticas, por tanto, es importante tener presente la segunda fase famatinita ²⁹.

Es importante discutir las propiedades termoeléctricas del sistema $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, una de las propiedades más reportada en las fuentes bibliográficas es la resistividad. Esta propiedad tiene unas ligeras variaciones dependiendo de las condiciones en las que el sólido fue sintetizado, sin embargo, se observa la una tendencia ligeramente ascendente conforme la temperatura aumenta; tendencia que es común en las referencias citadas ^{30,31}. La fase tetraedrita muestra una baja resistividad de aproximadamente $10^{-3} \Omega \text{ cm}$, la dependencia con la temperatura que se observa en la resistividad se atribuye a la limitación por parte de la vibración de los átomos Cu (2) al paso libre promedio de los portadores. La otra propiedad termoeléctrica de nuestro interés será el coeficiente de Seebeck y su dependencia con la temperatura, muchos reportes muestran una misma tendencia en α , se observa que el valor es siempre positivo y que la magnitud del coeficiente aumenta conforme la temperatura se eleva. Es importante recordar que la tetraedrita es un semiconductor tipo *p*. Por tanto, se espera que los valores de α medidos sean siempre positivos. Las propiedades térmicas son una parte importante en el estudio de las tetraedritas, en este trabajo no se pudieron estudiar dichas propiedades. Sin embargo, en otros trabajos se observa que la conductividad térmica total aumenta conforme la temperatura aumenta ³². No obstante, se puede conseguir una conductividad térmica mínima con valor de $0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, se atribuye una conductividad eléctrica así de baja a las vibraciones de los átomos de Cu(2), generando un desorden dinámico en la red cristalina ³³.

Estas propiedades de transporte se ven afectadas directamente por el dopaje de la estructura cristalina de la tetraedrita, principalmente por el cambio en la concentración de portadores de carga. Este cambio afecta directamente a la resistividad eléctrica y al coeficiente de Seebeck. De forma general, para compuestos basados en tetraedrita, se puede considerar el concepto de fracción de ocupación de vacancias de la banda de valencia, definido como $f = xN_e/2$, donde N_e es el exceso de electrones por cada ion dopante ³⁴. Este concepto se puede usar para predecir el intervalo de composiciones donde el valor de zT sea bueno. No se puede ignorar que un cambio en los portadores de carga y la estructura cristalina definitivamente tendrá un efecto en la conductividad térmica de la fase tetraedrita. El comportamiento semiconductor de la fase de nuestro interés antes de doparse tiene una concentración alta de huecos en la banda de valencia con el nivel de Fermi dentro de esta banda. Teniendo un comportamiento casi metálico. Entonces el objetivo del dopaje es usualmente llenar los huecos en la banda de valencia para modular su ocupación y lograr un valor óptimo de zT . Los sitios más comunes para el dopaje son aquellos de átomos de Cu y de Sb.

Cuando el dopaje ocurre en los sitios de cobre el átomo dopante es un metal de transición usualmente Mn, Co, Fe, Zn, Ni. En el caso del dopaje con manganeso el átomo introducido tiene una valencia 2+ y ocupa el lugar de un átomo de cobre con valencia +1, aumentando el número de portadores de carga debido al llenado en la banda de valencia con electrones ²⁴. También se observa que la conductividad térmica total disminuye con el incremento de contenido de dopante. Aunque

existen varias fuentes bibliográficas para el dopaje con átomos de Mn se observan variaciones en los resultados, esto se debe principalmente a la diferencia de densidad y de métodos de síntesis^{30,35}. El comportamiento de los átomos de Fe y Zn como dopantes en la estructura de la tetraedrita es parecido, ambos tienden a incrementar la resistividad eléctrica, así como el coeficiente de Seebeck, debido a los electrones extra que llenan los huecos en la banda de valencia. Como un resultado de estos dos incrementos en dichas propiedades eléctricas, se obtienen valores moderados en zT . Además, también se observa una disminución en la conductividad térmica total. Los valores de zT obtenidos en el mejor de los casos para ambos átomos dopantes fue de 1.0 a 720 K para $\text{Cu}_{11}\text{ZnSb}_4\text{S}_{13}$ y de 0.8 a 720 K para $\text{Cu}_{11.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ^{36,37}. Otro metal ampliamente estudiado como dopante es el níquel, sustituyendo por átomos de cobre. Este dopaje lleva a un decremento en los valores de zT reportando un máximo de 0.7 a 665 K para la composición $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ³⁷.

Por otro lado, cuando se planea mejorar las propiedades termoeléctricas de la fase tetraedrita dopando el sitio ocupado por los átomos de Sb, uno de los casos más comunes es el dopaje con Te. En este caso se encuentra que tanto la conductividad eléctrica, como los valores de α tienen un incremento, mientras que la conductividad térmica total disminuye. Al variar el contenido de Te, se encuentra que la composición óptima para tener el valor más alto de zT es $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{3.0}\text{Te}_{1.0}\text{S}_{13}$ consiguiendo 0.92 a 723 K. Este comportamiento se explica por el llenado de los niveles energéticos de la banda de valencia por los átomos de Te que se espera se encuentren en un estado de oxidación de +4³⁸.

Otra forma de tratar de modular las propiedades de transporte con la finalidad de mejorar el valor de zT es la de realizar un codopaje, muchas veces dopando con dos átomos distintos en el sitio de cobre. Por ejemplo, si se dopa con átomos de Zn y Ni las posiciones de Cu, se llega a que hay una composición tal donde el valor de zT alcanzado es de 1.03 a 723K, esta composición es $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Con esta composición se observa una optimización del coeficiente de Seebeck, además de un incremento en la conductividad eléctrica. Aunado a lo anterior, se observa una reducción en la conductividad térmica total. Se ha encontrado que esta reducción se debe a un valor mínimo en la anarmonicidad de la estructura de bandas. Puesto que la celda unitaria de la tetraedrita es grande, la zona de Brillouin es pequeña y las bandas serán planas. Además, se observa que hay dispersión de fonones debido al dopaje por átomos de Zn y Ni en el sitio de Cu que reduce las vibraciones en la red cristalina³⁹.

Las tetraedritas son un material digno de estudiar por lo que se ha presentado anteriormente, tienen diferencias considerables con respecto a otros sulfuros. Las tetraedritas, así como las tres categorías de sulfuros, tienen estructuras cristalinas complejas que llevan a una baja conductividad térmica. Sin embargo, de estos, solamente el sulfuro binario tipo Cu_2S difiere de las tetraedritas en que a altas temperaturas se presenta una alta movilidad y baja resistividad eléctrica. Para los casos cuando el sulfuro es ternario, como Cu_2SbS_3 , o en sulfuros cuaternarios, la estructura usualmente es un derivado de la blenda de zinc, sin embargo, esta movilidad alta no se observa como es el caso de las tetraedritas. Hay que tener en cuenta que una de las principales ventajas de las

tetraedritas sobre otros sulfuros y en general de otros materiales con potencial TE, es que las tetraedritas se encuentran presentes en la naturaleza como mineral, cuya composición puede ser usada directamente para producir materiales TE.

5 DISEÑO EXPERIMENTAL

Con el fin de medir propiedades termoeléctricas en tetraedritas dopadas con cobalto y otros materiales actualmente estudiados en el laboratorio, se puso como una parte central el diseño de una celda capaz de realizar dichas mediciones en temperaturas entre ambiente y 850 °C. Actualmente, la celda que se presenta en este trabajo es única en la facultad de química. Parte importante del trabajo es lograr que la celda establezca un gradiente térmico en la muestra y controlar las condiciones de vacío en las que se realizan los experimentos. El intervalo de temperatura seleccionado es de interés para materiales que busquen tener una aplicación como generador eléctrico.

Gran parte del diseño de la celda para mediciones de termopotencia tiene origen en los trabajos de P.M. Chaikin ⁸. La celda construida en nuestro laboratorio es una adaptación de su celda para mediciones de termopotencia en materiales orgánicos. Las adaptaciones hechas son principalmente para realizar mediciones con los equipos disponibles en el laboratorio, además de realizar mediciones en muestras de diferente índole.

5.1 CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA

La celda para mediciones de termopotencia fue construida y diseñada a partir de la necesidad de generar un gradiente térmico en la muestra mientras se medía diferencia de potencial eléctrico en los extremos de dicha muestra. En la figura. Se muestran algunos de los elementos que constituyen a la celda, como lo son los elementos calefactores (indispensables para la generación del gradiente térmico). Estos elementos calefactores se colocan en extremos opuestos de la celda pensando en colocar sobre ellos la muestra y las mediciones de diferencia de potencial eléctrico puedan registrarse cuando el gradiente se aplica tanto en una dirección como en la dirección opuesta.

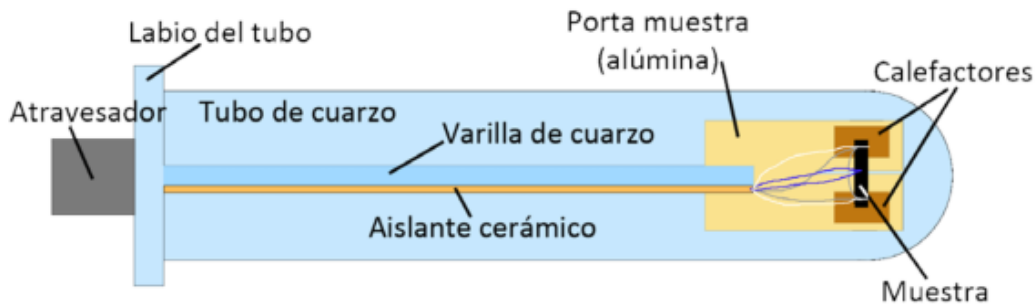


Figura 8. Diagrama general de la capsula de cuarzo y la celda de termopotencia, mostrando elementos importantes como lo son el porta muestra, los elementos calefactores y la posición de la muestra.

La celda requiere de un termopar diferencial para medir el gradiente térmico entre los extremos de la muestra, un termopar simple para registrar la temperatura de la muestra y un par de alambres de platino 99.99 % de pureza con diámetro 0.076 mm de la marca Sigma-Aldrich para la medición de la diferencia de potencial eléctrico.

El porta-muestras es una placa de alta alúmina de 3 x 5 x 0.5 cm a la que se le hizo un corte de 2 cm paralelo al lado largo de la placa, con ayuda de una sierra de diamante, pensando en que dicho corte servirá como aislante térmico entre los calefactores. El porta-muestras se fijó a una varilla de cuarzo de 38 cm de largo, la cual fue cortada formando una hendidura de 0.6 cm para que la placa de alúmina se sujete a la varilla de cuarzo, usando cemento cerámico (Ceramabond™) para ajustar la unión entre éstas. Los elementos calefactores fueron fabricados a mano en el laboratorio usando alambre de aleación de hierro, cromo y aluminio comúnmente llamado “Kantal”, dicho alambre tiene una resistividad de 10 Ω /m. Para los calefactores fueron usados únicamente 50 cm para tener una resistencia de 5 Ω , en cada calefactor. Cada resistencia de kantal fue enrollada sobre un alambre de 0.5 mm de diámetro formando un helicoide sobre el alambre, al final del enrollado el alambre base es retirado, conservando solamente el helicoide de Kantal. El helicoide es embebido en forma de “M” con Ceramabond™ para darle soporte y aislar eléctricamente el helicoide de Kantal. Los calefactores tienen una forma rectangular de aproximadamente 0.6 x 0.4 x 0.3 cm. Los calefactores fueron pegados al porta-muestras con cemento cerámico a una distancia de 0.8 cm entre ellos, separados también por el corte del porta-muestras tratando de minimizar la conducción térmica a través de la alúmina.

Las conexiones eléctricas para la medición de diferencia de potencial eléctrico, el suministro de corriente eléctrica para los calefactores y la medición de temperatura con los termopares (temperatura promedio de la muestra y las temperaturas que definen el gradiente térmico en la misma) fueron hechas a través de 35 cm de aislante cerámico de 7 perforaciones para alambres de 1.2 mm de diámetro y un aislante cerámico de alta alúmina de dos perforaciones, a través de las cuales viajan dos alambres de platino 0.076 mm de Sigma-Aldrich con 99.99% de pureza para las

mediciones de diferencia de potencial eléctrico de la muestra. En el aislante cerámico de 7 perforaciones fueron introducidos tres alambres de platino de 0.127 mm de Sigma-Aldrich con 99.99 % de pureza para conectar los calefactores. En los agujeros restantes se introdujeron un termopar tipo K simple de 0.254 mm de diámetro, el cual consiste en una terminal de nicromo y otra de alumel unidos por un extremo, midiendo la temperatura absoluta del sistema, y un termopar diferencial tipo K de 0,254 mm de diámetro, el cual consiste en dos terminales de alumel unidos por un alambre de nicromel para mediciones de la diferencia de potencial eléctrico asociado a la diferencia de temperatura entre las dos uniones.

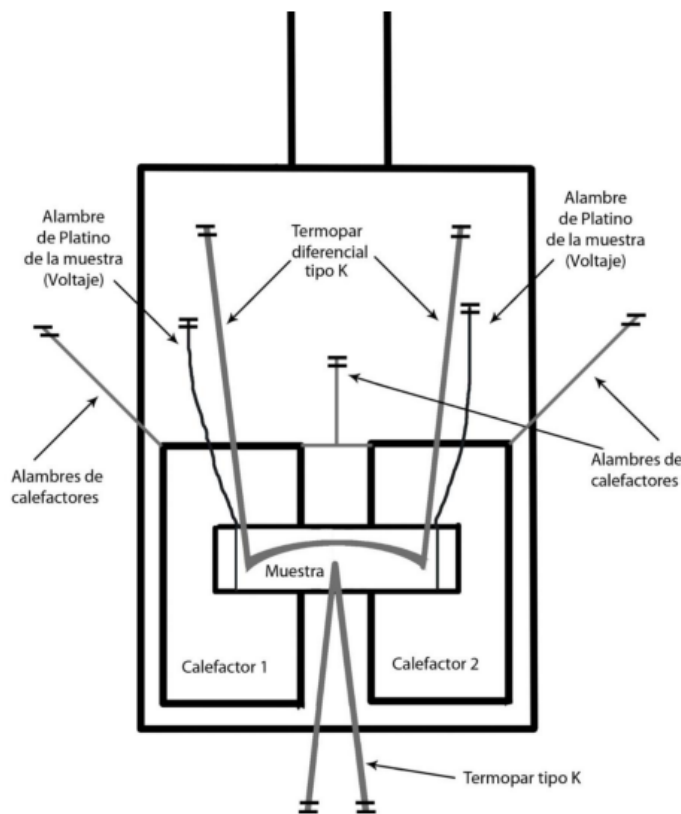


Figura 9. Diagrama del porta muestras indicando las conexiones a la muestra y a los elementos calefactores, además de indicación de la posición de la muestra sobre los calefactores.

De esta forma todos los alambres necesarios para la celda quedan aislados eléctricamente desde la entrada al tubo de cuarzo hasta el porta-muestra. En el extremo opuesto del porta-muestra se soldaron los alambres en un atravesador de 10 pines con la siguiente disposición.

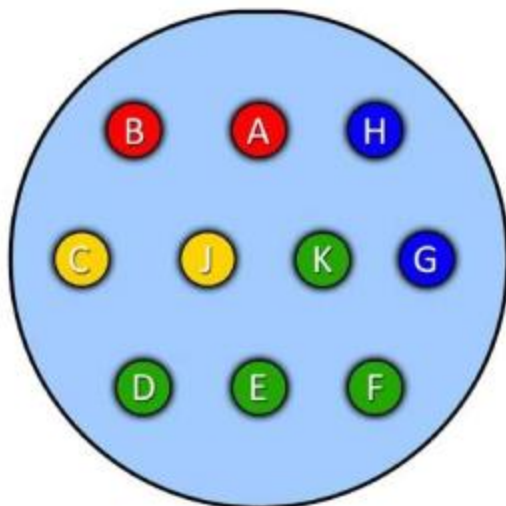


Figura 10. Diagrama del conector de 10 pines mostrando el identificador de cada pin, se muestra a continuación la clave de conexiones en cada pin.

Los puntos A y B se usaron para el termopar diferencial (tipo K), los puntos C y J para el termopar simple (tipo K), los puntos G y H se utilizaron para la medición de voltaje de la muestra (alambres de platino) y los puntos D, E, F y K se utilizaron para el suministro de potencia eléctrica hacia los calefactores (alambres de platino). Para evitar que los alambres hagan contacto unos con otros, se forraron de fibra de vidrio entre el atravesador y los aislantes cerámicos. Las uniones con el atravesador fueron soldadas usando soldadura de plomo-estaño, teniendo como ventaja que este punto está fuera de la mufla al momento de realizar el experimento.

El porta-muestras, junto con la varilla y el sistema de cableado de la muestra se introducen en una celda de cuarzo de 4 cm de diámetro la cual está cerrada en un extremo y del otro lado tiene un labio liso del tipo NW 50. Además, para sellar el sistema se necesita de una tapa de acero inoxidable NW-50 con modificaciones realizadas también en el laboratorio.

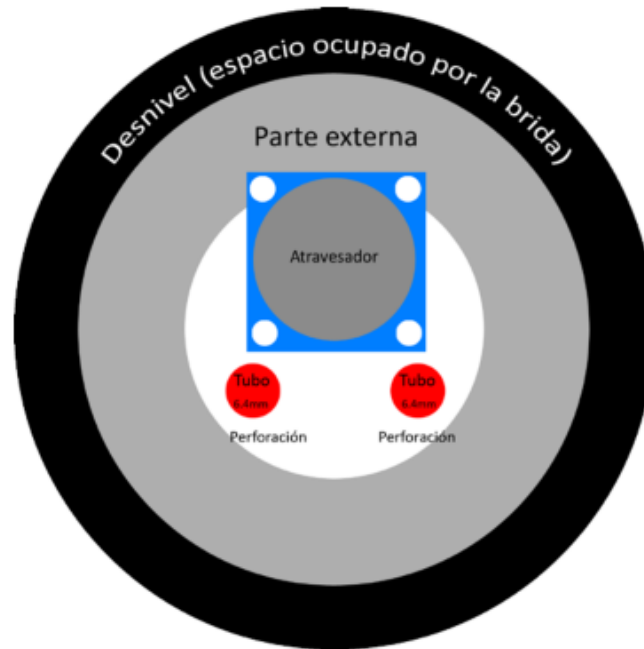


Figura 11. Diagrama de la vista externa de la capsula de cuarzo, mostrando la salida para el conector de 10 pines y la ventilación para la aplicación de vacío y medición de la presión.

La parte interna de la tapa es igualmente importante por la modificación de 10 cm de media caña de acero inoxidable de 6.4 mm de diámetro soldada como soporte para la varilla de cuarzo donde se soporta el porta-muestras.

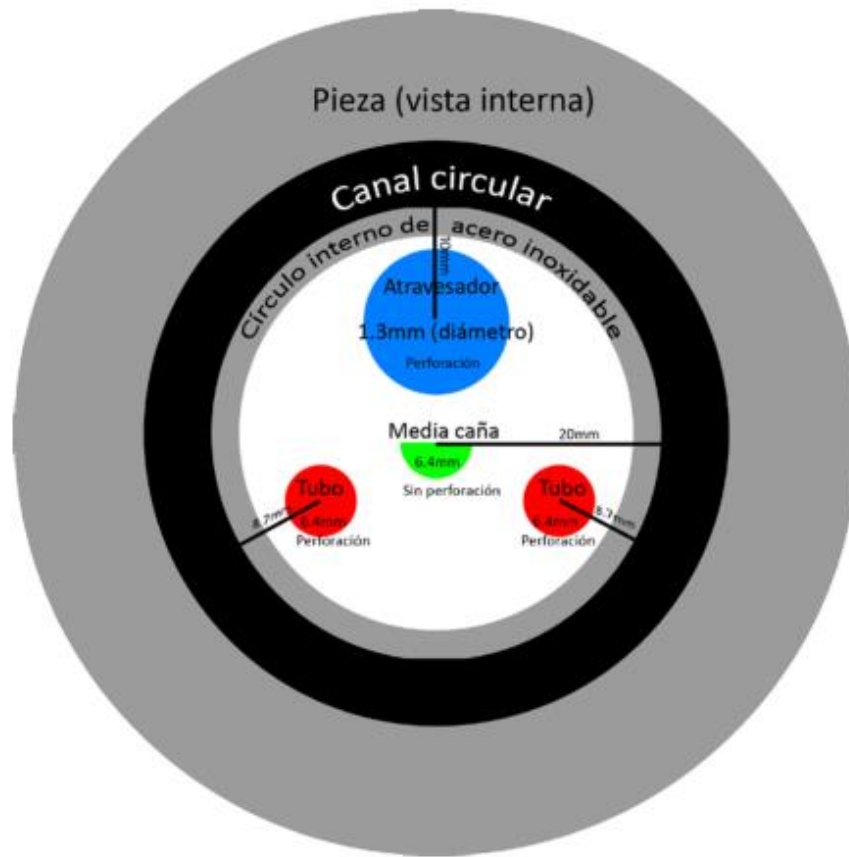


Figura 12. Diagrama de la vista interna de la capsula de cuarzo, mostrando la salida para el conector de 10 pines y la ventilación para la aplicación de vacío y medición de la presión, además de la media caña que sujeta y da estabilidad al porta muestras.

Finalmente se muestra a continuación el sistema con el cual se puede establecer condiciones de vacío y medir la presión absoluta en el interior de la celda de cuarzo. Se muestra a continuación un corte de perfil de la modificación en la tapa de la celda.

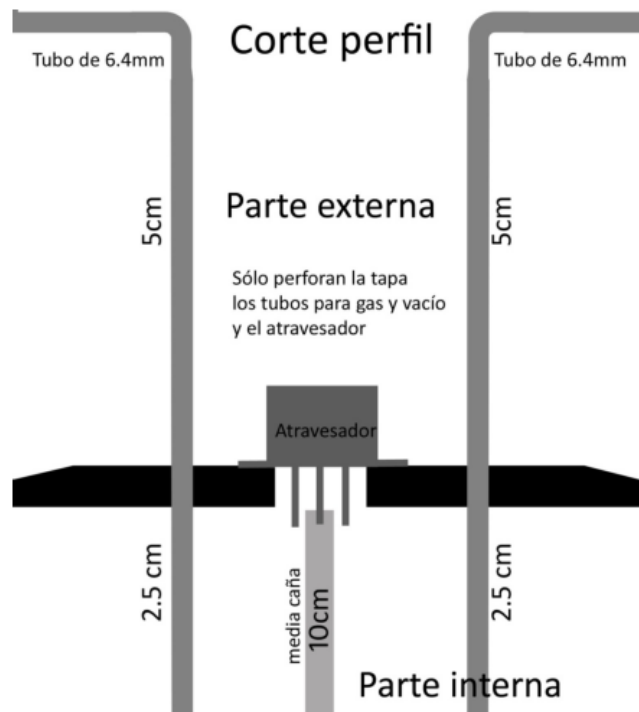


Figura 13. Diagrama de la vista lateral de la tapa de la capsula de cuarzo, mostrando la salida para el conector de 10 pines y la ventilación para la aplicación de vacío y medición de la presión, además de la media caña que sujeta y da estabilidad al porta muestras. Se muestran las medidas de dichas partes.

Los tubos de acero que pasan a través de la tapa fueron doblados en forma de “L” y se soldaron a la pieza de acero inoxidable NW-50 con minucioso cuidado para evitar fugas. Uno de estos tubos de acero está conectado a una bomba difusora para generar vacío en la celda de cuarzo y el otro está conectado a un módulo medidor de vacío por convección de marca Instrutech modelo “Stinger”. El atravesador se encuentra fijado a la tapa con cuatro tornillos sellados con silicón para altas temperaturas.

5.2 APARATOS Y EQUIPOS

Los equipos que se utilizaron en el montaje y medición fueron:

- Voltaje de la muestra: Electrómetro Keithley 2700 con cable triaxial conectado a tierra física y a los dos polos de las mediciones de diferencia de potencial eléctrico en la muestra.
- Termopar simple: Multímetro Hewlett Packard modelo 3478A conectado en la parte frontal.
- Termopar diferencial: Multímetro Hewlett Packard modelo 3478A conectado en la parte frontal.
- Generador de funciones o de pulsos: Stanford Research Systems modelo DS235 a 3.1 MHz, conectado con cable coaxial a un circuito conmutador de transistores.
- Fuente de poder de -12 V y 12 V.

Se presenta a continuación el diagrama para el sistema conmutador fabricado con transistores complementarios PNP/NPN

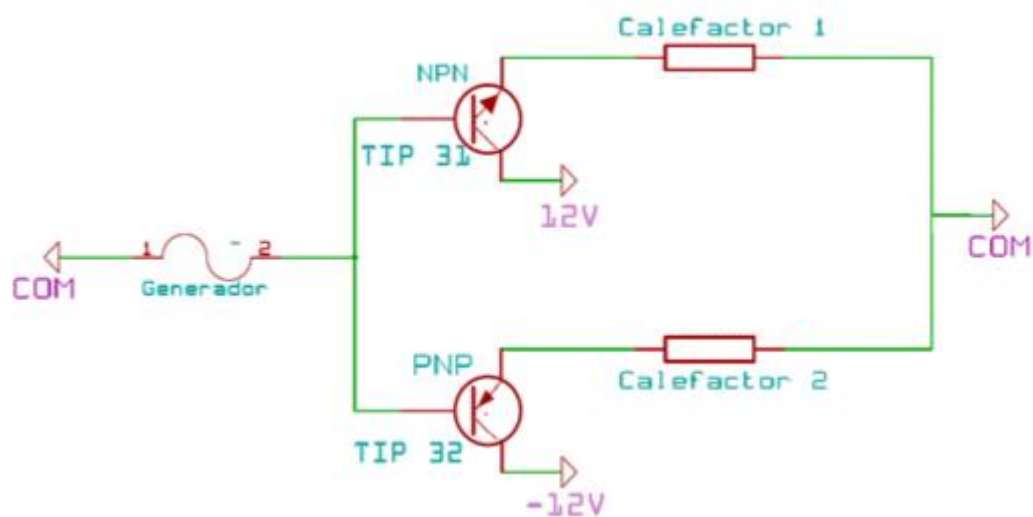


Figura 14. Diagrama simplificado del arreglo de transistores necesario para la aplicación de una fuente bipolar a partir de dos fuentes monopolaes. Se indican los transistores PNP/NPN complementarios y su conexión con los elementos calefactores. Además del generador de funciones.

El circuito esquematizado es un arreglo de transistores con una fuente de poder bipolar, en este caso ± 12 V, cuyas terminales están conectadas al colector de los transistores pasando por los calefactores. El polo positivo al transistor NPN (TIP 31) y el polo negativo al transistor PNP (TIP 32). La base de los transistores se conecta en paralelo al polo positivo del generador de funciones DS235 y el emisor de cada transistor además del polo negativo del generador de funciones se encuentran conectados al polo común de la fuente de poder. Todo esto con el fin de encender y apagar los calefactores en cada extremo de la muestra y así generar un gradiente térmico con la

señal del generador de funciones. Cuando la señal es positiva el transistor NPN se cerrará y la corriente del polo positivo de la fuente podrá circular hasta el calefactor del lado al que esté conectado; mientras que el circuito del transistor PNP se abrirá para interrumpir el paso de la corriente al otro calefactor. Al mandar una señal sinusoidal tendremos ciclos en los que el transistor NPN pasará corriente mientras el PNP no cierra su circuito y luego, ciclos donde el transistor NPN no cierra el circuito mientras el PNP permite el paso de la corriente hacia el calefactor que tenga conectado.

Por la forma en la que está construido nuestro sistema calefactor hay tres componentes principales para lograr un gradiente térmico, el primero es la resistencia del helicoide que forma cada elemento calefactor; dependiendo de la resistencia será la potencia disipada en el sistema y por ende la temperatura que alcanza. El segundo es el valor de diferencia de potencial eléctrico que puede suministrar la fuente de poder, es necesario que la fuente de poder genere voltaje simétrico en el polo positivo como en el polo negativo. El tercero, y último, es el arreglo de transistores y generador de frecuencias; la amplitud y frecuencia que genera el generador de frecuencias tiene que ver con el tiempo y la diferencia de potencial que dejan pasar los transistores en los ciclos de calentamiento. Alguna modificación en estos tres componentes generará un gradiente térmico, menor o mayor en la muestra. Logrando de esta forma una modulación del gradiente dependiendo del experimento a realizar.

5.3 PROGRAMACIÓN

Para controlar los equipos mencionados se tomó ventaja del hecho que tienen una interfaz tipo GPIB (IEEE488), que se puede conectar a una tarjeta GPIB-USB HS (National Instruments™) directo a un puerto USB de cualquier computadora. Para esto sólo necesita tener instalado en la computadora el software de Agilent Connection Expert. Con este programa se puede agregar, con su respectivo controlador, cada uno de los equipos. Siendo así que fue posible detectarlos desde la computadora y la realización de escritura y lectura de datos, así como asimilación de comandos hacía ellos.

Para poder controlar los equipos desde la computadora se utilizó el programa LabView en su versión 2010, el cual es un software de lenguaje gráfico para programación. Con este programa se logró la sincronización de los equipos, así como la realización de una rutina de comandos para la medición de termopotencia a altas temperaturas, pudiendo graficar y guardar los datos de forma simultánea a las mediciones. A continuación, se muestra el programa que se desarrolló para el control de los equipos necesarios para la realización de los experimentos, las mediciones y procesamiento de los datos para obtener gráficas de ΔV vs ΔT y α vs T .

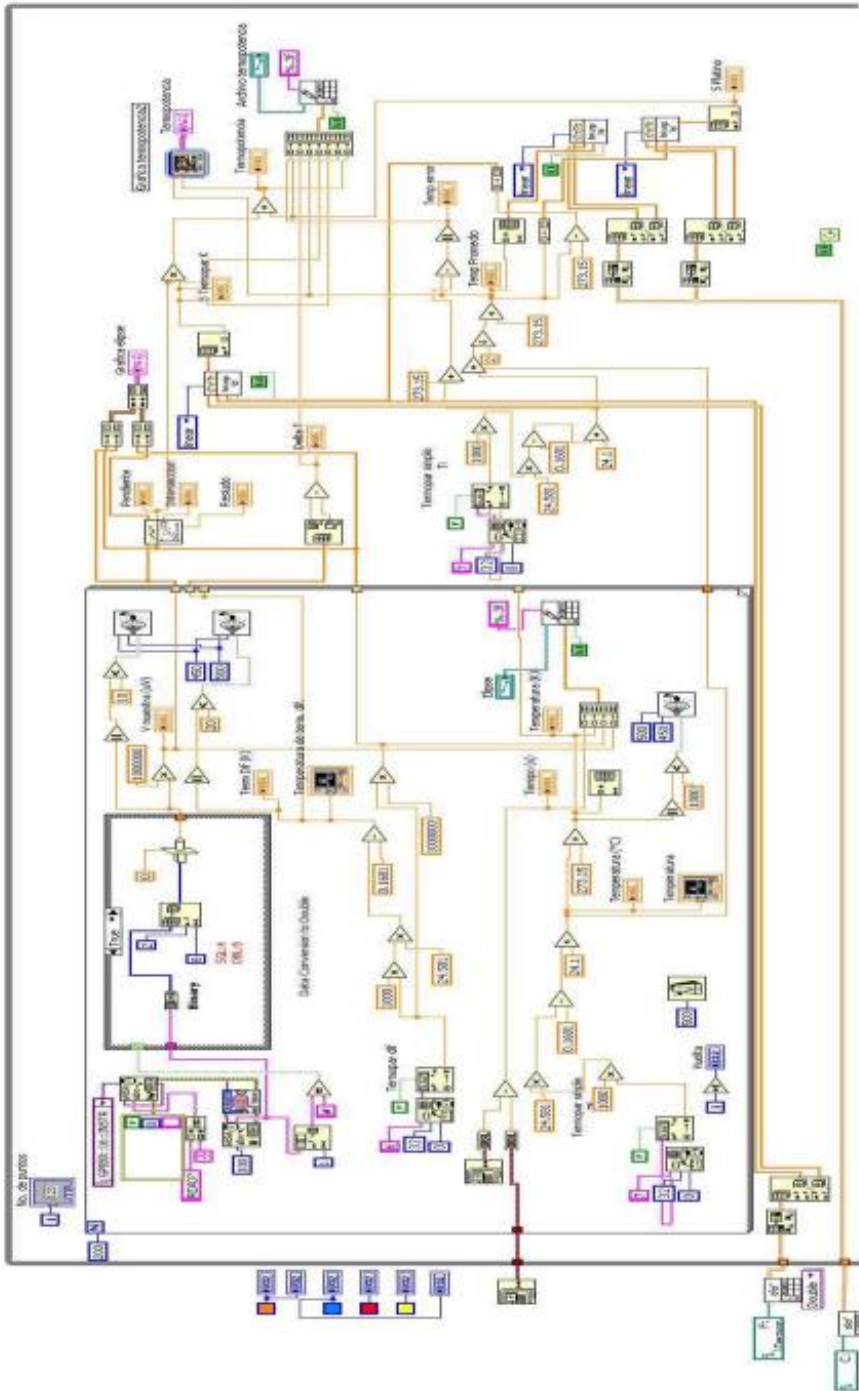
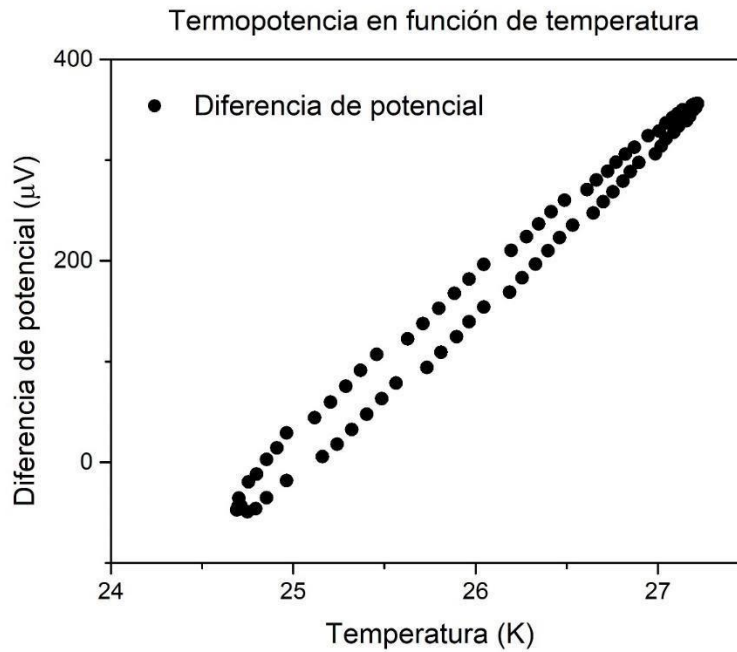


Figura 15. Diagrama de la rutina programada en LabView, el programa controla los equipos conectados, registra las mediciones efectuadas, gráfica las mediciones eléctricas en función de la temperatura y guarda los datos en un formato de columnas en un archivo “.txt”.

La rutina de comandos obtiene una “elipse” con 100 puntos, en 10 segundos, medidos en calentamiento de cada lado de la muestra, al haber recorrido los 100 puntos el programa calcula la primera razón de cambio y grafica dicho valor en función de la temperatura. A continuación, se muestra un ejemplo de gráfica de elipse, que es una gráfica de diferencia de potencial eléctrico en función de la temperatura, de dicha gráfica se calcula α , que es la primera razón de cambio de la diferencia de potencial en función de la temperatura.



Gráfica 1. Ejemplo de una “elipse” graficada por la rutina programada en LabView, la gráfica muestra la dependencia de la diferencia de potencial eléctrico en función de la temperatura.

El programa realiza las mediciones con un gradiente térmico en la muestra de aproximadamente 1 K y calentando con una mufla Lindberg a una velocidad de calentamiento de 50 K/h. Se busca que con un calentamiento gradual las mediciones serán más consistentes.

5.4 CARACTERIZACIÓN DEL EQUIPO CON AU Y PT.

Para la caracterización del equipo fue necesario recurrir a una referencia, dicha referencia fue una lámina de platino con pureza de 99.99% de Sigma Aldrich. Las mediciones fueron realizadas en el intervalo entre 300 y 1100 K. Las mediciones que se muestran en el coeficiente de Seebeck medido fueron realizadas por quintuplicado, mostrando el promedio de dichas mediciones además de la desviación estándar muestral que ronda los $0,02 \mu\text{V}/\text{K}$. Esta caracterización fue realizada intentando lograr un gradiente de 1 K entre los extremos de la muestra, con el generador de frecuencias a $0,0125 \text{ Hz}$ y una amplitud de 1.0 Vrms . Los valores que usamos para realizar la caracterización son los que presenta D. M. Rowe ². Realizando la caracterización con estos valores

observamos valores de errores altos a temperatura cercana a la del medio ambiente, sin embargo, se observa que hay un valor mínimo de porcentaje de error de 1.0% y a partir de los 600 K el error en la medición es siempre menor al 5%.

El mismo experimento fue realizado aumentando la potencia de los calefactores intentando lograr un gradiente de 2 K entre los extremos de la muestra. Dicha modificación en las mediciones tiene un efecto de reducir el error asociado a las mediciones en temperatura cercana a la de medio ambiente. Sin embargo, el error se mantiene siempre por arriba del 4% en el mejor caso y muchas veces arriba del 5%.

Para corroborar y terminar de caracterizar el equipo se realizaron observaciones sobre el error asociado en la medición de termopotencia del oro, en las condiciones establecidas para lograr un gradiente de 1 K entre los extremos de la muestra. Observando el mismo patrón de alto error en la medición a temperatura cercana al medio ambiente, sin embargo, obteniendo valores de error aceptables para el intervalo que va de 600 a 1100 K.

6 SÍNTESIS DE TETRAEDRITAS Y DOPAJE

En una primera instancia la síntesis se llevó a cabo sin el paso de sinterización, sin embargo, se observaron fases no deseadas en el producto. Debido a esto se pensó en realizar la síntesis cambiando las condiciones de reacción y sinterización con la finalidad de obtener un producto con una sola fase o en su defecto un producto que tuviera la menor cantidad de fases y en mayor proporción la fase tetraedrita. Tanto la síntesis como la sinterización fueron llevadas a cabo en ampollitas de cuarzo puestas en condiciones de vacío y selladas. La tabla que se muestra a continuación resume las condiciones de reacción utilizadas.

Método	Fase deseada	Vacío alcanzado (Torr)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo	Sinterización	Temperatura de sinterización (°C) por 72 h
I	Tetraedrita	2×10^{-5}	750	120 h	n/a	n/a
II	Tetraedrita	2×10^{-5}	650	120 h	n/a	n/a
III	Tetraedrita	3×10^{-5}	650	72 h	Sí	450
IV	Tetraedrita	2×10^{-5}	650	72 h	Sí	650
V	Tetraedrita	3×10^{-5}	750	72 h	Sí	450
VI	Tetraedrita	3×10^{-5}	750	72 h	Sí	650

Tabla 1. Listado de métodos de síntesis para encontrar el mejor método de síntesis, se realizaron 6 métodos diferentes variando la temperatura de reacción, el tiempo y la sinterización.

Los métodos I y II presentaron fases secundarias y terciarias, estos resultados parecen indicar que la sinterización efectivamente es un paso importante para reducir la presencia de dichas fases en

el producto. Las reacciones llevadas a cabo con los métodos III, IV, V y VI presentaron solamente una fase secundaria. Siendo los mejores los métodos IV y VI presentando la fase secundaria en menor proporción y teniendo como fase mayoritaria la fase tetraedrita. Finalmente, el método VI fue seleccionado para la síntesis de tetraedritas y de tetraedritas dopadas con Co.

En la actualidad en la literatura se encuentra mayormente reportado el método de síntesis de tetraedritas por reacción en estado sólido de dos etapas ^{43, 44, 34}. En la primera etapa, se partió cantidades estequiométricas de los elementos con alta pureza, para el caso de las tetraedritas sin dopante los elementos son Cu (99.99% Sigma Aldrich), Sb (99.95% Alfa-Aesar) y S (99,99% Sigma Aldrich). Los elementos fueron pesados en proporciones estequiométricas usando una balanza de alta precisión Mettler-Toledo; con cargas para obtener 2 gramos de producto. La masa de los elementos pesados se hacía con una exactitud de 0.0005g. Posteriormente, los elementos fueron homogeneizados en un mortero de ágata y se transfieren a una capsula de cuarzo, construida a partir de tubo de cuarzo de diámetro interno de 50 mm y con un grosor de 1.0 mm, siendo este el tubo de cuarzo óptimo para que la capsula sea evacuada de oxígeno y puesta en condiciones de alto vacío. Las capsulas para la reacción, fueron puestas en condiciones de vacío con una bomba de vacío turbo molecular, teniendo condiciones de vacío de aproximadamente 10^{-5} Torr. Las capsulas fueron selladas con un soplete de hidrógeno/oxígeno. Para el tratamiento térmico a 750 °C, fue usado una mufla Carbolite STF 15/180 tubular, con una rampa de calentamiento de 0.4 °C/min hasta los 750 °C manteniendo la temperatura por 48 horas y subsecuentemente enfriando hasta temperatura ambiente con una velocidad de 0.5 °C/min. Si el producto de dicho tratamiento térmico se deja sin sinterizado, se ha encontrado que el material tendrá fases secundarias y terciarias, no ideales para el estudio de las propiedades termoeléctricas. La sinterización es un paso útil para reducir la presencia de dichas fases indeseables. Por lo tanto, en el segundo paso, los lingotes obtenidos son molturados hasta obtener un polvo fino, empastillados a 8 ton, finalmente molturados y sinterizados a 650 °C por 72h.

La reacción se lleva a cabo cuando el azufre se evapora y reacciona con el cobre y el antimonio. A la temperatura de reacción ninguno de éstos últimos se encuentra fundido, sin embargo, la reacción ocurre por la alta reactividad del azufre en forma de gas. Esto le da importancia a las condiciones de vacío en las que se encuentran las capsulas y al cuidado que se debe tener cuando las capsulas son selladas, si las capsulas presentan fugas no se logra vacío y existirá la presencia de alguna fisura en el sello permitiendo la entrada de atmosfera oxidante y al momento de aplicar el tratamiento térmico, el azufre reaccionará con el oxígeno de la atmosfera formando óxido de azufre.

Los compuestos dopados $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) fueron sintetizados utilizando el método VI, descrito anteriormente, no obstante, en esta ocasión también fue pesada una cantidad estequiométrica, correspondiente a cada composición, de Co con pureza (99.99% Alfa-Aesar). Se espera que los átomos de cobalto se introduzcan a la fase tetraedrita en los sitios de cobre. Como hay dos sitios de cobre en la tetraedrita, se realizaron cálculos con la finalidad de estimar si alguno de los dos sitios está favorecido para el dopaje con átomos de Co.

Composición	Clave
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	TTH1
$\text{Cu}_{11.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	TTHCo1
$\text{Cu}_{11.0}\text{Co}_{1.0}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	TTHCo2
$\text{Cu}_{10.5}\text{Co}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	TTHCo3
$\text{Cu}_{10.0}\text{Co}_{2.0}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	TTHCo4
$\text{Cu}_{9.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	TTHCo5

Tabla 2. Listado de composiciones con su correspondiente clave, a lo largo del trabajo se usa la clave para referirse a la composición. Además, se usa un código de colores para cada clave.

En la tabla anterior se presentan las diferentes composiciones sintetizadas y su clave correspondiente. A lo largo del trabajo se estará llamando por su correspondiente clave a las composiciones. Las tablas y gráficos también están catalogados a partir de dicha clave.

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 CARACTERIZACIÓN DEL EQUIPO

Temperatura (K)	α reportado ($\mu\text{V/K}$)	α medido ($\mu\text{V/K}$)	Error en la termopotencia	Gradiente logrado (K)
300	-4.92	6.01 ± 0.02	222.1%	0.5
350	-6.33	3.98 ± 0.01	162.8%	0.53
400	-7.53	0.48 ± 0.02	106.4%	0.55
450	-8.59	-3.29 ± 0.01	61.7%	0.73
500	-9.53	-6.69 ± 0.01	29.8%	0.92
550	-10.41	-9.18 ± 0.01	11.8%	1.22
600	-11.22	-10.44 ± 0.02	6.9%	1.25
650	-11.98	-11.53 ± 0.01	3.7%	1.13
700	-12.71	-12.56 ± 0.02	1.2%	1.03
750	-13.42	-13.68 ± 0.01	2.0%	1.05
800	-14.14	-14.47 ± 0.01	2.3%	1.08
900	-15.66	-15.76 ± 0.02	0.6%	1.12
1000	-17.21	-17.40 ± 0.01	1.3%	1.10
1100	-18.77	-18.94 ± 0.02	1.0%	1.14

Tabla 3. Resultados de caracterización del equipo de termopotencia en altas temperaturas utilizando como comparación una referencia de platino y buscando un gradiente de temperatura cercano a 1 K. Se muestra la incertidumbre asociada a la medición y el porcentaje de error para cada temperatura.

Se observa que en las mediciones que fueron realizadas a temperatura cercana a la temperatura ambiente el error asociado a la medición, en comparación con la referencia de platino, para nuestro sistema de medición es alto, siendo el máximo error de 222.1%. Sin embargo, conforme la temperatura del sistema se eleva el error se ve disminuido considerablemente. Por tanto, nos permite tener confianza en las mediciones realizadas en el intervalo entre 600 a 1100 K. Una de las razones por las que las mediciones a temperaturas cercanas a la del ambiente pudiesen tener un error tan alto es el gradiente que se logra a dichas temperaturas es menor a 1 K. Se realizaron las mismas mediciones, pero en esta ocasión se vio aumentada la potencia que llega a los calefactores, aumentando la frecuencia a 0.0175 Hz y la amplitud a 3.0 Vrms en el generador de frecuencias.

Temperatura (K)	α reportado ($\mu\text{V/K}$)	α medido ($\mu\text{V/K}$)	Error en la termopotencia	Gradiente logrado (K)
300	-4.92	2.13 ± 0.01	143.3%	1.21
350	-6.33	1.13 ± 0.02	117.8%	1.05
400	-7.53	-1.01 ± 0.02	86.6%	1.16
450	-8.59	-4.89 ± 0.02	43.1%	1.56
500	-9.53	-7.36 ± 0.02	22.8%	1.72
550	-10.41	-9.95 ± 0.02	4.4%	1.94
600	-11.22	-10.24 ± 0.01	8.7%	2.05
650	-11.98	-11.13 ± 0.01	7.1%	2.23
700	-12.71	-12.10 ± 0.02	4.8%	2.23
750	-13.42	-12.83 ± 0.02	4.3%	2.25
800	-14.14	-15.01 ± 0.02	6.1%	2.30
900	-15.66	-14.45 ± 0.02	7.7%	2.30
1000	-17.21	-18.09 ± 0.02	5.1%	2.30
1100	-18.77	-19.59 ± 0.02	4.6%	2.32

Tabla 4. Resultados de caracterización del equipo de termopotencia en altas temperaturas utilizando como comparación una referencia de platino y buscando un gradiente de temperatura cercano a 2 K. Se muestra la incertidumbre asociada a la medición y el porcentaje de error para cada temperatura.

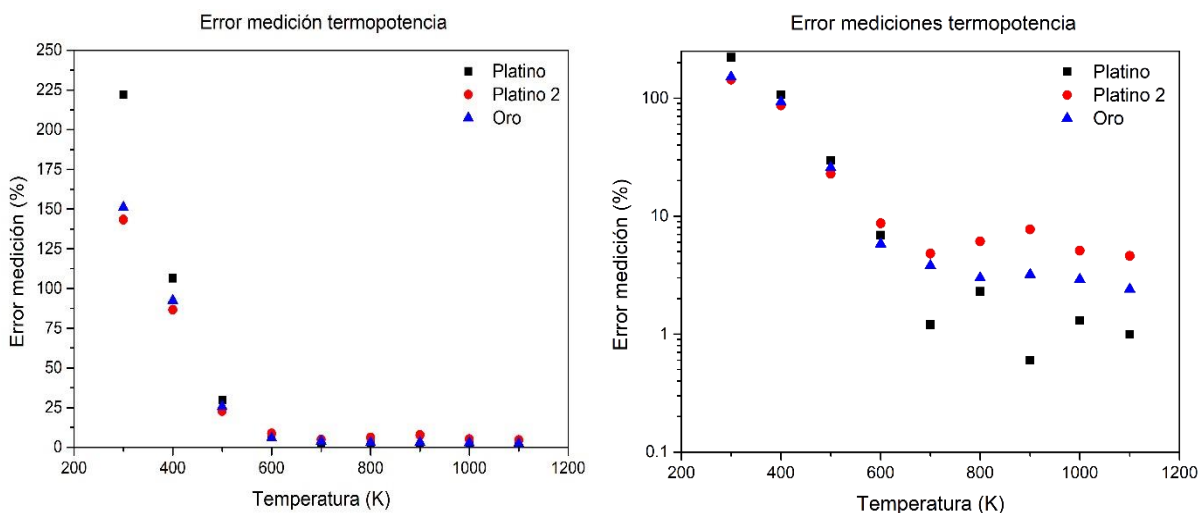
Es notable que, al aumentar la potencia en los calefactores, gracias al manejo de la frecuencia y amplitud de la señal que manda el generador de frecuencia, también aumenta el gradiente térmico entre los extremos de la muestra. Dicho efecto reduce el error en la medición a temperatura cercana a la del medio ambiente, pero también hay un incremento en cuanto a la desviación estándar en las mediciones. Sin embargo, para el intervalo de temperatura en el que nos proponemos a trabajar el error se mantiene por arriba del 5.0 % en casi todos los casos, por lo que la configuración del generador de frecuencias DS235 del segundo experimento no es conveniente para nuestro interés. No obstante, es de gran importancia saber que el gradiente puede ser modulado con dicha frecuencia y amplitud para futuros experimentos.

Para corroborar nuestra selección de configuración para el gradiente térmico y observar si el error asociado a la medición se mantenía, medimos el coeficiente de Seebeck en una lámina de oro 99.99 % del proveedor Sigma Aldrich. Las condiciones fueron las mismas que para el platino. La referencia utilizada es de D. D. Pollock,⁴⁵ N. Cusack y P. Kendall.⁴⁰

Temperatura (K)	α reportado ($\mu\text{V/K}$)	α medido ($\mu\text{V/K}$)	Error en la termopotencia	Gradiente logrado (K)
300	1.90	-0.97 ± 0.02	151.1%	0.75
400	2.40	0.18 ± 0.02	92.5%	0.73
500	2.80	2.08 ± 0.01	25.7%	0.73
600	3.10	2.92 ± 0.02	5.8%	1.10
700	3.40	3.27 ± 0.02	3.8%	1.20
800	3.60	3.49 ± 0.02	3.0%	1.28
900	3.70	3.82 ± 0.01	3.2%	1.16
1100	3.80	3.91 ± 0.02	2.9%	1.10
1200	3.80	3.89 ± 0.02	2.4%	1.14

Tabla 5. Resultados de caracterización del equipo de termopotencia en altas temperaturas utilizando como comparación una referencia de oro y buscando un gradiente de temperatura cercano a 1 K. Se muestra la incertidumbre asociada a la medición y el porcentaje de error para cada temperatura.

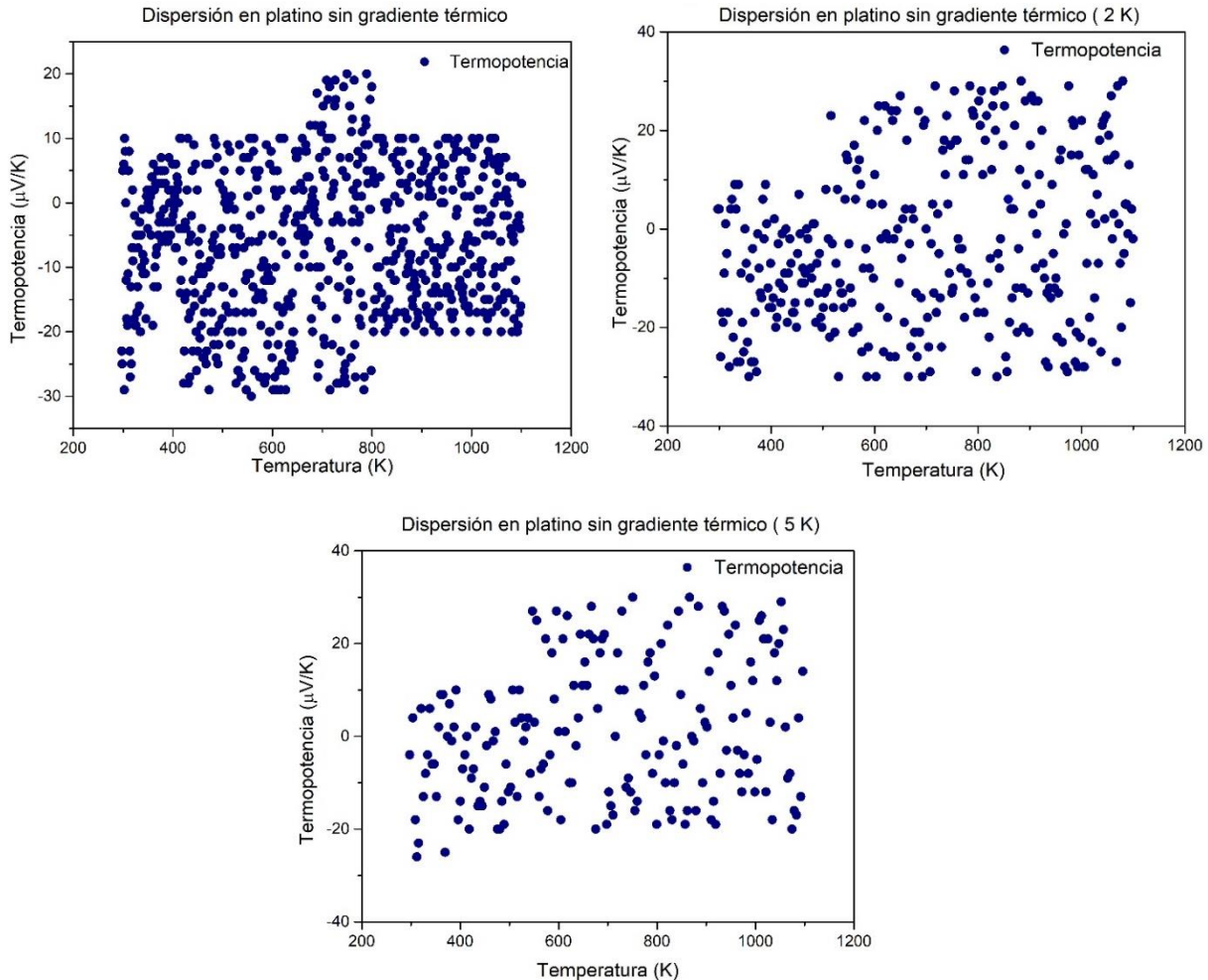
Aunque el error en la termopotencia es diferente en ambos experimentos, la tendencia que siguen es importante, dicha tendencia muestra errores menores en las mediciones conforme la temperatura de medición aumenta. Se tiene que recalcar que es debido al gradiente térmico que se logra. En el gráfico que se muestra a continuación se muestra la tendencia del error asociado a la medición.



Gráficas 2,3. Se muestra la dependencia del porcentaje de error en la medición de termopotencia en las referencias de platino y oro, considerando los gradientes alcanzados. La gráfica 2 (lado izquierdo) muestra la dependencia en una escala base 10 mientras que la gráfica 3 (lado derecho) se muestra la dependencia considerando una base logarítmica.

Para el caso de la caracterización con oro y con platino intentando generar un gradiente de 1 K, se observa que a temperaturas cercanas a la de medio ambiente el error es grande, sin embargo, después de los 600 K el error en la medición disminuye a menos de 5 %. Esto no significa que no

se puedan realizar mediciones a menor temperatura, sino que el error asociado será mayor. Más importante es saber que el error asociado se debe al gradiente generado en la muestra, esto significa que para realizar mediciones a temperatura cercana a la de medio ambiente solamente se requiere de un gradiente más alto. Los porcentajes de error obtenidos son satisfactorios para el intervalo de temperatura donde se realizarán los experimentos, teniendo en cuenta los objetivos planteados para este proyecto.



Gráficas 4,5,6. Las gráficas buscan mostrar la dispersión de la medición de termopotencia en función de la temperatura cuando no hay un gradiente térmico aplicado a la muestra de platino. La gráfica 4 (superior izquierda) muestra la dispersión realizando mediciones cada 1 K, la gráfica 5 (superior derecha) muestra la dispersión de las mediciones midiendo cada 2 K y la gráfica 6 (inferior central) muestra la dispersión realizando mediciones cada 5 K.

Como se mostró anteriormente, en la tabla 5, la desviación estándar asociada a las mediciones es de aproximadamente $\pm 0.05 \mu\text{V/K}$. Sin embargo, hay que tener en consideración las interferencias ambientales que puede haber asociadas a la medición. Las mediciones de diferencia de potencial entre los extremos de la muestra son de algunos cientos de microvolts, o de algunas decenas en el caso del platino y el oro. Esta evaluación del ruido ayuda a tener una noción de cómo afectan las

condiciones físicas de los equipos, así como las condiciones del ambiente en que se realizan las mediciones. En este caso, algunas interferencias eléctricas son la tierra física, las lámparas de iluminación, la interferencia que pudiera ser introducida por las conexiones de los equipos a la celda. Con esta finalidad, se diseñó un experimento, donde se mide termopotencia en una lámina de platino a la cual no se le aplica un gradiente térmico entre los extremos. A continuación, se muestra una gráfica con la dispersión en las mediciones si gradiente térmico entre los extremos del material.

Se puede observar una gran dispersión en la medición del coeficiente de Seebeck para el platino cuando no es aplicado un gradiente térmico. Sin embargo, es notable que la dispersión nunca excede los $-30 \mu\text{V/K}$ ni los $20 \mu\text{V/K}$. Esta respuesta medida se debe únicamente al gradiente que hay cuando la mufla va calentando la celda. Aunque no es posible medirlo, podemos suponer que la dispersión en la medición de la diferencia de potencial eléctrico entre los extremos de la muestra se debe únicamente al “ruido” generado por los componentes, conexiones y ambiente de los equipos y la celda.

Como se mostró anteriormente, y se mencionó anteriormente en la tabla 5, cuando el gradiente térmico es de 1 K, la dispersión de las medidas se reducen hasta lograr una desviación estándar de aproximadamente $\pm 0.05 \mu\text{V/K}$, además se observa que hay un error asociado a la medición menor al 5% en el intervalo de temperatura que va de 600 K a 1100 K. Intervalo en que nos interesa realizar las mediciones de propiedades termoeléctricas de las tetraedritas sintetizadas en el laboratorio y de las tetraedritas dopadas con cobalto.

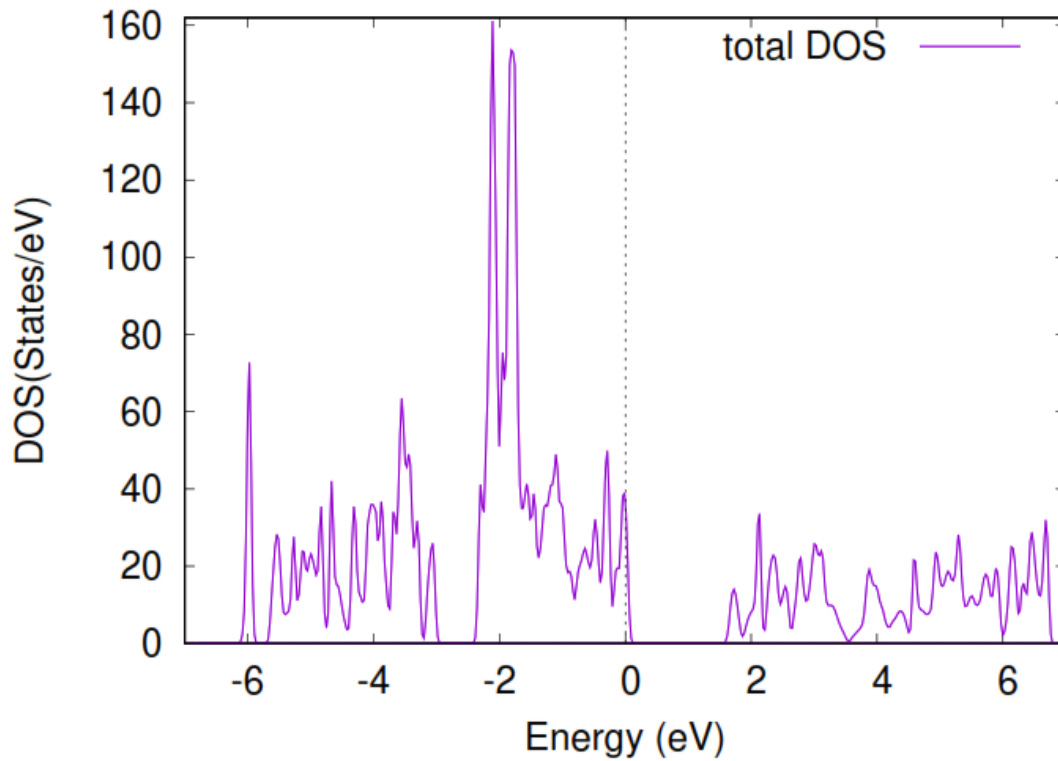
La caracterización del equipo también fue realizada para las mediciones de resistencia. El equipo también tiene una configuración para medir resistencia eléctrica en el mismo intervalo de temperatura que la termopotencia. Las mediciones se realizan en la misma celda, con un electrómetro Keithley 6514 en configuración de resistencia a dos puntas. El equipo fue caracterizado con una resistencia patrón de 1000Ω y posteriormente con resistencias de 1 micro ohm, consiguiendo una desviación estándar de $\pm 0.03 \mu\Omega$. Además, las pastillas fueron dimensionadas con un calibre de vernier, obteniendo otra desviación estándar asociada a la medición de las dimensiones de las pastillas. La desviación estándar combinada para la medición de resistividad resulta en $\pm 0.02 \mu\Omega\cdot\text{m}$. Las mediciones se realizan sin gradiente térmico, aumentando la temperatura en una rampa de 50 K/h.

7.2 CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS

Como una primera aproximación a las propiedades eléctricas y magnéticas, se realizaron cálculos para densidad de estados de los sistemas $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ y $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, suponiendo una sustitución de $x = 1$, lo que se traduce en la sustitución de dos átomos de cobre en la celda unitaria. Los cálculos de DFT fueron realizados en la paquetería de programas de cálculo WIEN2k, el programa realiza los cálculos considerando una temperatura de 0 K. Los cálculos fueron hechos para conocer la densidad de estados de los diferentes materiales como función del contenido de Co. Aunque las

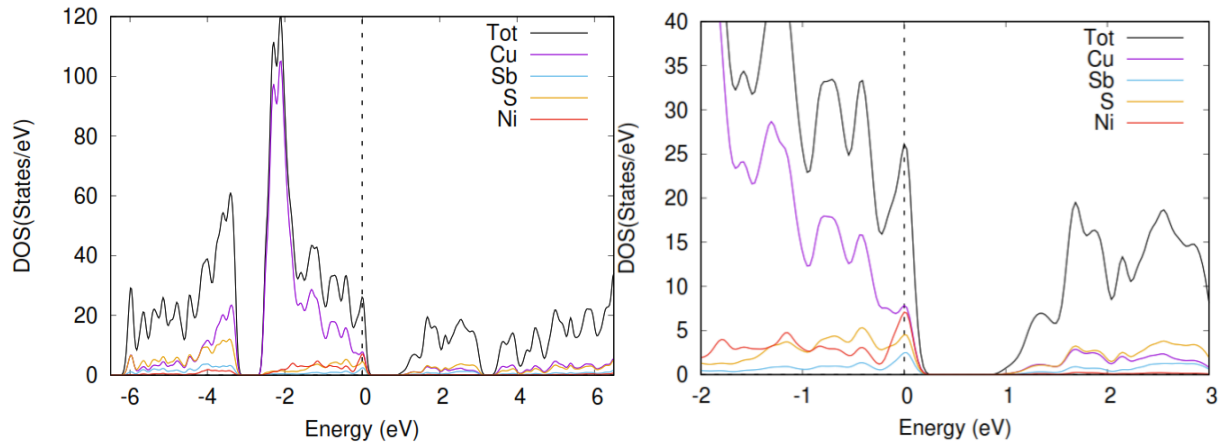
composiciones deseadas fueron $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ y $\text{Cu}_{11}\text{CoSb}_4\text{S}_{13}$, también se estudió la densidad de estados energéticos para los casos de hacer un dopaje con Bi, Ni y Te.

Con la finalidad de interpretar y entender las propiedades de transporte de las tetraedritas, también se consultaron fuentes bibliográficas con respecto a cálculos de primeros principios. Principalmente nos enfocaremos a la densidad de estados energéticos (DOS por sus siglas en inglés) de la tetraedrita. El DOS consiste en una parte que corresponde a la banda de valencia, otra a la banda de conducción y estos segmentos están separados por una brecha energética, dicha brecha energética es típicamente de 1.35 eV para la composición $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Las tetraedritas son un semiconductor tipo *p*, esto se comprueba al observar la posición del nivel de Fermi. El nivel de Fermi, en este caso se encontrará dentro de los estados energéticos de la banda de valencia. La banda de valencia está formada principalmente por los estados energéticos de los orbitales *d* de los átomos Cu (1) y Cu (2) y de los orbitales *p* de los átomos S (1) y S (2) que están hibridados. Para ambos Cu y S, los átomos que se encuentran en el poliedro tetraédrico son los que tienen una mayor contribución. Por otro lado, la banda de conducción está formada por los orbitales *p* de Sb y S así como de estados energéticos del orbital *s* de S. Los cálculos no muestran que la fase tetraedrita tenga propiedades magnéticas, los estados spin up y spin down se encuentran perfectamente simétricos, cosa que común de un material sin propiedades magnéticas. Cuando el sistema tetraedrita tiene un dopaje con cobalto, los cálculos de densidad de estados energéticos muestran un desfase entre los estados spin up y spin down.



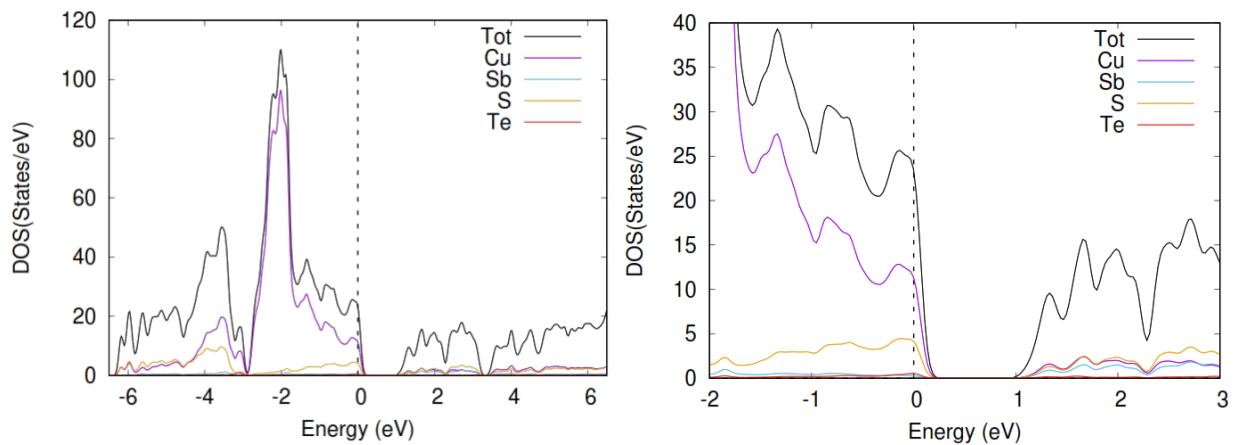
Gráfica 7. Gráfica de densidad de estados (Density of States, DOS) para el sistema tetraedrita. La línea punteada muestra el nivel de Fermi. Solamente se muestran los estados spin up, pues al hacer el cálculo se observa que los estados spin down son simétricos.

La figura anterior muestra la densidad de estados de la tetraedrita calculado con el programa WIEN2K, se puede observar que el nivel de Fermi se encuentra dentro de la banda de valencia, mostrando de esta forma que el material tendrá un comportamiento semiconductor de tipo *p*.



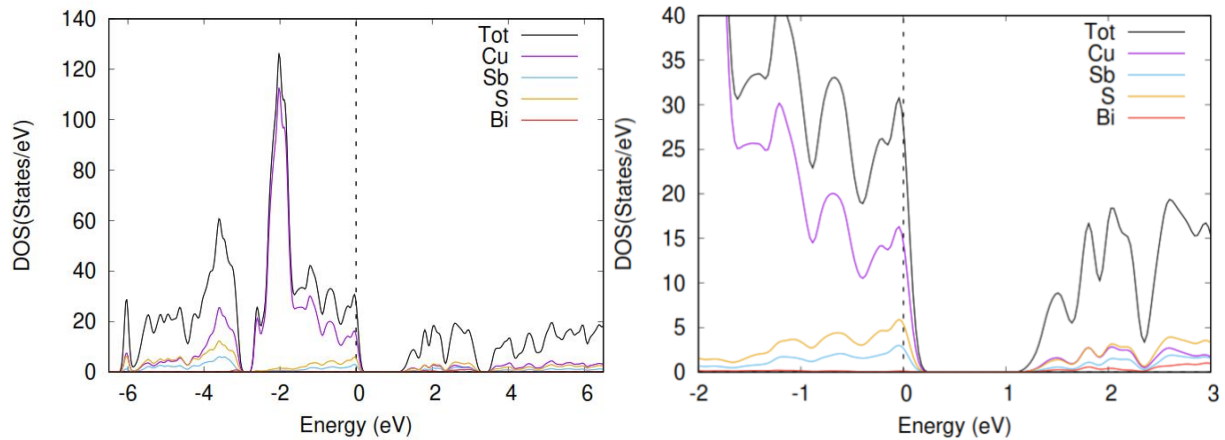
Gráfica 8, 9. Gráfica de densidad de estados (Density of States, DOS) para el sistema tetraedrita dopado con Ni en la posición de Cu. La línea punteada muestra el nivel de Fermi. La gráfica 9 (derecha) es un acercamiento a los estados en el nivel de Fermi. Solamente se muestran los estados spin up, pues al hacer el cálculo se observa que los estados spin down son simétricos.

Para el caso cuando la tetraedrita es dopada con átomos de Ni en la posición de los átomos de Cu, se observa que el Ni introducirá estados energéticos principalmente debajo del nivel de Fermi. Es notable también que el nivel de Fermi se encuentra ligeramente más adentro de la banda de valencia.



Gráfica 10, 11. Gráfica de densidad de estados (Density of States, DOS) para el sistema tetraedrita dopado con Te en la posición de S. La línea punteada muestra el nivel de Fermi. La gráfica 11 (derecha) es un acercamiento a los estados en el nivel de Fermi. Solamente se muestran los estados spin up, pues al hacer el cálculo se observa que los estados spin down son simétricos.

Cuando el dopaje se realiza con átomos de Te sustituyendo átomos de S, podemos observar que los estados energéticos introducidos por parte del dopante aniónico, principalmente se encuentran en la banda de conducción. El comportamiento esperado para esta composición seguirá siendo al de un semiconductor tipo *p*.

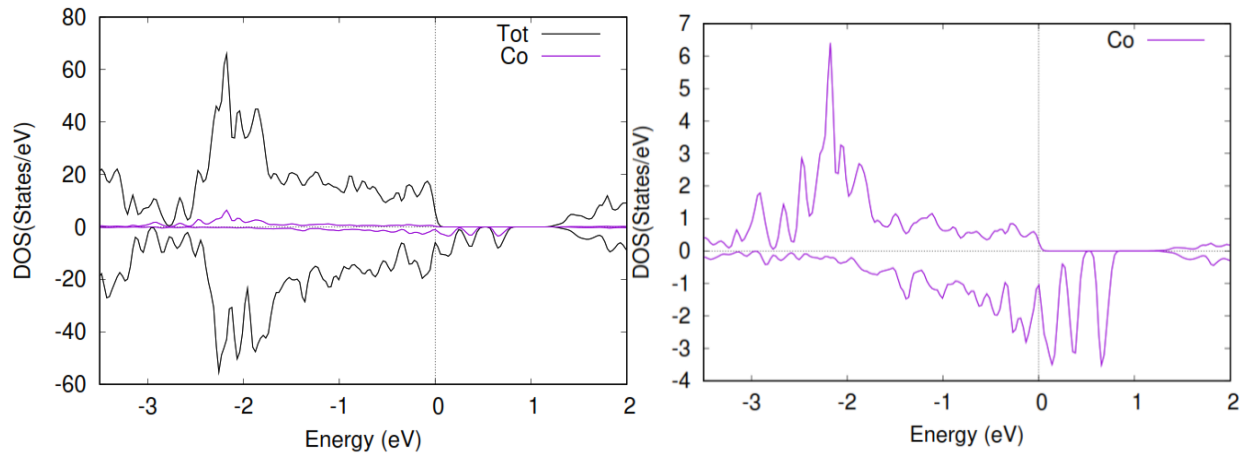


Gráfica 12, 13 . Gráfica de densidad de estados (Density of States, DOS) para el sistema tetraedrita dopado con Bi en la posición de Sb. La línea punteada muestra el nivel de Fermi. La gráfica 13 (derecha) es un acercamiento a los estados en el nivel de Fermi. Solamente se muestran los estados spin up, pues al hacer el cálculo se observa que los estados spin down son simétricos.

Finalmente se realizaron cálculos para el caso cuando se busca dopar con átomos de Bi, la posición de Sb. En este caso observamos que los estados energéticos introducidos por el átomo dopante se encuentran en la banda de valencia.

Todos los casos presentados anteriormente presentan un cambio en la densidad de estados, sin embargo, ninguno de éstos es interesante para nuestro caso de estudio buscando mejorar las propiedades termoeléctricas de la fase tetraedrita, pues no se observa que la brecha energética disminuya ni que el nivel de Fermi tenga un desplazamiento considerable.

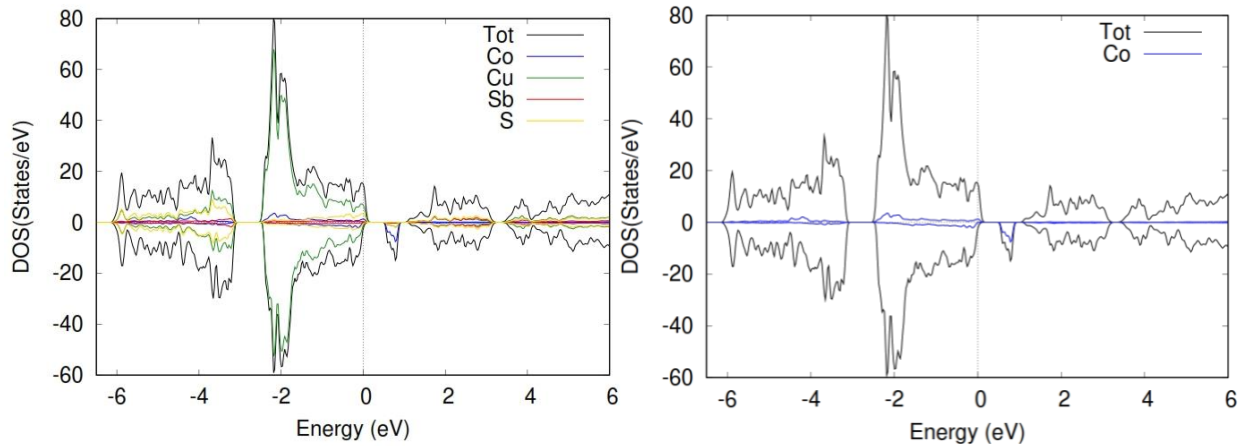
Posteriormente, en busca de un elemento que fungiera como dopante y presentase un panorama favorable en cuanto a la reducción de la brecha energética entre las bandas o encontrar un desplazamiento en el nivel de Fermi dentro de la banda de valencia. Se realizaron cálculos usando un átomo de cobalto como dopante.



Gráfica 14, 15. Gráfica de densidad de estados (Density of States, DOS) para el sistema tetraedrita dopado con Co en la posición de Cu. La línea punteada muestra el nivel de Fermi. La gráfica 15 (derecha) muestra la contribución del Co a la densidad de estados. Se muestran los estados spin up y spin down.

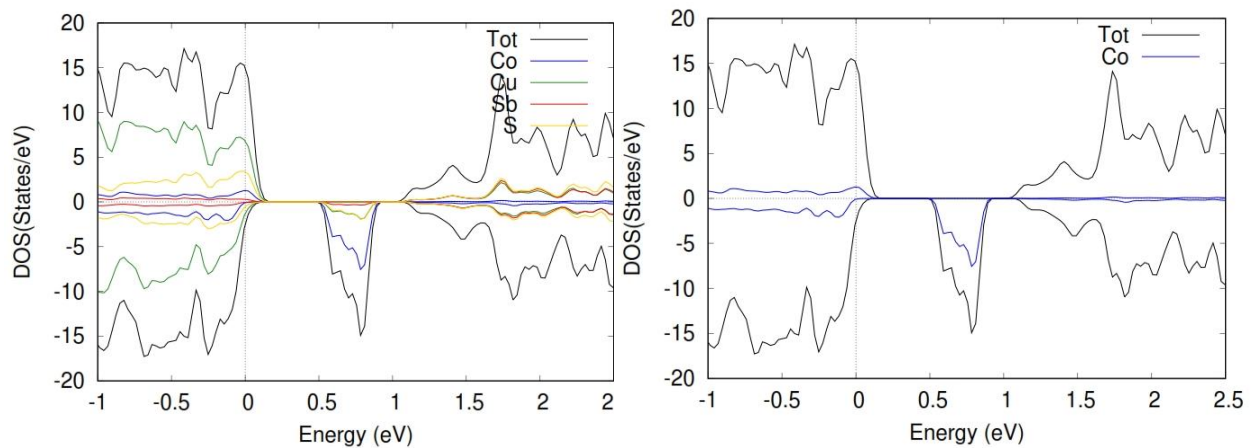
En un principio se puede observar el gráfico de densidad de estados de la fase tetraedrita y observar la contribución a los estados energéticos por parte del átomo dopante en color lila. Se puede observar el carácter magnético de los átomos de cobalto por su asimetría en las bandas de valencia con spin up y spin down, además observamos como el átomo de cobalto tiene una contribución mayor en la banda de valencia que en la banda de conducción. Sin embargo, se observa que la brecha energética se ve reducida y hay un movimiento del nivel de Fermi dentro de la banda de valencia. Como se menciona anteriormente; La banda de valencia está formada principalmente por los estados energéticos de los orbitales d de los átomos Cu (1) y Cu (2) y de los orbitales p de los átomos S (1) y S (2) que están hibridados. Para ambos Cu y S, los átomos que se encuentran en el poliedro tetraédrico son los que tienen una mayor contribución. Por otro lado, la banda de conducción está formada por los orbitales p de Sb y S así como de estados energéticos del orbital s de S. Se suma a la contribución en la banda de valencia el orbital d del átomo de cobalto dopante.

Es necesario considerar que existen dos sitios de átomos de Cu, ambos son, en principio, igual de probables para la sustitución. Por tanto, se realizaron cálculos de DOS considerando ambas posiciones, con la finalidad de observar los efectos en el nivel de Fermi y en la brecha energética.



Gráfica 16, 17. Gráfica de densidad de estados (Density of States, DOS) para el sistema tetraedrita dopado con Co en la posición de Cu (1). La gráfica 17 (izquierda) muestra la contribución del Co al DOS.

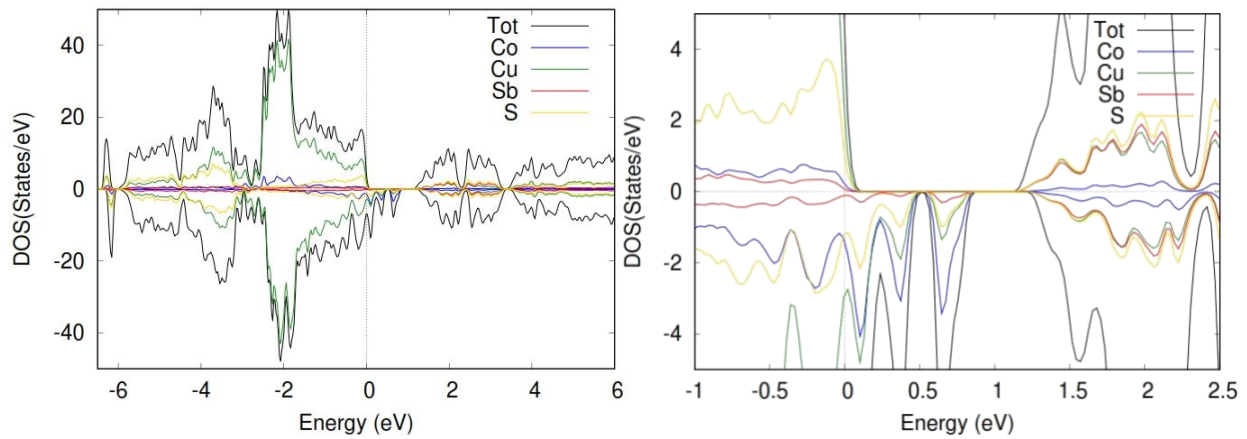
En el gráfico se presenta la densidad de estados, cuando el átomo de Co sustituye un átomo Cu(2). Podemos observar que esta fase dopada tendrá un comportamiento por la presencia de estados energéticos con spin down que se encuentran de forma asimétrica. Se observa otra vez que la contribución de estados energéticos del átomo dopante es principalmente en la banda de valencia.



Gráfica 18, 19. Gráfica de densidad de estados (Density of States, DOS) para el sistema tetraedrita dopado con Co en la posición de Cu (1). En la gráfica 18 (izquierda) se muestra un acercamiento al nivel de Fermi, además de las contribuciones de Co, Cu, Sb y S al DOS. La gráfica 19 (derecha) muestra la contribución individual del Co al DOS.

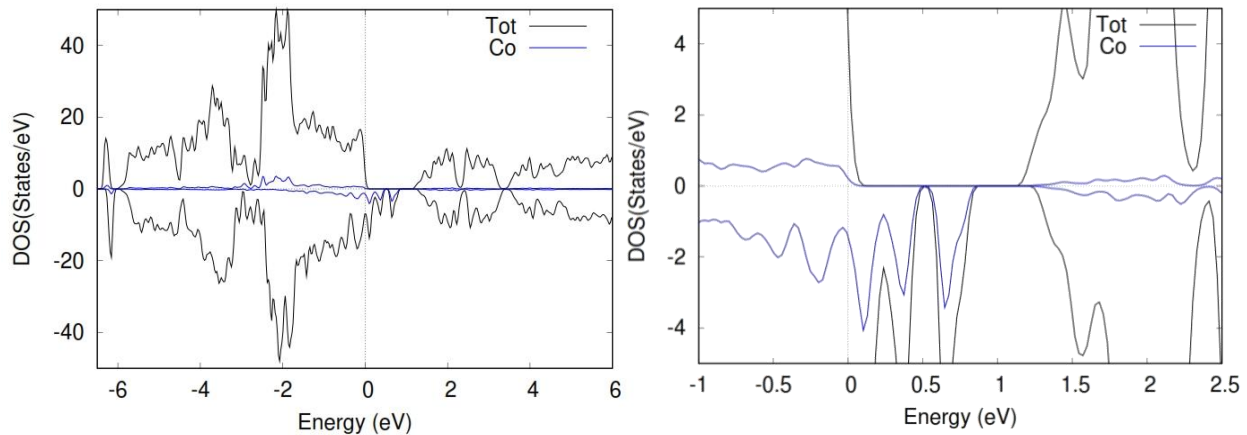
En un acercamiento, podemos comprobar que la contribución del átomo dopante es primordialmente en la banda de valencia y que el comportamiento magnético que pudiera

existir también será resultado de los estados energéticos aportados por el átomo de Co dopante.



Gráfica 20, 21. Gráfica de densidad de estados (Density of States, DOS) para el sistema tetraedrita dopado con Co en la posición de Cu (2). La gráfica 21 (izquierda) muestra la contribución del Co al DOS.

Por otro lado, cuando el átomo de Co que dopa la estructura se encuentra en el sitio de Cu(1), se puede observar que el nivel de Fermi está dentro de la banda de valencia, además de una reducción en la brecha energética que separa las dos bandas de estados energéticos.



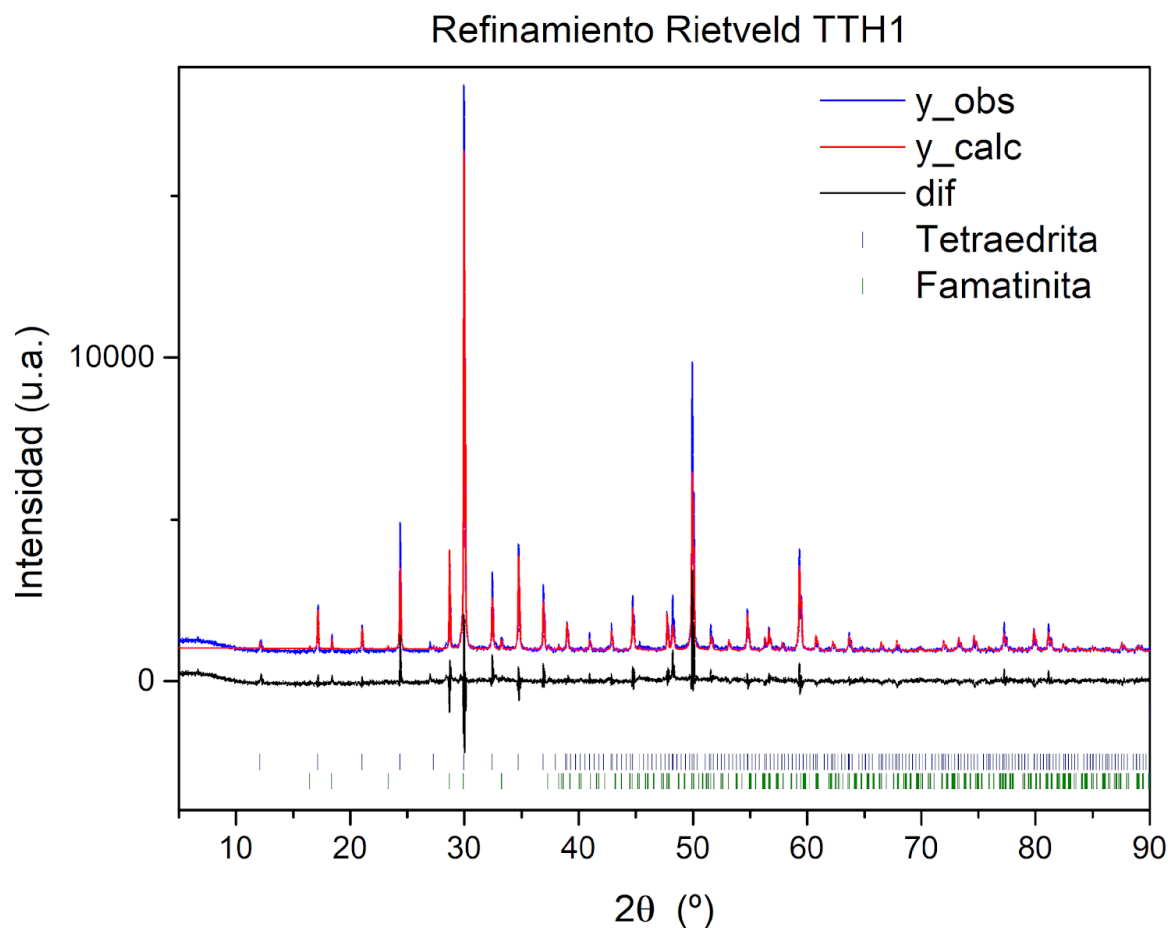
Gráfica 22, 23. Gráfica de densidad de estados (Density of States, DOS) para el sistema tetraedrita dopado con Co en la posición de Cu (2). En la gráfica 22 (izquierda) se muestra un acercamiento al nivel de Fermi, además de las contribuciones de Co, Cu, Sb y S al DOS. La gráfica 23 (derecha) muestra la contribución individual del Co al DOS.

Finalmente, observamos la aportación por parte del átomo dopante a la densidad de estados y observamos que principalmente aportará con estados energéticos en la banda de valencia, sin

embargo, también es el principal causante de la reducción de la brecha energética y de la asimetría en los estados spin up y spin down, significando también un comportamiento magnético.

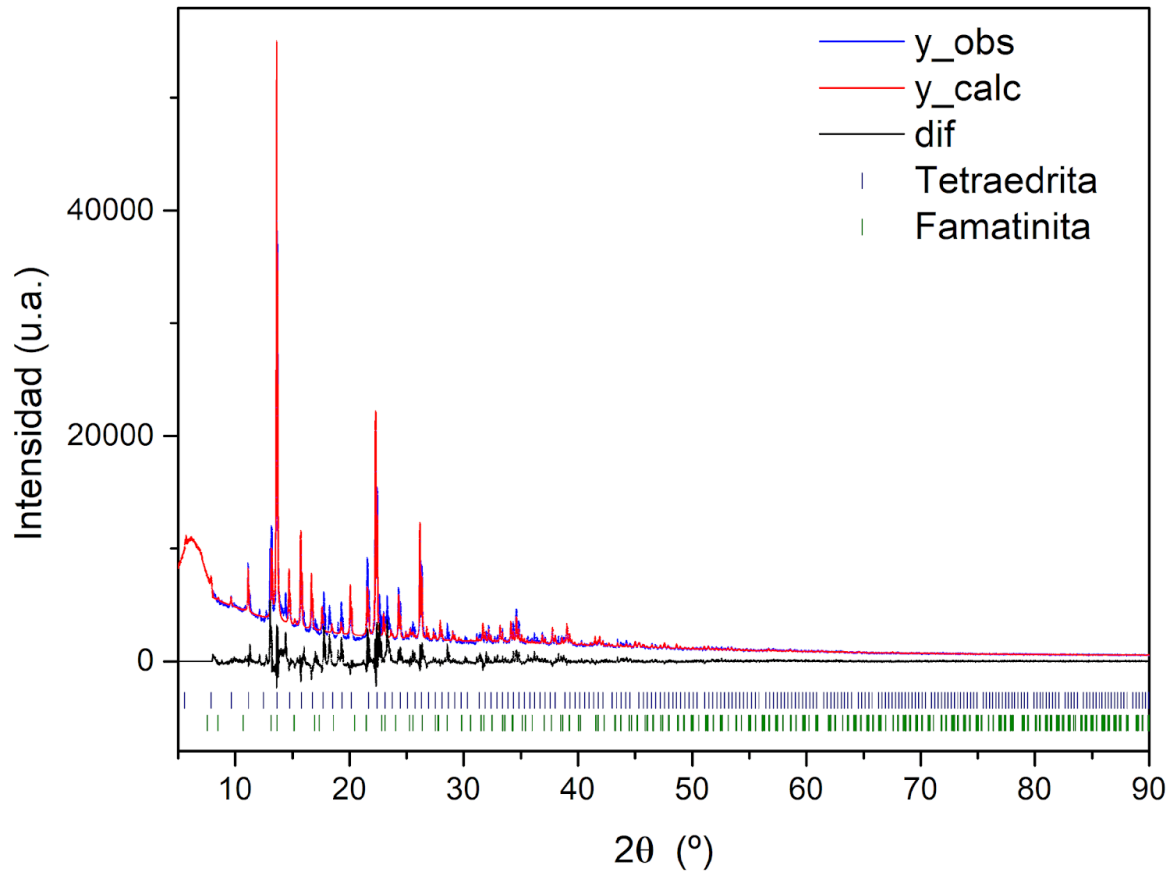
7.3 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La difracción de rayos x de polvos fue realizada en la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria de la Facultad de Química de la UNAM. Por cuestiones que no estuvieron en nuestro control la caracterización de la composición TTH1 fue realizada con lampara de Cu, mientras que la caracterización de las demás composiciones fue realizada con lampara de Mo. Las mediciones fueron realizadas en el intervalo que va de 5° a 90°. Se utilizó el programa GSAS II para la aplicación del método de Rietveld. Las fases propuestas fueron encontradas por el programa; Match! *Phase identification from powder diffraction* de Crystal Impact.



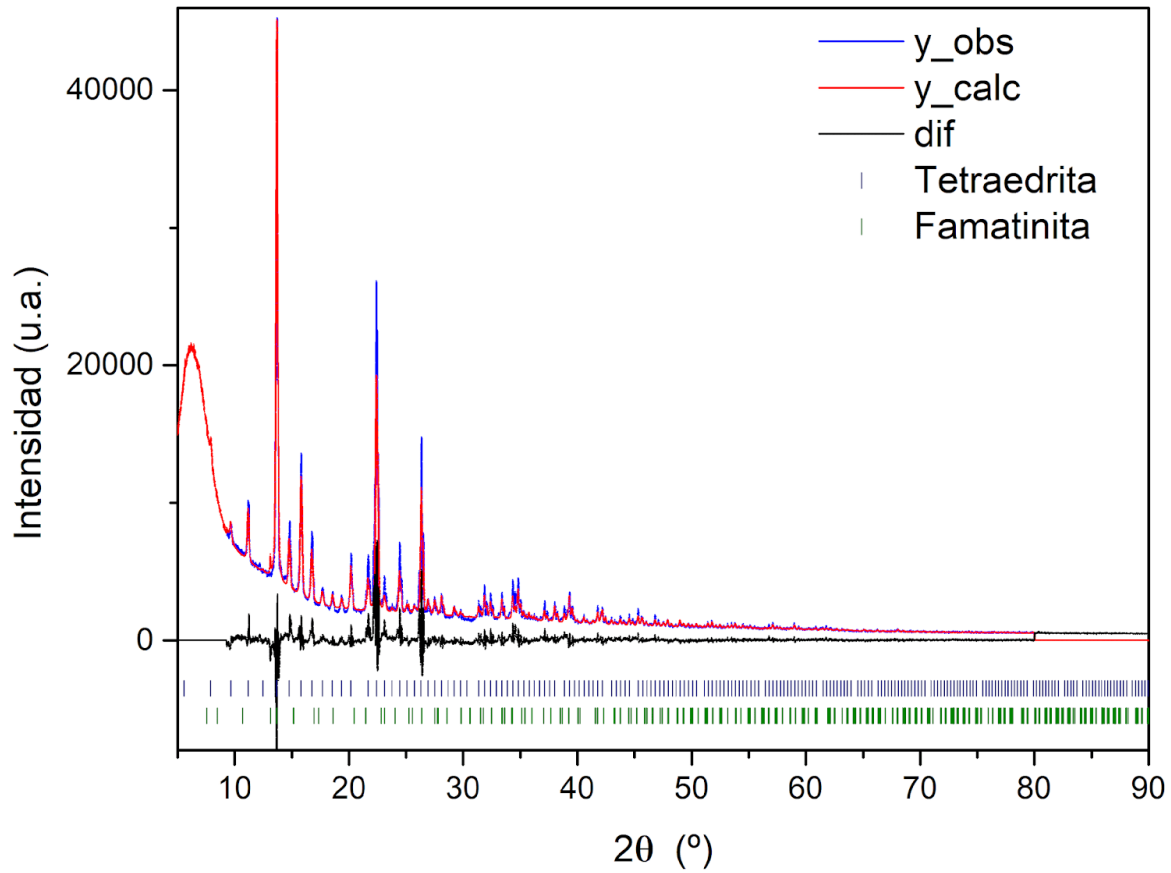
Gráfica 24. Resultado del refinamiento del patrón de difracción de rayos x con longitud de onda de Cu para TTH1 siguiendo el método de Rietveld con el programa GSAS II. Se observan las reflexiones correspondientes a la fase tetraedrita, así como reflexiones que corresponden a la fase famatinita. Esta combinación de fases es común para la síntesis de tetraedrita. La fase mayoritaria es la fase tetraedrita.

Refinamiento Rietveld TTHCo1



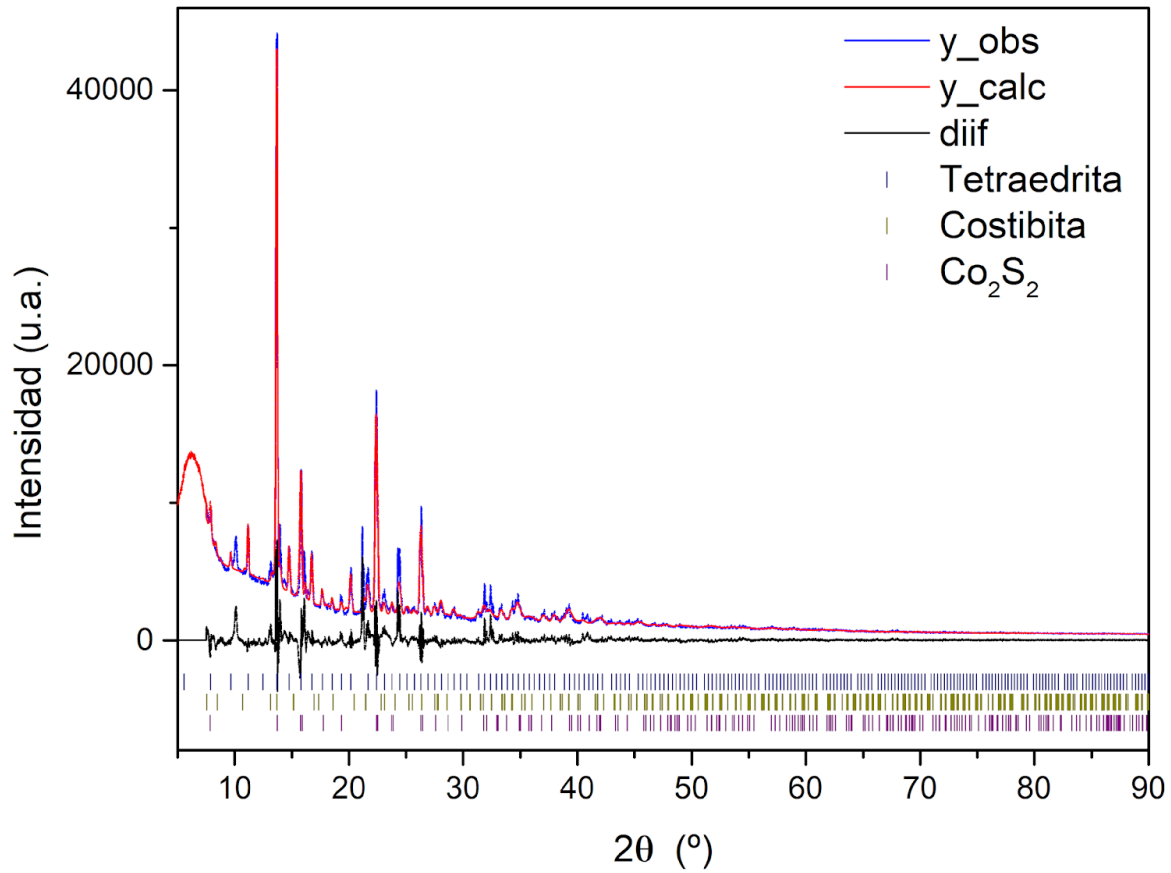
Gráfica 25. Resultado del refinamiento del patrón de difracción de rayos x con longitud de onda de Mo para TTHCo1 siguiendo el método de Rietveld con el programa GSAS II. Se observan las reflexiones correspondientes a la fase tetraedrita, así como reflexiones que corresponden a la fase famatinita. Esta combinación de fases es común para la síntesis de tetraedrita. La fase mayoritaria es la fase tetraedrita.

Refinamiento Rietveld TTHCo2

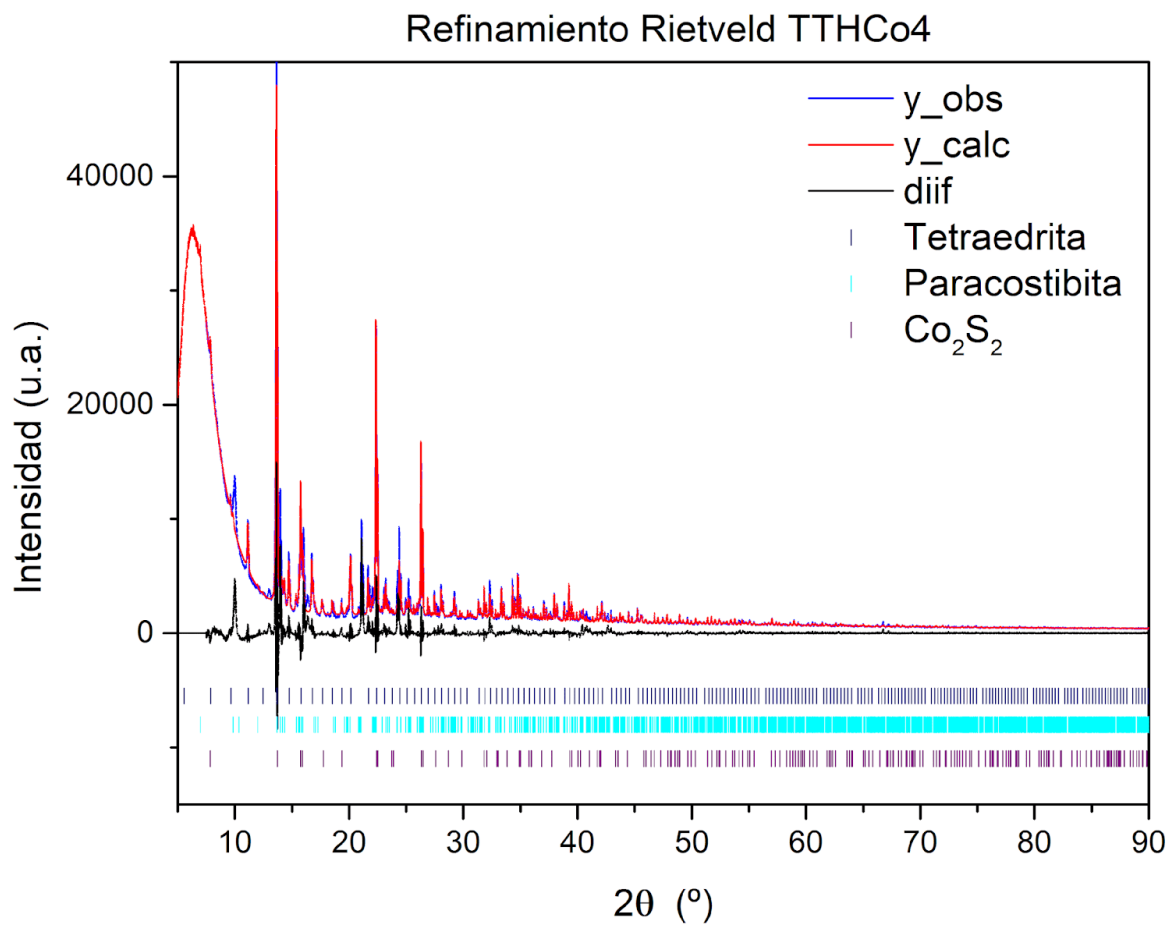


Gráfica 26. Resultado del refinamiento del patrón de difracción de rayos x con longitud de onda de Mo para TTHCo2 siguiendo el método de Rietveld con el programa GSAS II. Se observan las reflexiones correspondientes a la fase tetraedrita así como reflexiones que corresponden a la fase famatinita. Esta combinación de fases es común para la síntesis de tetraedrita. La fase mayoritaria es la fase tetraedrita.

Refinamiento Rietveld TTHCo3

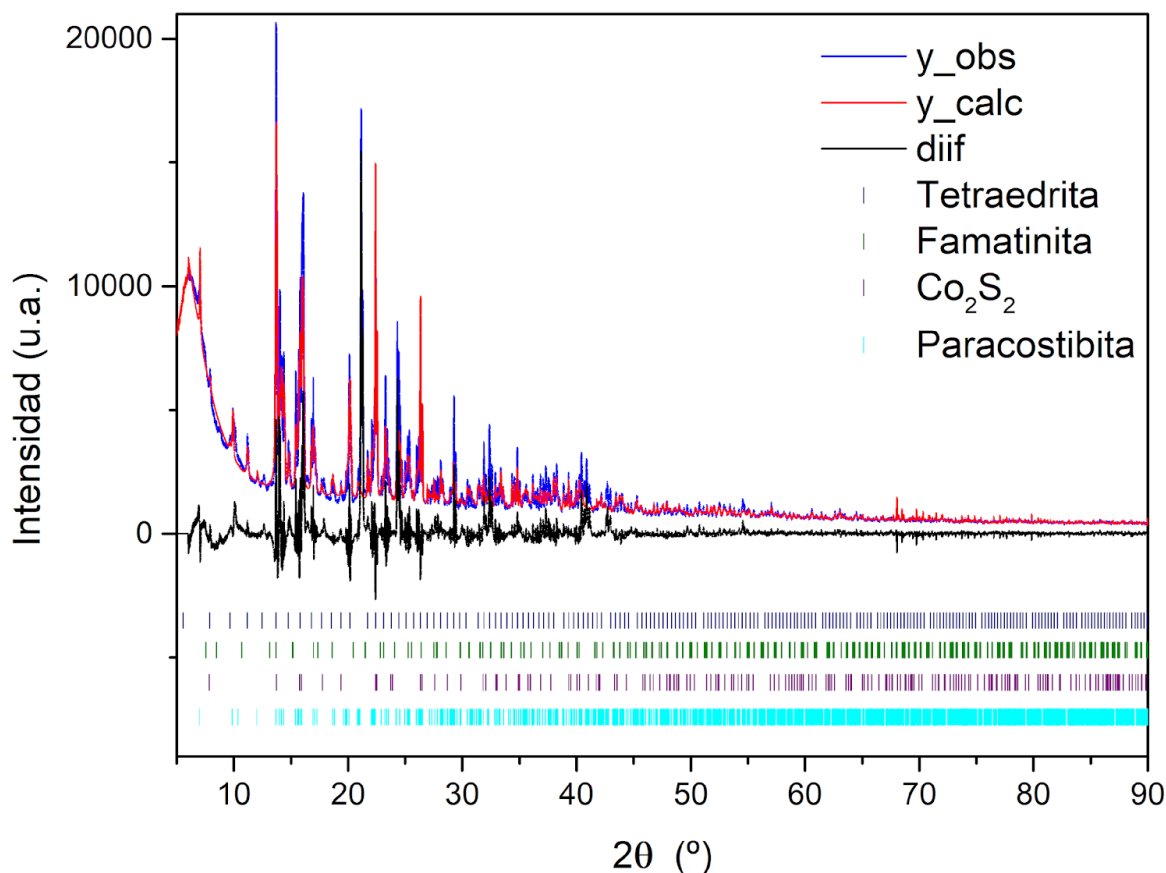


Gráfica 27. Resultado del refinamiento del patrón de difracción de rayos x con longitud de onda de Mo para TTHCo3 siguiendo el método de Rietveld con el programa GSAS II. Se observan las reflexiones correspondientes para las fases; tetraedrita, costibita y sulfuro de cobalto (II). Las fases presentes diferentes a la fase tetraedrita aparecen por el aumento en la concentración de dopante. La fase mayoritaria continúa siendo tetraedrita.



Gráfica 28. Resultado del refinamiento del patrón de difracción de rayos x con longitud de onda de Mo para TTHCo4 siguiendo el método de Rietveld con el programa GSAS II. Se observan las reflexiones correspondientes para las fases; tetraedrita, paracostibita y sulfuro de cobalto (II). Las fases presentes diferentes a la fase tetraedrita aparecen por el aumento en la concentración de dopante. La fase mayoritaria continúa siendo tetraedrita.

Refinamiento Rietveld TTHCo5



Gráfica 29. Resultado del refinamiento del patrón de difracción de rayos x con longitud de onda de Mo para TTHCo4 siguiendo el método de Rietveld con el programa GSAS II. Se observan las reflexiones correspondientes para las fases; tetraedrita, famatinita, paracostibita y sulfuro de cobalto (II). Las fases presentes diferentes a la fase tetraedrita aparecen por el aumento en la concentración de dopante, ésta es la composición con mayor concentración de cobalto. La fase mayoritaria continúa siendo tetraedrita.

La caracterización a partir de difracción de rayos x de polvos muestra la formación de la fase tetraedrita en todos los casos. Además, también se aprecia que la fase mayoritaria es la fase deseada. Conforme aumenta la concentración de dopante en la composición es importante mencionar que hay fases secundarias debido a la reacción que tiene el antimonio, el azufre y el cobalto. En ambos programas; Match! y GSAS II, se observa que la fase mayoritaria es la fase tetraedrita. Teniendo como máximo 15% de otras fases presentes, como es el caso de la composición TTHCo5, que es la composición con mayor concentración de dopante. El método de síntesis seleccionado efectivamente logra la formación de la fase tetraedrita como fase mayoritaria. La formación de fases secundarias con cobalto aumenta conforme aumenta el contenido de cobalto.

Serie tetraedrita		TTH1	TTHCo1	TTHCo2	TTHCo3	TTHCo4	TTHCo5
Parámetros de red	a (Å)	10.321	10.344	10.347	10.350	10.360	10.364
	α (°)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
Valores de bondad	Rw	7.34	9.34	10.5	11.3	12.6	12.1
	GoF	2.24	2.36	2.39	2.63	2.65	2.68
	χ^2	4.32	4.67	5.42	6.45	5.60	7.57

Tabla 6. Valores de bondad y parámetro de red obtenidos mediante el refinamiento por método de Rietveld para las tetraedritas sintetizadas. Se hizo un redondeo en los valores del ángulo.

Los resultados para la determinación del parámetro de red en las tetraedritas sintetizadas muestran que la fase sintetizada tiene una red cristalina cúbica y un parámetro de red de 10.321 Å en la tetraedrita sin átomos de Co como dopante y el parámetro de red incrementa conforme aumenta la cantidad de dopante, llegando a un máximo de 10.364 Å. El ángulo de la celda unitaria es de 90° como se esperaría de una red cúbica. Se muestra también que, aunque el R_w tiene valores por arriba de 7.0 para todos los casos, el valor de GoF se encuentra siempre menor a 3 y χ^2 tiene como valor máximo 7.57. Los valores más altos de parámetros de bondad se obtuvieron para los casos de TTHCo4 y TTHCo5 por la presencia de múltiples fases en la muestra, esto se puede deber a que se llegó a un límite en la solubilidad de Co en la fase tetraedrita y el Co excedente formó estas fases.

7.4 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA.

Las mediciones de microscopía de alta resolución de transmisión electrónica fueron realizadas en el laboratorio de microscopía del Instituto de Física de la UNAM. Para la interpretación de las señales de transmisión electrónica y la indexación se utilizó el programa DigitalMicrograph. Se seleccionaron zonas de las imágenes de HRTEM donde existe la presencia de señales correspondientes a planos cristalográficos, proceder a con ayuda de DigitalMicrograph calcular la transformada de Fourier para esas señales, se calcula la distancia interplanar en el espacio de Fourier y luego en el espacio real, para finalmente calcular los parámetros de red, dependiendo del sistema cristalino presente.

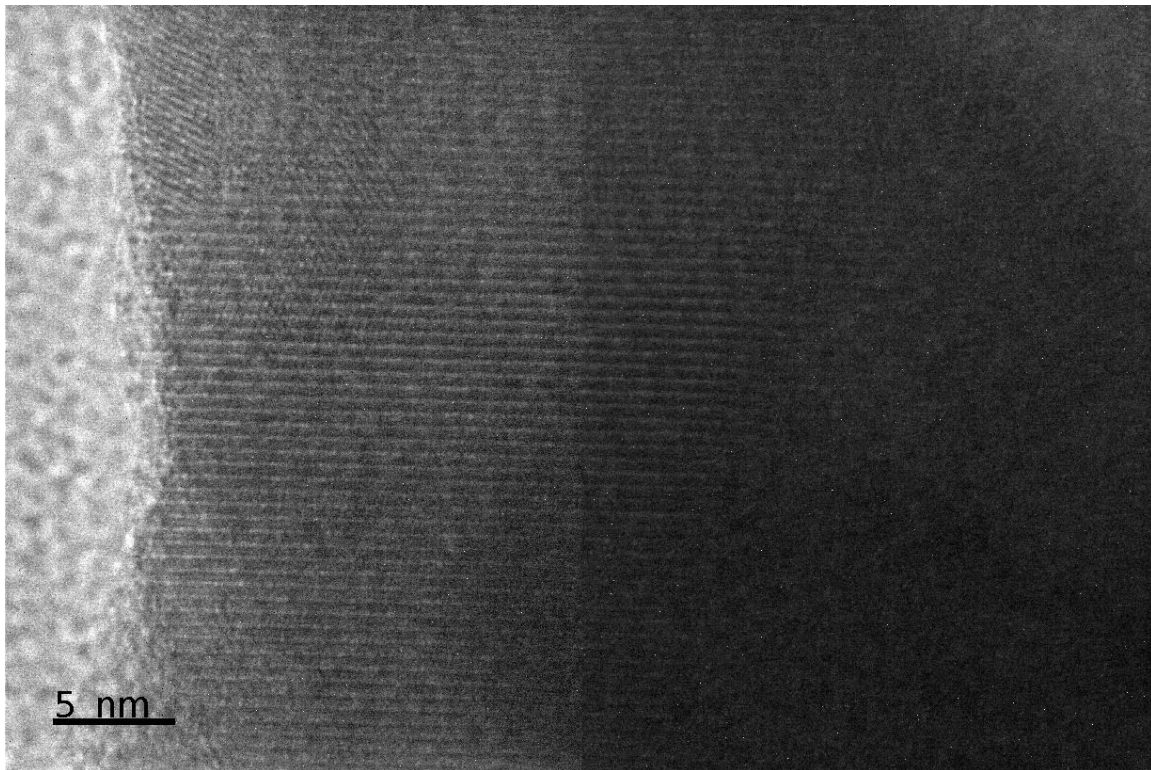


Figura 16. Imagen de HRTEM para TTHCo1, se observa la presencia de una fase cristalina. Esta fase se hace presente en las señales ordenadas en las partes más oscuras de la imagen. El área que corresponde a la fase cristalina en la parte oscura de la imagen presenta claras orientaciones de planos cristalográficos. Las partes más claras sin ordenamiento pueden corresponder al carbono amorfo que se usa como soporte o porta muestra. Con estas orientaciones de planos cristalográficos es posible calcular el parámetro de red de la fase cristalina presente. En este caso la fase presente es la fase tetraedrita. De las 35 imágenes tomadas en HRTEM esta fue donde se calculó el parámetro de red para la fase tetraedrita.

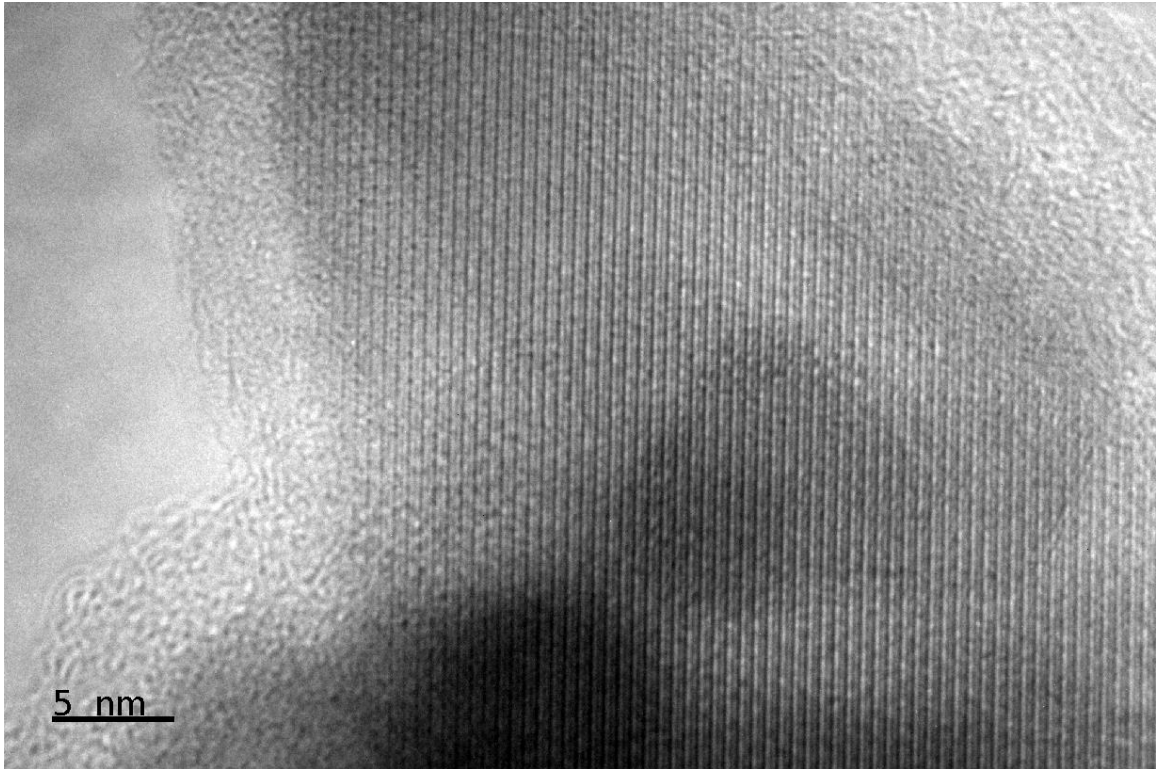


Figura 17. Imagen de HRTEM para TTHCo₂, se observa la presencia de una fase cristalina. Esta fase se hace presente en las señales ordenadas en las partes más oscuras de la imagen. El área que corresponde a la fase cristalina en la parte oscura de la imagen presenta claras orientaciones de planos cristalográficos. Las partes más claras sin ordenamiento pueden corresponder al carbono amorfo que se usa como soporte o porta muestra. Con estas orientaciones de planos cristalográficos es posible calcular el parámetro de red de la fase cristalina presente. En este caso la fase presente es la fase tetraedrita. De las 31 imágenes tomadas en HRTEM esta fue donde se calculó el parámetro de red para la fase tetraedrita

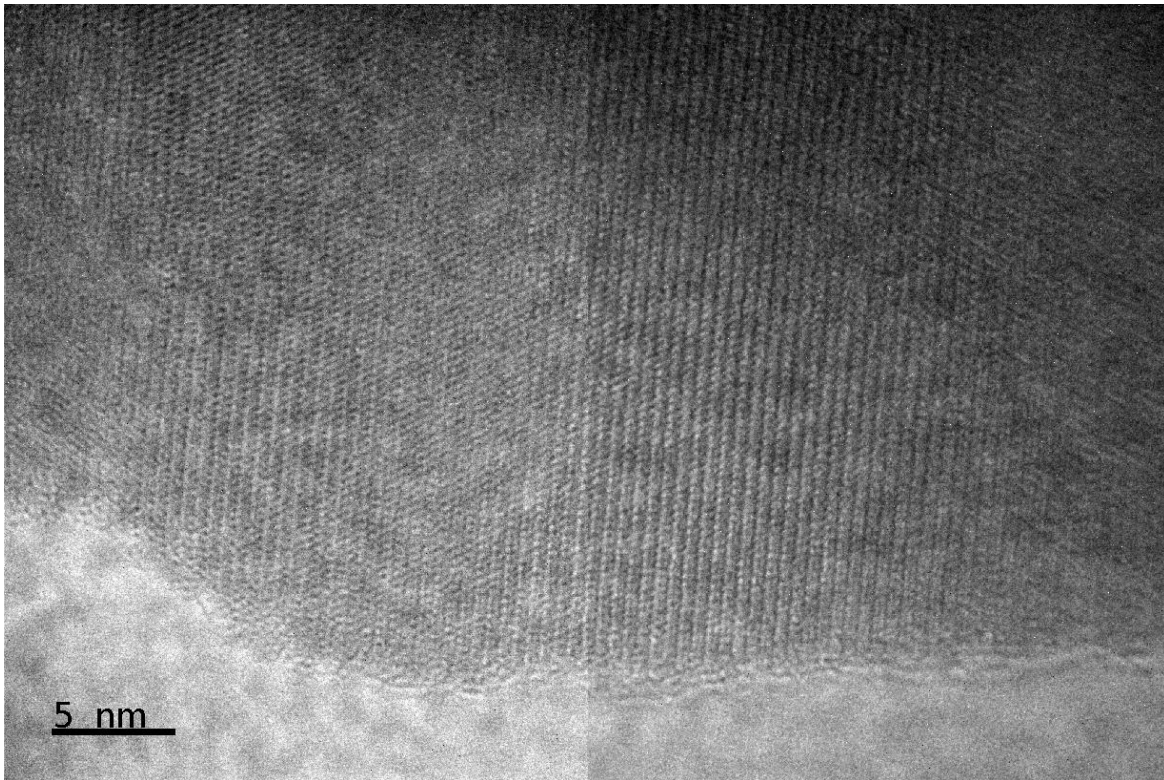


Figura 18. Imagen de HRTEM para TTHCo₃, se observa la presencia de una fase cristalina. Esta fase se hace presente en las señales ordenadas en las partes más oscuras de la imagen. El área que corresponde a la fase cristalina en la parte oscura de la imagen presenta claras orientaciones de planos cristalográficos. Las partes más claras sin ordenamiento pueden corresponder al carbono amorfo que se usa como soporte o porta muestra. Con estas orientaciones de planos cristalográficos es posible calcular el parámetro de red de la fase cristalina presente. En este caso la fase presente es la fase tetraedrita. De las 27 imágenes tomadas en HRTEM esta fue donde se calculó el parámetro de red para la fase tetraedrita

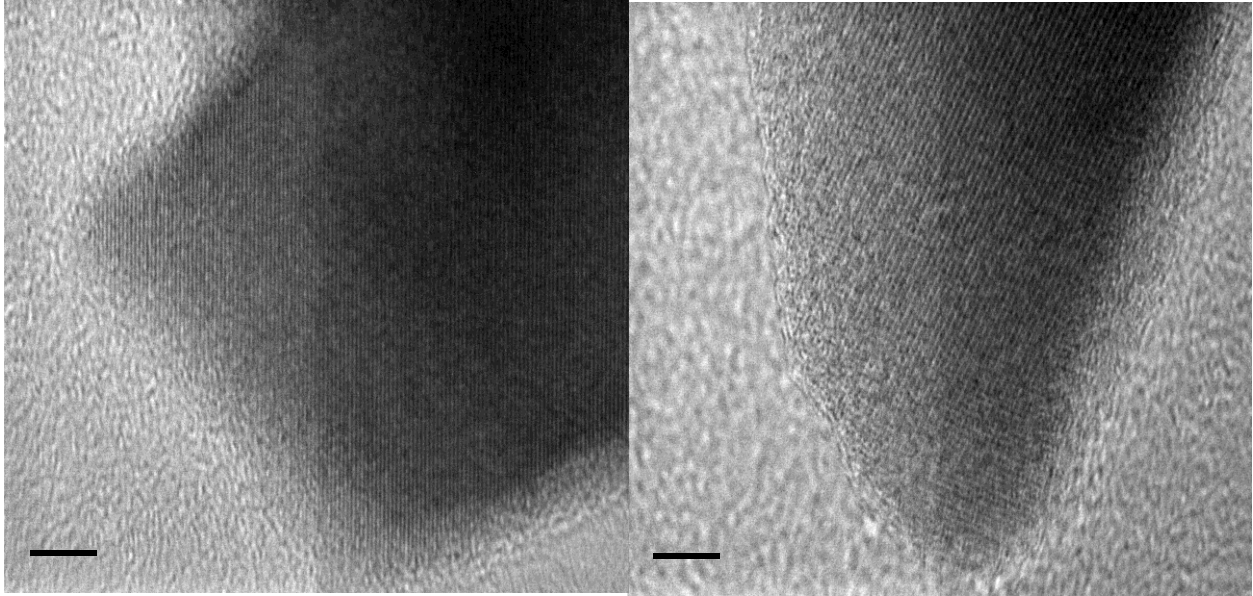


Figura 19, 20. Imagen de HRTEM para TTHCo₄, se observa la presencia de una fase cristalina. Esta fase se hace presente en las señales ordenadas en las partes más oscuras de la imagen. El área que corresponde a la fase cristalina en la parte oscura de la imagen presenta claras orientaciones de planos cristalográficos. Las partes más claras sin ordenamiento pueden corresponder al carbono amorfo que se usa como soporte o porta muestra. Con estas orientaciones de planos cristalográficos es posible calcular el parámetro de red de la fase cristalina presente. En este caso la fase presente es la fase tetraedrita. De las 25 imágenes tomadas en HRTEM en estas dos fue donde se calculó el parámetro de red para la fase tetraedrita.

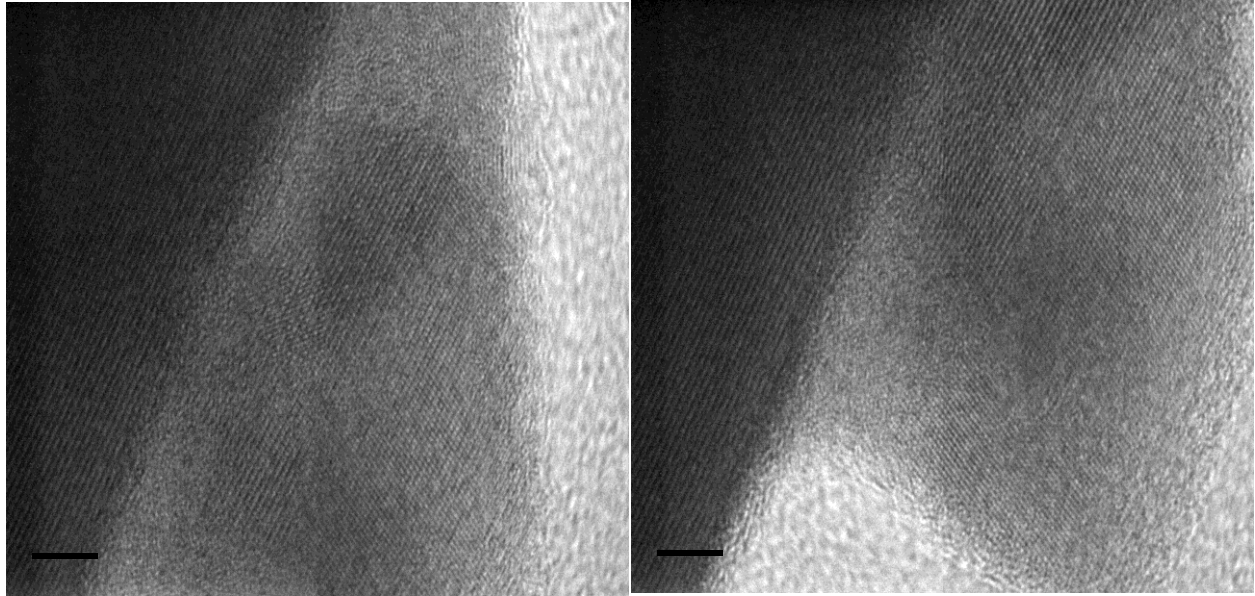


Figura 21, 22. Imagen de HRTEM para TTHCo₄, se observa la presencia de dos fases cristalinas. Estas fases se hacen presentes en las señales ordenadas en las partes más oscuras de la imagen, se observa que hay diferentes orientaciones en estas señales. El área que corresponde a las fases cristalinas en la parte oscura de la imagen presenta claras orientaciones de planos cristalográficos. Las partes más claras sin ordenamiento pueden corresponder al carbono amorfo que se usa como soporte o porta muestra. Con estas orientaciones de planos cristalográficos es posible calcular el parámetro de red de las fases cristalinas presentes. En este caso las fases corresponden a paracostibita y sulfuro de cobalto (II).

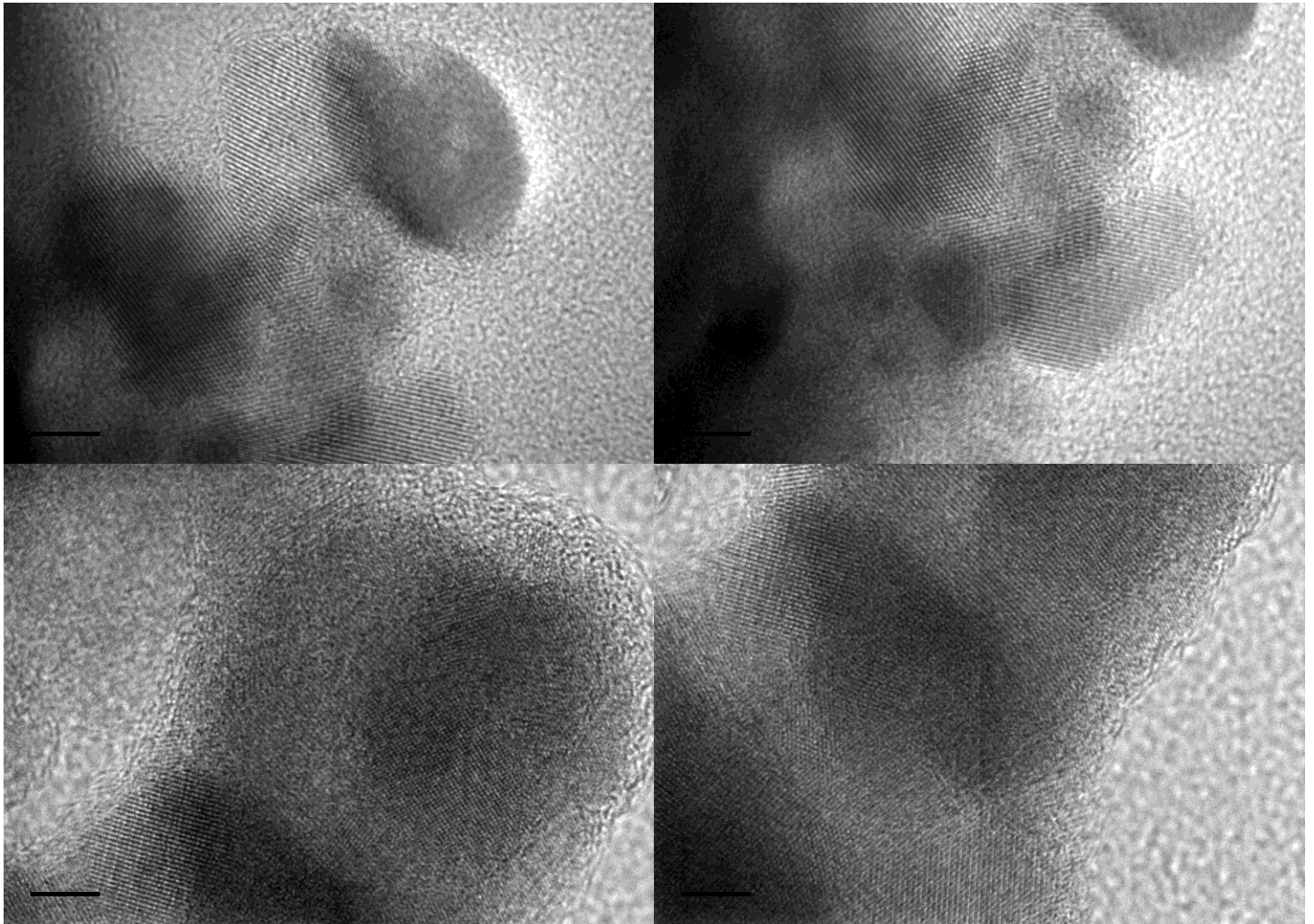


Figura 23, 24, 25, 26. Imagen de HRTEM para TTHCo5, se observa la presencia de multiples fases cristalinas. Estas fases se hacen presente en las señales ordenadas en las partes más oscuras de la imagen, se observa que hay diferentes orientaciones en estas señales. El área que corresponde a las fases cristalina en la parte oscura de la imagen presenta claras orientaciones de planos cristalográficos. Las partes más claras sin ordenamiento pueden corresponder al carbono amorfo que se usa como soporte o porta muestra. Con estas orientaciones de planos cristalográficos es posible calcular el parámetro de red de la fase cristalina presente. En este caso las fases corresponden a tetraedrita, famatinita, paracostibita y sulfuro de cobalto (II). En todas las imágenes anteriores las fases coexisten.

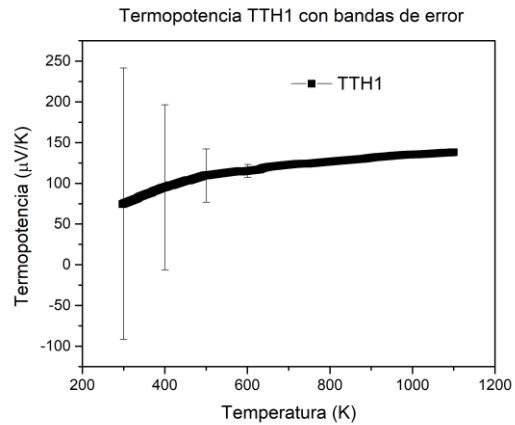
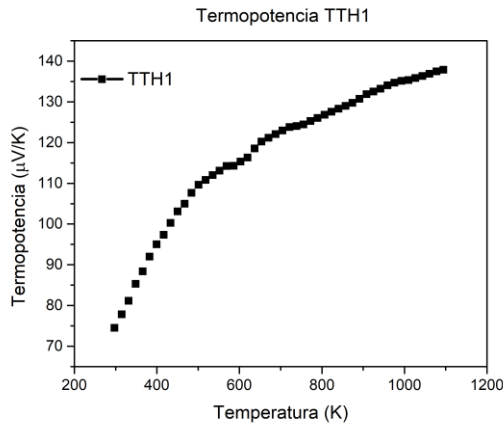
Composición	Parámetro de red fase tetraedrita (nm)
TTH1	1.0327
TTHCo1	1.0343
TTHCo2	1.0345
TTHCo3	1.0348
TTHCo4	1.0361
TTHCo5	1.0363

Tabla 7. Parámetros de red de las tetraedritas sintetizadas. Se observa un incremento en el parámetro de red conforme aumenta la concentración de dopante en la muestra sintetizada. Los parámetros corresponden a una red cristalina cúbica. La desviación estándar de las mediciones es menor a la resolución del equipo, por lo tanto no se muestra.

Los parámetros de red calculados para las fases presentes en las muestras analizadas por HRTEM concuerdan con las fases pronosticadas en el programa Match! y en la caracterización por difracción de rayos x de polvos. Se observa un incremento en el parámetro de red cristalina cúbica conforme aumenta la concentración de dopante, teniendo como máximo 1.0363 nm para la muestra con mayor concentración de dopante. La red cristalina presente es cúbica. También se observan las redes cristalinas de famatinita (tetragonal), costibita (ortorrómbica), paracostibita (ortorrómbica) y sulfuro de cobalto (II) (triclínica). Solamente se reporta el parámetro de red de la fase tetraedrita pues tiene una tendencia a incrementar conforme incrementa el contenido de cobalto en la composición. Los parámetros de red calculados para la fase tetraedrita en cada una de las composiciones coinciden con los parámetros de red calculados a través del refinamiento por método de Rietveld. La coincidencia no es exacta, sin embargo, se observa que la fase se mantiene con una red cristalina cúbica y que hay una tendencia al aumento del parámetro de red cuando aumenta el contenido de Co en la composición.

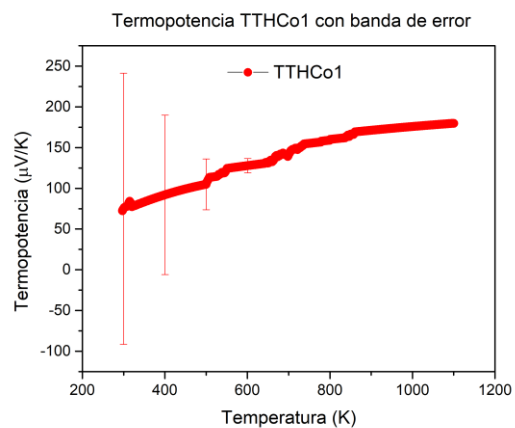
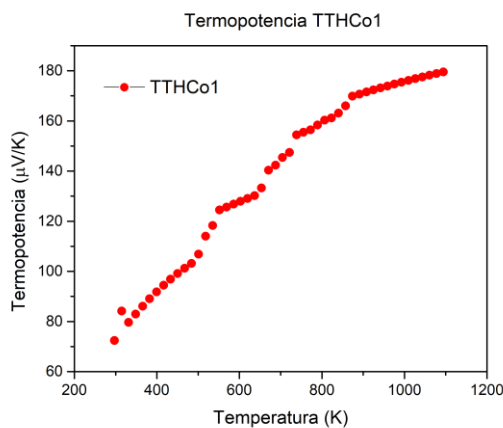
7.5 TERMOPTENCIA DE TETRAEDRITAS

Las mediciones de coeficiente de Seebeck, fueron realizadas en el intervalo de temperatura que va de 300 a 1100 K. Estas se llevaron a cabo de forma análoga a la descrita por Chaikin *et al.*¹ Las mediciones se realizaron con el equipo y programa descrito en la sección de diseño experimental. Todas las mediciones fueron hechas por quintuplicado, obteniendo una desviación estándar muestral de $\pm 0.05 \mu\text{V/K}$. En las mediciones también se consideró el porcentaje de error con respecto a referencias de platino y oro. Las mediciones se realizaron para la fase tetraedrita sin dopar, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (TTH1), y la fase tetraedrita dopada $\text{Cu}_{11.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (TTHCo1), $\text{Cu}_{11.0}\text{Co}_{1.0}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (TTHCo2), $\text{Cu}_{10.5}\text{Co}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (TTHCo3), $\text{Cu}_{10.0}\text{Co}_{2.0}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (TTHCo4), $\text{Cu}_{9.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (TTHCo5). Las claves para la fase tetraedrita y las fases dopadas establecidas anteriormente se conservan en los gráficos de resultados.



Gráfica 30, 31. Gráficas de termopotencia para la composición TTH1 en función de la temperatura. La gráfica 30 (izquierda) muestra la dependencia de la termopotencia con respecto a la temperatura. La gráfica 31 (derecha) muestra las barras de error asociadas a la medición, el error fue obtenido de la caracterización del equipo.

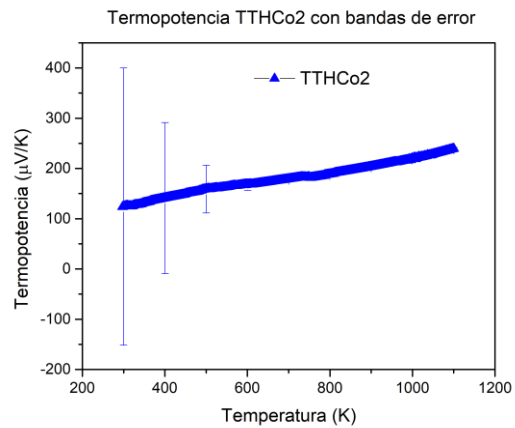
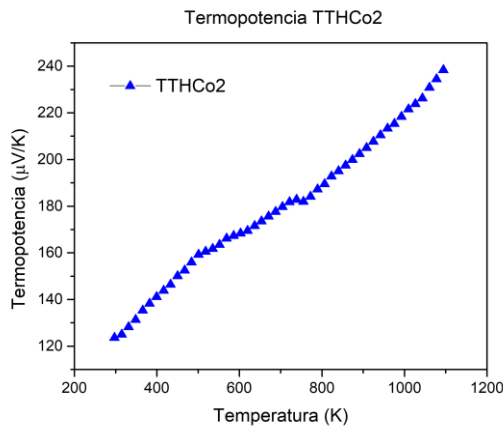
Cuando se grafica la termopotencia en función de la temperatura para la fase tetraedrita sin dopante, se observa una tendencia ascendente conforme aumenta la temperatura. Sin embargo, también es notable el cambio en la pendiente al llegar a temperatura mayor a 600 K. Esto se debe principalmente al comportamiento como semiconductor intrínseco de la tetraedrita.



Gráfica 32, 33. Gráficas de termopotencia para la composición TTHCo1 en función de la temperatura. La gráfica 32 (izquierda) muestra la dependencia de la termopotencia con respecto a la temperatura. La gráfica 33 (derecha) muestra las barras de error asociadas a la medición, el error fue obtenido de la caracterización del equipo.

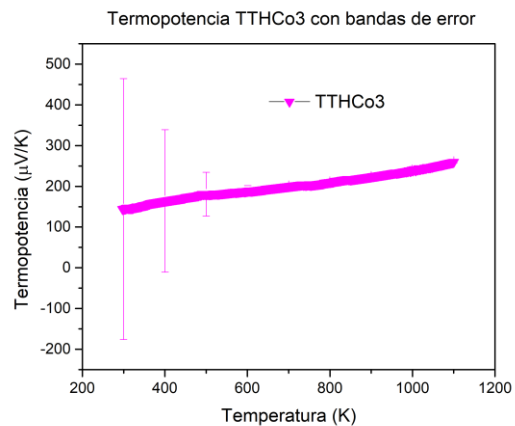
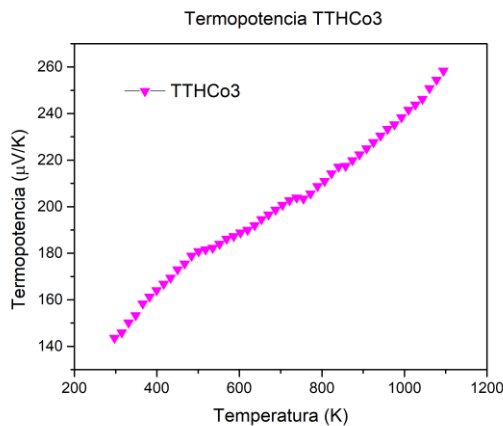
El primer dopaje con cobalto TTHCo1, muestra un comportamiento similar al de la muestra TTH1, se observa un incremento en el valor del coeficiente de Seebeck en función de la temperatura. Como se explicó anteriormente, se espera que el dopante ocupe los sitios de Cu y que haya una

disminución en la brecha energética, mejorando la conducción intrínseca del material semiconductor.



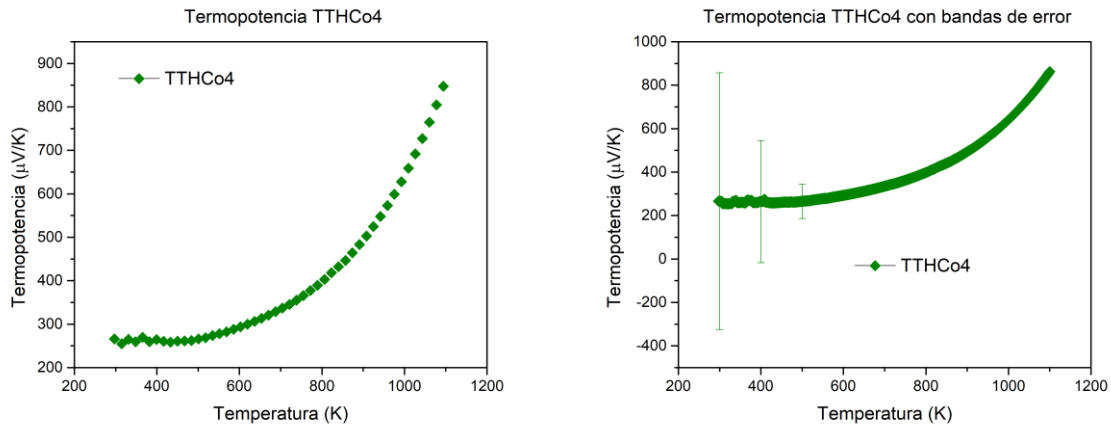
Gráfica 34, 35. Gráficas de termopotencia para la composición TTHCo2 en función de la temperatura. La gráfica 34 (izquierda) muestra la dependencia de la termopotencia con respecto a la temperatura. La gráfica 35 (derecha) muestra las barras de error asociadas a la medición, el error fue obtenido de la caracterización del equipo.

Cuando la composición es la de TTHCo2 observamos que el cambio la tendencia sigue siendo ascendente cuando la temperatura aumenta al igual que los casos anteriores. Sin embargo, hay dos cambios notables en la pendiente, uno a 480 K y otro a 760 K. Se observa que estos cambios son para aumentar la pendiente, a diferencia del primer y segundo caso, donde la pendiente decrece. Esto se debe a que el llenado de los huecos en la banda de valencia es mayor por la mayor presencia de átomos dopantes en la estructura.



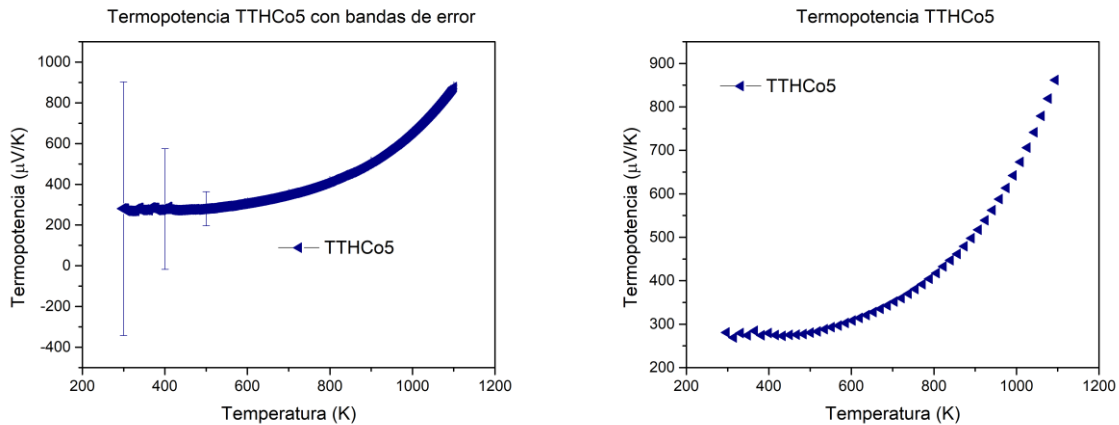
Gráfica 36, 37. Gráficas de termopotencia para la composición TTHCo3 en función de la temperatura. La gráfica 36 (izquierda) muestra la dependencia de la termopotencia con respecto a la temperatura. La gráfica 37 (derecha) muestra las barras de error asociadas a la medición, el error fue obtenido de la caracterización del equipo.

Las composiciones TTHCo2 y TTHCo3 comparten un comportamiento similar para el valor de coeficiente de Seebeck en función de la temperatura. La tendencia es casi idéntica y se pueden observar los cambios de pendiente a temperaturas similares. No obstante, la composición TTHCo3 consigue valores de coeficiente de Seebeck mayores. En ambos casos la presencia del dopante aumenta considerablemente el valor del coeficiente de Seebeck, para cualquier temperatura medida.



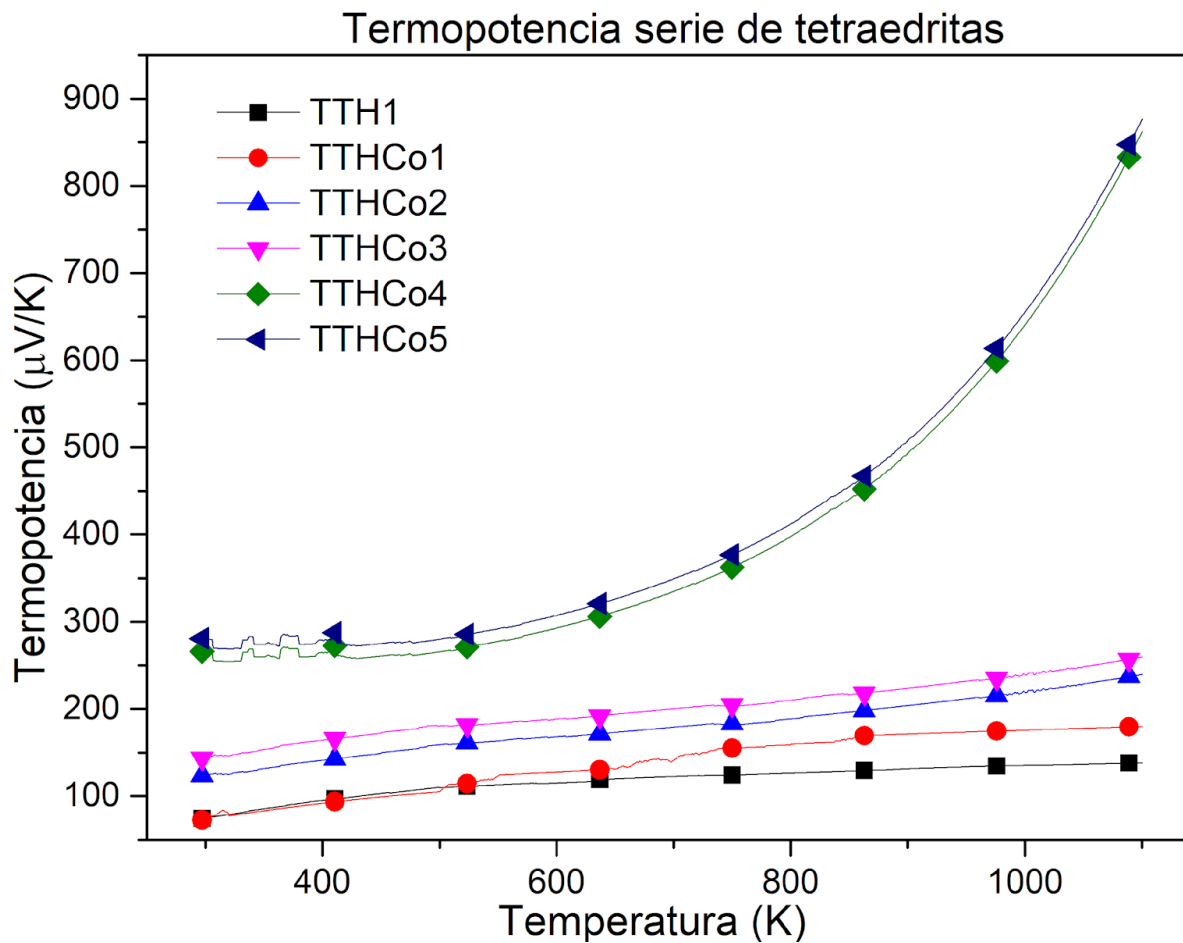
Gráfica 38, 39. Gráficas de termopotencia para la composición TTHCo4 en función de la temperatura. La gráfica 38 (izquierda) muestra la dependencia de la termopotencia con respecto a la temperatura. La gráfica 39 (derecha) muestra las barras de error asociadas a la medición, el error fue obtenido de la caracterización del equipo.

Es notable el cambio en la dependencia del coeficiente de Seebeck en función de la temperatura para la fase TTHCo4, aunque tienen una tendencia ascendente como en los casos anteriores, se observa que a temperaturas anteriores a 600 K el coeficiente de Seebeck se encuentra en una meseta, subsecuentemente la pendiente tiene un cambio abrupto y aumenta. La difracción de rayos x de polvos que se realizaron para caracterizar estos compuestos muestran la presencia de una fase secundaria costibita CoSbS. Esta fase secundaria puede tener una repercusión directa en las propiedades termoeléctricas del sólido sintetizado.



Gráfica 40, 41. Gráficas de termopotencia para la composición TTHCo5 en función de la temperatura. La gráfica 40 (izquierda) muestra la dependencia de la termopotencia con respecto a la temperatura. La gráfica 41 (derecha) muestra las barras de error asociadas a la medición, el error fue obtenido de la caracterización del equipo.

Al igual que la composición anterior, TTHCo4, la composición TTHCo5 tiene una misma dependencia del coeficiente de Seebeck con respecto a la temperatura y la tendencia es la misma. El cambio de pendiente en la gráfica ocurre a un valor de temperatura similar. En el caso de esta composición, la difracción de rayos x de polvos muestra una fase secundaria paracostibita, CoSbS.



Gráfica 42. Gráfica de termopotencia en función de la temperatura, se muestran todas las composiciones sintetizadas, TTH1, TTHCo1, TTHCo2, TTHCo3, TTHCo4 y TTHCo5. Se conservan los colores y figuras de sus gráficas originales. Se observa la diferencia en las tendencias de la dependencia de termopotencia con respecto a la temperatura.

El gráfico anterior muestra las 6 mediciones diferentes, se conserva el código de colores y se muestran las composiciones. Se puede observar como el coeficiente de Seebeck aumenta, cuando la temperatura aumenta, sin embargo, también es apreciable el cambio en las tendencias para las diferentes composiciones.

El coeficiente de Seebeck es positivo en todo el intervalo de temperatura, indicación de la naturaleza como semiconductor tipo *p* de la tetraedrita. Además, observamos un incremento en el valor de α conforme aumenta el contenido de dopante en la composición del sólido, esto se debe principalmente a un decremento en la concentración de portadores de carga, pues el átomo dopante en este caso llenará los huecos en la banda de valencia al sustituir sitios de átomos de cobre. Este comportamiento se puede explicar si observamos la siguiente expresión para α en semiconductores dopados.

$$\alpha = \pi^2 k_B / 3e (r + 3/2) / \eta$$

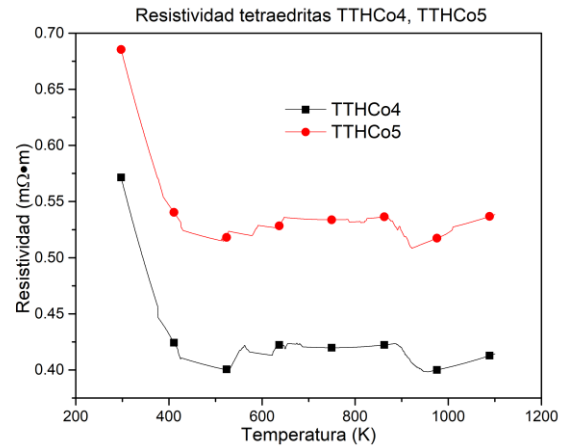
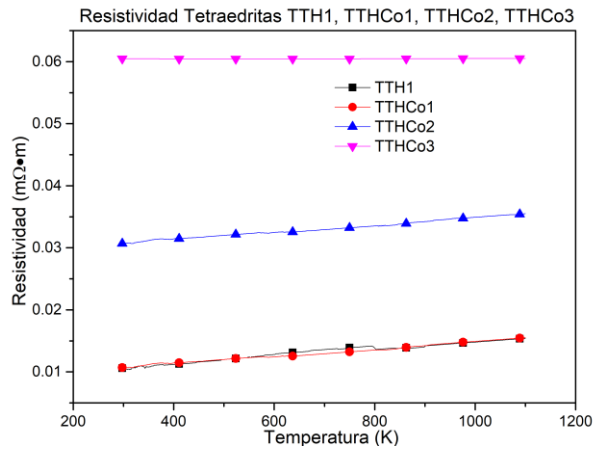
Ecuación 19. Expresión del coeficiente de Seebeck para semiconductores dopados.

Donde k_B es la constante de Boltzmann, e es la carga del portador, η es la energía de Fermi reducida y r es el parámetro de dispersión. Es notable que un decremento en la energía de Fermi reducida significará un incremento en el coeficiente de Seebeck. Conforme el contenido de dopante aumenta, el nivel de Fermi se desplaza hacia el nivel intrínseco de la brecha energética debido al llenado de la banda de valencia. Incluso podemos observar esto a temperatura ambiente, donde el compuesto sin dopaje tiene un valor de $\sim 85 \mu\text{V/K}$ hasta alcanzar un valor de $\sim 250 \mu\text{V/K}$ para los compuestos con mayor contenido de Co.

La fase tetraedrita aun sin dopaje tiene una tendencia ascendente para el coeficiente de Seebeck en función de la temperatura. También se puede observar que no solo la tendencia cambia, sino que también el valor del coeficiente de Seebeck es mayor para todos los casos de la fase dopada a cualquier temperatura. El aumento en el coeficiente de Seebeck está relacionado con el dopaje de la composición original, sin lugar a dudas. Esto se debe a que al aumentar la presencia de átomo dopante en la estructura más sustitución por átomos de cobre ocurre y esto lleva a un llenado de los huecos en la banda de valencia por los electrones que tiene en exceso el átomo dopante. Además, se observa que al aumentar la concentración de cobalto aparecen fases secundarias costibita y paracostibita, que tiene una repercusión en el coeficiente de Seebeck y su dependencia con la temperatura. El mejor prospecto será el TTHCo_3 , donde no se observa las fases costibita y paracostibita, donde se observa una proporcionalidad directa entre el coeficiente de Seebeck con la temperatura, además de valores considerablemente mayores para el coeficiente de Seebeck a cualquier temperatura en comparación con la fase sin dopar.

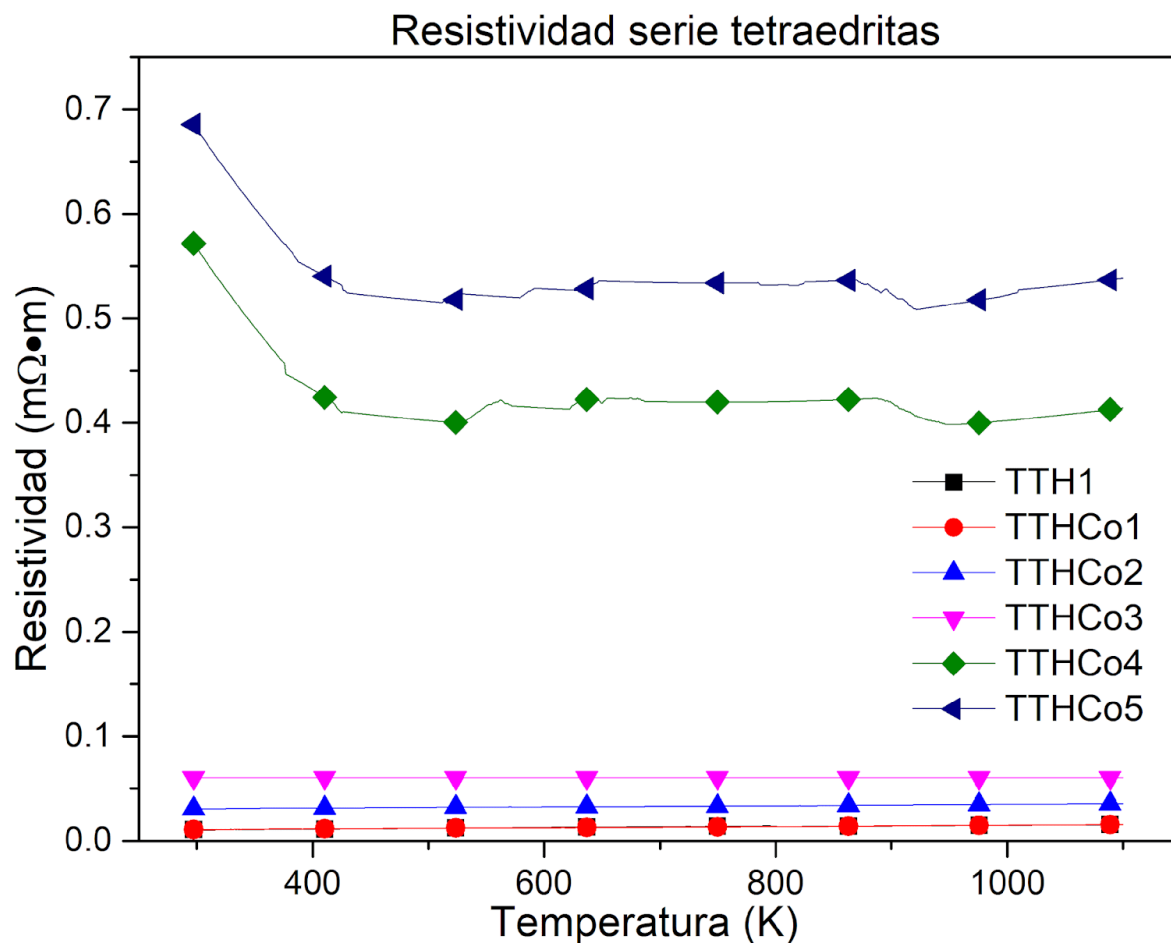
7.6 RESISTIVIDAD EN TETRAEDRITAS.

Las mediciones de resistividad a alta temperatura se llevaron a cabo por quintuplicado, con la finalidad de observar la desviación estándar. Debido a las tendencias observadas en las diferentes composiciones se presentan a continuación dos gráficos. Se muestran las composiciones a las que corresponden dichos gráficos.



Gráfica 43, 44. Gráficas de resistividad en función de la temperatura para todas las composiciones sintetizadas. La gráfica 37 (izquierda) muestra la resistividad para TTH1, TTHCo1, TTHCo2 y TTHCo3 en función de la temperatura, es notable como estas composiciones tienen una tendencia similar. Por otro lado, la gráfica 38 (derecha) muestra la resistividad en función de la temperatura de las composiciones TTHCo4 y TTHCo5, ambas tienen una tendencia similar. No hay un

En la gráfica del lado izquierdo se muestran el comportamiento de la resistividad con respecto a la temperatura, para las primeras 4 composiciones se observa una misma tendencia en la dependencia de la resistividad con la temperatura. Para todos los casos se observa una dependencia directa de la resistividad en función de la temperatura. Sin embargo, el aumento en la resistividad es ligero. Las composiciones TTH1 y TTHCo1 tienen un comportamiento casi idéntico. En el caso de la composición TTHCo2 se observa el mismo comportamiento, pero hay un incremento en el valor de la resistividad. Por último, en esta gráfica observamos en la parte superior la composición TTHCo3 que tiene una tendencia ligeramente ascendente, aunque casi parece constante, se observa también un incremento en el valor de la resistividad para todos los valores de temperatura. Por otro lado, en la gráfica del lado derecho observamos las dos composiciones con mayor presencia de cobalto en ellas, TTHCo4 y TTHCo5. Estas composiciones tienen un comportamiento completamente diferente a las anteriores, se observa también un incremento en la resistividad para cualquier temperatura en las que fueron realizadas las mediciones. Es importante notar que la tendencia que siguen ambas composiciones es similar entre sí. Se observa una caída de la resistividad en el intervalo de temperatura que va de 300 K a 500 K, después entre 500 K y 600 K hay un ligero incremento, seguido de una meseta donde la resistividad se mantiene constante entre 650 K y 870 K, finalmente observamos un decremento en la resistividad seguido de un ligero aumento, a pesar de este aumento nunca se alcanza la resistividad inicial.



Gráfica 45. Gráfica de resistividad en función de la temperatura, se muestran todas las composiciones sintetizadas, TTH1, TTHCo1, TTHCo2, TTHCo3, TTHCo4 y TTHCo5. Se conservan los colores y figuras de sus gráficas originales. Se observa la diferencia en las tendencias de la dependencia de resistividad con respecto a la temperatura.

Cuando las gráficas de resistividad se muestran simultáneamente, podemos observar como las composiciones se pueden diferenciar por la tendencia que tiene la resistividad en función de la temperatura. Las primeras 4 composiciones; TTH1, TTHCo1, TTHCo2 y TTHCo3. Estas tienen una tendencia ligeramente ascendente conforme aumenta la temperatura. Mientras que las composiciones TTHCo4 y TTHCo5 tienen una tendencia parecida entre sí, pero distinta a las composiciones anteriores.

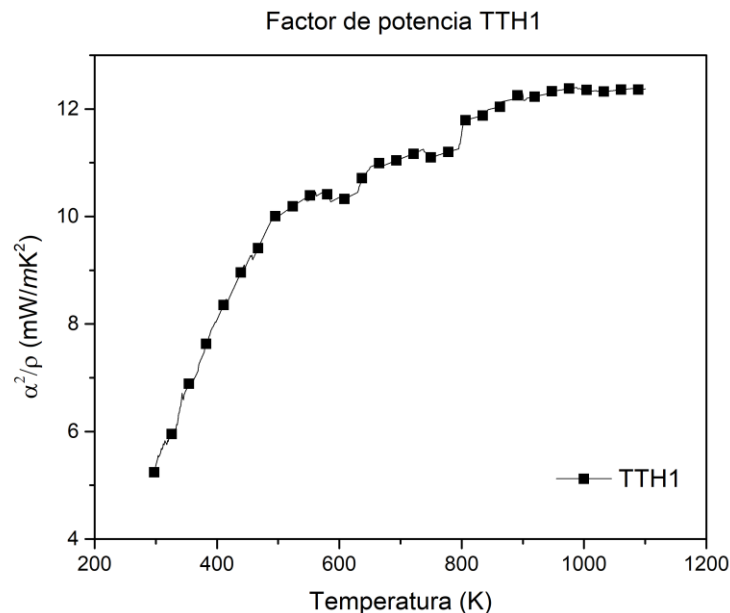
Se puede observar que la resistencia eléctrica de todos los compuestos tiene un incremento conforme la temperatura del sistema aumenta. Teniendo un comportamiento parecido al de un metal o un semiconductor altamente dopado o semiconductor degenerado. Aunque las tetraedritas con mayor contenido de dopante presentan un decremento en el valor de la resistividad en el intervalo de temperatura ambiente hasta aproximadamente 500 K, lo que indica un comportamiento de un semiconductor no degenerado, este decremento inicial es después sustituido

por un incremento en el valor de la resistividad. Esto se debe principalmente a la activación de los portadores de carga debido a energía térmica; el incremento seguido de la disminución de la resistividad puede deberse a un decremento en la movilidad de los portadores de carga debido a dispersión fonónica a temperatura cercana al ambiente.

El cambio en los valores de resistividad conforme aumenta el contenido de dopante en la composición se debe principalmente al llenado de los huecos en la banda de valencia. El llenado de la banda de valencia debido al dopante causa el decremento de los portadores de carga y lleva a un incremento en la resistividad, efecto que se observa claramente en las mediciones. No obstante, es importante considerar la presencia de las fases no deseadas, dichas fases podrían tener un efecto en las mediciones.

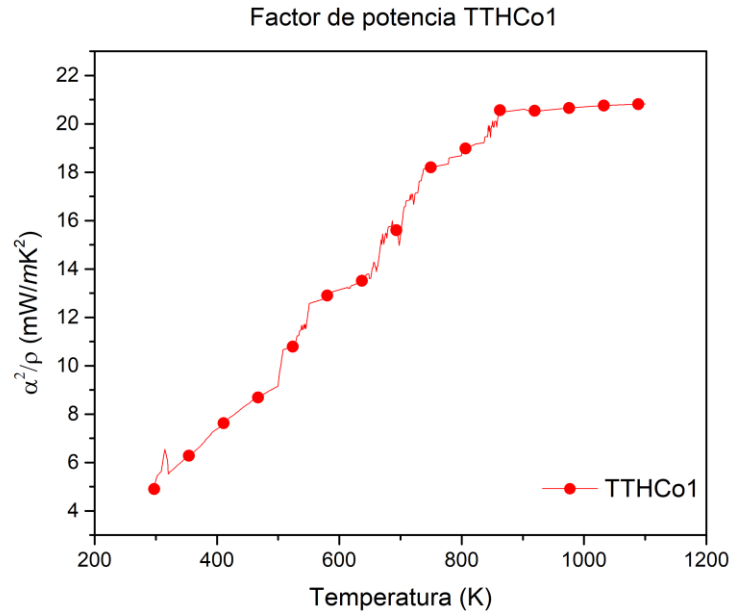
7.7 CÁLCULO DEL FACTOR DE POTENCIA PARA TETRAEDRITAS.

El factor de potencia es una parte importante de la figura de mérito adimensional, zT , y podría sugerirse que es la contribución electrónica a ésta. Recordando la expresión para la figura de mérito $zT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa}$, nos damos cuenta de que el factor de poder, $\frac{\alpha^2}{\rho}$, es directamente proporcional a la figura de mérito y es un buen parámetro para pensar en la idoneidad de un material para su aplicación como TE. No es suficiente tener valores altos de factor de potencia, puesto que no toma en cuenta la parte térmica de la figura de mérito. Sin embargo, es una evidencia importante para considerar. A continuación, se muestran las gráficas de factor de poder en función de la temperatura para toda la serie de tetraedritas sintetizadas.



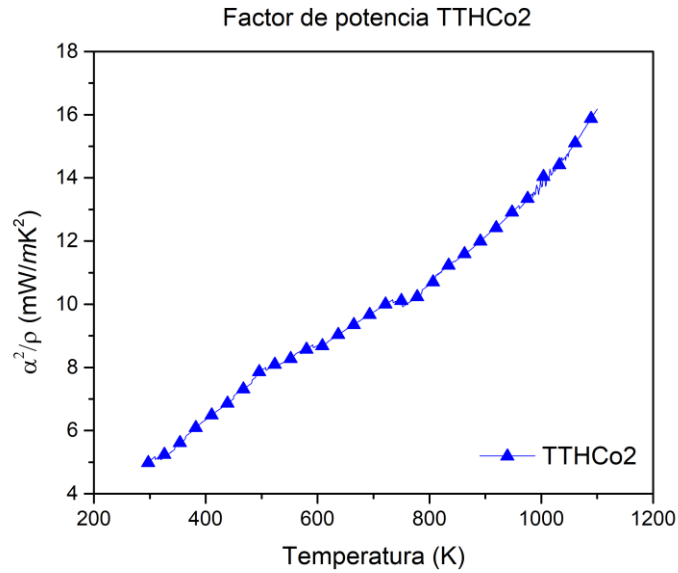
Gráfica 46. Gráfica de factor de potencia en función de la temperatura para la composición TTH1. Se observa una tendencia ascendente.

En el caso de la tetraedrita TTH1 observamos un incremento en el factor de potencia, en el intervalo de temperatura que va de 300 K a 450 K observamos que hay una dependencia lineal del factor de poder con la temperatura, en temperaturas superiores esta tendencia desaparece. Se observa también que a temperaturas superiores a 800 K se llega a una tendencia apenas ascendente.



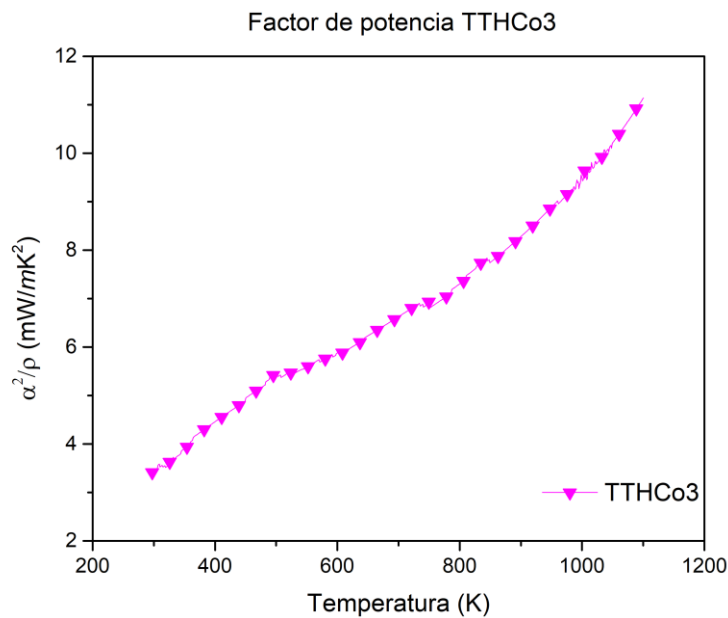
Gráfica 47. Gráfica de factor de potencia en función de la temperatura para la composición TTHCo1. Se observa una tendencia ascendente.

Para el caso del factor de potencia de la tetraedrita TTHCo1 observamos la misma tendencia ascendente seguida de una región donde la tendencia es mínimamente ascendente. En este caso observamos un incremento en el intervalo de 300 K a 820 K para después observar una región donde el incremento en el factor de poder es menor y casi se mantiene constante. A pesar de tener valores iniciales de factor de poder menores a las de TTH1, podemos notar que TTHCo1 llega a valores mayores después de 500 K y para cada temperatura posterior en que las mediciones fueron realizadas.



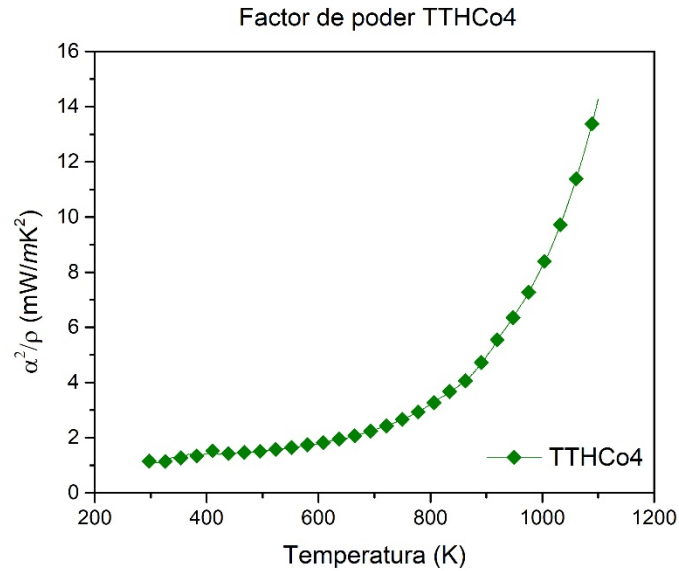
Gráfica 48. Gráfica de factor de potencia en función de la temperatura para la composición TTHCo2. Se observa una tendencia ascendente, parecida a la de TTHCo1.

Cuando aumenta la cantidad de átomo dopante en la estructura, es obvio el cambio en la dependencia del factor de poder en función de la temperatura. El factor de potencia tiene una tendencia ascendente para el intervalo de temperatura en las mediciones de coeficiente de Seebeck y resistividad fueron realizadas, a excepción de el intervalo entre 740 K y 770 K donde hay una ligera disminución en la pendiente.



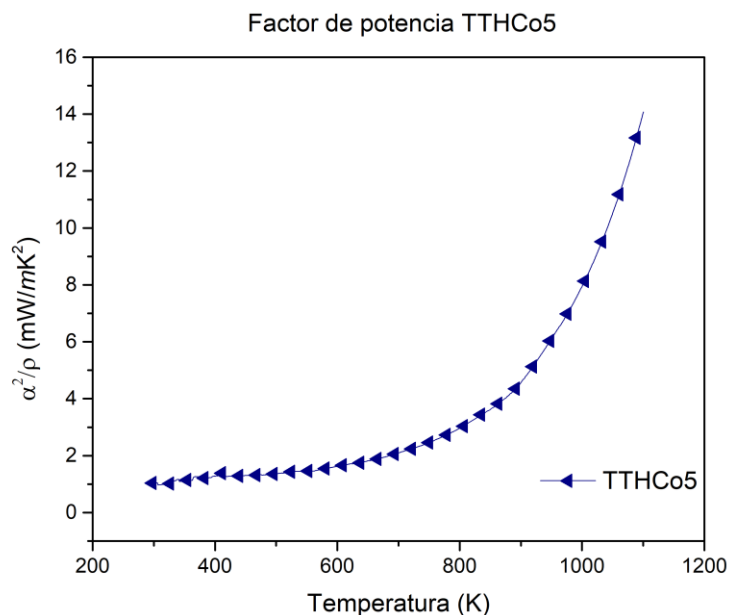
Gráfica 49. Gráfica de factor de potencia en función de la temperatura para la composición TTHCo3. Se observa una tendencia ascendente, similar a la de TTHCo2.

La tendencia del factor de poder para la composición TTHCo3 en función de la temperatura tiene un comportamiento similar a la de la composición TTHCo2. Los valores de factor de poder son menores a cualquiera de las composiciones anteriores en cualquier temperatura.



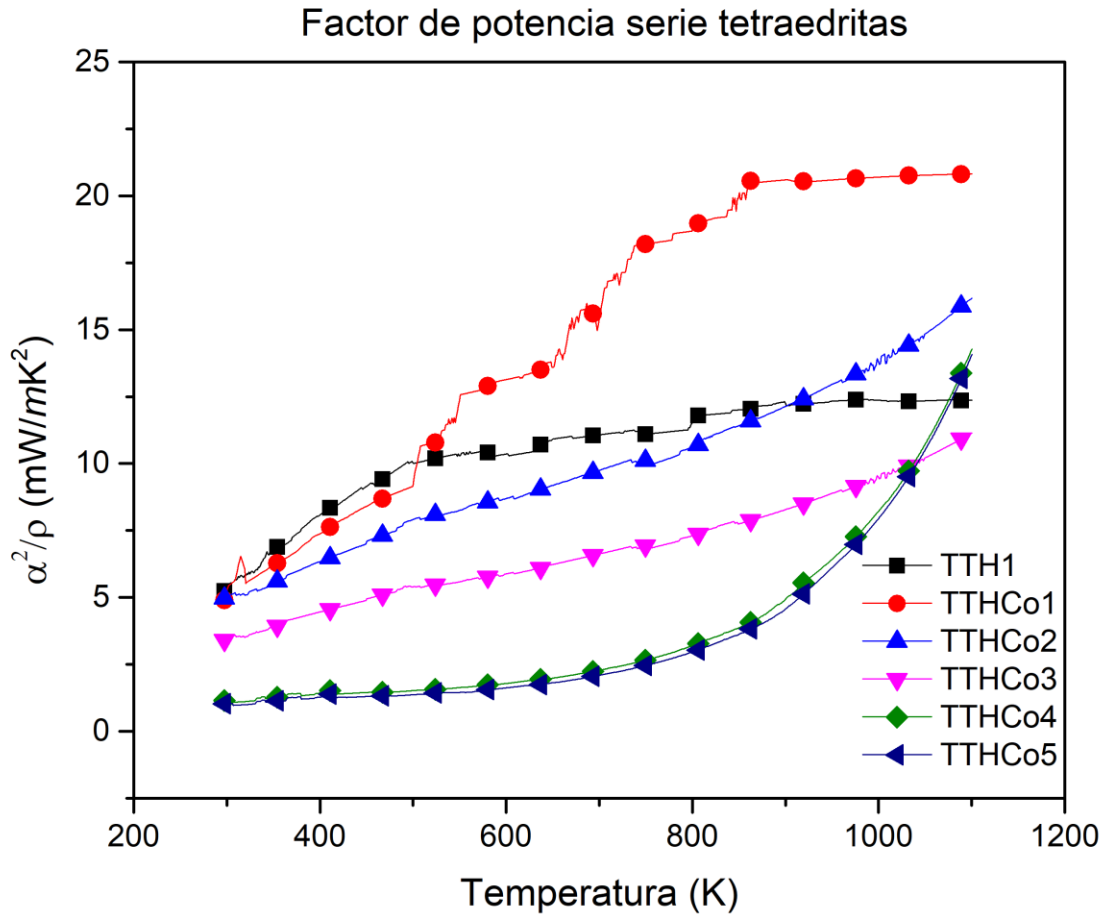
Gráfica 50. Gráfica de factor de potencia en función de la temperatura para la composición TTHCo4. Aunque la tendencia es ascendente no tiene parecido con el comportamiento del factor de potencia en función de la temperatura de las composiciones anteriores.

El factor de potencia para la composición TTHCo4 tiene una tendencia exponencial en función de la temperatura. Esta tendencia, a pesar de ser ascendente como para las composiciones anteriores, no se comporta de manera similar. El aumento en el factor de potencia es gradual en el intervalo de 300 a 800 K para después observar un incremento mayor en la parte final de las mediciones.



Gráfica 51. Gráfica de factor de potencia en función de la temperatura para la composición TTHCo5. La tendencia ascendente es prácticamente igual que en la composición TTHCo4.

La última composición TTHCo5 muestra una tendencia casi idéntica a la de la composición TTHCo4. Se observa un ligero decremento en los valores de factor de potencia para cada temperatura cuando se compara con el factor de poder de TTHCo4. La tendencia es exponencial como en el caso pasado y observamos el cambio de pendiente aproximadamente en la misma temperatura.

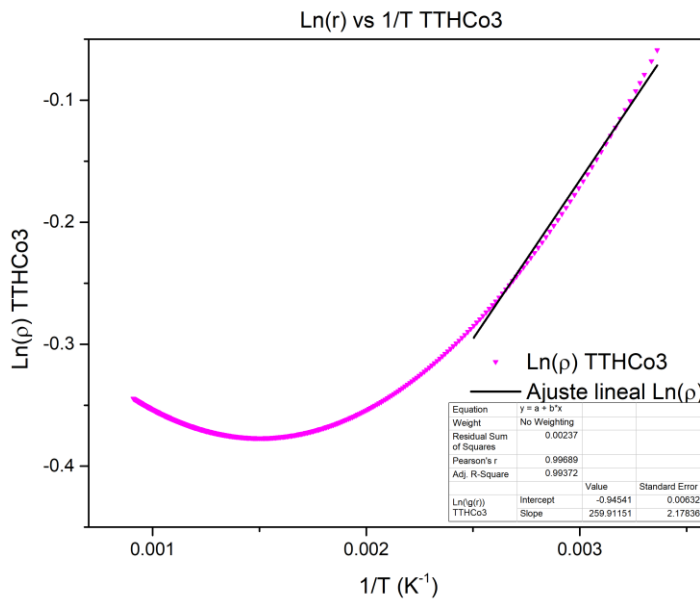


Gráfica 52. Gráfica de factor de potencia en función de la temperatura, se muestran todas las composiciones sintetizadas, TTH1, TTHCo1, TTHCo2, TTHCo3, TTHCo4 y TTHCo5. Se conservan los colores y figuras de sus gráficas originales.

Finalmente se presenta un gráfico con el factor de potencia de cada composición, se pueden observar las similitudes en la dependencia del factor de poder en función de la temperatura entre TTH1 y TTHCo1, TTHCo2 y TTHCo3, TTHCo4 y TTHCo5. Es notable como TTHCo1 tiene un factor de potencia menor a TTH1 en el intervalo de temperatura de 300 K a 500 K, después de 500 K observamos que el factor de potencia de TTHCo1 incrementa y es mayor para todo valor de temperatura con respecto a los valores de factor de potencia de TTH1. También podemos apreciar que TTHCo2 tiene valores de factor de potencia mayores a TTH1 después de 900 K. Como el factor de potencia está relacionado con el coeficiente de Seebeck y con la resistividad, ambos se ven afectados cuando cambia la concentración de portadores de carga. Cuando la concentración de portadores de carga es óptima el factor de potencia se maximiza. El factor de potencia tiene un incremento en todos los compuestos sintetizados de forma individual, sin embargo, de forma general observamos que conforme aumenta el contenido de cobalto en la composición el factor de potencia disminuye.

7.8 CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN TÉRMICA.

Los datos obtenidos en las mediciones de resistividad a altas temperatura pueden ser utilizados para calcular la energía de activación térmica de los compuestos sintetizados ($\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_3\text{S}_{13}$). Esta energía es estimada a partir de la expresión $\rho = \rho_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}}$, donde ρ_0 es el factor pre-exponencial, E_a es la energía térmica de activación, k_B es la constante de Boltzman. Se observa que una gráfica de $\text{Ln}(\rho)$ en función de $\frac{1}{T}$, tendrá una región lineal donde la pendiente corresponderá a $\frac{E_a}{k_B}$.



Gráfica 53. Gráfica de $\text{Ln}(\rho)$ en función de $\frac{1}{T}$. Se realiza un ajuste en la región que tiene una tendencia lineal. La pendiente corresponde a $\frac{E_a}{k_B}$. Se muestra de ejemplo el caso del tratamiento de datos para TTHCo3, el tratamiento fue el mismo para todas las composiciones.

Composición	Energía de activación térmica (meV)
TTH1	0.91
TTHCo1	1.12
TTHCo2	3.06
TTHCo3	8.52
TTHCo4	32.41
TTHCo5	35.56

Tabla 8. Cálculo de la energía de activación térmica para las diferentes composiciones sintetizadas.

La tabla anterior muestra los resultados para la energía de activación térmica de todas las composiciones sintetizadas. Se puede observar que hay un incremento en la energía de activación conforme la presencia de cobalto en la composición aumenta. Este aumento en la energía de activación indica claramente el llenado de los huecos en la banda de valencia por los portadores adicionales introducidos por el átomo dopante, esto causa una caída de la concentración de huecos en la banda de valencia los cuales son los portadores de carga para un semiconductor tipo p .

8 CONCLUSIONES

La fase tetraedrita fue sintetizada utilizando diferentes métodos de los cuales se escogió aquel que presentó menor presencia de fase secundaria para las síntesis posteriores. La fase tetraedrita se consiguió como fase mayoritaria en todos los casos, también se observó usualmente acompañada de la fase famatinita como fase minoritaria. Esto se puede observar tanto en los resultados de los refinamientos de los patrones de difracción de rayos x, como en los resultados de HRTEM. Gracias al refinamiento por método de Rietveld podemos ver que para las composiciones con menor concentración de Co solamente hay tetraedrita y famatinita como fases presentes. Sin embargo, conforme aumenta el contenido de Co se observan fases costibita, paracostibita e incluso sulfuro de cobalto (II). Se observa también que el parámetro de celda para la fase tetraedrita aumenta conforme aumenta la concentración de Co como dopante.

Los cálculos de primeros principios sugieren un incremento en la conductividad del sistema tetraedrita dopado con Co. Esto no corresponde con las mediciones de propiedades eléctricas realizadas, pues se observa un aumento en la resistividad. Sin embargo, los cálculos de primeros principios si mostraban la naturaleza de semiconductor tipo p del sistema estudiado.

Las mediciones de termopotencia fueron llevadas a cabo de forma satisfactoria en el equipo y celda construidos. La caracterización del equipo muestra la dispersión de las mediciones cuando no hay presente un gradiente térmico, el error en las mediciones en comparación con datos de termopotencia de oro y platino. Aunque el error a temperaturas cercanas es alto, la caracterización del equipo indica que en el intervalo de temperatura que es de interés para observar las propiedades

termoeléctricas de las tetraedritas dicho error es menor o cercano al 5%. Las mediciones del coeficiente de Seebeck confirman la sospecha que las tetraedritas son semiconductores tipo p , entonces los portadores de carga tendrán que ser huecos electrónicos, pues en todo momento este coeficiente tiene un valor positivo. Se observó también que al aumentar la concentración de Co como dopante, la conductividad eléctrica decrece y el coeficiente de Seebeck aumenta, esto se debe a un decremento en la concentración de portadores de carga, por la sospecha de la sustitución de Co^{2+} en posiciones de Cu^{1+} . El decremento en la concentración de portadores de carga también puede ser observado en el cálculo de la energía térmica de activación, se observa un incremento en dicha energía lo que corresponde al llenado de huecos en la banda de valencia y por tanto una disminución de la concentración de portadores de carga. El factor de poder también se ve disminuido debido al decremento en la conductividad eléctrica.

REFERENCIAS

1. Chaikin PM, Kwak JF. Apparatus for thermopower measurements on organic conductors. *Rev Sci Instrum.* 1975;46(2):218-220. doi:10.1063/1.1134171
2. Rowe EDM, Ph D, Sc D, Group F. *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano.*; 2006.
3. Guler A, Boyraz C, Shulgin DA, Mozzhukhin G V., Rameev BZ. Synthesis & characterization of tetrahedrite compounds for thermoelectric applications. *9th Int Kharkiv Symp Phys Eng Microwaves, Millim Submillim Waves, MSMW 2016.* 2016;(June):2-5. doi:10.1109/MSMW.2016.7538109
4. Baglione ML. Development of system analysis methodologies and tools for modeling and optimizing vehicle system efficiency. 2007;67(6). doi:10.1590/s1809-98232013000400007
5. Berry A, Blissett M, Steiber J, Tobin AT, Mcbroom ST. A New Approach to Improving Fuel Economy and Performance Prediction through Coupled Thermal Systems Simulation. *SAE Tech Pap Ser.* 2010;1(724). doi:10.4271/2002-01-1208
6. Lan Y, Minnich AJ, Chen G, Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Adv Funct Mater.* 2010;20(3):357-376. doi:10.1002/adfm.200901512
7. Yang J, Caillat T. Thermoelectric Materials for Space. *MRS Bull.* 2006;31(March):224-229.
8. Nolas GS, Poon J. Recent Developments Thermoelectric Materials. 2016;31(March 2006):199-205.
9. Chetty R, Bali A, Mallik RC. Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. *J Mater Chem C.* 2015;3(48):12364-12378. doi:10.1039/C5TC02537K
10. Ioffe AF, Stil'bans LS, Iordanishvili EK, Stavitskaya TS, Gelbtuch A, Vineyard G. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. *Phys Today.* 1959;12(5):42-42. doi:10.1063/1.3060810
11. Nolas GS, Sharp J, Goldsmid HJ. *Thermoelectrics-Basic Principles and New Materials Developments.* Vol 45. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2001. doi:10.1007/978-3-662-04569-5
12. Morelli DT. Thermoelectric devices. In: VCH, ed. *Encyclopedia of Applied Physics.* New York: VCH; 1997:339-354.
13. Chaikin PM. *An Introduction to Thermopower for Those Who Might Want to Use It to Study Organic Conductors and Superconductors.* (Kresin VZ, Little WA, eds.). Boston, MA: Springer US; 1990. doi:10.1007/978-1-4899-2605-0
14. Xie W, Weidenkaff A, Tang X, Zhang Q, Poon J, Tritt T. Recent Advances in Nanostructured Thermoelectric Half-Heusler Compounds. *Nanomaterials.* 2012;2(4):379-412. doi:10.3390/nano2040379
15. Sales BC. Novel thermoelectric materials. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 1997;2(3):284-289. doi:10.1016/S1359-0286(97)80116-7
16. Mahan G, Sales B, Sharp J. Thermoelectric materials: New approaches to an old problem. *Phys Today.* 1997;50(3):42-47. doi:10.1063/1.881752

17. Bruls R, Hintzen HT, Metselaar R. On the Debye temperature in the Slack approximation for an estimation of the thermal conductivity of nonmetallic compounds. *J Appl Phys.* 2005;98(12):2005-2007. doi:10.1063/1.2148625
18. Kanatzidis, Mercouri G., Hogan, T.P., Mahanti SD. *Chemistry, Physics, and Material Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride.* Vol 34.; 2003. doi:10.1016/0022-3913(75)90141-9
19. King RJ. Minerals explained 32: The tetrahedrite group. *Geol Today.* 2001;17(2):77-80. doi:10.1046/j.0266-6979.2001.00268.x
20. Wuensch BJ. Confirmation of the Crystal Structure of Tetrahedrite , CuSb_4S_3 , to only one closest neighboring S . The three short bond distances and the orthogonal disposition of these bonds in tetrahedrite suggests a very strong bond involving the p_3 electrons of S. *Science (80-)*. 1963;141(2):2-3.
21. Pfitzner A, Evain M, Petricek V. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: A Temperature-Dependent Structure Investigation. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci.* 1997;53(3):337-345. doi:10.1107/S0108768196014024
22. Lu X, Morelli DT, Wang Y, Lai W, Xia Y, Ozolins V. Phase Stability, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $x\text{S}_{\text{ex}}$ Solid Solutions. *Chem Mater.* 2016;28(6):1781-1786. doi:10.1021/acs.chemmater.5b04796
23. Lu X, Morelli DT. Natural mineral tetrahedrite as a direct source of thermoelectric materials. *Phys Chem Chem Phys.* 2013;15(16):5762-5766. doi:10.1039/c3cp50920f
24. Chetty R, Prem Kumar DS, Rogl G, et al. Thermoelectric properties of a Mn substituted synthetic tetrahedrite. *Phys Chem Chem Phys.* 2015;17(3):1716-1727. doi:10.1039/c4cp04039b
25. Tatsuka K, Morimoto N. Tetrahedrite stability relations in the Cu-Sb-S system. *Econ Geol.* 1977;72(2):258-270. doi:10.2113/gsecongeo.72.2.258
26. van der Laan G, Patrick RAD, Henderson CMB, Vaughan DJ. Oxidation state variations in copper minerals studied with Cu 2p X-ray absorption spectroscopy. *J Phys Chem Solids.* 1992;53(9):1185-1190. doi:10.1016/0022-3697(92)90037-E
27. Makovicky E, Tippelt G, Forcher K, Lottermoser W, Karup-Møller S, Amthauer G. Mössbauer study of Fe-bearing synthetic tennantite. *Can Mineral.* 2003;41(5):1125-1134. doi:10.2113/gscanmin.41.5.1125
28. Vaughan DJ, Becker U, Wright K. Sulphide mineral surfaces: Theory and experiment. *Int J Miner Process.* 1997;51(1-4):1-14. doi:10.1016/s0301-7516(97)00035-5
29. Jeanloz R, Johnson ML. A note on the bonding, optical spectrum and composition of tetrahedrite. *Phys Chem Miner.* 1984;11(1):52-54. doi:10.1007/BF00309375
30. Heo J, Laurita G, Muir S, Subramanian MA, Keszler DA. Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites. *Chem Mater.* 2014;26(6):2047-2051. doi:10.1021/cm404026k
31. Suekuni K, Tsuruta K, Ariga T, Koyano M. Thermoelectric properties of mineral tetrahedrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ with low thermal conductivity. *Appl Phys Express.* 2012;5(5):8-11. doi:10.1143/APEX.5.051201

32. Skoug EJ, Morelli DT. Role of lone-pair electrons in producing minimum thermal conductivity in nitrogen-group chalcogenide compounds. *Phys Rev Lett*. 2011;107(23):1-5. doi:10.1103/PhysRevLett.107.235901
33. Suekuni K, Tsuruta K, Kunii M, et al. High-performance thermoelectric mineral $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite. *J Appl Phys*. 2013;113(4):043712. doi:10.1063/1.4789389
34. Lu X, Morelli DT, Xia Y, et al. High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites. *Adv Energy Mater*. 2013;3(3):342-348. doi:10.1002/aenm.201200650
35. Bhattacharya S, Chmielowski R, Dennler G, Madsen GKH. Novel ternary sulfide thermoelectric materials from high throughput transport and defect calculations. *J Mater Chem A*. 2016;4(28):11086-11093. doi:10.1039/c6ta04104c
36. James DJ, Lu X, Morelli DT, Brock SL. Solvothermal Synthesis of Tetrahedrite: Speeding Up the Process of Thermoelectric Material Generation. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015;7(42):23623-23632. doi:10.1021/acsami.5b07141
37. Barbier T, Lemoine P, Gascoin S, et al. Structural stability of the synthetic thermoelectric ternary and nickel-substituted tetrahedrite phases. *J Alloys Compd*. 2015;634:253-262. doi:10.1016/j.jallcom.2015.02.045
38. Lu X, Morelli D. The effect of Te substitution for sb on thermoelectric properties of tetrahedrite. *J Electron Mater*. 2014;43(6):1983-1987. doi:10.1007/s11664-013-2931-2
39. Lu X, Morelli DT, Xia Y, Ozolins V. Increasing the thermoelectric figure of merit of tetrahedrites by Co-doping with nickel and zinc. *Chem Mater*. 2015;27(2):408-413. doi:10.1021/cm502570b
40. Cusack N, Kendall P. The absolute scale of thermoelectric power at high temperature. *Proc Phys Soc*. 1958;72(5):898-901. doi:10.1088/0370-1328/72/5/429
41. Cullity BD, Graham CD. *INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS*. Second. Wiley
42. Jackson R. Annals of Science John Tyndall and the Early History of Diamagnetism. 2015;3790(November). doi:10.1080/00033790.2014.929743
43. Suekuni K, Tsuruta K, Kunii M, et al. High-performance thermoelectric mineral $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite. 2015;043712(2013):43712.
44. Suekuni K, Tsuruta K, Ariga T, Koyano M. Thermoelectric properties of mineral tetrahedrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ with low thermal conductivity. *Appl Phys Express*. 2012;5(5):2-5. doi:10.1143/APEX.5.051201
45. Pollock DD. Electron model for the thermoelectric properties of gold. *Metall Trans*. 1972;3(12):3177-3179. doi:10.1007/BF02661330
46. Bain GA, Berry JF. Diamagnetic corrections and Pascal's constants. *J Chem Educ*. 2008;85(4):532-536. doi:10.1021/ed085p532