

UCH-FC
MAG-Q
F475
C. 1

NUEVOS MATERIALES TERMOELECTRICOS BASADOS EN CALCOGENUROS LIBRE DE PLOMO

Tesis

Entregada a la

Universidad De Chile

En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos

Para Optar Al Grado De

Magíster en Ciencias Químicas

Facultad De Ciencias

Por

Sebastián Adolfo Figueroa Millón

Julio, 2016

Director de Tesis Dr: Antonio Galdámez Silva

**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGÍSTER**

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

SEBASTIAN ADOLFO FIGUEROA MILLON

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 30 de Octubre de 2016.

Director de Tesis:

Dr. Antonio Galdámez Silva.

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Paul Jara Vergara

Dr. Guillermo González Moraga

Dr. Domingo Ruiz León

Sebastian Adolfo Figueroa Millon, nacido el día 15 de Marzo de 1990 en la ciudad de Viña del Mar, ingresó al programa de Licenciatura en Ciencias con mención en Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, en el año 2009. Su periodo académico duro 5 años, egresando el año 2013, desarrollando su trabajo en el Laboratorio de Química del Estado Sólido, bajo la dirección de Dr. Antonio Galdámez Silva. En este periodo presentó trabajos a congresos, especialmente en modalidad poster a las XXX Jornadas Chilenas de Química, realizada en Pucón. Además, se desempeñó como ayudante de Laboratorio en el curso de Química General I y II para las carreras de Licenciatura en Biología, Biología Ambiental, Biotecnología y Pedagogía en Química y Biología. Por último, ingresó al programa de Magister en ciencias Químicas, mención Química de Materiales el año 2014 bajo la dirección de tesis a cargo de Dr. Antonio Galdamez Silva, egresando el año 2016.

Por último, durante el año 2016 realizó estudios para la obtención de Pedagogía en Educación Media para Licenciados en la Universidad Andrés Bello, desempeñándose al mismo tiempo como Profesor de Química y Ciencias Naturales, y profesor jefe de I Medio en el Colegio Mayor Tobalaba.

Dedico este trabajo a todas las personas que me apoyaron en este proceso: a mi familia, mi pareja Camila Vera, amigos y compañeros de laboratorio "Química del Estado Sólido", especialmente a mi Director de Tesis Dr. Antonio Galdámez Silva.

Sebastián Figueroa Millón

INDICE

LISTA DE TABLAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	XI
RESUMEN.....	XII
ABSTRACT.....	XIV
1. INTRODUCCION.....	1
1.1 Formulación General	2
1.2 Hipótesis	20
1.3 Objetivos.....	21
1.3.1 Objetivos Generales	21
1.3.2 Objetivos Específicos.....	21
2. MATERIALES Y METODOS	22
2.1 Preparación de Calcogenuros mixtos, libres de Plomo	22
2.2 Técnicas de Caracterización	22
2.1 Preparación de calcogenuros mixtos libres de Plomo.....	23
2.2 Técnicas de Caracterización	26
3. RESULTADOS Y DISCUSION	33
3.1 Síntesis y caracterización de materiales TASST-m	34
3.1.1 Síntesis de materiales.....	35
3.1.2 Difracción de rayos X (DRX).....	37
3.1.3 Refinamiento Rietveld	44
3.1.4 Microscopia electrónica de barrido y análisis elemental (SEM-EDX)....	47
3.1.5 Análisis Termogravimétrico (DSC)	53

3.2	Preparación de pellets para medidas de transporte eléctrico	55
3.2.1	Preparación de pellets TASST-m	56
3.2.2	Difracción de rayos X (DRX).....	60
3.2.3	Microscopia electrónica de barrido y análisis elemental (SEM-EDX)...	65
3.3	Propiedades de transporte eléctrico.....	74
4.	DISCUSIÓN GENERAL	84
5.	CONCLUSIONES	93
6.	BIBLIOGRAFIA	97
7.	ANEXO	102
1.	Análisis puntales para fases <i>TASST-m</i>	102
2.	Análisis DSC-TG para las fases <i>TASST-m</i>	106
3.	Análisis de la microestructura de los pellets	108

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de síntesis para la formación de las fases $AgSn_mSb(Se,Te)_{2+m}$, $m = 2 - 18$	35
Tabla 2. Cálculo de valores de hkl para la fase $AgSn_4SbSe_2Te_4$, en base a un sistema cristalino con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$	42
Tabla 3. Parámetros de celda e información del refinamiento Rietveld para las fases TASST- m , $m = 2, 4, 10, 16$	45
Tabla 4. Análisis elemental (EDX) para fase $AgSn_4SbSe_2Te_4$. Sección Inferior.....	49
Tabla 5. Análisis elemental (EDX) para fase $AgSn_4SbSe_2Te_4$. Sección Superior.....	49
Tabla 6. Análisis elemental (EDX) para fase $AgSn_{16}SbSe_2Te_{16}$ a una magnificación de 500x (análisis general).....	52
Tabla 7. Características físicas pellets obtenidos de composición $AgSn_mSbSe_2Te_m$	59
Tabla 8. Cálculo de valores de hkl para el material sintetizado de composición $AgSn_2SbSe_2Te_2$, en base a un sistema cristalino con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$. A futuro utilizada para la formación de un paralelepípedo.	62
Tabla 9. Cálculo de valores de hkl para la fase sinterizada en forma de paralelepípedo de composición $AgSn_2SbSe_2Te_2$, en base a un sistema cristalino con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$	62
Tabla 10. Densidades pellets sinterizados.....	64
Tabla 11. Porcentaje de densificación (% D) calculados para las fases TASST- m sinterizadas.....	64
Tabla 12. Análisis elemental (EDX) para los 5 análisis puntuales a 2000x representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$	67
Tabla 13. Análisis elemental (EDX) para los 5 análisis puntuales a 2000x representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$. Zona 1.	70
Tabla 14. Análisis elemental (EDX) para los 4 análisis puntuales a 2000x representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$. Zona 2.	72
Tabla 15. Análisis elemental (EDX) para los 3 análisis puntuales a 2000x representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$. Zona 1.	103
Tabla 16. Análisis elemental (EDX) para los 3 análisis puntuales a 2000x representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$. Zona 2.	105
Tabla 17. Análisis elemental (EDX) para los 4 análisis puntuales a 2000x en el sector de grietas, representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $AgSn_{16}SbSe_2Te_{16}$	111
Tabla 18. Análisis elemental (EDX) para los 4 análisis puntuales a 2000x en el sector de explosión, representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $AgSn_{16}SbSe_2Te_{16}$	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Pérdidas energéticas en procesos de producción.....	2
Figura 2. Generación de energía eléctrica a partir de una diferencia de temperatura.....	3
Figura 3. Representación esquemática de un dispositivo termoelectrico. (a) Matriz de semiconductores tipo n y p formando un dispositivo. (b) Funcionamiento de semiconductores tipo n y p en la conversión de calor en energía eléctrica.....	5
Figura 4. Eficiencia ZT dependiente de la Conductividad eléctrica (σ), Conductividad térmica (k) y Coeficiente Seebeck (S o α) ³¹	9
Figura 5. Estructura cristalina de Bi_2Te_3 . Esferas verdes representan a los átomos de Bismuto, esferas azules átomos de Te1 y esferas moradas a átomos de Te2.....	12
Figura 6. Incremento de la Figura de Merito en relación a la composición de los materiales termoelectricos a lo largo de los años.....	13
Figura 7. Ordenamiento de los cationes Ag^+/Pb^{+3} . (Izquierda) Estado de ordenamiento inestable, (Derecha) Estado de ordenamiento estable.....	16
Figura 8. Estructura cristalina de $AgSn_mSbTe_{2+m}$. Las esferas amarillas representan la fase calcogenuro y las esferas verdes, azules y rojas corresponden a los cationes sustituidos en posiciones estadísticas en la red.....	18
Figura 9. Sistema Schlenk para generar atmosfera inerte.....	23
Figura 10. Difractómetro Bruker D8 Advance, con ánodo de Cobre y filtro de Niquel.....	26
Figura 11. Microscopio Bruker Vega 3 Tescan, con Sonda Quantax 400 (EDX).....	29
Figura 12. Equipo Netzsch STA 449 F3 Jupiter.....	30
Figura 13. Equipo de medición de propiedades de transporte como; Resistividad eléctrica, coeficiente Seebeck, Conductividad térmica y efecto Hall.....	31
Figura 14. Gráfica mostrando diversos programas de calentamiento para síntesis de fases TASST-m.....	35
Figura 15. Producto de reacción obtenido a través de síntesis por método cerámico.....	36
Figura 16. Comparación de difractogramas para distintas condiciones de síntesis para $AgSn_2SbSe_2Te_2$	37
Figura 17. Comparación de difractogramas para la fase $AgSn_2SbSe_2Te_2$. Inferior y Superior hacen referencia a las secciones del bulk obtenido.....	38
Figura 18. Comparación de difractogramas para fases TASST-m, con estequiometrias iguales de Selenio y Teluro.....	39
Figura 19. Comparación de difractogramas para fases $AgSn_mSbSe_2Te_m$	40
Figura 20. Difractograma de polvo para $AgSn_4SbSe_2Te_4$	41
Figura 21. Indexación para $AgSn_4SbSe_2Te_4$, red cubica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$	42
Figura 22. Variación del parámetro reticular en función de la composición para las fases $AgSn_mSbSe_2Te_m$ "Ley de Vegard".....	43
Figura 23. Patrón de difracción para refinamiento Rietveld para la fase $AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$	44
Figura 24. Producto de reacción obtenido $AgSn_4SbSe_2Te_4$. La línea representa el corte realizado para análisis en dos sectores; Inferior y Superior.....	47
Figura 25. Imagen SEM de electrones retrodispersados para la fase $AgSn_4SbSe_2Te_4$ con sus espectros de dispersión de rayos x respectivos. Sección Inferior (Arriba), Sección Superior (Abajo).....	48
Figura 26. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $AgSn_{16}SbSe_2Te_{16}$ y su espectro EDX. Área analizada $427 \mu m^2$	51
Figura 27. Análisis DSC-TG para la fase $AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$	53
Figura 28. Puntos de fusión para las fases TASST-m.....	54

Figura 29. Diagrama Condiciones de sinterizado y formación de pellets para las fases $AgSn_mSb(Se,Te)_{2+m}$, $m = 2 - 18$. Descripción de métodos 1-4.	57
Figura 30. Sinterizado y formación de pellets mediante calentamiento a la llama.	58
Figura 31. Sinterizado y formación de pellets en forma de paralelepípedo (Superior Derecha) y pellet cuadrado (Inferior) mediante calentamiento rápido en celda de cuarzo en horno.	59
Figura 32. Comparación de difractogramas para fases TASST-2 para el material prístino y luego de la sinterización en forma de disco mediante calentamiento a la llama.	60
Figura 33. Comparación de difractogramas sintetizado (inicial) y sinterizado (final) para la fase $AgSn_2SbSe_2Te_2$. Pellet cuadrado (Izquierda) y paralelepípedo (Derecha).	61
Figura 34. Indexación para la composición $AgSn_2SbSe_2Te_2$, del material obtenido mediante la síntesis por método cerámico y a futuro utilizada para la formación de un paralelepípedo, en base a una red cubica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$	62
Figura 35. Indexación para la composición $AgSn_2SbSe_2Te_2$, del material obtenido después de la sinterización en forma de paralelepípedo, en base a una red cubica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$	62
Figura 36. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$ y su espectro de dispersión de rayos X (EDX). Área analizada $407\mu m^2$	66
Figura 37. Imagen SEM de electrones secundarios (SE) para la fase $AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$, indicando las 5 zonas de análisis puntual como • a, b, c, d, e.	67
Figura 38. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$ y su espectro de dispersión de rayos x (EDX). Área analizada $407\mu m^2$. Zona 1.	69
Figura 39. Imagen SEM de electrones secundarios (SE) para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$, indicando las 5 zonas de análisis puntual como • a, b, c, d, e. Zona 1.	70
Figura 40. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$ y su espectro de dispersión de rayos x (EDX). Área analizada $104\mu m$. Zona 2.	71
Figura 41. Imagen SEM de electrones secundarios (SE) para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$, indicando las 5 zonas de análisis puntual como • a, b, c, d. Zona 2.	72
Figura 42. Análisis de conductividad eléctrica y Coeficiente Seebeck para la fase TASST-2. Superior corresponde a Conductividad eléctrica e Inferior a Coeficiente Seebeck.	76
Figura 43. Análisis de resistividad eléctrica y Coeficiente Seebeck para la fase TASST-10. . Superior corresponde a Conductividad eléctrica e Inferior a Coeficiente Seebeck.	77
Figura 44. Concentración de portadores de carga (n) y Movilidad de los portadores (μ_H) para la fase TASST-10.	78
Figura 45. Medición de la conductividad térmica (k) para las composiciones $AgSn_2SbSe_2Te_2$ (Superior) y $AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$ (Inferior). Grafica interior corresponde a los valores de Difusividad térmica (D) para cada fase respectivamente.	81
Figura 46. Conductividad termica contribucion electronica (k_e) para la fase TASST-10.	83
Figura 47. Modelo cristalográfico obtenido por refinamiento Rietveld.	86
Figura 48. Comparación de Propiedades eléctricas para la fase TASST-2 con fases informadas en literatura, de similar estequiometria a 300K.	88
Figura 49. Comparación de Propiedades eléctricas para la fase TASST-10 con fases informadas en literatura, de similar estequiometria.	90
Figura 50. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$ y su espectro EDX. Área analizada $407\mu m^2$. Zona 1.	102
Figura 51. Imagen SEM backscattering para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$, indicando las 3 zonas de análisis puntual como • a, b, c. Zona 1.	103
Figura 52. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$ y espectro EDX. Área analizada $407\mu m^2$. Zona 2.	104

Figura 53. Imagen SEM backscattering para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$, indicando las 3 zonas de análisis puntual como ● a, b, c. Zona 2.	105
Figura 54. Imágenes SEM-ES y SEM-BS del pellet sinterizado para la fase $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$, antes del programa de calentamiento.....	109
Figura 55. Imágenes SEM-ES y SEM-BS indicando análisis puntuales realizados en el pellet post programa de calentamiento hasta 550°C, correspondiente a la fase $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$	109
Figura 56. Imágenes SEM-BS en 3D para la fase $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$. Izquierda explosión en la superficie del pellet, Derecha formación de grietas en la superficie con sus espectros EDX respectivos,.	110
Figura 57. Análisis Mapping para el pellet de la fase $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$ post programa de calentamiento en una zona 3.	112

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

SIGLAS	SIGNIFICADO
<i>MT</i>	Material Termoeléctrico
<i>RTG's</i>	Generación Termoeléctrica de Radioisótopos
<i>TE</i>	Termoelectricidad
σ	Conductividad Eléctrica
ρ	Resistividad Eléctrica
<i>S</i>	Coefficiente Seebeck
<i>k</i>	Conductividad Térmica
k_L	Conductividad térmica fonónica
k_e	Conductividad térmica electrónica
<i>n</i>	Concentración de portadores de carga
<i>ZT</i>	Figura de Merito
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>PDRX</i>	Difracción de rayos x para polvo policristalino
<i>SEM</i>	Microscopia electrónica de barrido (S canning E lectronic M icroscopy)
<i>EDX</i>	Energía dispersiva de rayos X
<i>ES</i>	Electrones Secundarios
<i>BS</i>	Backscattering
<i>DSC</i>	Calorimetría Diferencial de Barrido (D iferencial S canning C alorimetry)
<i>TG</i>	Termogravimétrico
<i>MR</i>	Método Rietveld
<i>FEM</i>	Fuerza ElectroMotriz

RESUMEN

Este trabajo de investigación presenta las características estructurales y propiedades termoeléctricas de calcogenuros $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_2\text{Te}_m$ TASST- m (De la sigla en inglés; Tin, Antimony, Silver, Selenium, Tellurium). A diferencia de las centrales termoeléctricas, las cuales se basan en la combustión de materias fósiles para la generación de energía eléctrica, un material termoeléctrico es capaz de transformar el calor en electricidad, basándose en el efecto Seebeck. Este efecto es la generación de una diferencia de potencial debido a un gradiente de temperatura a través del material. Un material termoeléctrico ideal necesita un coeficiente de Seebeck (S) grande, alta conductividad eléctrica (σ) y baja conductividad térmica (k).

En este trabajo se informa la síntesis y estudio de las propiedades eléctricas de nuevos materiales termoeléctricos basados en calcogenuros mixtos libres de Plomo TASST- m ($m = 2, 4, 10, 16, 18$). Las fases TASST sintetizadas cristalizan en un sistema cúbico con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$, relacionado con el mineral *Halita* (NaCl). La obtención de estas fases se ha logrado mediante la utilización del método cerámico de alta temperatura, controlando las condiciones de síntesis (temperatura, tiempos de reacción, condiciones de subida/baja de temperatura, tamaño ampolla y moles de reactivos).

Estos productos de reacción fueron caracterizados mediante difracción de rayos x en muestras de polvo policristalino (DRX) y mediante método Rietveld. Además, las muestras se analizaron composicionalmente mediante microscopia electrónica de barrido y análisis elemental SEM-EDX. La estabilidad térmica y punto de fusión se determinaron mediante la técnica DSC-TG.

La conductividad eléctrica de estos materiales se lleva a cabo principalmente por la formación de huecos positivos (semiconductores tipo p). Además, la magnitud de la conductividad eléctrica es del orden de 3000 S/cm a temperatura ambiente. La conductividad eléctrica disminuye con el aumento de la temperatura $\sigma \sim T^{-n}$. Por otra parte, los valores del coeficiente Seebeck muestran un crecimiento desde 10 a 35 $\mu\text{V/K}$ para la fase TASST-2 y 5 a 25 para la fase TASST-10 en el rango de temperatura analizado (75 – 300K). Medidas de efecto Hall muestran un número de portadores de carga de $3,25 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$. Estos materiales presentan un comportamiento de semiconductores degenerados.

Finalmente, la conductividad térmica de estos materiales presentó valores de 0,6 W/mK a 300K para la fase TASST-10, la cual está determinada principalmente por la componente eléctrica (k_e). Las propiedades físicas de estos materiales TASST-m libres de Plomo muestran que son Materiales Termoeléctricos (MT).

ABSTRACT

This research discusses the structural chemistry and thermoelectric properties of $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_2\text{Te}_m$ TASST- m (Tin, Antimony, Silver, Selenium, Tellurium). As opposed to thermal power plants, which are based on fossil fuels for power generation, a thermoelectric material is able to transform heat into electricity based on the Seebeck effect. This effect is the appearance of an electrical potential difference caused by a temperature gradient across the material. An ideal thermoelectric material requires a large Seebeck coefficient (S), high electrical conductivity (σ) and low thermal conductivity (k).

In this work, the synthesis and thermoelectric properties of new thermoelectric materials based on chalcogenides Lead-free TASST- m ($m = 2, 4, 10, 16, 18$) are reported. The TASST phases synthesized crystallize in cubic system with $Pm\bar{3}m$ space group which is related to halite (NaCl) mineral. The phases were obtained using the high temperature ceramic method, by controlling the synthesis conditions (temperature, reaction time, cooling/heating cycles, ampoule size and moles of reagents).

These reactions products were characterized by Powder x-ray diffraction (XRD) and Rietveld method. In addition, the samples were analyzed chemically by scanning electron microscopy and elemental analysis (SEM-EDX). The thermal stability and melting point were determined by DSC-TG technique.

The electrical conductivity of these materials is performed by the formation of holes (p type semiconductor). Furthermore, the magnitude of the electrical conductivity is about 3000 S/cm at room temperature. The electrical conductivity decreases with increasing temperature $\sigma \sim T^{-n}$. Moreover, Seebeck coefficient values show an increase from 10 to 35 $\mu\text{V/K}$ for *TASST-2* phase and 5 to 25 $\mu\text{V/K}$ for *TASST-10* phase in the temperature range analyzed (75 - 300K). Hall Effect measurements show a carriers concentration of $3.25 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$. These materials exhibit a degenerate semiconductor behavior.

Finally, the thermal conductivity of these materials show values about 0.6 W/mK at 300K for *TASST-10* phase which is determined mainly by the electrical component (k_e). The physical properties of these *TASST-m* Lead-free materials show that they are Thermoelectric Materials (MT).

1. INTRODUCCION

- 1.1. Formulación General
- 1.2. Hipótesis
- 1.3. Objetivo General
- 1.4. Objetivos Específicos

1.1 Formulación General

Aspectos generales de los materiales termoeléctricos

La demanda energética a nivel mundial ha incentivado a diversas áreas de conocimiento para el desarrollo, creación y optimización de materiales o recursos para la generación de energía de forma sustentable. Esto incluye avances como disminuir las pérdidas energéticas, aprovechar al máximo los recursos e implementar sistemas para la reutilización de la energía calórica producida en la industria o en el hogar. Actualmente, gran parte de la generación eléctrica mundial contempla el petróleo y el carbón (central termoeléctrica) como materias primas, siendo el petróleo un recurso limitado en el tiempo y con gran impacto medioambiental. Además, su producción energética implica pérdidas de calor y energía tanto en la generación como en la distribución (Figura 1). Por ejemplo la distribución energética desde una planta de generación hasta llegar al hogar presenta pérdidas en forma de calor de un 60% aproximadamente y alrededor de un 8 a 15% en distribución dentro del hogar.

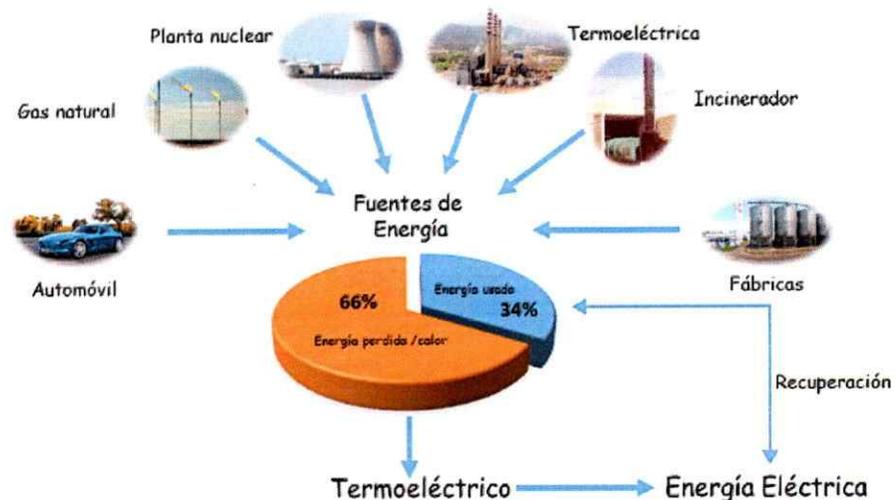


Figura 1. Pérdidas energéticas en procesos de producción.

Otro ejemplo es a nivel automotriz donde el 40% de la energía total se pierde en forma de calor y otro 30% en enfriar el motor^{1,2}. Por lo tanto, la generación eléctrica a partir de la combustión es un recurso energético que no se puede aprovechar al máximo. La segunda fuente de energía más utilizada es el gas natural (no renovable) produciendo cerca de 13000 TW al año^{3,4}. Sin embargo, los subproductos obtenidos durante la generación de energía, como por ejemplo el CO₂ tienen un efecto nocivo en la atmosfera, como el efecto invernadero. Además, el costo monetario en relación al petróleo es mucho más alto y más difícil de almacenar. Por lo tanto, la reutilización y reconversión de estas pérdidas energéticas son una solución viable para los problemas energéticos actuales⁵⁻⁹.

La utilización de energías verdes tradicionales como solar, eólica y biomasa no logran suplir la demanda energética actual del país y el mundo, debido a los altos costos de implementación y las restricciones geográficas y climáticas en algunas regiones.

Una forma de poder transformar las pérdidas de calor en energía limpia y verde que además es una solución a los problemas de pérdidas energéticas son los materiales termoeléctricos (MT); que a diferencia de las centrales termoeléctricas no utilizan la combustión para la generación de energía (Figura 2).

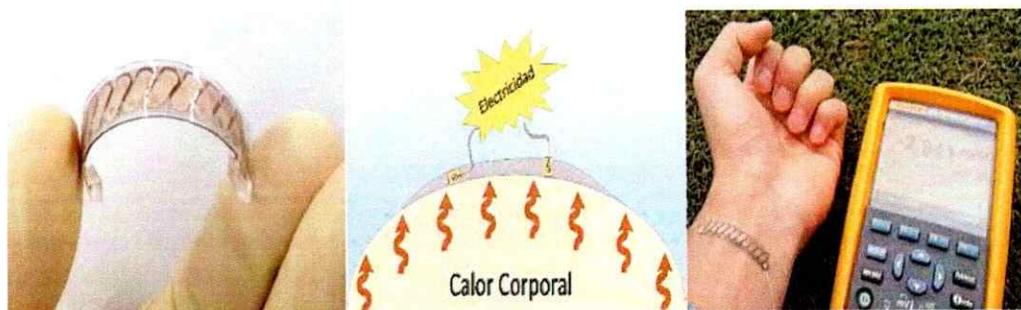


Figura 2. Generación de energía eléctrica a partir de una diferencia de temperatura.

Los materiales termoeléctricos son capaces de convertir la energía térmica obtenida en diversas fuentes (fábricas, plantas de energía, vehículos, computadoras, el cuerpo humano, etc.) en energía eléctrica, es decir, generar una diferencia de potencial (ΔV) a partir de un gradiente de temperatura (ΔT). Este fenómeno se lleva a cabo mediante un generador de energía termoeléctrica TEG's (de la sigla en inglés **T**hermo**E**lectric **G**enerator), construido por semiconductores, los cuales se basan en el efecto Seebeck. Este efecto fue descubierto por Thomas Johann Seebeck en el año 1821^{10,11} y se entiende como la difusión de los portadores de carga lo largo del material, donde la magnitud de esta propiedad es dependiente de la temperatura¹²⁻¹⁵. El signo del coeficiente Seebeck (S) puede ser positivo, si los portadores de carga son huecos en la banda de valencia, o negativo si los portadores de carga son electrones en la banda de conducción. Por otra parte, si existe un gradiente de temperatura (ΔT) a lo largo del material, la Fuerza Electromotriz (FEM) generada dependerá de la naturaleza química del material y del gradiente de temperatura utilizado^{14,16}.

Un material termoeléctrico está compuesto por dos tipos de semiconductores, un semiconductor tipo p y otro tipo n. Una de las características más importantes de estos materiales es que pueden ser dopados químicamente con distintas concentraciones del dopante con el fin de modular su resistividad eléctrica.¹⁷⁻²⁷ Como resultado del dopaje, se produce un aumento en la concentración de portadores de carga mediante la donación de electrones (por ejemplo, semiconductores *tipo-n*) en la banda de valencia o la creación de huecos positivos (por ejemplo, semiconductores *tipo-p*) en la banda prohibida GAP.

Mediante la combinación de un semiconductor tipo-n y un semiconductor tipo-p, unidos a través de delgadas láminas de metal, por ejemplo Cobre, y la repetición sistemática de estos dos semiconductores alternados se puede originar una matriz como se observa en la figura (3.a) Esta matriz, se recubre con una delgada lámina de algún material cerámico capaz de absorber calor en la parte superior y de disipar el calor en la parte inferior (Figura 3.b). La construcción de un dispositivo termoeléctrico o TEG's, puede utilizarse para la conversión de calor en energía eléctrica.

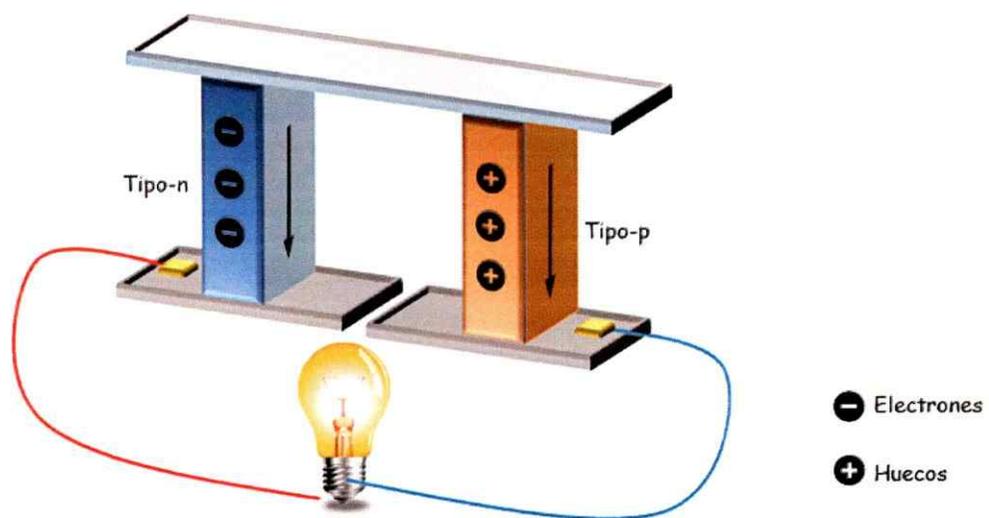


Figura 3. Representación esquemática de un dispositivo termoeléctrico. (a) Matriz de semiconductores tipo n y p formando un dispositivo. (b) Funcionamiento de semiconductores tipo n y p en la conversión de calor en energía eléctrica.

Una forma de evaluar la eficiencia de un Material Termoeléctrico (MT) es a través de la "Figura de mérito" $ZT = \frac{\sigma \cdot S^2}{k}$, donde σ corresponde a la conductividad eléctrica del material, S al coeficiente Seebeck y k la conductividad térmica. Este factor considera la relación entre el termopoder o factor de poder ($\sigma \cdot S^2$); cantidad física que hace referencia a la cuantificación de la capacidad del material para producir energía eléctrica^{2,11,14,15,28-31}. Un buen material termoeléctrico requiere una combinación óptima de estas tres propiedades físicas; Sin embargo, estas magnitudes son totalmente independientes entre sí. Esto significa que si algún parámetro incrementa su magnitud, debido al dopaje o modificación química/estructural, aumentaran o disminuirán proporcionalmente.

La conductividad eléctrica (σ) corresponde a la capacidad que tiene un material de transportar corriente eléctrica y depende estrechamente de la estructura química y el tipo de átomos que la constituyen.

Los materiales se pueden clasificar como aislantes, semiconductores y conductores. Una forma de cuantificar y clasificar esto, es a través del estrecho de banda prohibida GAP o mediante el comportamiento de la conductividad eléctrica respecto de la temperatura y su magnitud.

La magnitud de la energía del estrecho de banda prohibida GAP, estima cuanta energía es necesaria para excitar a un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción³². La diferencia entre aislantes, semiconductores y conductores depende de tres variables:

3. La estructura de banda de cada material.
3. La alta o parcialmente alta densidad electrónica de la brecha de la energía GAP entre una banda llena y una vacía.

La magnitud de estos valores puede ser obtenido mediante análisis de reflectancia difusa³³.

En relación al GAP, un material aislante presenta un valor energético para la banda de aproximadamente $GAP > 3,0$ eV, por ejemplo, el diamante tiene un $GAP \sim 6$ eV. Por otra parte, un semiconductor presenta un valor de la banda GAP de $\sim 0,5 - 3,0$ eV, es decir, las bandas de valencia y de conductividad presentan una menor diferencia energética, con ello aumenta la posibilidad de que los electrones de la banda de valencia salten a la banda de conducción. Finalmente un conductor, donde los valores de GAP son cercanos a cero y las bandas de valencia y conductividad están prácticamente solapadas.

La conductividad eléctrica corresponde a una relación entre el número de los portadores (N), la carga del portador (Ze) y la movilidad de los portadores (μ). La conductividad eléctrica se puede expresar como:

$$\sigma = N \cdot Z \cdot e \cdot \mu$$

Ecuación 1

Es por esto que la magnitud de la conductividad eléctrica (σ) se ve favorecida con el incremento de los portadores de carga y la movilidad de estos. En base a estas nociones se fundamenta teóricamente la realización de dopajes en semiconductores intrínsecos. Sin embargo, este tipo de dopaje puede disminuir considerablemente el coeficiente Seebeck (S). Para metales y semiconductores degenerados³¹ la expresión de S está dada por:

$$V = \int_{T_1}^{T_2} (S_B(T) - S_A(T)) dT \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde S_A y S_B corresponden a los coeficientes Seebeck en los extremos A y B respectivamente, en una barra sólida de un material termoeléctrico, cuando existe un gradiente de Temperatura en ambos sectores T_1 y T_2

Una representación gráfica de este comportamiento se observa en la Figura 6. Existe un decaimiento constante del coeficiente Seebeck (S o α) a medida que aumenta la concentración de portadores de carga. Un comportamiento contrario se observa para la conductividad térmica (k) y eléctrica (σ). Además, el factor de poder ($\alpha^2 \cdot \sigma$) alcanza un valor máximo cuando la concentración de portadores es $\sim 10^{20}$. La adecuada combinación de estas distintas magnitudes físicas permitirá la obtención de un valor de ZT (figura de mérito) óptimo para un buen material termoeléctrico.

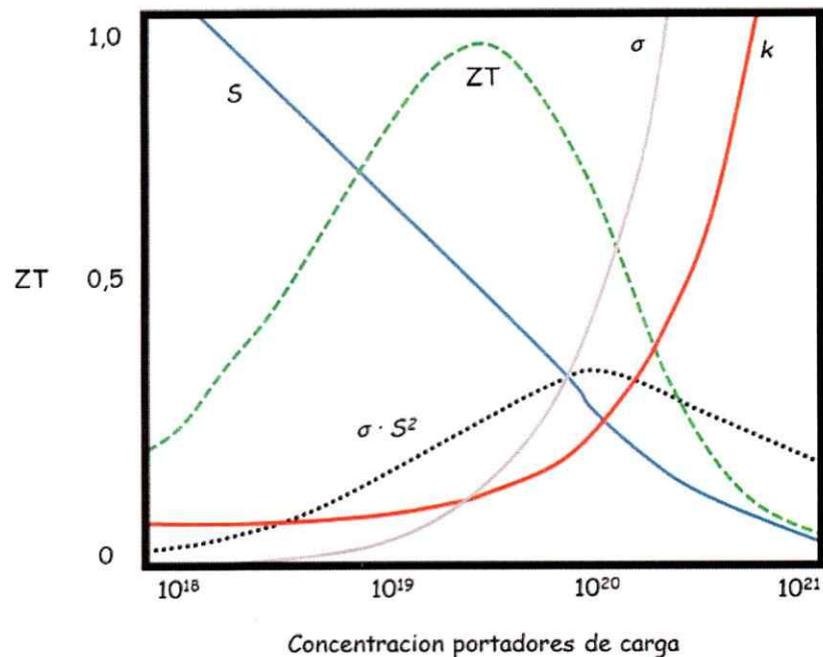


Figura 4. Eficiencia ZT dependiente de la Conductividad eléctrica (σ), Conductividad térmica (k) y Coeficiente Seebeck (S o α)³¹

La conductividad térmica (k) de un material es sumamente sensible al dopaje. Ésta magnitud dependerá de la homogeneidad y distribución de metales pesados en la red del material. Además, la conductividad térmica (k) está determinada por dos componentes; contribución por electrones y huecos (k_e) y por fonones que viajan a través de la celda (k_l)³¹; el valor mínimo de conductividad térmica (k) se produce cuando se alcanza la mínima conductividad de celda (k_l). Este efecto se logra cuando los fonones tienen un espacio libre equivalente a la distancia interatómica¹⁵ o por la incorporación de átomos de gran masa atómica produciendo una menor vibración en la red, disminuyendo k_l . La conductividad térmica por contribución de electrones o huecos (k_e) se produce generalmente debido al movimiento de los portadores de carga en el material, electrones en el caso de

semiconductores tipo-n o huecos positivos en semiconductores tipo-p. Es decir, buenos materiales termoeléctricos son materiales cristalinos que logran dispersar fonones sin alterar significativamente la conductividad eléctrica.

$$k = k_t = k_e + k_l \quad \text{Ecuación 3}$$

$$k_t = D \cdot C_p \cdot \rho \quad \text{Ecuación 4}$$

donde, D corresponde a la Difusividad térmica, C_p es el calor específico del sólido, y ρ es la densidad de la muestra.

Una forma de disminuir los valores de k es realizando sustituciones químicas y alteraciones en la red cristalina con elementos de alta masa molar en estructuras de alta simetría. Así, se espera que la componente de la conductividad térmica (k_l) disminuya al máximo debido a que la gran masa de estos genera una menor vibración de los átomos en la red.

Por otra parte, el término electrónico (k_e) de la conductividad térmica está directamente relacionada con la conductividad eléctrica a través de la ley de Wiedemann-Franz (Ecuación 5)

$$k_e = L \cdot \sigma \cdot T \quad \text{Ecuación 5}$$

donde L corresponde al factor de Lorentz, σ es la conductividad eléctrica y T la temperatura. En el caso de metales y de algunos semiconductores, L adquiere el valor de $2.4 \cdot 10^{-8} \text{J}^2/\text{K}^2\text{C}^2$.

Es por esto que las propiedades eléctricas de los materiales termoeléctricos (TM) son directamente dependientes de características fisicoquímicas, como la estructura cristalina y composición química en el material. Por lo tanto, para lograr la optimización de un material termoeléctrico, se deben realizar modificaciones químicas y estructurales con el fin de obtener valores de $ZT > 1.0$, de tal forma que sean adecuados para la implementación en dispositivos termoeléctricos a nivel comercial.

Aspectos químicos y estructurales en el diseño de Materiales Termoeléctricos

La investigación de los MT se remonta a los años 50. Los primeros MT correspondieron a fases binarias de Teluridos o Selenuros de Bismuto Bi_2Q_3 ($\text{Q} = \text{Te}, \text{Se}$). Estos materiales han sido denominados materiales termoeléctricos (MT) de primera clase. Existen diversas formas de obtener estos materiales, por ejemplo, films, nanopartículas o barras altamente densificadas dependiendo del método de síntesis, por ejemplo, método cerámico para alta y baja temperatura, solvotermal, o "hot-pressing". Sin embargo, muchas veces a pesar de presentar la misma composición química los productos, presentan distintas propiedades termoeléctricas. Si se realiza un análisis evolutivo de los MT, debemos partir de las soluciones sólidas basadas en Selenuros y Teluridos de Bismuto y Antimonio³⁴. El Bi_2Te_3 presenta una estructura cristalina relacionada con la Tetramidita, con un grupo espacial $R\bar{3}m$ (Figura 5)³⁵.

El ordenamiento de este compuesto es una apilación repetida de cinco capas: Te1-Bi-Te2-Bi-Te1^{17,36}. Bi_2Te_3 y sus aleaciones^{24,37}, tales como de tipo p- $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ³⁸ y de tipo n- Bi_2Te_3 - Se_x ³⁹, son adecuados para aplicaciones tecnológicas a temperaturas inferiores a 400 K. Estos MT son adecuados para la refrigeración termoeléctrica a temperatura ambiente; sin embargo, estos materiales sufren deformaciones químicas a temperaturas mayores de 400 K^{17,40}.

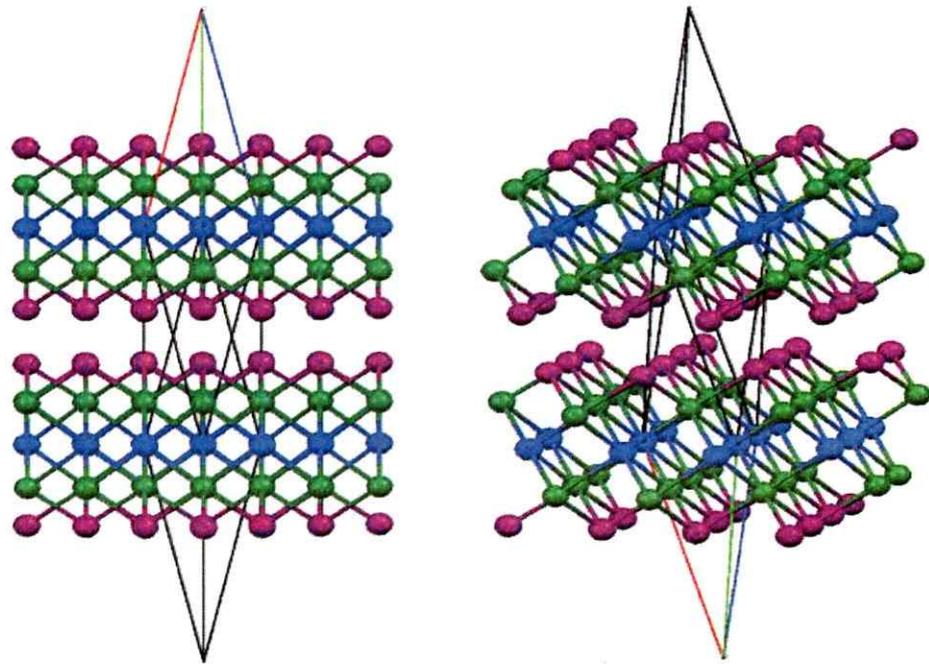


Figura 5. Estructura cristalina de Bi_2Te_3 . Esferas verdes representan a los átomos de Bismuto, esferas azules átomos de Te1 y esferas moradas a átomos de Te2.

Las estrategias para incrementar la figura de mérito (ZT) son la sustitución química y/o dopaje con otros elementos del mismo grupo o periodo^{18,21,22,41-50} (Figura 6). Además incrementando la densidad de estos materiales (crecimiento de grano) se puede disminuir el espacio entre los granos del material, de tal forma que la conductividad eléctrica esté determinada por el material y no por la frontera de grano. De esta forma, se disminuye la conductividad térmica y aumenta la conductividad eléctrica. Es por esto que la síntesis de estos materiales busca la obtención de barras altamente densificadas.

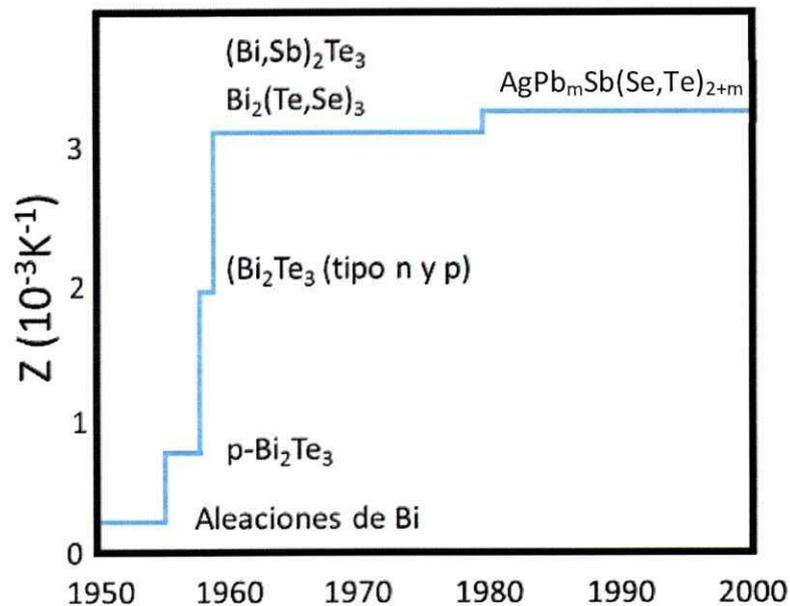


Figura 6. Incremento de la Figura de Mérito en relación a la composición de los materiales termoeléctricos a lo largo de los años.

Un ejemplo claro de la influencia del dopaje y la incorporación de nuevos elementos a los materiales termoeléctricos de primera clase, es la investigación realizada por B.L Du y colaboradores (2011)¹⁹; quienes desarrollaron la síntesis de MT en forma de cilindros sólidos altamente densificados, demostrando que la eficiencia termoeléctrica de la fase AgSbTe_2 aumenta al ser dopada con Na^+ en cantidades no estequiométricas del tipo $\text{Na}_x\text{Ag}_{1-x}\text{SbTe}_{2+x}$. Por ejemplo, para la composición $\text{Na}_{0,02}\text{Ag}_{0,98}\text{SbTe}_{2,02}$ la conductividad eléctrica es de $2,5 \cdot 10^4$ S/m, presentando un aumento de aproximadamente 60% en relación a la composición AgSbTe_2 .

Por otra parte, la sustitución de la plata con un elemento del mismo grupo fue investigado por Ben Ma en el año 2010, informado en su tesis de Magister¹⁸. En su trabajo expone los efectos dopantes del Cobre en la matriz de AgPbSeTe . El termopoder depende débilmente de la concentración de Cobre; sin embargo, la resistividad eléctrica y la conductividad térmica han sido optimizadas, mejorando el rendimiento termoeléctrico en un 30% aproximadamente.

Siguiendo con la evolución de estos materiales, se realiza una sustitución no solo de elementos en la matriz Bi_2Te_3 , sino que también la incorporación de elementos como el Plomo (Pb), Antimonio (Sb) y Plata (Ag) en conjunto con modificaciones en la estequiometría, lo que ha permitido una optimización de las propiedades termoeléctricas así como la aplicación a temperaturas mayores. Específicamente se ha informado que la incorporación de Plata y Antimonio en la estructura cristalina juega un rol importante en la modificación de propiedades de transporte, tanto eléctrica como térmica. En relación a las propiedades termoeléctricas y sustituciones químicas en la red cristalina tipo cloruro de Sodio, se ha informado en la literatura la síntesis y propiedades termoeléctricas en nanopartículas de fase

$\text{AgPb}_m\text{SbSe}_{2+m}$ o **LASS**- m (de la sigla en inglés **L**ead, **A**ntimony, **S**ilver, **S**elenium)($m = 10, 12, 16, 18$) y $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ o **LAST**- m (**L**ead, **A**ntimony, **S**ilver, **T**ellurium) ($m = 10-18$)⁵¹⁻⁵³. Los análisis DRX muestran que las fases *LASS*- m y *LAST*- m presentan estructura cristalina tipo Cloruro de Sodio (NaCl) o mineral Halita independiente de su estequiometría. En relación a las propiedades eléctricas de las fases *LASS*- m , se observó que la cantidad de los portadores de carga son inversamente proporcionales a los valores de m , con magnitudes de $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. En cambio, el coeficiente Hall aumenta a medida que el valor de m es mayor. El coeficiente Seebeck para estas fases exhibe un comportamiento no lineal con un valor máximo de $\sim 300 \mu\text{V/K}$ a 650 K para la composición $\text{AgPb}_{18}\text{SbSe}_{20}$ o LASS-18. Sin embargo, estos materiales presentan una conductividad eléctrica de $70 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a ~ 470 K. Por otra parte, las fases *LAST*- m presentan valores de conductividad eléctrica que son directamente proporcionales al valor de m (estequiometría). Por ejemplo, LAST-10 presenta un valor de $\sigma \sim 20 \text{ S/cm}$ y $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ o LAST-18 un valor de $\sigma \sim 55 \text{ S/cm}$ a una temperatura de 450 K. En relación al coeficiente Seebeck, el comportamiento de las fases LAST- m es sinusoidal presentando un nodo en $\sim 350 \mu\text{V/K}$ (aproximadamente a 380 K).

Hasta este momento se ha descrito la evolución composicional de los materiales termoeléctricos, sin embargo, solo hemos descrito materiales con sustitución o dopaje catiónico en la red. H. Li y su equipo han investigado e informado un estudio del comportamiento de los materiales **LAST** realizando sustituciones aniónicas. De esta forma, lograron la síntesis de materiales con fórmula global $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20-x}\text{Se}_x$ **LASST** (**L**ast, **A**ntimony, **S**ilver, **S**elenium, **T**ellurium) ($x = 1, 2, 4$)⁵⁰. Estos estudios revelaron que la sustitución de calcogenuros en la red no altera drásticamente la estructura cristalina del material; es decir, la distribución de los metales pesados sigue siendo tipo cloruro de sodio. Estos materiales

presentan valores de coeficiente Seebeck negativo, lo cual indica que la conductividad eléctrica ocurre principalmente por electrones (semiconductor tipo-n), presentando un valor máximo de $\sim 260 \mu\text{V/K}$ a 550 K para la composición $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{19}\text{Se}$. Investigaciones recientes han demostrado a través de HRTEM (de la sigla en inglés Microscopia Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución), que en los materiales termoeléctricos LAST existen nanoordenamientos con zonas ricas de Plata y Antimonio embebidas en una red de PbTe. Estas nanoestructuras en la red PbTe se consideran responsables de reducir notablemente la conductividad térmica. En un modelo iónico simple, podemos suponer que los iones son: Pb^{2+} , Te^{2-} , Ag^+ y Sb^{3+} . En la subred de Pb, dos cationes Pb^{2+} se pueden sustituir por un Ag^+ y un Sb^{3+} (Figura 7).

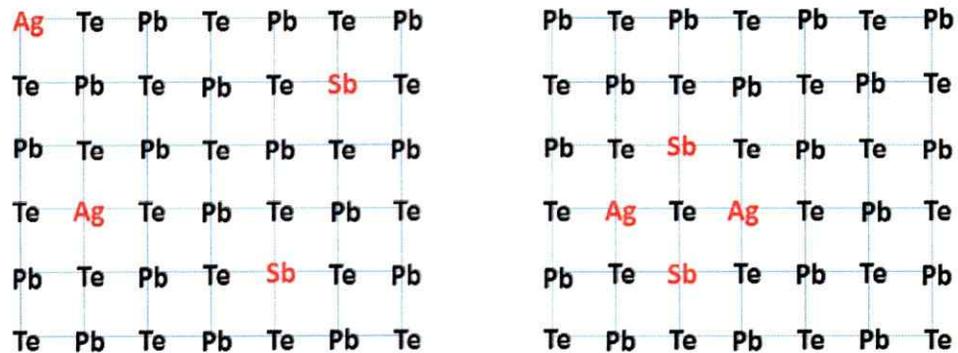


Figura 7. Ordenamiento de los cationes $\text{Ag}^+/\text{Pb}^{3+}$. (Izquierda) Estado de ordenamiento inestable, (Derecha) Estado de ordenamiento estable.

Los materiales descritos, como, LASST, LASS, LASST, no son ambientalmente amigables debido a la presencia de Plomo. Las normas Europeas e internacionales exigen nuevos materiales que no presenten Plomo en su composición química, buscando disminuir el efecto tóxico en el medio ambiente. Además, si consideramos que los materiales termoeléctricos representan una solución sustentable para la generación de energía limpia,

renovable y como una forma de aprovechar cualquier residuo energético en forma de calor, se busca lograr buenos materiales termoeléctricos libre de Plomo. Es por esto que Jhon Androulakis y colaboradores estudiaron la eficiencia termoeléctrica en materiales de fórmula global $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_m\text{SbTe}_{2+m}$ ($8 \leq m \leq 36$, $0,1 \leq y \leq 0,6$)⁵⁴. Estos materiales son semiconductores de tipo-p, donde la sustitución parcial de Plomo por Estaño permite el control de varios parámetros termoeléctricos, por ejemplo, la concentración de los portadores de carga. Además, la sustitución estequiometría de Estaño por Plomo incrementa la conductividad eléctrica del material y el coeficiente Seebeck del material. Esto es debido a que esa sustitución permite la generación de nuevos portadores de carga y, de esta forma, la eficiencia de estos materiales termoeléctricos varía linealmente con el valor de y . La fase LASS-10⁵² tiene una conductividad eléctrica (σ) de ~ 150 S/cm a 450 K; en cambio la fase de composición $\text{Ag}_{0,5}\text{Pb}_6\text{Sn}_2\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{10}$ tiene una conductividad de ~ 400 S/cm a la misma temperatura. Por lo tanto, los materiales informados por Androulakis son medioambientalmente más amigables con propiedades eléctricas mejoradas.

Durante los últimos años la síntesis de nuevos materiales libres de Plomo es un nuevo campo de investigación y de adelanto tecnológico a nivel global. En relación a estas nuevas investigaciones Mi-Kyung Han y colaboradores, informaron altos valores de figura de mérito (ZT) en materiales de tipo $\text{AgSn}_m\text{SbTe}_{2+m}$ o TAST- m ($m = 4, 7, 10, 14, 18$) como semiconductores tipo-p⁵⁵. Estos materiales presentan estructura cristalina relacionada con la red tipo NaCl, con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (Figura 8).

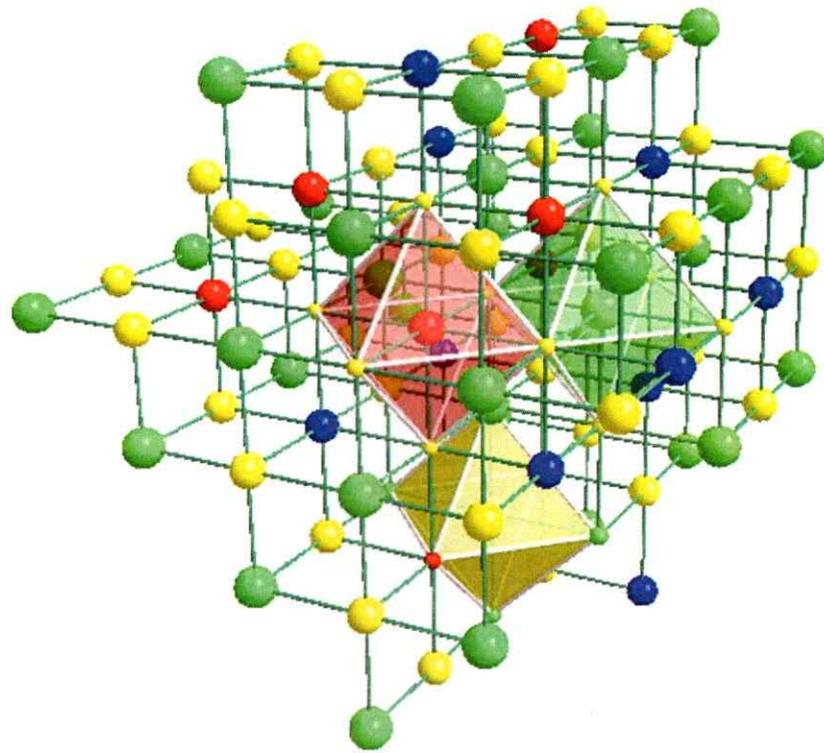


Figura 8. Estructura cristalina de $AgSn_mSbTe_{2+m}$. Las esferas amarillas representan la fase calcogenuro y las esferas verdes, azules y rojas corresponden a los cationes sustituidos en posiciones estadísticas en la red.

El comportamiento del efecto Seebeck tiene un incremento lineal dentro del rango de temperatura analizado, 300 - 700 K, presentando un valor máximo de $\sim 125 \mu\text{V/K}$ a $\sim 600 \text{ K}$ para la composición TAST-2. La conductividad eléctrica (σ) exhibe valores del orden de 10^3 S/cm mostrando una dependencia lineal con la estequiometría. Finalmente, la figura de mérito (ZT) presenta un valor de ~ 1 para la composición $AgSn_2SbTe_4$.

Finalmente el dopaje controlado a nivel aniónico y catiónico en fases con estructura cristalina tipo mineral Halita (LASS y LSST) genera incrementos en la capacidad termoeléctrica del material. Este incremento de las propiedades termoeléctricas se sustenta mediante la modificación en la microestructura y nano dominios en el material. Por ejemplo, Li-Dong Zhao, Kanatzidis y colaboradores⁵⁶ han investigado las propiedades eléctricas en cristales de SnSe, donde estas fases presentan una muy baja conductividad térmica total (k_t). Los valores de conductividad térmica se explican debido a la alta distorsión en los entornos químicos del Estaño en la estructura de SnSe. Esta distorsión se debe a que en la estructura cristalina del SnSe, se observa un crecimiento de un parámetro reticular de la red. Esto genera una anarmonicidad y una anisotropía en los enlaces de la estructura cristalina, alterando la coordinación de esta y provocando una disminución de la conductividad térmica debido principalmente a la anarmonicidad. Estas alteraciones permiten una mejor difusión de los fonones en la red, de tal forma que la conductividad térmica total (K_{tot}) está determinada por el transporte de fonones.

Por lo tanto, el dopaje en las fases *LAST*, *LASS*, *TAST*, *TASS* y *TASST*^{*}, a nivel aniónico o catiónico, permite una alteración en la microestructura cristalina del material, optimizando las propiedades eléctricas de las fases descritas.

Actualmente los materiales termoeléctricos más utilizados debido a su eficiencia eléctrica (ZT) contienen Plomo. Sin embargo, a pesar de obtener eficiencias de ~18%, son inviables ambientalmente debido a su toxicidad. Es por esto, que la búsqueda de nuevos materiales termoeléctricos, libres de Plomo y de gran eficiencia, ha generado una inquietud en la comunidad científica y es motivo de nuestro trabajo de investigación.

1.2 Hipótesis

Esta investigación se basa en la idea central de sintetizar nuevos materiales termoeléctricos basados en calcogenuros mixtos libres de Plomo. Estos nuevos materiales presentan estructura cristalina relacionada con el mineral Halita o red cúbica tipo Cloruro de Sodio, con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Para el desarrollo de esta idea se plantean las siguientes hipótesis:

- a) En base a la matriz $AgSn_mSbTe_{m+2}$, se realizará la sustitución parcial de Teluro por Selenio, logrado la formación de un calcogenuro mixto. El intercambio de calcogenuro en el material provocará un cambio en entorno químicos del estaño en la celda unitaria, provocando una disminución de la conductividad térmica.

- b) El incremento en las cantidades estequiométricas de Estaño y Teluro en la matriz $AgSn_mSbSe_2Te_{m+2}$, generará un aumento en la concentración de los portadores de carga, es decir, se formaran nuevos huecos positivos, obteniendo nuevos materiales con características de semiconductores tipo-p. Además, se logrará una optimización en la conductividad eléctrica (σ).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos Generales

Sintetizar nuevos materiales termoeléctricos basados en calcogenuros mixtos de Selenio y Teluro con formula general $\text{AgSn}_m\text{Sb}(\text{Se,Te})_{2+m}$ **TASST** con $m = 2, 4, 10, 16, 18$. Estos materiales tendrán propiedades fisicoquímicas y termoeléctricas comparables a los materiales que contienen Plomo, LAST-m o LASS-m.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar materiales sólidos y monocristales de composición $\text{AgSn}_m\text{Sb}(\text{Se,Te})_{2+m}$, con $m = 2, 4, 10, 16, 18$; utilizando diversas condiciones experimentales de síntesis cerámica de acuerdo a los productos de reacción deseados.
- b) Realizar análisis de Difracción de Rayos X para polvo policristalino (DRX) y Análisis de microscopía electrónica SEM-EDX. De este modo se planteará un modelo de la estructura cristalina que presentan estos materiales y su relación con los materiales LAST y LASS. Análisis elemental semicuantitativo (SEM-EDX) permitirá confirmar las estequiometrias planteadas y de la distribución de metales pesados los productos de reacción. Realizar análisis térmico DSC/TG para establecer puntos de fusión y/o transiciones de fases sólido-sólido.
- c) Estudiar las propiedades eléctricas, tales como, coeficiente Seebeck, Efecto Hall, conductividad eléctrica y térmica. Así se podrá establecer si presentan características de material termoeléctrico.

2. Materiales y Métodos

- 2.1. Preparación de Calcogenuros mixtos, libres de Plomo
- 2.2. Técnicas de Caracterización

2.1 Preparación de calcogenuros mixtos libres de Plomo

La síntesis de las fases propuestas se realizó mediante el método cerámico de alta temperatura. Este método consiste en fundir los elementos puros de forma directa en cantidades estequiométricas. Dependiendo del material que se desee obtener, los tiempos de reacción pueden variar desde horas hasta semanas. Los reactivos utilizados para la síntesis corresponden a los elementos altamente puros: Plata (Ag), Estaño (Sn), Antimonio (Sb), Selenio (Se), Teluro (Te) y precursores como Selenuro de Cobre (Cu_2Se) y Cloruro de Plata (AgCl) Sigma Aldrich con un 99,9+% de pureza. Las reacciones deben realizarse en una atmósfera libre de oxígeno y humedad; debido a que los elementos puros podrían reaccionar con este y eventualmente oxidarse. Ello se logra ocupando una línea de vacío (Sistema Schlenk). La función de la línea de vacío es eliminar el oxígeno y la humedad presente en el interior de la ampolla mediante ciclos de vacío y purgado con argón.

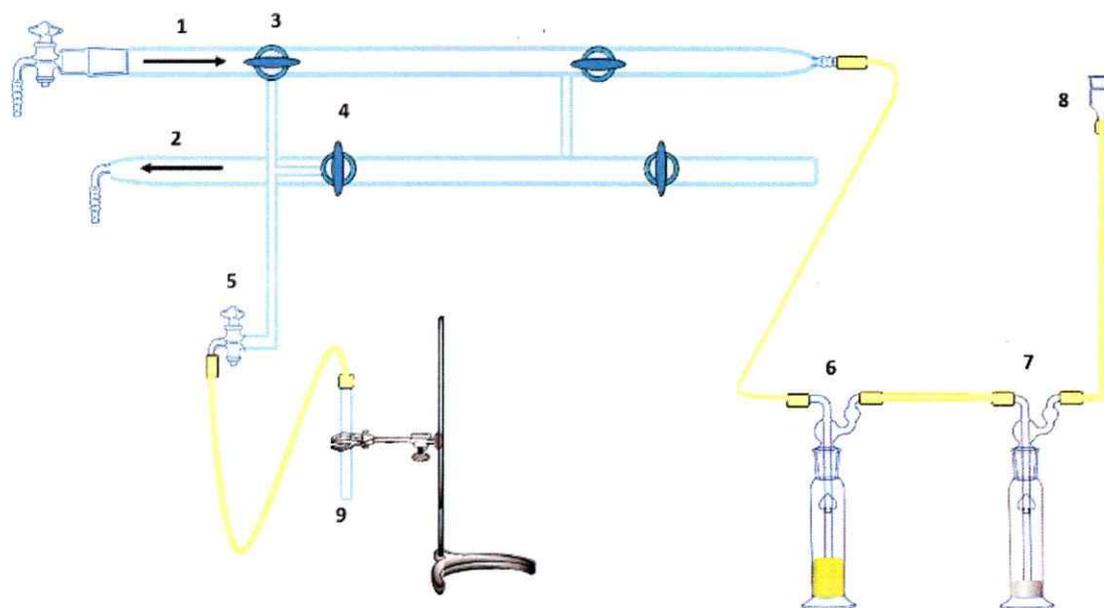


Figura 9. Sistema Schlenk para generar atmósfera inerte.

El sistema de vacío está compuesto por dos líneas, la primera donde ingresa Argón (1) a través de una llave de paso (3) (Figura 9). Esta línea está conectada a una trampa de Azufre (8), de tal forma de impedir el ingreso de oxígeno al sistema, que a su vez está conectada a una columna de Mercurio (7), cuya función es equilibrar las diferencias de presión provocadas al generar el vacío en el sistema, después de purgar con Argón y vacío. Esta columna de Mercurio está conectada a una segunda trampa de Azufre (6), la cual tiene como función impedir el ingreso de mercurio a las líneas de Argon-vacío, de tal forma de evitar la contaminación de esta. Además, consta de otra línea (2) la cual está conectada a una bomba de vacío, la cual es controlada por la llave de paso (4). La llave (5) regula el ingreso de Argón o Vacío a la ampolla de reacción (9).

En primer lugar y previo a agregar los reactivos, se debe dar forma al fondo del tubo. Esto se logra fundiendo un extremo del mismo utilizando un soplete con una llama de Oxígeno/acetileno. Posteriormente el tubo (9) se conecta a la línea de Argón/vacío por medio de una conexión flexible. Una vez instalado el tubo a la línea, se procede a extraer el Oxígeno que pudo haber quedado dentro del tubo purgando con Argón y luego extrayendo con vacío, se realizan tres ciclos. Posteriormente a esto, se agregan los reactivos y nuevamente se conecta el tubo a la línea para volver a efectuar ciclos de vacío/Argón.

Antes de sellar el tubo y obtener la ampolla en la cual van a reaccionar los elementos, se debe formar un capilar para extraer las trazas de Oxígeno restantes. Para esto, se debe enfriar con Nitrógeno líquido la zona inferior del tubo, donde se encuentran los reactivos con la finalidad de que éstos no reaccionen mientras se forma el capilar. Esto es debido a que los reactivos estarán expuestos a la llama del soplete, la cual llega a temperaturas por sobre los 1100°C. Una vez formado el capilar, se realizan los últimos ciclos de purga y vacío para luego

sellar el tubo y obtener las ampollas que finalmente irán a los hornos de reacción, es importante recalcar que las ampollas de reacción deben quedar en vacío, de tal forma que al calentarla, esta no explote al interior del horno de reacción.

Posteriormente, las ampollas de reacción serán ingresadas a un horno tubular, alcanzando temperaturas de $\sim 900^{\circ}\text{C}$. Para llevar a cabo la síntesis, se utilizó un horno cerámico tubular, con una termocupla Pt/Rh (Temperatura Máxima 1200°C) y un controlador de temperatura. Las ampollas se colocan en posición vertical para que el material fundido no se disperse en el transcurso de la reacción. El gradiente de temperatura que se utilizó en la síntesis de las soluciones sólidas fue de 150°C/hr (Subida) hasta los 950°C y enfriamiento rápido. Se realizaron variados programas de temperatura, de tal forma que, dependiendo del tipo de producto que se desea obtener, se realizan enfriamientos controlados para poder determinar las condiciones óptimas de reacción para obtener cilindros altamente densificados ($> 90\%$) y homogéneos.

2.2 Técnicas de Caracterización

2.2.1 Difracción de rayos x (DRX)

Los diagramas de rayos X en muestras de polvo policristalino fueron obtenidos utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance, equipado con ánodo de Cobre ($\text{CuK}_\alpha = 1.54098 \text{ \AA}$) y un filtro de Níquel (Figura 10). Las mediciones se realizaron bajo las condiciones de $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$ con un paso de $0.02^\circ/\text{s}$. El equipo operó a 40kV y 25mA. La visualización y análisis de los diagramas de polvo se realizó utilizando los programas X-Powder y Mercury 1.4.1 de la IUCR. La identificación de los productos de reacción obtenidos se realizó por comparación de diagramas de rayos X con la base de datos JCPDS-ICDD y a través de publicaciones científicas recientes, utilizando los programas Mercury (IUCR) y Diamond. La indexación se realizó utilizando rutinas de refinamiento del programa Checkcell.

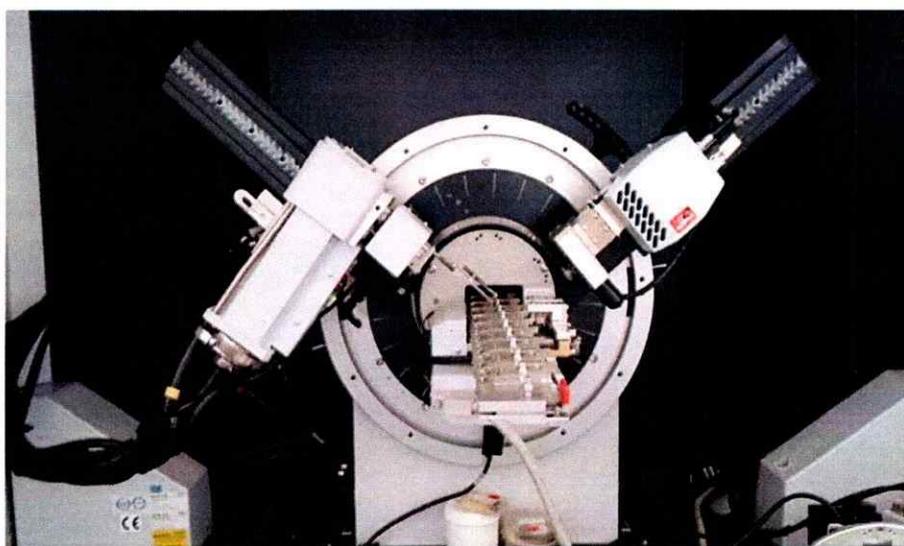


Figura 10. Difractómetro Bruker D8 Advance, con ánodo de Cobre y filtro de Níquel.

2.2.2 Refinamiento Rietveld

Método Rietveld es uno de los métodos de caracterización cristalina, comúnmente empleado para ajustar un perfil y obtener información estructural de una fase a partir de difractogramas de polvo policristalino (PDRX).

Este método se basa en el análisis y comparación entre las Intensidades Observadas (I_{Obs}), obtenidas a partir de un difractograma de polvo policristalino de las muestras sintetizadas, e Intensidades Calculadas (I_{Calc}) obtenidas de un difractograma de monocristal utilizado como modelo de refinamiento. El perfil completo del diagrama de difracción obtenido como un conjunto de "números de cuentas", (I_{Obs}), para cada posición angular $2\theta_i$ ($i = 1 \dots N$). Este método no utiliza ningún tipo de "reducción de datos" o correcciones previas del diagrama observado. Toda la información contenida en el diagrama de polvo se parametriza en un modelo (*referencia*) que se trata de ajustar de forma que la diferencia entre los datos experimentales y los datos calculados con el modelo difieran lo mínimo posible.

El modelo completo para calcular el número de cuentas en la posición " i ", depende de un conjunto de parámetros que pueden dividirse en dos categorías:

1. *Parámetros estructurales*: Contiene información respecto a posiciones atómicas, factores de ocupación, factores de temperatura.
2. *Parámetros de perfil e instrumentales*: Información de los parámetros de medición del difractómetro, parámetros de forma del perfil, anchura a media altura (*FWHM*), parámetros de celda, factores de escala, orientación preferencial, parámetros que describen el fondo.

Los índices de discrepancia actualmente utilizados en la literatura del método de Rietveld son varios R_{Exp} , R_{Wp} , $GofF$, R_B ; aunque cuánto deben valer estos índices para considerar el modelo estructural como correcto no tiene solución por el momento de forma rigurosa.

En general, en la forma de presentar los resultados globales del ajuste con el método de Rietveld, se requiere la presentación de un dibujo completo del perfil del difractograma observado, del calculado, de la diferencia $I_{Obs} - I_{Calc}$ en cada punto del difractograma y la señalización de las posiciones de las reflexiones de Bragg. Este procedimiento es necesario para añadir la información que no está contenida en los valores de los índices de discrepancia anteriormente mencionados. El refinamiento de las estructuras se ha llevado a cabo, a través del programa MAUD⁵⁷.

$$R_B = R_I = \left[\frac{\sum_i^n |I_K(obs)^{1/2} - I_K(calc)^{1/2}|}{\sum_i^n I_K(obs)^{1/2}} \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 6}$$

$$R_{Wp} = \left[\frac{\sum_i^n w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i^n w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$R_{Exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum_i^n w_i y_i(obs)} \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 8}$$

2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

La homogeneidad y estequiometría de los productos obtenidos, fue establecida mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis semicuantitativo elemental (EDX). El análisis se realizó en un Bruker Vega 3 Tescan, con detector de energía dispersiva de rayos x Sonda Quantax 400 (EDX) (Figura 11). Las muestras fueron preparadas segmentando una sección de la fase obtenida (cilindro), donde la superficie de esta sección debe estar pulida y con la menor cantidad de irregularidades posibles. Los análisis se llevaron a cabo por muestreo general 500x y puntual a 2000x en varias zonas de la muestra. Se obtuvieron imágenes de electrones secundarios (ES) y retrodispersados (ER). Las imágenes de electrones retrodispersados (ER) se utilizaron para determinar la distribución de los metales pesados en los productos de reacción. Para este análisis, se utilizó un porta muestra de Aluminio y cinta de Carbono de doble faz.

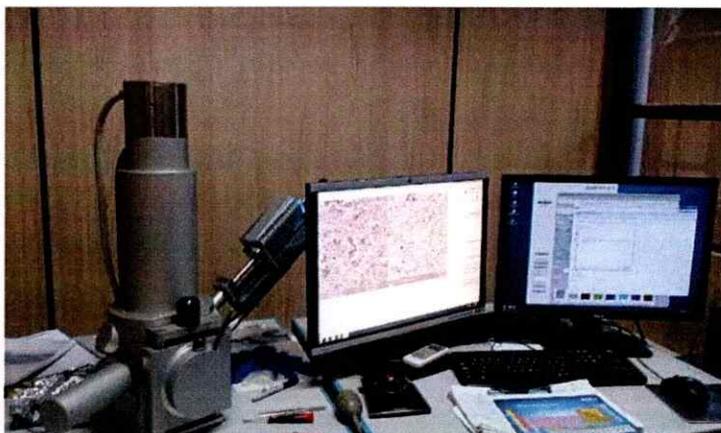


Figura 11. Microscopio Bruker Vega 3 Tescan, con Sonda Quantax 400 (EDX)

2.2.4 Análisis Termogravimétrico (DSC/TG)

El estudio del comportamiento térmico de los compuestos obtenidos se realizó mediante análisis Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimétrico (DSC/TG) simultáneos, utilizando un analizador Equipo Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Las mediciones se realizaron en atmósfera de Nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un intervalo de temperatura entre ambiente y 1000 °C. Se emplearon crisoles de alúmina con cantidades de muestra entre 2 y 16 mg.



Figura 12. Equipo Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

2.2.5 Propiedades Eléctricas

La caracterización eléctrica de las fases obtenidas se realizó mediante mediciones del efecto Seebeck, conductividad eléctrica, conductividad térmica y efecto hall para distintos rangos de temperatura. Los análisis descritos se han realizado en barras altamente densificadas del material con dimensiones de 2x4x10 mm. La conductividad térmica se analizó en un rango de 300 y 900K, en muestras preparadas y densificadas con dimensiones de 8x8x2 mm. Finalmente se determinó el factor de poder entre los 75 y 300K. Los análisis se realizaron en atmosfera controlada de argón-vacío.

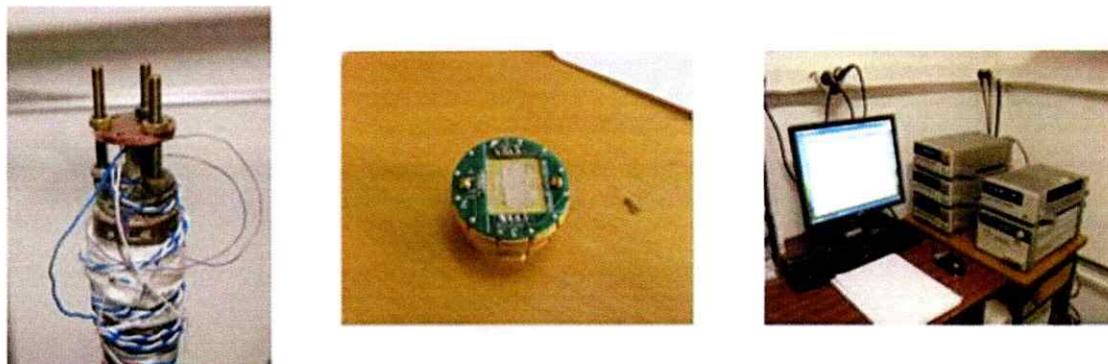


Figura 13. Equipo de medición de propiedades de transporte como; Resistividad eléctrica, coeficiente Seebeck, Conductividad térmica y efecto Hall.

Coefficiente Seebeck y Conductividad eléctrica: Se midieron simultáneamente por el método diferencial con dos termocuplas, mediante el uso de la pendiente de la curva VT con gradientes hasta aproximadamente 0,2K/mm , mediante el uso de usando una fuente de corriente Keithley 6220 y un nanovoltímetro Keithley 2182A en un criostato en ambiente de Helio entre 20K a 300K.

Conductividades térmicas: Se determinó la conductividad térmica (k) entre los 300 a 900K. Se calculó a partir $k = C_p \cdot \lambda \cdot d$, donde C_p corresponde al calor específico de un sólido y se ha calculado de acuerdo a la ley de Dulong-Petit. El coeficiente de Difusividad térmica (λ) se determina utilizando un método de flash láser (Netzsch LFA 427). Densidad d se mide utilizando las dimensiones y masa de la muestra. Las densidades relativas de todas las muestras medidas a TA son alrededor de 97%.

Mediciones de efecto Hall: Las mediciones se realizaron en un P.P.M.S. entre 300K a 20K. El coeficiente Hall se obtuvo a partir de un ajuste lineal de la resistividad.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

- 3.1. Síntesis y caracterización de materiales TASST-m
- 3.2. Preparación de pellets para medidas de transporte eléctrico
- 3.3. Propiedades de transporte eléctrico

3.1 Síntesis y caracterización de materiales TASST-m

3.1.1 Síntesis de materiales

3.1.2 Difracción de Rayos X

3.1.3 Refinamiento Rietveld

3.1.4 Microscopia electrónica de barrido

3.1.5 Análisis Termogravimétrico

3.1.1 Síntesis de materiales

Los materiales propuestos fueron sintetizados mediante el método cerámico de alta temperatura, además se probaron varias condiciones de síntesis. Condiciones óptimas permitieron la obtención de materiales homogéneos y con forma de un cilindro sólido altamente densificado (ver Tabla 1 y Figura 14).

Tabla 1. Condiciones de síntesis para la formación de las fases $AgSn_mSb(Se,Te)_{2+m}$, $m = 2 - 18$.

Método	Velocidad de calentamiento	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Velocidad de enfriamiento	Temperatura final
1 ■	150°C/hr	950°C	16 hrs	150°C	20°C
2 ■	150°C/hr	740°C	-	-	-
	3°C/hr	800°C	1 hr	3°C	720°C
		720°C	-	150°C	
3 ■	150°C/hr	1000°C	1 hr	150°C	20°C
4 ■	150°C/hr	950°C	2hrs	150°C	20°C

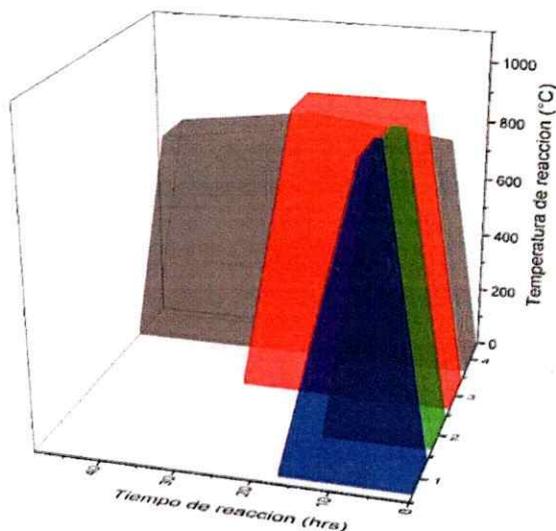


Figura 14. Gráfica mostrando diversos programas de calentamiento para síntesis de fases TASST-m.

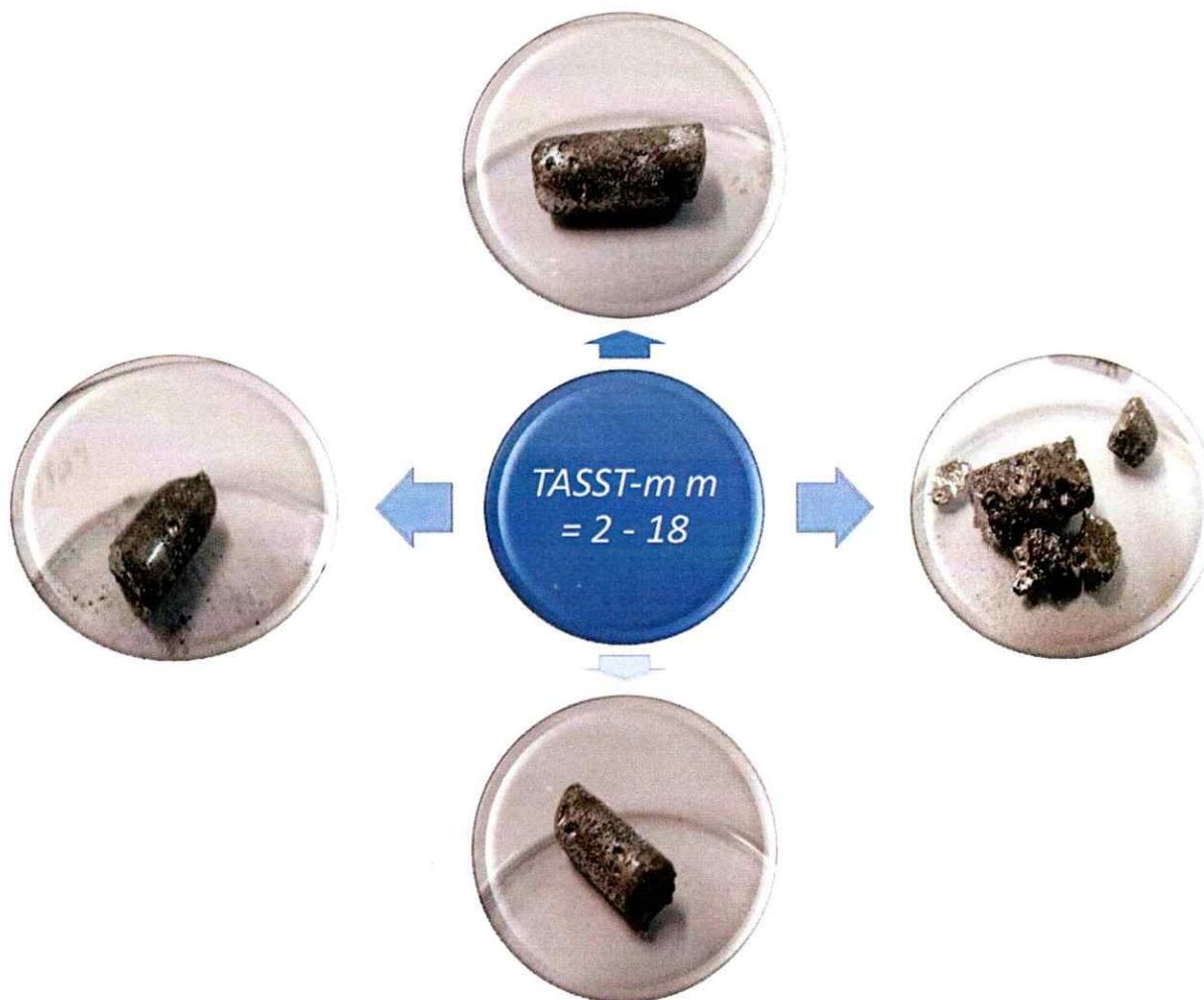


Figura 15. Producto de reacción obtenido a través de síntesis por método cerámico

3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Durante el desarrollo del trabajo se realizó una investigación de distintas condiciones de síntesis para las fases TASST-m, esto fue de gran importancia para la obtención de fases homogéneas. Una forma de poder comprobar la cristalinidad de las muestras es mediante patrones de difracción de rayos X para polvo policristalino (PDRX). Las mejores condiciones de síntesis de los materiales corresponden a los métodos 1, 2 y 4.

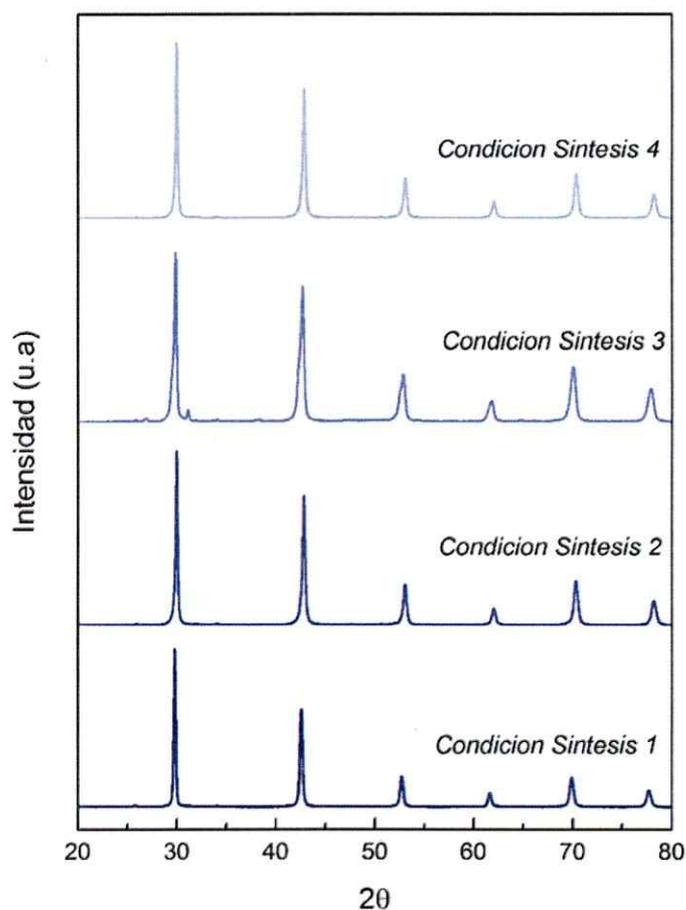


Figura 16. Comparación de difractogramas para distintas condiciones de síntesis para $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$

Por otra parte, se analizaron los productos de reacción en dos sectores distintos para comprobar la homogeneidad estructural en las fases sintetizadas (inferior y superior de la barra). Las secciones fueron analizadas mediante Difracción de rayos X para polvo policristalino, obteniéndose el mismo patrón de difracción en ambos sectores, por lo tanto, son isoestructurales. Esta comparación se observa en la Figura 17.

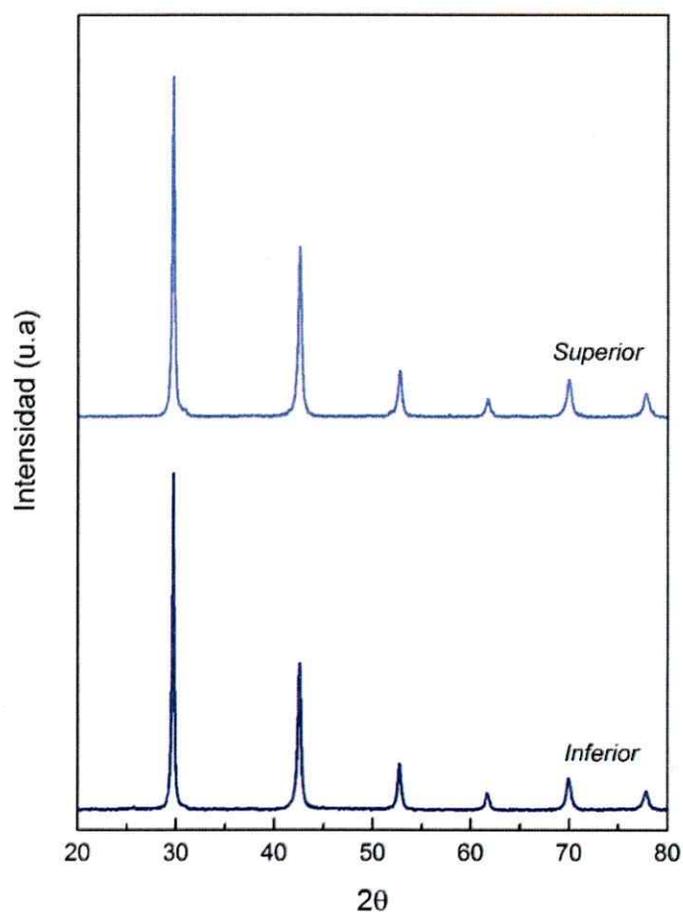


Figura 17. Comparación de difractogramas para la fase $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$. Inferior y Superior hacen referencia a las secciones del bulk obtenido.

Mediante el análisis inicial de PDRX se determinó que las condiciones óptimas para la síntesis de las fases, corresponde al método 1. Además, considerando los mejores patrones de difracción se realizó la caracterización estructural de las fases $\text{AgSn}_m\text{Sb}(\text{Se},\text{Te})_{2+m}$, $m = 2 - 18$.

Se realizó la síntesis de las fases $\text{AgSn}_m\text{Sb}(\text{Se},\text{Te})_{2+m}$, con valores entre $m = 2 - 18$. Para la síntesis se consideraron varios tipos de estequiometrias. Primero, que la estequiometría entre Selenio y Teluro sean iguales, es decir, $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$, $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_3\text{Te}_3$, $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_6\text{Te}_6$ entre otras. Los difractogramas para las fases descritas se muestran en la Figura 18.

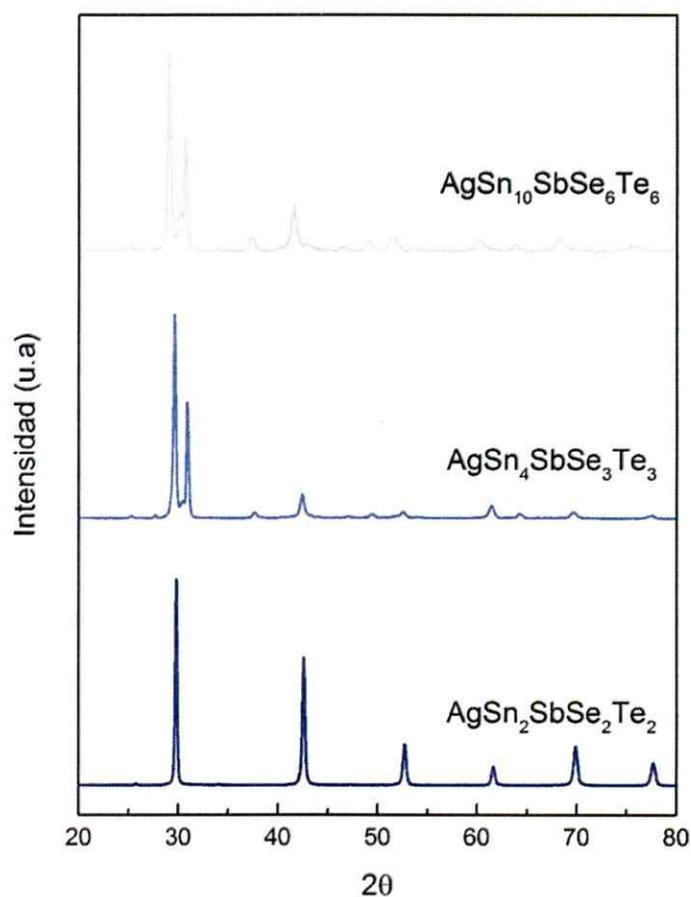


Figura 18. Comparación de difractogramas para fases TASST-*m*, con estequiometrias iguales de Selenio y Teluro.

La Figura 18 indica que la fase TASST-2 presenta el mejor difractograma, relacionado con un sistema cúbico. En cambio, los difractogramas de $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_3\text{Te}_3$ y $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_6\text{Te}_6$ corresponden a mezclas de fases. Por lo tanto, se realizó la síntesis manteniendo constante la cantidad estequiométrica de calcogenuro del Teluro ($\text{AgSn}_m\text{SbSe}_m\text{Te}_2$) y del Selenio ($\text{AgSn}_m\text{SbSe}_2\text{Te}_m$) (ver Figura 19).

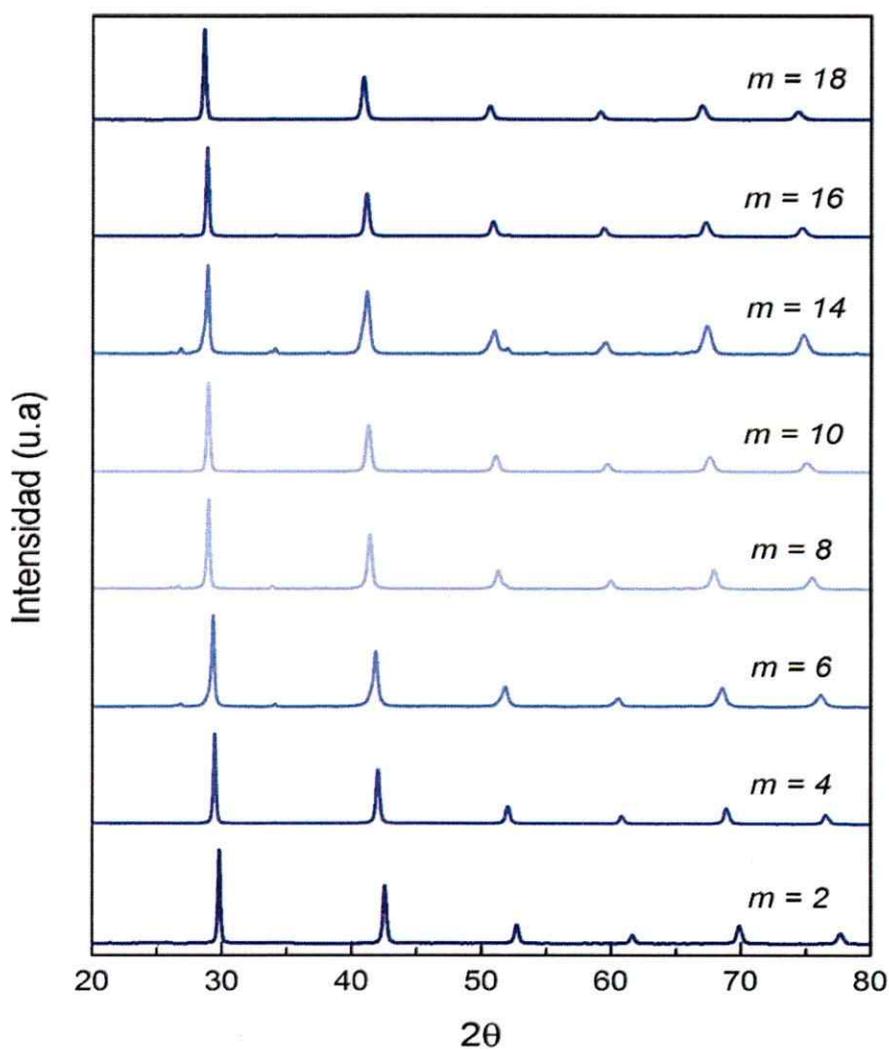


Figura 19. Comparación de difractogramas para fases $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_2\text{Te}_m$.

Para el caso de las fases sintetizadas con estequiometrías $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_m\text{Te}_2$, los resultados no fueron los esperados, debido a que se obtuvieron mezclas de productos de reacción. Por lo tanto, el desarrollo de esta investigación se orientó en la síntesis de nuevos materiales termoeléctricos libres de plomo en base a calcogenuros mixtos de forma $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_2\text{Te}_m$ con valores de $m = 2 - 18$.

Para comprobar la estructura cristalina de estos materiales, los difractogramas fueron indexados mediante el programa Checkcell con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Los hkl correspondientes para cada señal se encuentran en la Tabla 2.

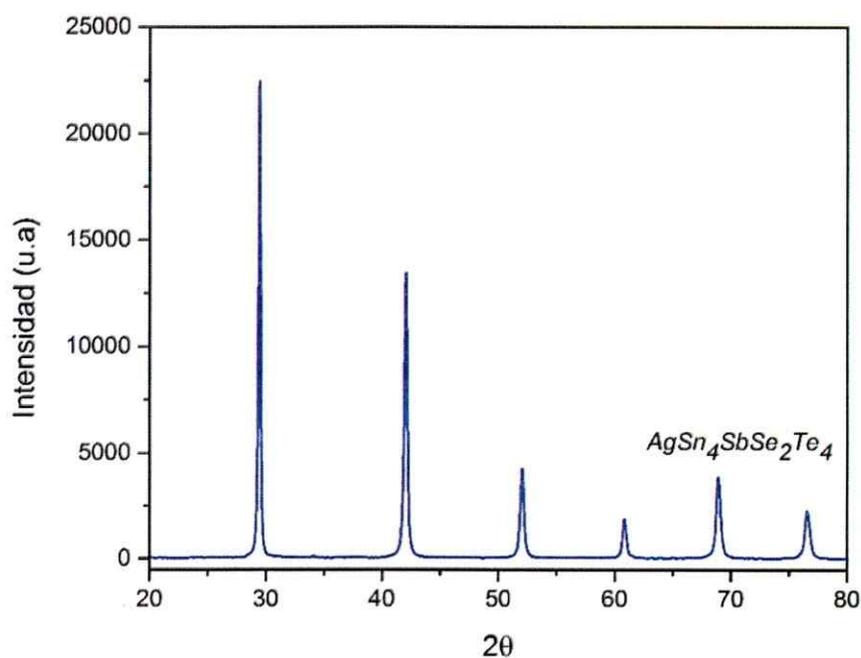


Figura 20. Difractograma de polvo para $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_2\text{Te}_4$

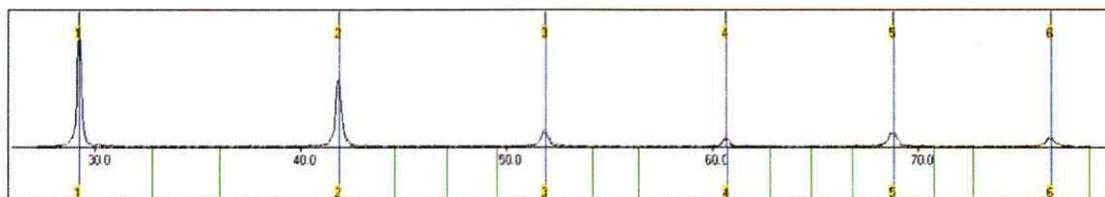


Figura 21. Indexación para $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_2\text{Te}_4$, red cubica con grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$

Tabla 2. Cálculo de valores de hkl para la fase $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_2\text{Te}_4$, en base a un sistema cristalino con un grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$

H	K	L	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{obs-shift}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	diff
0	0	2	29.2400	29.2400	29.2502	-0.0102
0	2	2	41.8400	41.8400	41.8419	-0.0019
2	2	2	51.8700	51.8700	51.8675	0.0025
0	0	4	60.6400	60.6400	60.6609	-0.0209
0	2	4	68.7400	68.7400	68.7480	-0.0080
2	2	4	76.4100	76.4100	76.4104	-0.0004

$$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\theta \text{ O-C})^{**2})/(\text{Nref-Npar}) : 0.0089$$

$$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\theta \text{ O-C})^{**2})/\text{Nref} : 0.0082$$

En las fases TASST-m ocurre este corrimiento debido a un incremento en los parámetros reticulares de la celda unitaria a medida que aumenta la estequiometría. Esta variación de los parámetros de celda genera un aumento en el volumen la estructura. Una forma de representar este fenómeno es graficar la estequiometría en función del parámetro de red y comprobar si cumple con la ley de Vegard (Figura 22).

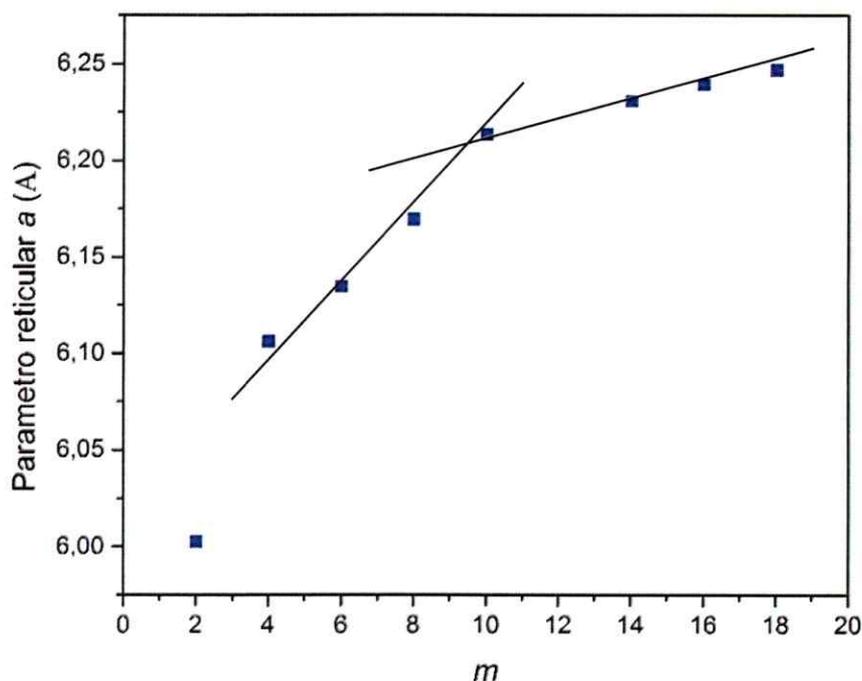


Figura 22. Variación del parámetro reticular en función de la composición para las fases $AgSn_mSbSe_2Te_m$ "Ley de Vegard"

De acuerdo a la Figura 22, los materiales TASST-*m* no cumplen con la ley de Vegard como conjunto entre $m= 2$ a $m= 18$, ya que, no mantienen una linealidad a medida que aumenta la cantidad de Estaño y Teluro en la red. Sin embargo, se observa que la gráfica presenta dos pendientes distintas; primero una entre $m = 4 - 10$ ($r^2= 0,998$) y otra entre $m = 10 - 18$ ($r^2= 0,999$). Por lo tanto, los materiales TASST-*m* cumplen con la Ley de Vegard dentro de ciertas estequiometrias. Además, el incremento del parámetro reticular con valores de *m* entre 2 y 10 es mucho mayor que el incremento entre 10 y 18, es decir, se logra una estabilización en el parámetro de red a valores de *m* más altos.

3.1.3 Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld en polvo policristalino se llevó a cabo en diferentes composiciones utilizando como referencia los análisis de difracción de monocristales y un estudio de difracción de electrones (HRTEM) de la fase $\text{Ag}_{1.33}\text{Pb}_{1.33}\text{Sb}_{1.33}\text{Te}_4$ ⁵⁸. La fase utilizada como referencia corresponde a un sistema cristalino cúbico con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (No. 221). La Figura 23 muestra el refinamiento Rietveld para la muestra $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$.

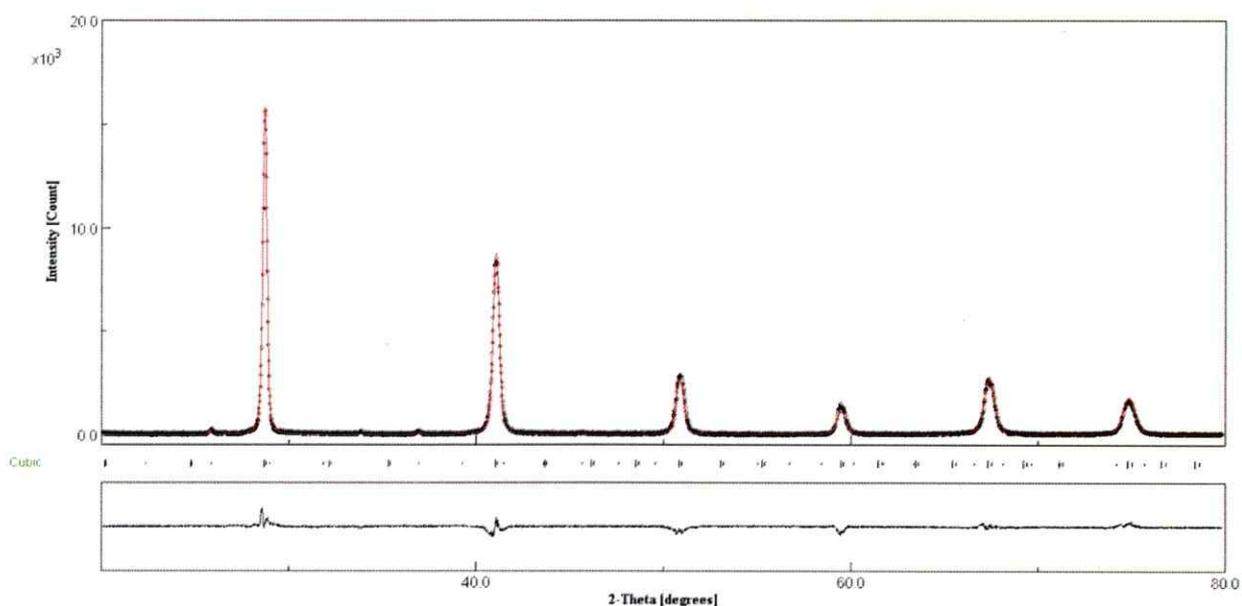


Figura 23. Patrón de difracción para refinamiento Rietveld para la fase $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$.

Tabla 3. Parámetros de celda e información del refinamiento Rietveld para las fases TASST-m, m = 2, 4, 10, 16

Fases	AgSn ₂ SbSe ₂ Te ₂	AgSn ₄ SbSe ₂ Te ₄	AgSn ₁₀ SbSe ₂ Te ₁₀	AgSn ₁₆ SbSe ₂ Te ₁₆
Grupo espacial	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$
a (Å)	6.0338(2)	6.1088(4)	6.2124(3)	6.2088(3)
Volumen (Å ³)	219.67	227.96	239.76	239.34
R _{wp}	9.2887	9.0108	11.144	11.265
R _{exp}	4.9386	4.6002	5.1039	5.1781
Goff	1.8809	1.9588	2.1233	2.1756

En los difractogramas obtenidos a través de los refinamientos realizados (histogramas), se aprecia que las diferencias entre las Intensidades calculadas (I_{Calc}) y las Intensidades Observadas (I_{Obs}) es muy pequeña, observándose una linealidad en el histograma.

R_{Exp} refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción, considerando el número de datos observados (N) y el número de parámetros (P) a refinar en relación al peso asignado (w_i) y la Intensidad observada en el peso (y_i), es alto debido a esta medición de rutina.

$$R_{Exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i^n w_i y_i (obs)} \right]^{1/2}$$

Finalmente R_{wp} corresponde a una ponderación entre el peso estadístico con la diferencia entre las intensidades observadas y calculadas. Es esperable que este R-factor no sea más del doble que el R_{Exp} ; de esta forma las intensidades observadas y calculadas, y su relación con el peso logra una correspondencia durante el refinamiento. El resultado

obtenido para la fase $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$ presenta el valor más pequeño para R_{wp} , por ende, el ajuste fue mejor, obteniéndose el menor $GofF$ con un valor de 1,8809.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i^n w_i (y_i(\text{obs}) - (y_i(\text{calc})))^2}{\sum_i^n w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right]^{1/2}$$

El análisis de los resultados obtenidos mediante refinamiento Rietveld permite crear un modelo de la estructura cristalina, incluyendo posiciones y porcentaje de ocupación en la celda unitaria, para las fases TASST-m propuestas como nuevos materiales termoeléctricos libres de Plomo (ver anexo). Además, de acuerdo a las indexaciones expuestas en la sección 3.1.2, se mostró que las fases sintetizadas cristalizan en un grupo espacial $Pm\bar{3}m$, siendo ello confirmado nuevamente por refinamiento Rietveld. Por lo tanto, podemos establecer cuantitativamente y cualitativamente que las fases propuestas poseen una estructura cubica con grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

3.1.4 Microscopia electrónica de barrido y análisis elemental (SEM-EDX)

Condiciones de síntesis apropiadas permitieron la obtención de fases homogéneas, dentro de los límites de detección. Una forma de poder determinar la homogeneidad de las muestra es a través de varios análisis en distintos sectores del material obtenido. Para esto, primero que todo se analizó dos fracciones distintas del producto obtenido, parte inferior y superior del producto de reacción. (Figura 24).

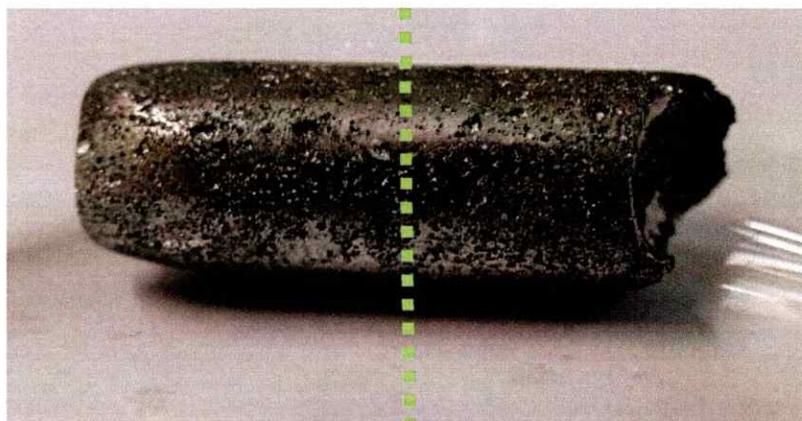


Figura 24. Producto de reacción obtenido $AgSn_4SbSe_2Te_4$. La línea representa el corte realizado para análisis en dos sectores; Inferior y Superior.

En la Figura 25 se observan imágenes de backscattering para la composición $AgSn_4SbSe_2Te_4$. El primer análisis de rutina que se realiza es análisis general a 500x, con el fin de observar la presencia de los elementos para TASST-4. Además, los resultados para el análisis elemental (EDX) se exponen en las Tablas 4 y 5.

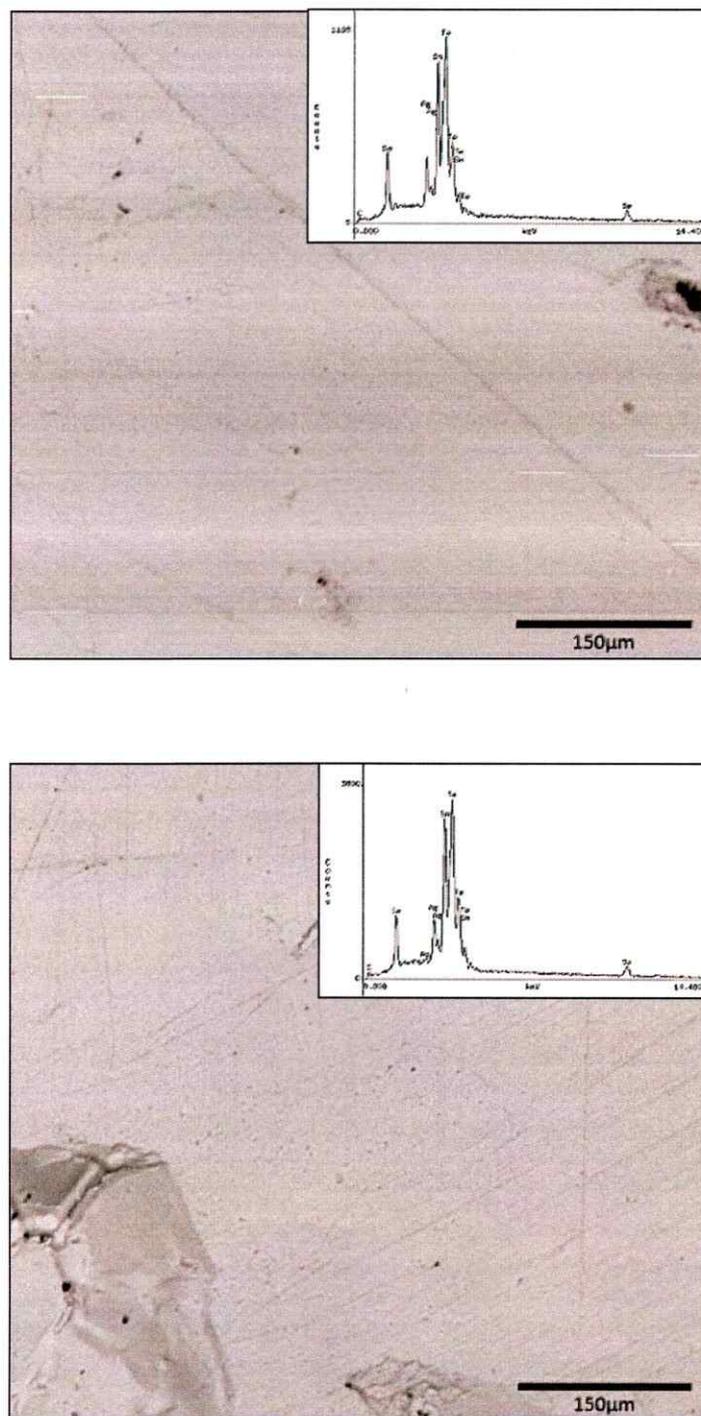


Figura 25. Imagen SEM de electrones retrodispersados para la fase $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_2\text{Te}_4$ con sus espectros de dispersión de rayos x respectivos. Sección Inferior (Arriba), Sección Superior (Abajo).

Tabla 4. Análisis elemental (EDX) para fase $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_2\text{Te}_4$. Sección Inferior

Elemento	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom Wt%	Element Wt %	Err. (1-Sigma)
Se	0.0461	2.434	16.27	11.23	+/- 0.37
Sn	0.3264	1.077	33.87	35.13	+/- 0.98
Te	0.3435	1.087	33.48	37.34	+/- 1.10
Ag	0.0848	1.043	9.38	8.84	+/- 0.48
Sb	0.0691	1.079	7.00	7.45	+/- 0.67

Tabla 5. Análisis elemental (EDX) para fase $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_2\text{Te}_4$. Sección Superior

Elemento	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom Wt%	Element Wt %	Err. (1-Sigma)
Se	0.0450	2.439	15.93	10.98	+/- 0.25
Sn	0.3353	1.073	34.72	35.97	+/- 0.91
Te	0.3379	1.083	32.85	36.59	+/- 1.10
Ag	0.0789	1.042	8.73	8.22	+/- 0.33
Sb	0.0768	1.074	7.76	8.25	+/- 1.30

Los resultados de microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM-EDX) en la fase $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_2\text{Te}_4$ para las secciones Inferior y Superior presentan una distribución homogénea de metales pesados en el material, este resultado se puede afirmar de acuerdo a las imágenes backscattering las cuales presentan una única tonalidad en la zona analizada.

Análisis elemental para la fase $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_2\text{Te}_4$ representados en las tablas 4 y 5, exponen la presencia de todos los elementos constituyentes para esta fase con un error máximo en la sección inferior de un 1,1% para el Teluro. Este porcentaje de error es mayor para este elemento debido a que en los Patrones de energía dispersiva de rayos X (EDX) existe un solapamiento del área bajo la curva, por lo tanto se genera una sobrestimación cuantitativa del elemento analizado. Efecto análogo se observa en la sección superior; sin embargo, el error asociado para el Teluro corresponde a un 1,3%. A pesar de obtener errores asociados a un 1,1 -1,3% de error, los análisis de SEM-EDX presentan errores de ~2,0%.

En base a las tablas 4 y 5 se ha calculado la composición para ambos sectores, obteniendo que la fase inferior tiene una composición $\text{AgSn}_{3,6}\text{Sb}_{0,74}\text{Se}_{1,7}\text{Te}_{3,6}$, y la sección superior $\text{AgSn}_{4,0}\text{Sb}_{0,89}\text{Se}_{1,8}\text{Te}_{3,8}$. Por lo tanto el promedio de las composiciones corresponde a $\text{AgSn}_{3,8}\text{Sb}_{0,82}\text{Se}_{1,8}\text{Te}_{3,7}$.

Posteriormente, se realizaron análisis de SEM-EDX mediante electrones secundarios y Backscattering de tal forma de comprobar la morfología y homogeneidad. Para este análisis se consideró la composición $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$ con una magnificación de 500x, para comprobar la presencia de metales y homogeneidad. Las imágenes de SEM se representan en la Figura 26.

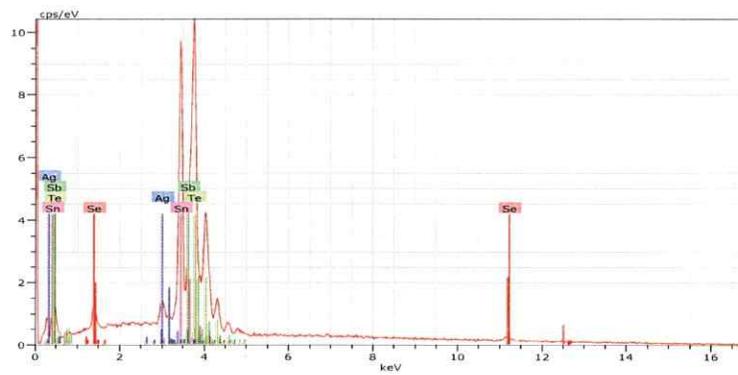


Figura 26. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$ y su espectro EDX. Área analizada $427 \mu\text{m}^2$.

Análisis de la Figura 26, demuestra que análisis SEM de electrones secundarios (Izquierda), presenta pequeños zonas oscuras en la superficie del material y ausencia de frontera de granos, debido a que el análisis se realizó a una pastilla de polvo policristalino comprimida y pulida. Sin embargo, de acuerdo a la imagen de backscattering se parecía que estas zonas oscuras corresponden a granos en la superficie.

Tabla 6. Análisis elemental (EDX) para fase $AgSn_{16}SbSe_2Te_{16}$ a una magnificación de 500x (análisis general).

Elemento	unn.	Atom Wt %	Element Wt %	Err. (1-Sigma)
Te	41.14	45.51	42.56	1.22
Sn	39.20	43.36	43.59	1.19
Se	4.57	5.06	7.64	0.25
Sb	3.65	4.04	3.96	0.15
Ag	1.84	2.04	2.26	0.10

Análisis SEM-EDX puntuales en dos zonas distintas con una magnificación de 2000x, para la fase $AgSn_{18}SbSe_2Te_{18}$, se pueden encontrar en el anexo.

3.1.5 Análisis Termogravimétrico (DSC)

Se realizó análisis Termogravimétrico (DSC/TG) a las fases $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_2\text{Te}_m$, con $m = 2, 4, 10, 16, 18$, de tal forma de poder determinar los puntos de fusión. Las condiciones de análisis como temperatura se realizaron entre 20-1000 °C con una aumento de temperatura de 10°C/min.

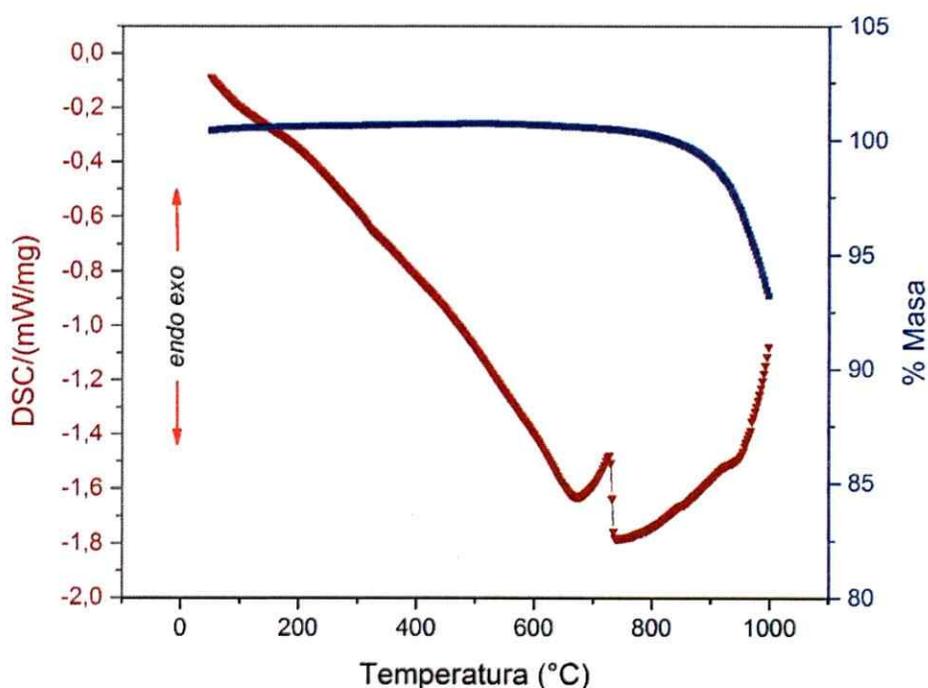


Figura 27. Análisis DSC-TG para la fase $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$

Análisis de DSC-TG para la fase $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$, presenta un proceso endotérmico lineal entre los 25°C y ~650°C, debido principalmente a una absorción de energía por el material para que finalmente se produzca la fusión ~673°C. La señal exotérmica indica la liberación de energía una vez que el material se encuentra fundido para luego estabilizarse a los 740°C aproximadamente.

De acuerdo a lo expuesto en la Figura 28, se observa que se produce un incremento en las temperaturas de fusión de acuerdo al aumento de la estequiometría de las fases TASST-*m*. La fase $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_2\text{Te}_4$, por ejemplo, presenta una señal débilmente endotérmica característica de una fusión a los $\sim 607^\circ\text{C}$. En el caso de la fase $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$, presenta la misma señal endotérmica a los 671°C , luego la fase $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$ a los $\sim 714^\circ\text{C}$ y finalmente la composición $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$ presenta un comportamiento distinto al resto de los materiales, pero su punto de fusión corresponde a $\sim 719^\circ\text{C}$. Por lo tanto, se experimenta un incremento de aproximadamente un 18% para el rango de composiciones estudiadas.

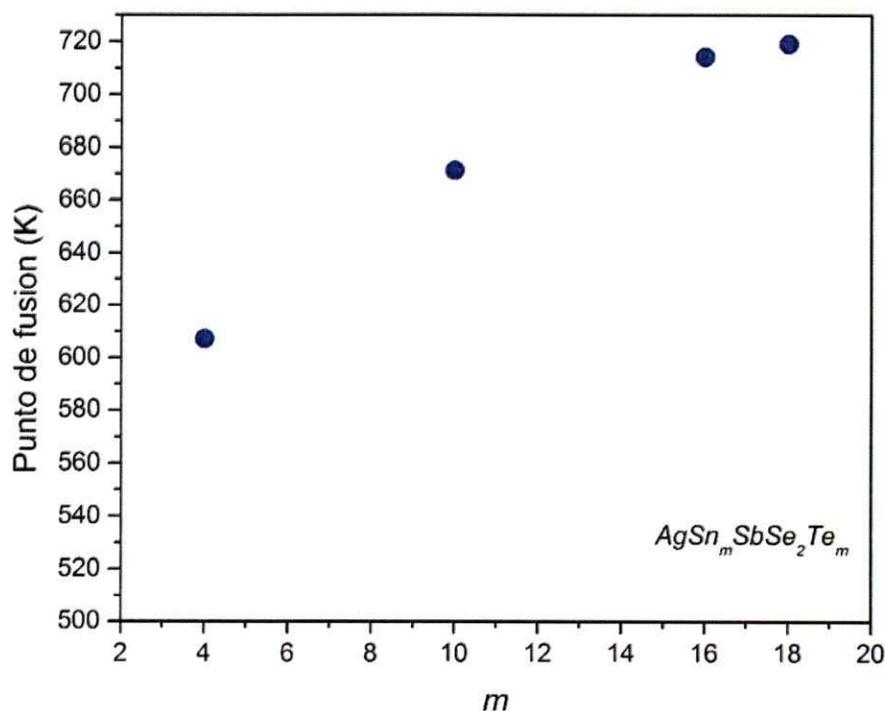


Figura 28. Puntos de fusión para las fases TASST-*m*

3.2 Preparación de pellets para medidas de transporte eléctrico

- 3.2.1 Preparación de pellets *TASST-m*
- 3.2.2 Difracción de Rayos X
- 3.2.3 Microscopia electrónica de barrido

3.2.1 Preparación de pellets TASST-m

Para realizar las medidas de propiedades físicas en estos materiales fue necesario obtener barras altamente densificadas. Los métodos utilizados se describen en la Figura 29. La formación de discos y pellets con distintas dimensiones, se ha realizado para todo el rango de fases propuestas mediante técnicas de molienda, agitación, corte y pulido. Los métodos investigados, utilizados y descritos para llevar a cabo el sinterizado de las muestras arrojaron excelentes resultados en todo el rango de materiales propuestos, es decir, desde la composición $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$ hasta $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$. Experimentalmente se obtuvieron discos altamente densificados y homogéneos en el caso de los métodos de calentamiento 1,2 y 3. Sin embargo, considerando factores de tiempo y eficiencia el mejor método para el sinterizado de estos materiales corresponde a las condiciones 1 y 3. Las condiciones de calentamiento del método 2 implica que la formación de pellets demora alrededor de 1 semana, sin embargo, utilizando el método 1 se logra un sinterizado óptimo de la muestra en aproximadamente 5 minutos. Por último el método 3, logra la formación de un pellets altamente homogéneo y densificado en aproximadamente 3 minutos.

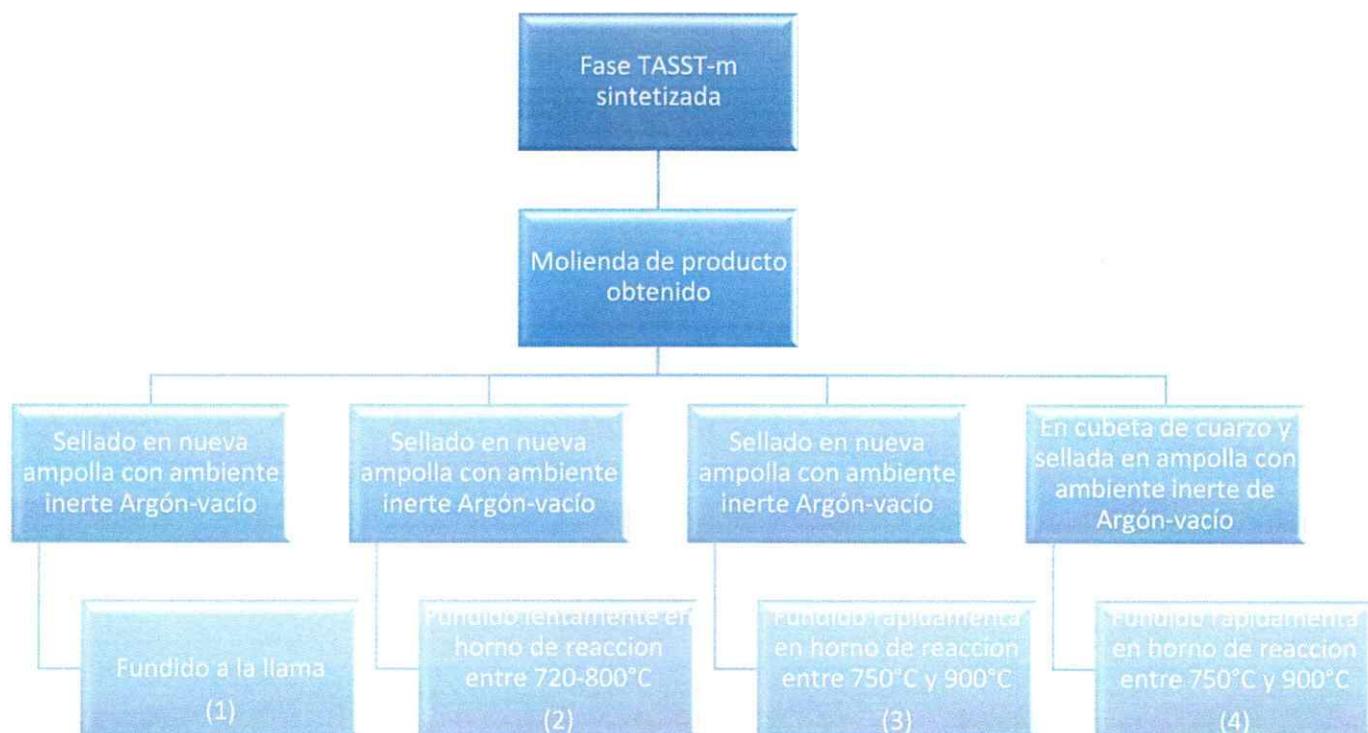


Figura 29. Diagrama Condiciones de sinterizado y formación de pellets para las fases $AgSn_mSb(Se,Te)_{2+m}$, $m = 2 - 18$. Descripción de métodos 1-4.

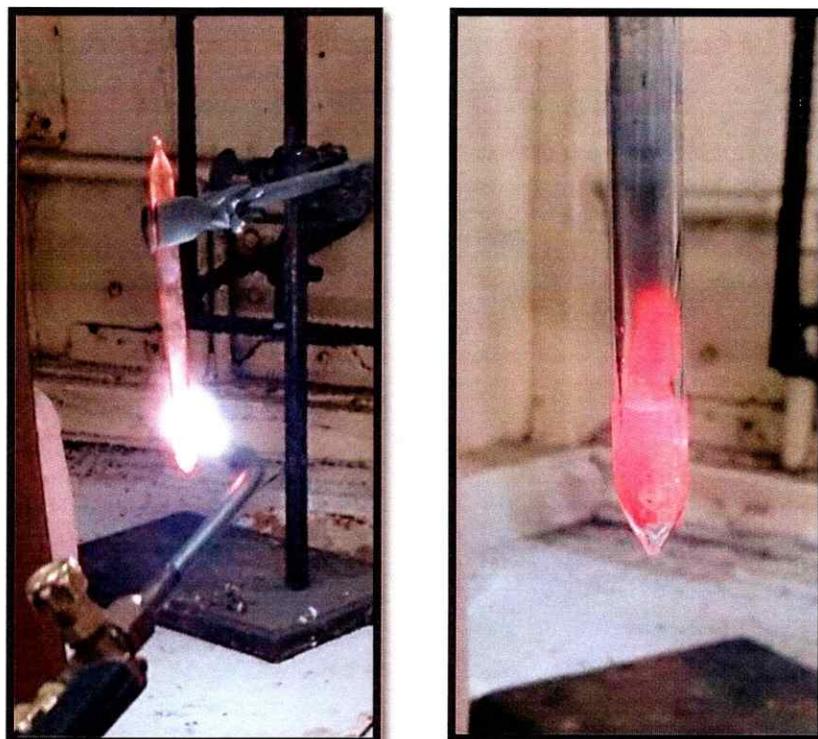


Figura 30. Sinterizado y formación de pellets mediante calentamiento a la llama.

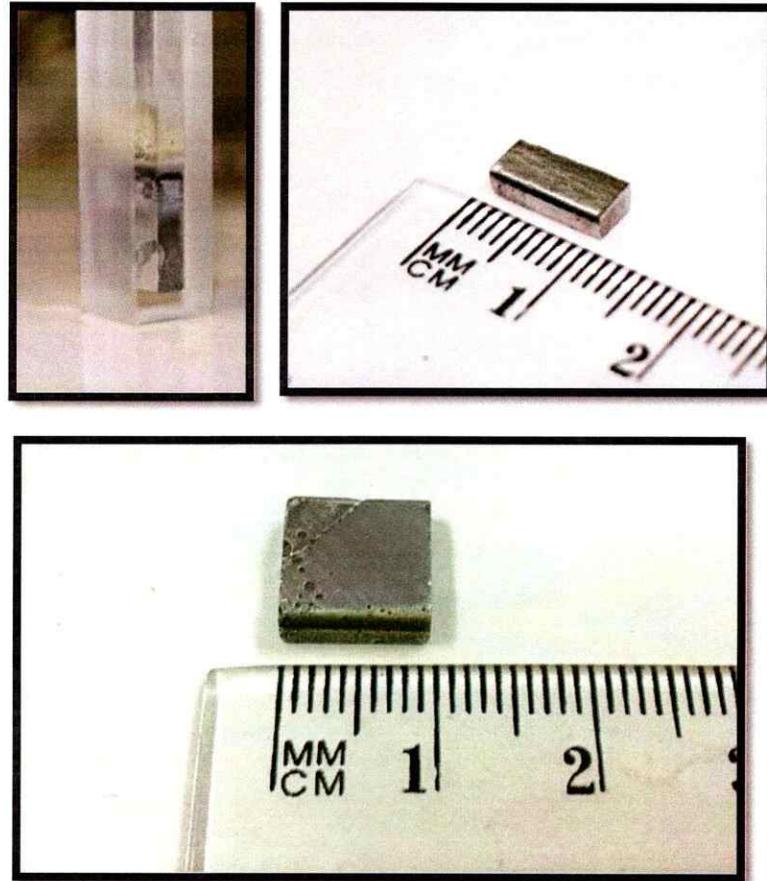


Figura 31. Sinterizado y formación de pellets en forma de paralelepípedo (Superior Derecha) y pellet cuadrado (Inferior) mediante calentamiento rápido en celda de cuarzo en horno.

Tabla 7. Características físicas pellets obtenidos de composición $AgSn_mSbSe_2Te_m$

Fase	Forma	Masa (g)	Dimensiones (cm)	Color
$AgSn_2SbSe_2Te_2$	Pellet	1,9020	8,2 x 8,2 x 3,0	Gris metálico brillante
	Pellet	0,6738	2,3 x 4,0 x 8,3	
$AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$	Pellet	2,0428	8,2 x 8,2 x 3,2	Gris metálico brillante
	Pellet	0,5945	2,2 x 3,9 x 8,3	

En el caso de la formación de pellets cuadrados y paralelepípedos, se ha descubierto que el mejor método corresponden a la utilización de celdas de cuarzo y calentadas en el horno (método 4). Este método permite la fabricación de pellets controlando las dimensiones necesarias para los análisis termoeléctricos de los materiales.

3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó un análisis DRX y SEM-EDX de los paralelepípedos obtenidos, de tal forma de poder comprobar experimentalmente que los métodos de calentamiento utilizados no afectaron la estructura cristalina y la composición química de estos.

La figura 32 expone una comparación de difractogramas de polvo para la muestra $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$ sinterizada mediante el método a la llama. Se observa una exacta correspondencia de las señales, además se observan señales agudas y bien definidas demostrando que se mantiene la cristalinidad de la muestra a pesar del calentamiento aplicado.

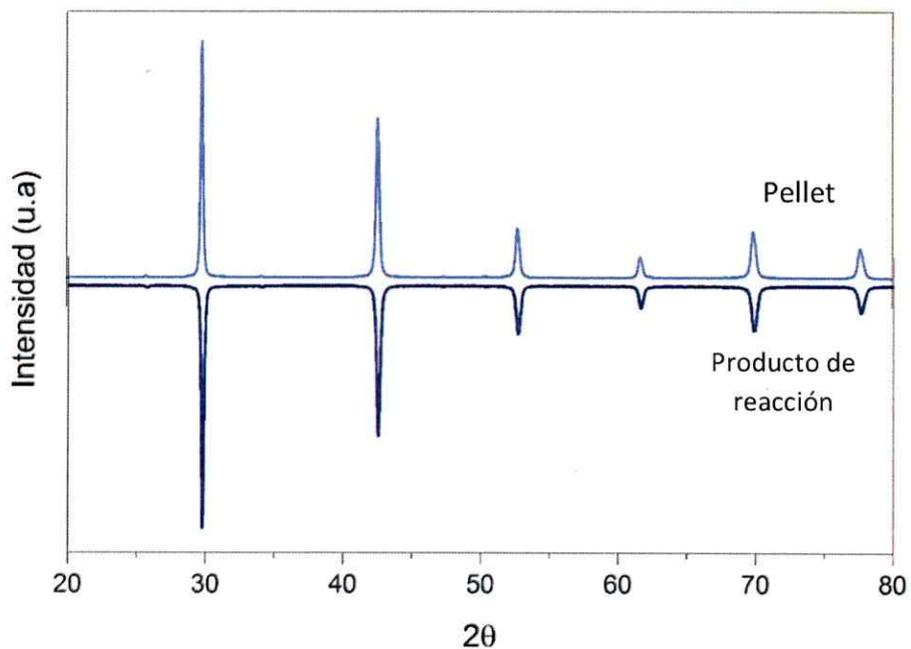


Figura 32. Comparación de difractogramas para fases TASST-2 para el material prístino y luego de la sinterización en forma de disco mediante calentamiento a la llama.

A continuación se expone la sinterización y análisis estructural mediante PDRX e indexaciones para las muestras TASST-m, realizadas a través de celdas de cuarzo para futuros análisis termoeléctricos (Figura 33). Se observa que no existe ninguna alteración en la estructura cristalina de las muestras, por lo tanto, este método es adecuado para la obtención de los materiales.

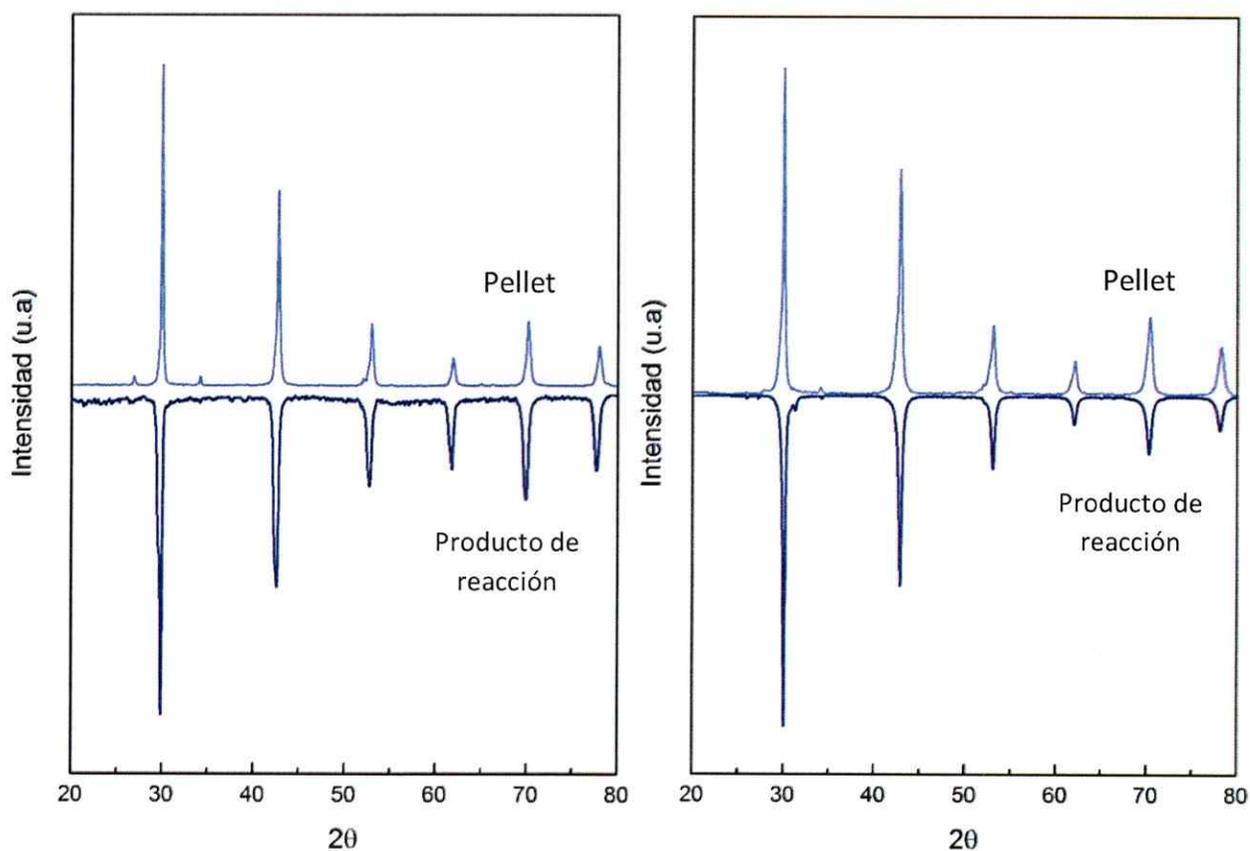


Figura 33. Comparación de difractogramas sintetizado (inicial) y pellet (final) para la fase $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$. Pellet 8x8x3 mm (Izquierda) y pellet 2x4x8 mm (Derecha)

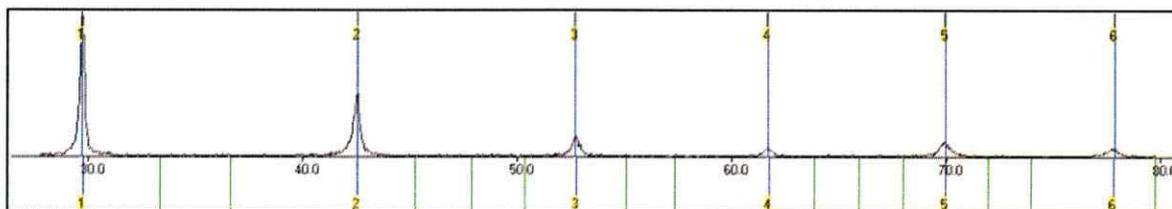


Figura 34. Indexación para la composición $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$, del material obtenido mediante la síntesis por método cerámico y a futuro utilizada para la formación de un paralelepípedo, en base a una red cubica con grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$

Tabla 8. Cálculo de valores de hkl para el material sintetizado de composición $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$, en base a un sistema cristalino con un grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. A futuro utilizada para la formación de un paralelepípedo.

H	K	L	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{obs-shift}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	diff
0	0	2	29.7100	29.7100	29.7184	-0.0084
0	2	2	42.5300	42.5300	42.5283	0.0017
2	2	2	52.7300	52.7300	52.7412	-0.0112
0	0	4	61.7000	61.7000	61.7130	-0.0130
0	2	4	69.9600	69.9600	69.9793	-0.0193
2	2	4	77.8500	77.8500	77.8289	0.0211

$$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\theta \text{ O-C})^{**2}) / (\text{Nref-Npar}) : 0.0154$$

$$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\theta \text{ O-C})^{**2}) / \text{Nref} : 0.0141$$

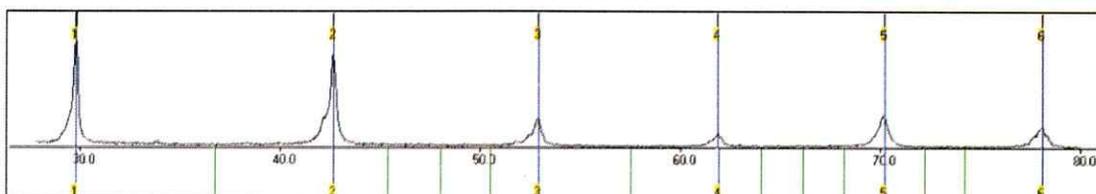


Figura 35. Indexación para la composición $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$, del material obtenido después de la sinterización en forma de paralelepípedo, en base a una red cubica con grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$

Tabla 9. Cálculo de valores de hkl para la fase sinterizada en forma de paralelepípedo de composición $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$, en base a un sistema cristalino con un grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$

H	K	L	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{obs-shift}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	diff
2	0	0	29.7900	29.7900	29.7924	-0.0024
2	0	2	42.6400	42.6400	42.6367	0.0033
2	2	2	52.9100	52.9100	52.8794	0.0306
4	0	0	61.8700	61.8700	61.8796	-0.0096
2	0	4	70.1800	70.1800	70.1744	0.0056
4	2	2	78.0500	78.0500	78.0540	-0.0040
2	0	0	29.7900	29.7900	29.7924	-0.0024

$$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\theta \text{ O-C})^{**2}) / (\text{Nref-Npar}) : 0.0148$$

$$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\theta \text{ O-C})^{**2}) / \text{Nref} : 0.0135$$

La comparación de los difractogramas de la Figura 33, ambos pellets con distintas dimensiones, muestran que las fases sintetizadas y sometidas al proceso de sinterizado no sufren alteración en la estructura cristalina del material. Cabe mencionar que el proceso de sinterizado se realizó con el fin de disminuir al mínimo la frontera de grano sin alterar la estructura cristalina de la muestra, por lo tanto, los resultados son los esperados. Por otra parte, la intensidad de las señales ha sido normalizada de tal forma de poder comprarlas y poder analizar sin error la cristalinidad de las muestras.

Se observa que el difractograma de la fase $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$, correspondiente al material sintetizado mediante el método cerámico, para su futura formación de pellet con dimensiones 8x8x3 mm, presenta gran cantidad de background originado por la baja cristalinidad de la muestra. Sin embargo, después del programa de sinterizado se observa claramente que existe una correspondencia de las señales, que además, son agudas y bien definidas características de materiales altamente cristalinos.

Por otra parte, en el caso del material relacionado con la formación del pellet con dimensiones 2x4x8 mm, se observan las mismas características descritas anteriormente, es decir, correspondencia de las señales, misma intensidad, sin alteración en la cristalinidad. Sin embargo, se observa además una atenuación en la intensidad de la señal adyacente a la señal correspondiente al hkl (002). Además, se logró la atenuación y/o casi eliminación de algunas señales, entre los 25-30° en 2θ , no indexables a través de un grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Análogamente a los resultados obtenidos para algunas fases TASST-m descritas en el capítulo anterior, se observa la presencia de una señal cercana a los 35° en 2θ no indexable. Esta impureza fue comparada con la fase secundaria Ag_2Te y AgTe coincidiendo con la señal descrita, sin embargo, corresponde a una impureza menor al 5%.

De acuerdo a los resultados expuestos anteriormente, podemos determinar la estructura cristalina de las fases sintetizadas, la cual corresponde a un sistema cubico con un grupo espacial $Pm\bar{3}m$. En base a esto es necesario calcular el porcentaje de densificación (%D), el cual corresponde a la relación entre la densidad cristalográfica ($d_{Cristalográfica}$) y la densidad experimental ($d_{Experimental}$):

$$\%D = \frac{d_{Experimental}}{d_{Cristalográfica}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 10}$$

La determinación de la densidad experimental se realiza obteniendo el volumen y la masa de la muestra. Las mediciones del pellet en forma de paralelepípedo y cuadrados, sinterizado para la composición $AgSn_2SbSe_2Te_2$ y $AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$, se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Densidades pellets sinterizados

Composición	Dimensiones Pellet	Masa (g)	Volumen (cm ³)	Densidad (g/cm ^{*3})
$AgSn_2SbSe_2Te_2$	2x4x8 mm	0,6738	0,07475	9,0140
	8x8x3 mm	1,9020	0,1988	9,5674
$AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$	2x4x8 mm	0,6078	0,07133	8,5210
	8x8x3 mm	2.0428	0,2167	9,2469

A continuación se obtuvo la densidad cristalográfica, para la muestra $AgSn_2SbSe_2Te_2$ y $AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$. Para esto nos planteamos un modelo estructural a partir de los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld en la sección 3.1.3. En la celda unitaria se presenta un ordenamiento aleatorio en las posiciones cristalinas.

Tabla 11. Porcentaje de densificación (% D) calculados para las fases TASST-m sinterizadas

Fase	Dimensiones	% D
$AgSn_2SbSe_2Te_2$	2x4x8 mm	~98
	8x8x3 mm	~97
$AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$	2x4x8 mm	~96
	8x8x3 mm	~97

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido y análisis elemental (SEM-EDX)

Los resultados demuestran que los pellets son materiales con una distribución de metales pesados totalmente homogéneos y sin impurezas detectables a nivel instrumental. Una forma de poder determinar la homogeneidad de las muestras es a través de varios análisis en distintos sectores del material obtenido. Para ello, se realizaron análisis en distintas zonas del material y varios análisis puntuales. La Figura 36 muestra imágenes correspondientes a las fases $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$ analizada en una zona con una magnificación de 2000x.

Por otra parte la figura 39 muestra el análisis SEM con imágenes de electrones secundarios y Backscattering para el pellet de la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$ en forma de paralelepípedo. Se realizaron análisis puntuales en dos zonas distintas con el fin de poder comprobar la completa homogeneidad que presenta la muestra, además demostrando que el método utilizado para la sinterización y formación de pellet en estos materiales no altera la estructura química, y se logran porcentajes de densificación elevados.

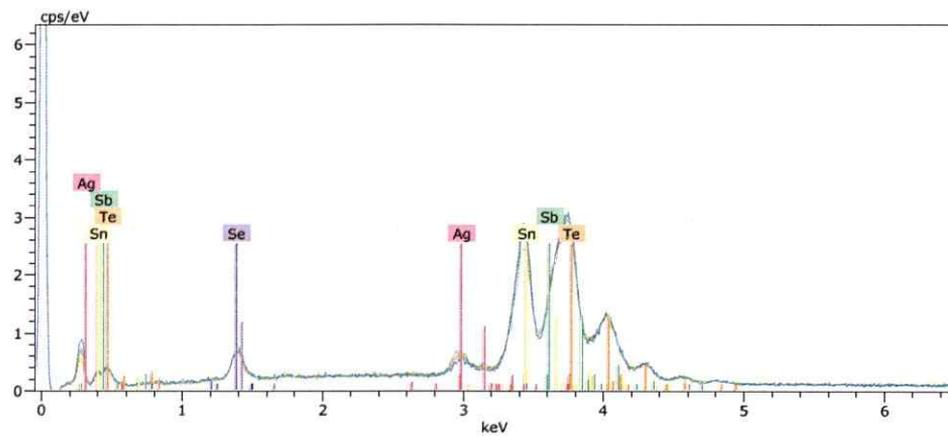


Figura 36. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$ y su espectro de dispersión de rayos X (EDX). Área analizada $407\mu\text{m}^2$

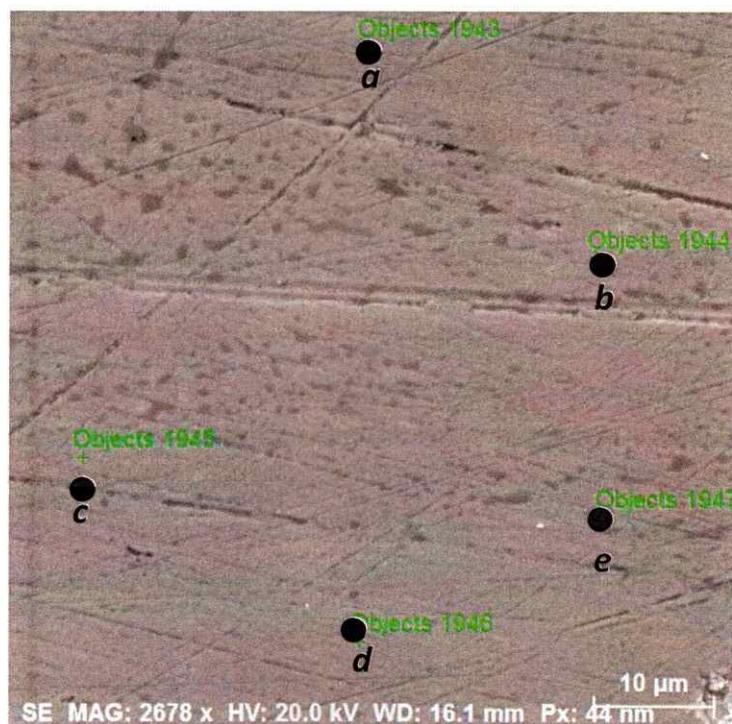


Figura 37. Imagen SEM de electrones secundarios (SE) para la fase $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$, indicando las 5 zonas de análisis puntual como ● a, b, c, d, e.

Tabla 12. Análisis elemental (EDX) para los 5 análisis puntuales a 2000x representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$.

Espectro	Porcentaje en masa normalizado (%)					Composición
	Se	Ag	Sn	Sb	Te	
Puntual a	6.50	3.18	44.02	7.46	38.83	$\text{AgSn}_{12,6}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_{2,79}\text{Te}_{10,3}$
Puntual b	6.22	3.71	42.75	8.35	38.97	$\text{AgSn}_{10,5}\text{Sb}_{1,99}\text{Se}_{2,29}\text{Te}_{8,88}$
Puntual c	6.28	4.88	38.47	10.43	39.93	$\text{AgSn}_{7,16}\text{Sb}_{1,89}\text{Se}_{1,76}\text{Te}_{6,92}$
Puntual d	6.34	3.86	43.15	7.84	38.82	$\text{AgSn}_{10,2}\text{Sb}_{1,79}\text{Se}_{2,24}\text{Te}_{8,50}$
Puntual e	6.16	2.91	45.15	6.66	39.11	$\text{AgSn}_{10,4}\text{Sb}_{1,95}\text{Se}_{2,27}\text{Te}_{11,4}$
Valor prom.	6.30	3.71	42.71	8.15	39.13	$\text{AgSn}_{10,5}\text{Sb}_{1,95}\text{Se}_{2,32}\text{Te}_{8,92}$
Diferencia	0.13	0.76	2.54	1.41	0.46	
Dif. Prom	0.06	0.34	1.14	0.63	0.21	

Los resultados obtenidos exponen que el pellet de composición $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$, presenta una única tonalidad en las imágenes de Backscattering, por lo tanto, se puede inferir que existe una distribución homogénea de metales pesados en el material. Además, la imagen de electrones secundarios informa que el material se encuentra en forma de un gran grano, debido a la nula presencia de microestructuras y fronteras de grano características de materiales con bajo porcentaje de densificación. Las líneas que se observan en las imágenes corresponden a marcas provocadas por el lijado y rectificación del material con el fin de obtener las dimensiones necesarias.

De acuerdo al espectro de dispersión de rayos X en la Figura 36, se observa que las señales correspondiente a la Plata ($\sim 0,25$ y $3,0$ Kev) y al Selenio ($\sim 1,4$ Kev) son señales bien definidas y sin solapamiento con otras señales, por ende no existe un problema de cuantificación en la determinación de la estequiometría para estas especies. En cambio las señales correspondientes a Sn ($\sim 0,4$; $3,4$; $3,6$ Kev), Sb ($\sim 3,4$; $3,6$ Kev) y Te ($\sim 0,45$; $3,8$ Kev) tienen solapamiento entre ellas, principalmente en el sector entre $3,0$ - $4,0$ Kev, por ende la cuantificación de estos elementos resulta no tan exacta. Sin embargo, considerando estos factores y tomando en cuenta todos los análisis puntuales realizados en la figura 38, se logra obtener un promedio de estequiometría con un valor de $\text{AgSn}_{10,5}\text{Sb}_{1,95}\text{Se}_{2,32}\text{Te}_{8,92}$. Presentando solamente diferencias estequiométricas en el Antimonio y en el Teluro.

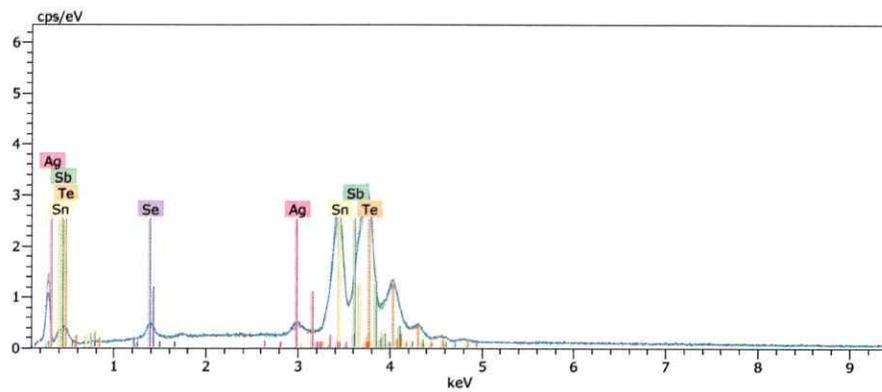
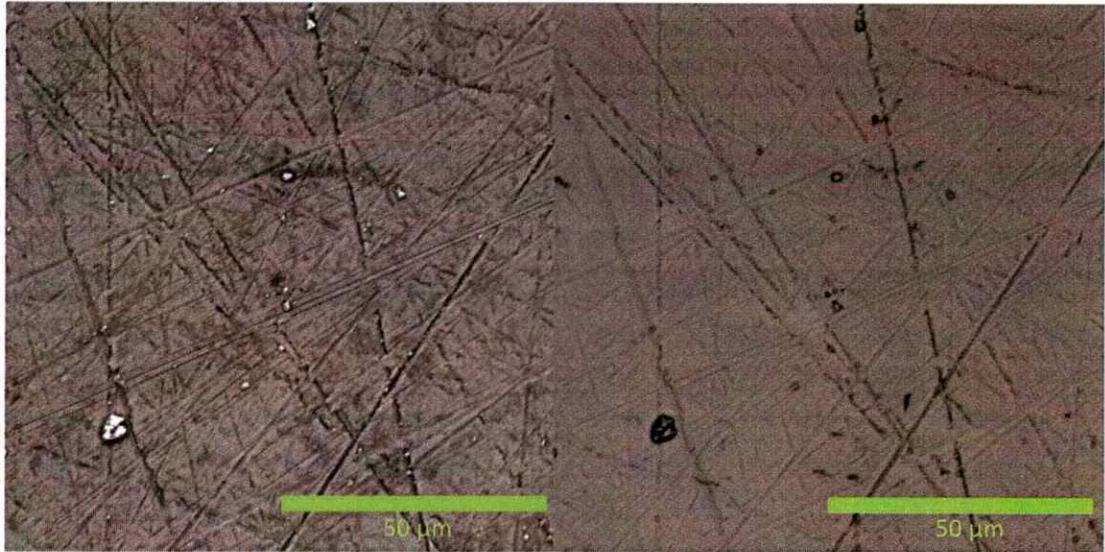


Figura 38. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$ y su espectro de dispersión de rayos x (EDX). Área analizada $407 \mu\text{m}^2$. Zona 1

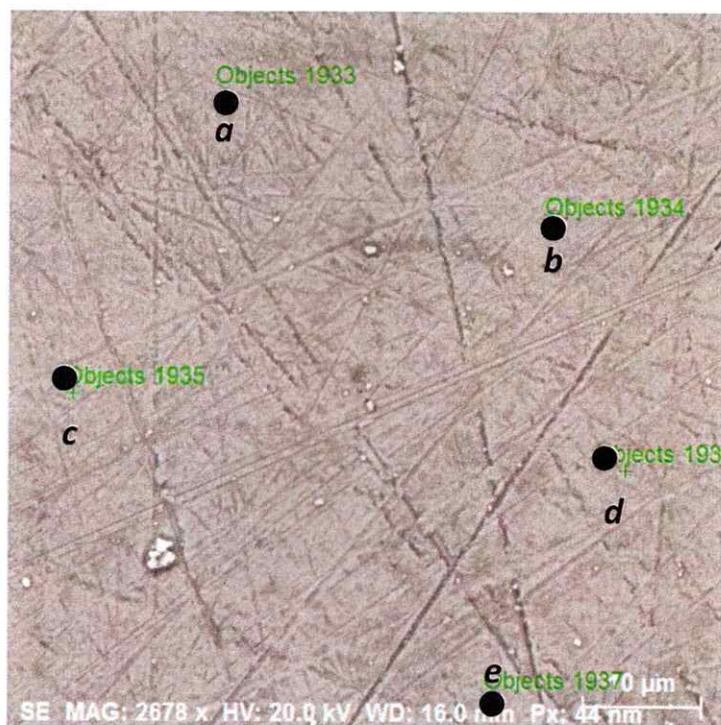


Figura 39. Imagen SEM de electrones secundarios (SE) para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$, indicando las 5 zonas de análisis puntual como ● a, b, c, d, e. Zona 1.

Tabla 13. Análisis elemental (EDX) para los 5 análisis puntuales a 2000x representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$. Zona 1.

Espectro	Porcentaje en masa normalizado (%)					Composición
	Se	Ag	Sn	Sb	Te	
Puntual a	3.96	2.82	44.41	7.23	41.58	$\text{AgSn}_{14,3}\text{Sb}_{2,27}\text{Se}_{1,92}\text{Te}_{12,5}$
Puntual b	3.26	2.51	46.43	5.47	42.33	$\text{AgSn}_{16,8}\text{Sb}_{1,93}\text{Se}_{1,77}\text{Te}_{14,3}$
Puntual c	2.56	1.79	48.38	4.31	42.95	$\text{AgSn}_{24,6}\text{Sb}_{2,13}\text{Se}_{1,95}\text{Te}_{20,3}$
Puntual d	3.57	1.76	47.30	5.93	41.45	$\text{AgSn}_{24,4}\text{Sb}_{2,98}\text{Se}_{2,77}\text{Te}_{19,9}$
Puntual e	3.21	2.58	45.96	5.65	42.59	$\text{AgSn}_{18,4}\text{Sb}_{2,21}\text{Se}_{1,97}\text{Te}_{15,6}$
Valor prom.	3.31	2.29	46.50	5.72	42.18	
Diferencia:	0.52	0.49	1.49	1.04	0.65	
Dif. prom:	0.23	0.22	0.67	0.47	0.29	

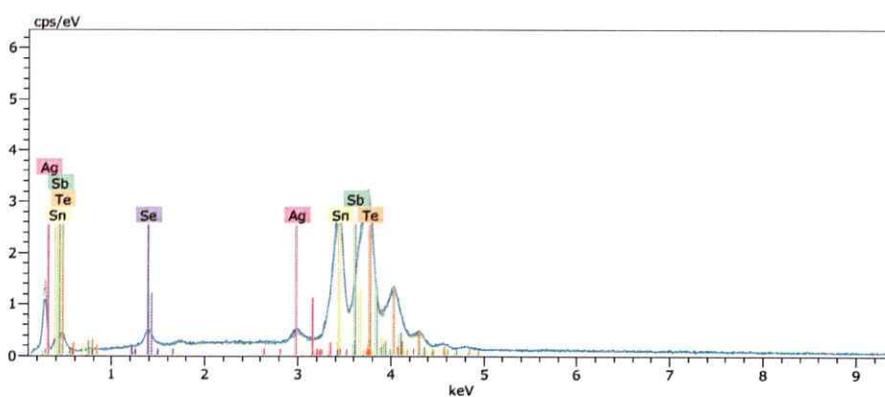
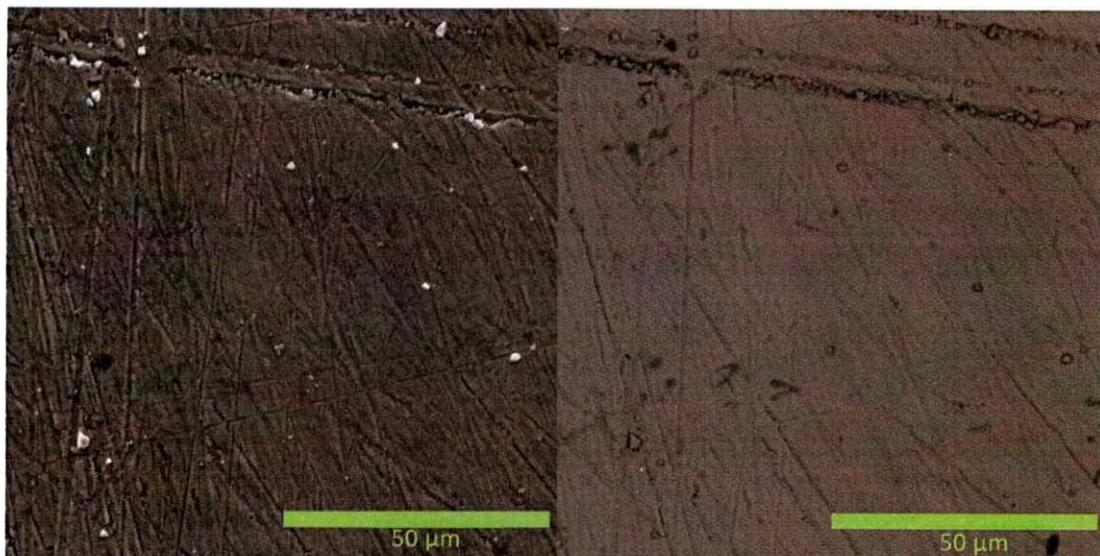


Figura 40. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$ y su espectro de dispersión de rayos x (EDX). Área analizada $104 \mu\text{m}$. Zona 2.

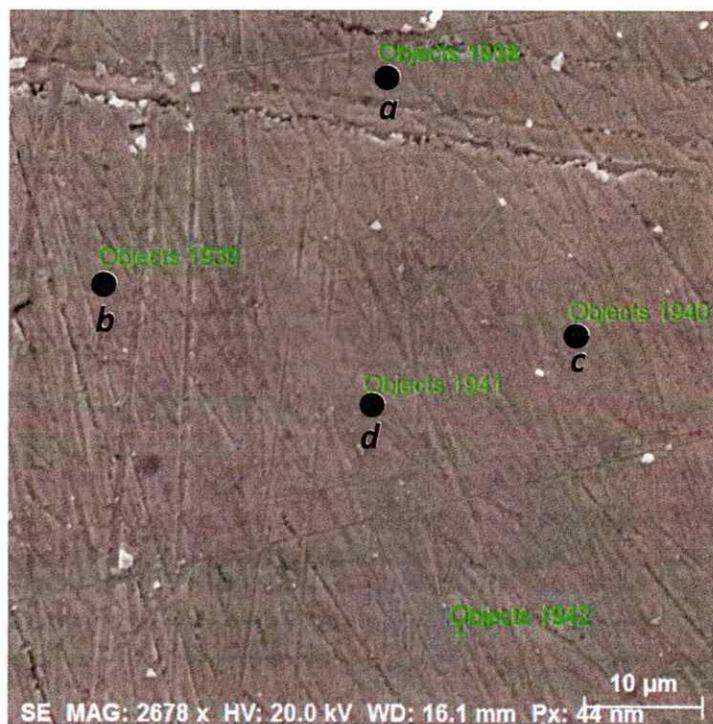


Figura 41. Imagen SEM de electrones secundarios (SE) para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$, indicando las 5 zonas de análisis puntual como • a, b, c, d. Zona 2.

Tabla 14. Análisis elemental (EDX) para los 4 análisis puntuales a 2000x representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$. Zona 2.

Espectro	Porcentaje en masa normalizado (%)				
	Se	Ag	Sn	Sb	Te
Puntual a	3.25	3.02	45.07	7.74	40.92
Puntual b	3.16	2.12	47.19	5.29	42.25
Puntual c	2.62	1.72	46.96	5.77	41.93
Puntual d	3.57	2.37	45.75	7.06	41.24
Valor prom.	3.40	2.31	46.24	6.47	41.59
Diferencia	0.23	0.54	1.00	1.13	0.61
Dif. Prom	0.10	0.24	0.45	0.51	0.27

De acuerdo a las Figuras 38 y 40 correspondiente a los análisis en dos zonas con una magnificación de 2000x y un área de análisis de $407\mu\text{m}^2$, realizados para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$, se observa una completa homogeneidad en la muestra. De la misma forma que para el pellet de composición $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$ existen surcos en la superficie del material originados por el lijado y rectificado de la barra para lograr las dimensiones deseadas. Además, en las imágenes de backscattering se observan pequeños granos blancos en la superficie, pero corresponden al mismo material en forma de polvo originado por el lijado.

Analizando la microestructura, se aprecia que no existen daños o alteraciones en el material como formación de monocristales en la superficie o grietas debido al proceso de sinterización. Además las características morfológicas del material infieren la presencia de un gran grano con un alto porcentaje de densificación.

Análogamente a los resultados obtenidos en el pellet de *TASST-10*, existe un problema de cuantificación para la determinación de la estequiometría. Este problema es originado por la cercanía en los valores de energía para cada elemento presentando variaciones principalmente en los elementos como Estaño, Antimonio y Teluro. De acuerdo a los análisis puntuales realizados en la zona 1 se obtiene una composición promedio de $\text{AgSn}_{18,4}\text{Sb}_{2,21}\text{Se}_{1,97}\text{Te}_{15,6}$ y en la zona 2 un promedio de $\text{AgSn}_{18,2}\text{Sb}_{2,48}\text{Se}_{2,01}\text{Te}_{15,2}$, obteniendo una composición promedio en la muestra de $\text{AgSn}_{18,3}\text{Sb}_{2,35}\text{Se}_{1,99}\text{Te}_{15,4}$.

3.3 Propiedades de transporte eléctrico

Las propiedades eléctricas de $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$ (TASST-2) y $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$ (TASST-10) incluyen medidas de conductividad térmica k , conductividad eléctrica σ , coeficiente Seebeck S , concentración de portadores de carga n y movilidad de los portadores μ . Estas propiedades fueron medidas en las barras o paralelepípedos descritos (ver detalles en secciones 2.2 y 3.2). Solo en el caso de $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$ y $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$ fue posible obtener barras que no presentaran fracturas durante las mediciones de las propiedades de transporte eléctrico.

Las medidas de conductividad eléctrica para la fase $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$ se observan en la Figura 42. Se aprecia una dependencia lineal entre la conductividad eléctrica y el aumento de la temperatura (R -pearson= -0,979) $\sigma \sim T^{-n}$, donde existe una disminución de un 15% aproximadamente en el rango de temperatura analizado; lo cual corresponde a un comportamiento de semiconductor degenerado. Además, se muestra el comportamiento del factor de Seebeck para la fase TASST-2, presentando el mismo comportamiento lineal con respecto a la temperatura. La pendiente de S vs T es positiva, lo cual indica que los materiales presentan un comportamiento de semiconductores tipo-p, con un incremento en el valor de coeficiente Seebeck de un 20% aproximadamente en el rango de temperatura medido.

Por otra parte la Figura 43 expone la resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck para la composición $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$, con comportamiento similar al compuesto $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$.

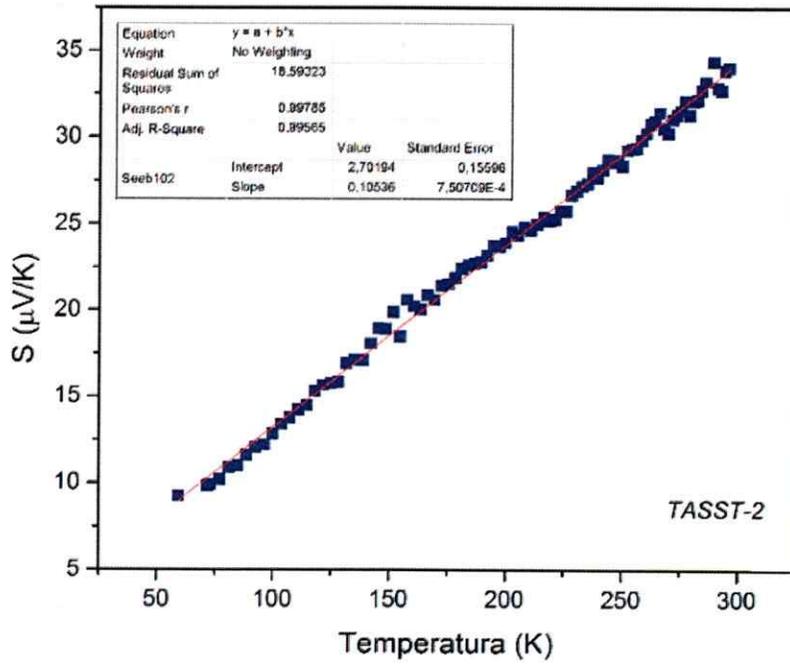
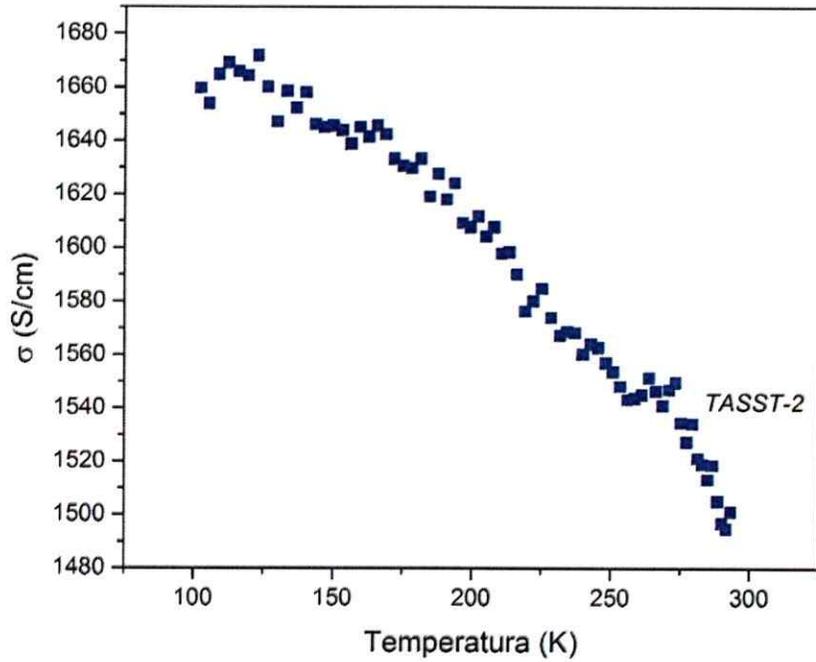


Figura 42. Análisis de conductividad eléctrica y Coeficiente Seebeck para la fase TASST-2. Superior corresponde a Conductividad eléctrica e Inferior a Coeficiente Seebeck.

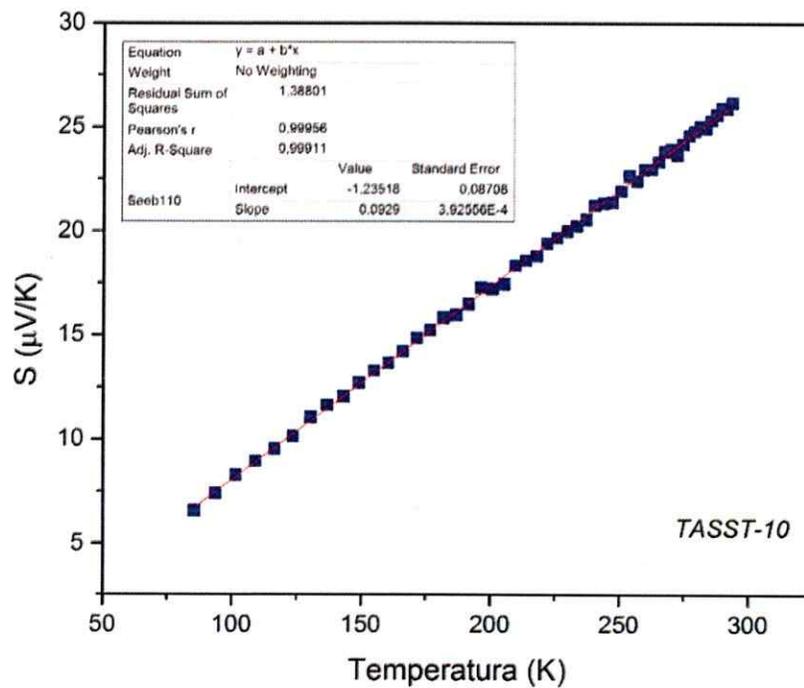
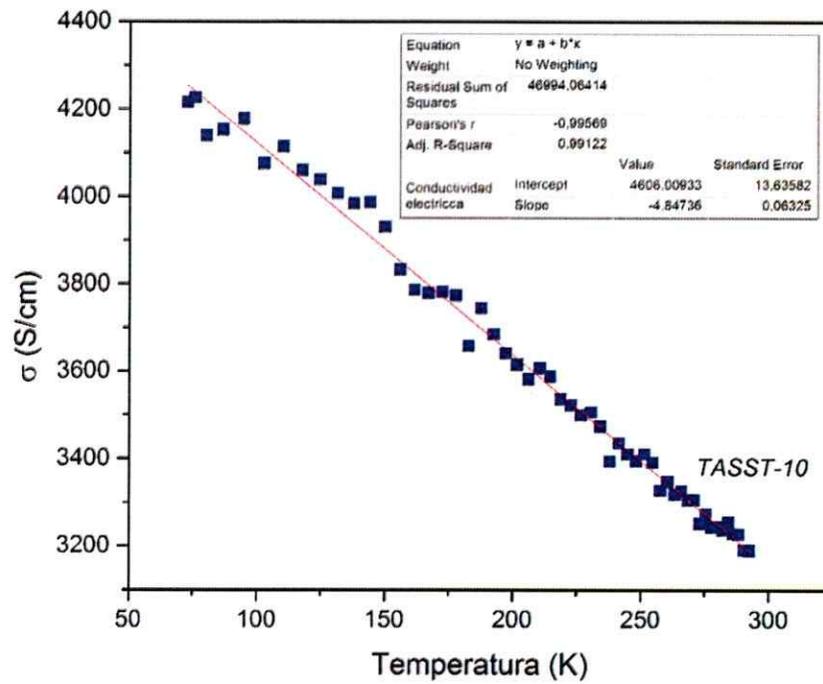


Figura 43. Análisis de resistividad eléctrica y Coeficiente Seebeck para la fase TASST-10. . Superior corresponde a Conductividad eléctrica e Inferior a Coeficiente Seebeck.

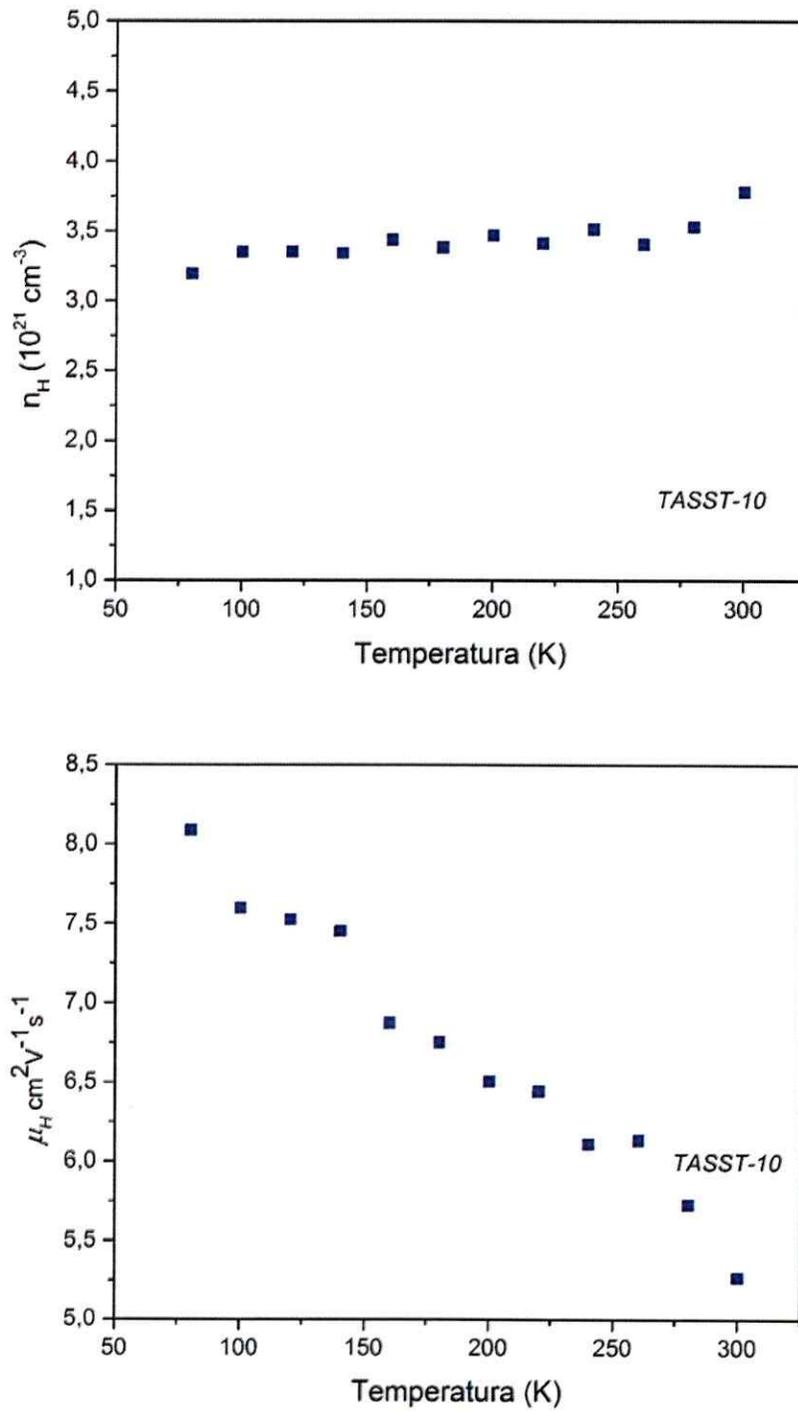


Figura 44. Concentración de portadores de carga (n) y Movilidad de los portadores (μ_H) para la fase TASST-10

En el caso de la fase TASST-10 existe una disminución de la conductividad eléctrica de un 33% aproximadamente y en el caso del coeficiente Seebeck un aumento de 40% aproximadamente. Sin embargo, se presentan valores más altos de coeficiente Seebeck para $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$, por ejemplo, para una temperatura de ~ 50 K el valor del coeficiente Seebeck es prácticamente el doble en comparación a la fase $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$. En cambio el caso de la conductividad eléctrica a la misma temperatura, la fase TASST-2 tiene una magnitud casi tres veces mayor que la fase TASST-10 a la misma temperatura.

Por otra parte la Figura 44, expone la concentración de portadores de carga y movilidad de los portadores para la composición $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$. La concentración es prácticamente constante dentro del rango de temperatura con valores entre los $3,20 \cdot 10^{21}$ $3,87 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$. Una cantidad de portadores de carga de este orden de magnitud, es característico de semiconductores degenerados, razón por la cual se puede explicar que las magnitudes de la conductividad eléctrica sean tan altos y experimenten una disminución a medida que aumenta la temperatura. Además la Figura 44, muestra la movilidad de los portadores de carga presentes en TASST-10. La movilidad de los portadores se obtuvo de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\sigma = n \cdot Z \cdot e \cdot \mu$$

Donde σ corresponde a la conductividad eléctrica, Z y e la carga del electrón y μ a la movilidad del portador. De acuerdo a los valores de coeficiente Seebeck obtenidos, se puede determinar que la movilidad calculada corresponde a la movilidad de los huecos (μ_h) generados en la banda GAP. Además, los portadores de carga son independientes del gradiente de temperatura, manteniéndose prácticamente constantes en el rango analizado.

El decaimiento de la movilidad desde los 8,2 cm²/Vs hasta 5,5 cm²/Vs entre un rango de temperatura de 75 y 300 K respectivamente, se debe a la disminución de la conductividad eléctrica (~30%).

Por otra parte, existe una dependencia entre la temperatura y el coeficiente Seebeck en los semiconductores degenerados. Esta relación está dada por:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^2 \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde S corresponde al coeficiente Seebeck, m* es la masa efectiva, k_B es la constante de Boltzmann, e es la carga del electrón, h es la constante de Planck y n es la concentración de portadores de carga. Graficando el coeficiente Seebeck, de acuerdo a la ecuación 9, dentro de un rango de temperatura de 78 K ≤ T ≤ 300, fue posible calcular la masa efectiva m* ~ 3.5 m₀, para la fase TASST-2. Donde se han calculado valores de m* ~ 6m₀, para la fase Ag_{0.85}SnSb_{1.15}Te₃.

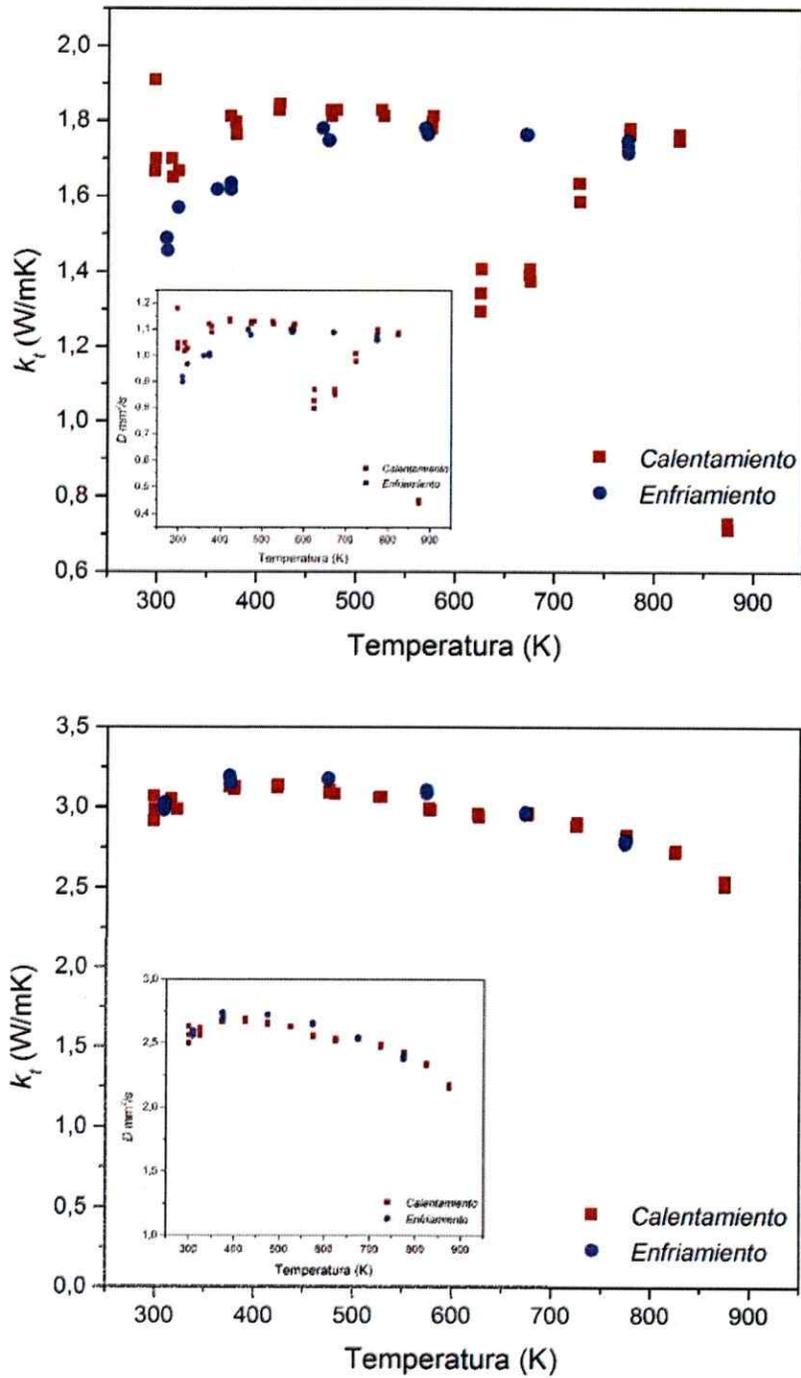


Figura 45. Medición de la conductividad térmica (k) para las composiciones $AgSn_2SbSe_2Te_2$ (Superior) y $AgSn_{10}SbSe_2Te_{10}$ (Inferior). Grafica interior corresponde a los valores de Difusividad térmica (D) para cada fase respectivamente.

Las medidas de conductividad térmica total (k_t) y Difusividad térmica (D) para los materiales expuestos en la Figura 45, se han realizado con rampas de calentamiento y enfriamiento entre los 300-900 K, asumiendo la ley de Dulong-Petit para el cálculo de la Difusividad térmica (D) (Ecuación 4). En base a esto se observa que la composición $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$ presenta los valores de conductividad térmica menores a los observados para la fase $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$, por ejemplo a los 300K presenta un valor de $\sim 1,6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ en comparación a los $\sim 3\text{W/m}\cdot\text{K}$ para la fase TASST-10. Sin embargo, el comportamiento del material es anómalo en todo el rango de medición, observándose pequeñas grietas en la superficie del material, con presencia de pequeñas volatilizaciones (ver análisis de microestructura en anexo). Además, en el caso de los materiales TASST-2 se observa un cambio abrupto en la conductividad térmica alrededor de los 600K con una disminución de un 40% aproximadamente, sin embargo este valor vuelve a incrementar hasta llegar nuevamente a $1,8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Sin embargo, los valores de la conductividad durante el enfriamiento presentan un comportamiento casi lineal.

Caso contrario se observa para la composición $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$, la cual presenta un comportamiento casi lineal en todo el rango de medición, ya sea, durante el calentamiento o el enfriamiento. Aunque presenta una pequeña similitud con la fase TASST-2, una leve caída alrededor de los 600K, pero es una caída lineal sin sobresaltos. Esta caída en el valor de la conductividad logra alcanzar un mínimo de $2,5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ a los 900K.

$$k_e = L \cdot \sigma \cdot T$$

Ley de Wiedmann-Franz

Utilizando la ley de Wiedmann-Franz, fue posible calcular la conductividad térmica, su contribución electrónica (k_e), obteniendo

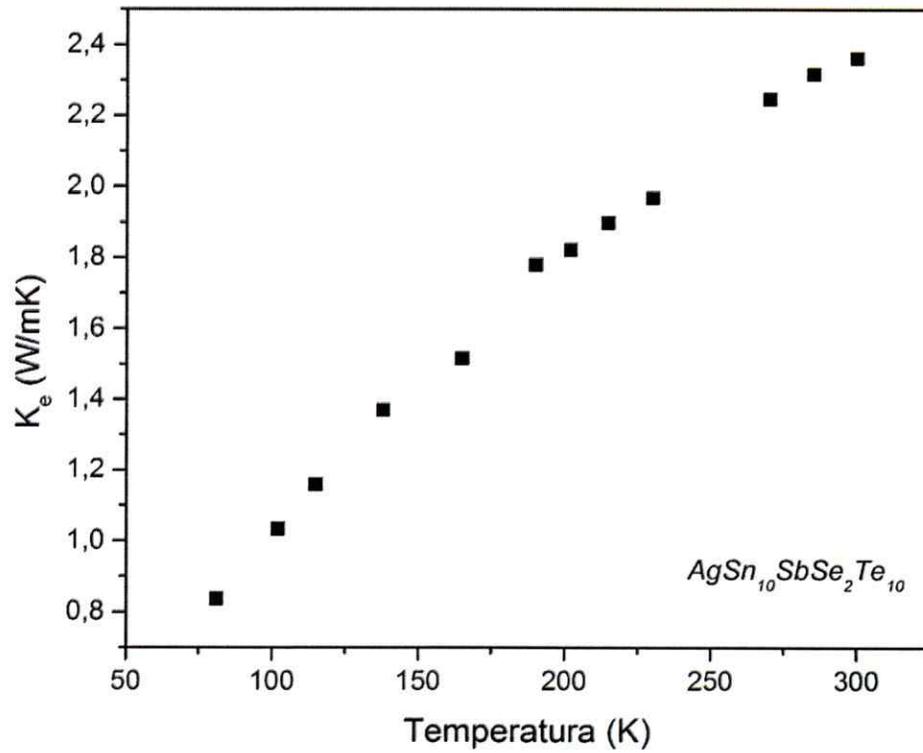


Figura 46. Conductividad termica contribucion electronica (k_e) para la fase TASST-10

4. DISCUSIÓN GENERAL

Los resultados expuestos en este trabajo de investigación en conjunto con la información bibliográfica consultada, exponen que es posible la síntesis de nuevos materiales termoeléctricos basados en calcogenuros mixtos libres de Plomo. El método de síntesis utilizado permitió la obtención de fases altamente densificadas. La pureza de las fases sintetizadas fue corroborada por análisis estructurales (PDRX y refinamiento Rietveld) y elementales (SEM-EDX). Experimentalmente y luego confirmado por los análisis de PDRX muestra que solo es posible la síntesis de materiales de fórmula general $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_2\text{Te}_m$, ya que, las fases $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_3\text{Te}_3$ y $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_6\text{Te}_6$ presentan una mezcla de compuestos y no coinciden con la información de literatura y con los resultados esperados. Por otra parte las fases, $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_m\text{Te}_2$, con $m = 2-18$ fueron experimentalmente inviables. Es por esto, que este trabajo de investigación se centró en la síntesis y caracterización de fases con fórmula $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_2\text{Te}_m$ con $m = 2, 4, 10, 16, 18$.

De acuerdo a los patrones de difracción de rayos X, las fases sintetizadas cristalizan en un sistema cúbico con grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Cabe destacar, que la ley de Vegard se cumple parcialmente entre los rangos de estequiometría $m = 4-10$ y $m = 10-18$ presentando ajustes de r^2 de 0,998 y 0,999 respectivamente.

El refinamiento Rietveld para las fases propuestas, muestra que los materiales tienen un grupo espacial $Pm\bar{3}m$, con una densidad cristalográfica de $6,6521 \text{ g/cm}^3$ (TASST-2), $8,6234 \text{ g/cm}^3$ (TASST-10). De esta forma, se han logrado porcentajes de densificación (%D) de un $\sim 97\%$. Por otra parte, el Selenio y el Teluro presentan un entorno octaédrico en la red, posicionándose en los vértices del cubo, mientras que los átomos de Plata, Estaño y Antimonio, están en las aristas y caras del cubo, con posiciones estadísticas.

Los parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento coinciden con los parámetros obtenidos mediante la indexación de difractogramas, presentando solamente errores de un 1,3% para el caso de la fase TASST-2 y de un 0,67% para la fase TASST-18. De acuerdo, fue posible plantear un modelo cristalográfico de las fases propuestas (Figura 47).

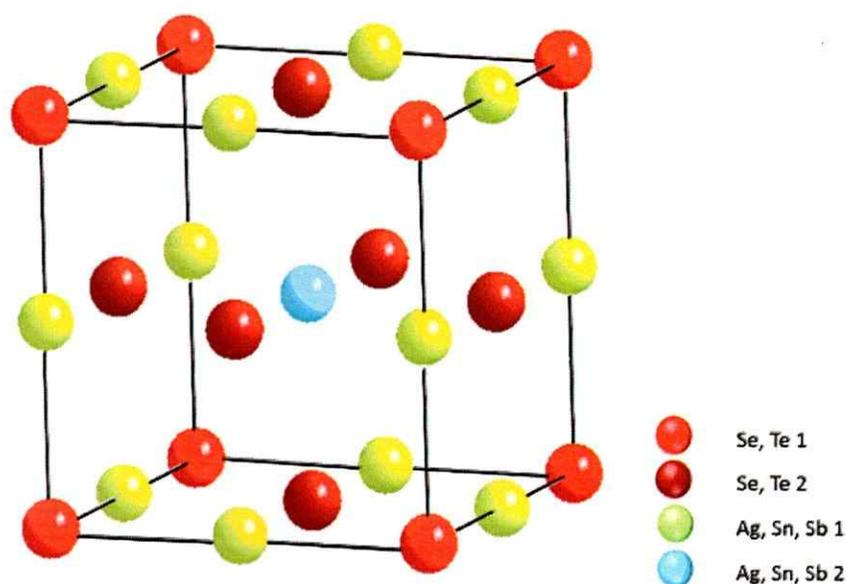


Figura 47. Modelo cristalográfico obtenido por refinamiento Rietveld

Los análisis de microscopía electrónica de barrido para las fases TASST-m muestran que el método de síntesis permite la obtención de materiales homogéneos con las estequiometrías esperadas. Imágenes de SEM-ES muestran que la morfología del material es homogénea. Las imágenes de SEM-BS presentan una distribución homogénea de metales pesados en el material. Experimentalmente se obtuvieron los mejores paralelepípedos o barras para las fases *TASST-2* y *TASST-10*. Se comprobó que el método utilizado no altera la

estructura cristalina del material, incluso es capaz de eliminar pequeñas impurezas detectadas por DRX. En base a esto último, se realizaron las indexaciones para las fases sinterizadas, presentando los mismos parámetros de red que el material en principio sintetizado.

El análisis de la microestructura reveló que la temperatura máxima para los análisis eléctricos corresponde 775 K aproximadamente, debido que a una temperatura mayor las barras se vuelven frágiles con formación grietas y fisuras (ver anexo). Sin embargo no se produce una alteración de la estequiometría, por lo tanto, solamente es un problema mecánico en el material.

Se observó que la conductividad eléctrica para la fase TASST-2 presenta una disminución lineal con el aumento de la temperatura parecida al comportamiento de un conductor metálico. Sin embargo, la presencia del efecto Seebeck y de acuerdo al análisis realizado, podemos inferir que los materiales son materiales termoeléctricos, con propiedades de semiconductor degenerado tipo-p.

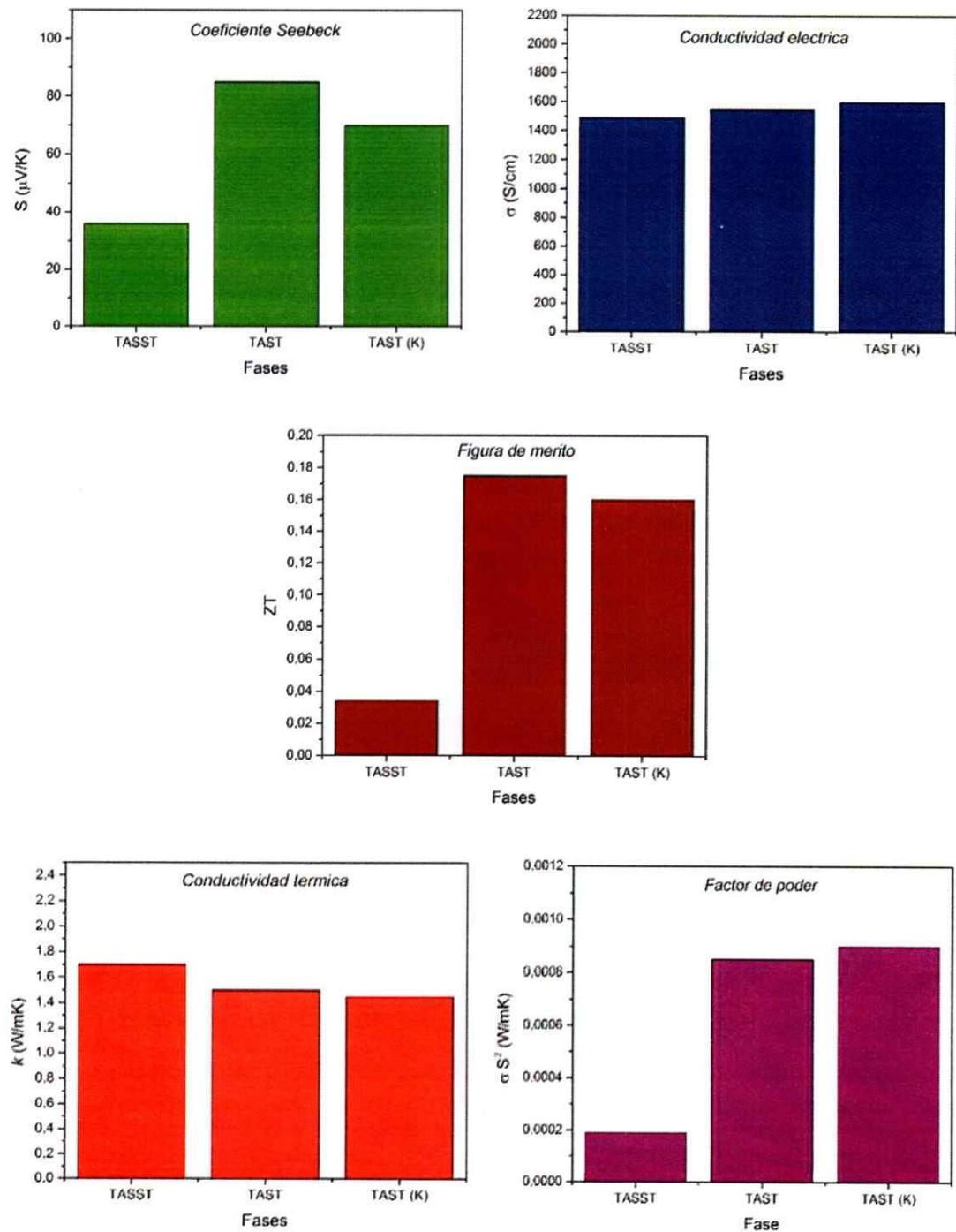


Figura 48. Comparación de Propiedades eléctricas para la fase TASST-2 con fases informadas en literatura, de similar estequiometria a 300K.

Los análisis de las propiedades eléctricas en los materiales *TASST-2* muestran que se ha logrado obtener magnitudes de conductividad eléctrica óptimas para un buen material termoeléctrico, además comparando nuestros resultados con los informados en literatura se observa que presenta prácticamente las mismas magnitudes que las fases $\text{AgSn}_m\text{SbTe}_{m+2}$ informadas por Zhi-Bo Xing y colaboradores en el año 2014 y John Androulakis en el año 2012, mediante distintas condiciones de síntesis. Ambas investigaciones informadas corresponden a materiales libres de Plomo, sin embargo, estos materiales informados presentan como calcogenuro solamente Teluro, por lo tanto, podemos inferir que la formación de un calcogenuro mixto es independiente de la conductividad eléctrica, por lo tanto no genera una modificación de esta. En relación al coeficiente Seebeck se observa una gran diferencia que posteriormente repercutirá en el factor de poder. Nuestras fases *TASST* presentan una disminución cercana a la mitad una temperatura de 300K, en relación a las fases informadas por Zhi-Bo Xing y John Androulakis ($\text{AgSn}_m\text{SbTe}_{m+2}$). Sin embargo, a pesar de esta disminución en el coeficiente Seebeck, nuestros materiales presentan un comportamiento lineal en el rango de temperatura analizado, por lo tanto, a pesar de no tener valores de coeficiente Seebeck elevados son prometedores materiales para la fabricación de termocuplas de referencia para análisis de termoelectricidad. La diferencia en el coeficiente de Seebeck tiene gran repercusión en el cálculo del factor de poder, debido a que, para el cálculo del factor de poder el termopoder es cuadrático, por lo tanto, acentúa aún más esta diferencia. En relación a la conductividad térmica solamente se experimenta un aumento de un 13% en comparación a los materiales de literatura. Por último, el valor de la Figura de mérito *ZT* asciende a 0,034, muy por debajo de los valores informados por Zhi-Bo Xing y John Androulakis, con magnitudes de 0,18 y 0,16 respectivamente a 300K.

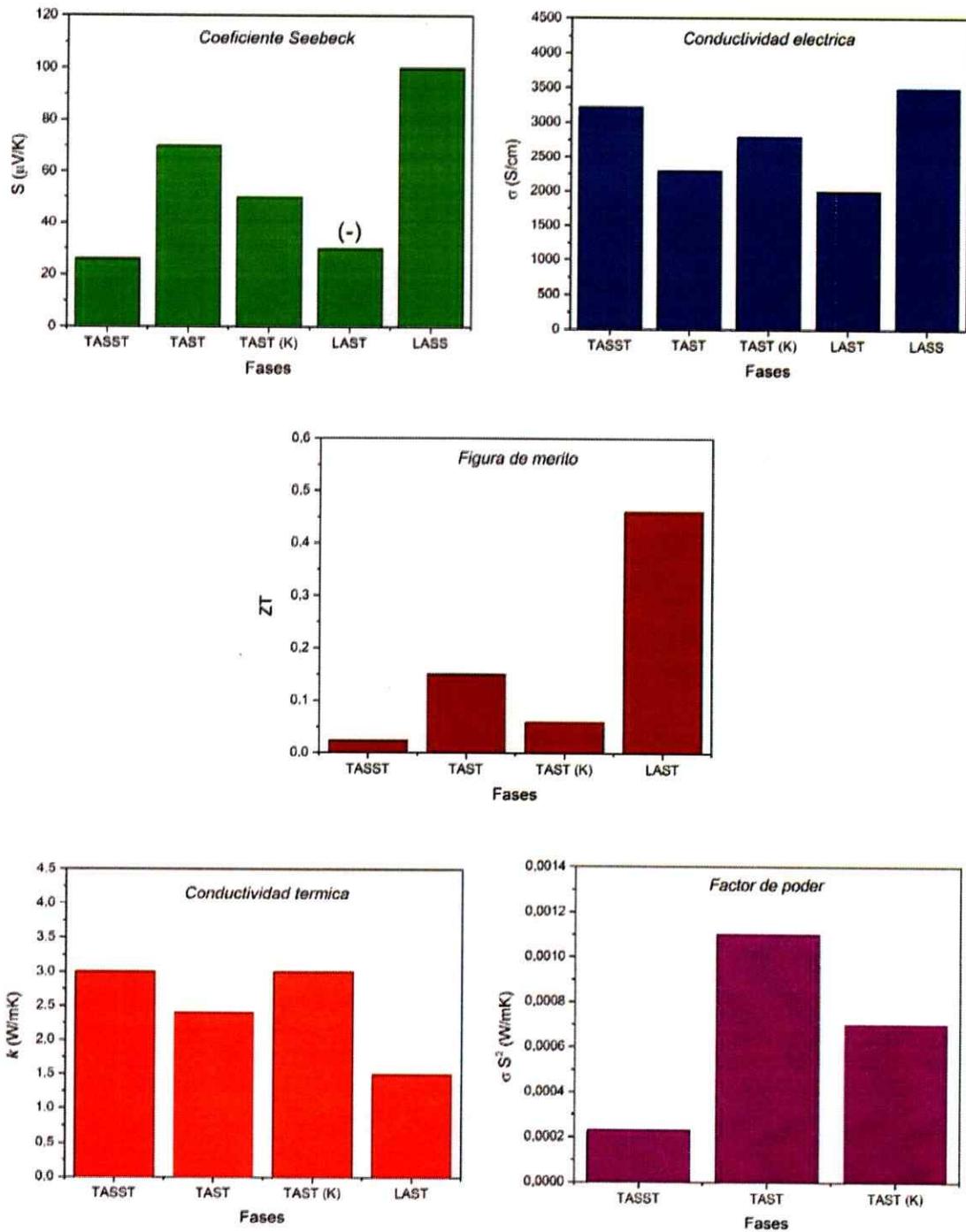


Figura 49. Comparación de Propiedades eléctricas para la fase TASST-10 con fases informadas en literatura, de similar estequiometría.

Por otra parte, los análisis de las propiedades eléctricas para la fase *TASST-10* muestra un incremento sustancial de la conductividad eléctrica en relación a las fases informadas por Zhi-Bo Xing (2014), John Androulakis (2012), Kuei Fang Hsu (2004) y H. Li, K.F. Cai (2011), donde este último, informa nuevos materiales sustituyendo Plomo por Estaño en cantidades no estequiométricas. Por ejemplo, a 300K nuestra fase presenta una conductividad eléctrica de ~ 3200 S/cm, con un incremento promedio de un 30-40% en relación a las fases TAST considerando que ambas, TASST y TAST, contienen Estaño en su estequiometría. En relación a las fases que contienen Plomo, LAST y LASS, nuevamente nuestra fase presenta valores de conductividad mayor en comparación a LAST y solamente una disminución de un 10% aproximadamente en comparación a la fase LASS. Además, los valores de movilidad electrónica van decreciendo con el aumento de la temperatura, debido a que la conductividad electrónica también disminuye. Por último, la concentración de portadores de carga obtenidos para las fases TASST (nuestra) es superior a lo ideal, ya que se espera que esta concentración sea del orden de $10^{19}/\text{cm}^3$.

Por otra parte, los valores de coeficiente Seebeck son mucho menores a las otras fases informadas en literatura y solamente similar a la fase LAST. Por ende, el factor de poder calculado es menor a las otras fases como TAST.

En relación a la conductividad térmica es levemente mayor (5-20%) a las fases TAST, pero una ventaja de nuestras fases es que la conductividad térmica y su contribución electrónica son pequeña alcanzando un valor de 0,6 W/mK a una temperatura de 300K.

Finalmente un coeficiente Seebeck pequeño, en conjunto con un número de portadores de carga muy alto, induce una Figura de mérito ZT muy pequeña no siendo capaz de convertirse en un dispositivo termoeléctrico para el uso a temperatura ambiente. Pero, nuevamente un factor importante es el comportamiento que presenta el coeficiente Seebeck en todo el rango de temperatura analizado, por lo tanto, tanto la fase TASST-2 como TASST-10 son prometedores materiales para la fabricación de termocuplas para análisis de termoelectricidad. Sin embargo, mediciones de conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck a alta temperatura 300 – 800 K, expone un aumento de ZT, hasta un valor máximo de 0,3 a 400 K.

5. CONCLUSIONES

La síntesis mediante el método 1 para alta temperatura permite obtener fases homogéneas con las estequiometrias $\text{AgSn}_2\text{SbSe}_2\text{Te}_2$, $\text{AgSn}_4\text{SbSe}_2\text{Te}_4$, $\text{AgSn}_{10}\text{SbSe}_2\text{Te}_{10}$, $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$ y $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$. Todas las fases sintetizadas presentan porcentajes de densificación en un rango de 95-98% aproximadamente.

El análisis estructural mediante caracterización de DRX y refinamiento Rietveld muestra que las fases propuestas corresponden a un sistema cúbico con grupo espacial $Pm\bar{3}m$, presentando una disminución de la simetría en comparación a la red cubica Cloruro de Sodio. Además, en estas fases no hay evidencia de inmiscibilidad y los parámetros de red se encuentran entre los parámetros del AgSnSe_2 (5.675 Å) al SnTe (6.309 Å). El cambio en los sitios cristalográficos preferentes en la red, catiónicos y aniónicos, genera efectos en los parámetros reticulares de la red. Los compuestos de la familia $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_2\text{Te}_m$ no pueden ser considerados como simples soluciones sólidas. Este comportamiento, ha sido observado en $\text{AgSn}_x\text{BiTe}_{x+2}$, $\text{AgSn}_m\text{SbSe}_2\text{Te}_m$ y $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_m$. Todas las fases son isoestructurales en todo el rango de estequiometrías analizadas presentando una asíntota del parámetro reticular de la celda a un valor de 6,250(4) Å. Los análisis de microscopia electrónica de barrido y análisis elemental (SEM-EDX) demuestran que los materiales propuestos presentan una distribución homogénea de metales pesados, son puros dentro de los límites de detección del equipo y su composición química es la esperada, ya sea, para los materiales TASST-m sintetizados (producto de reacción o bala) como para los pellets sinterizados de dichas fases.

En relación a las propiedades de transporte eléctrico, como el efecto Seebeck, es posible afirmar que las fases propuestas en este trabajo de investigación corresponden a materiales termoeléctricos, con magnitudes entre $10 - 35 \mu\text{V/K}$ y $5 - 25 \mu\text{V/K}$ para las fases TASST-2 y TASST-10 respectivamente. Además, de acuerdo a la expresión analítica del coeficiente Seebeck para semiconductores degenerados (Ecuación 9), se ha obtenido un valor de masa efectiva de $m^* \sim 3.5 m_0$, para la fase TASST-2. De esta forma, se explica la alta concentración de portadores de carga en el material y la alta densidad que presentan las bandas de conductividad y de valencia, implicando una disminución en la magnitud de la conductividad eléctrica del material, en conjunto con la movilidad. Sin embargo, los valores de coeficiente Seebeck muestran una dependencia lineal con el aumento de la temperatura, en todo el rango analizado.

Las propiedades de conductividad eléctrica fueron mejoradas en comparación a fases de literatura que contiene Plomo, obteniendo valores entre los $1,5 \cdot 10^3 - 4,2 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$. Además, se observa una disminución de la magnitud con el aumento de temperatura, característico de semiconductores degenerados, complementando los resultados obtenidos para el coeficiente Seebeck. Por otra parte, la concentración de portadores de carga $3 \cdot 10^{21}$ para el material TASST-10, en conjunto con la conductividad eléctrica, permitió calcular la movilidad Hall (μ_H), mostrando una disminución con el aumento de la temperatura. Esta disminución se debe a la gran cantidad de portadores de carga, los cuales no tienen un libre movimiento a lo largo del material, disminuyendo la conductividad eléctrica y a la vez, la movilidad de los portadores cada vez será menor.

En relación a la conductividad térmica, fue posible determinar la componente electrónica (k_e) a través de la ley de Wiedmann Franz. Los valores obtenidos muestran que k_e es la componente determinante en la conductividad térmica total k_{tot} ; por ejemplo, a 300 K k_e presenta una magnitud de 2,4 W/mK, siendo k_{lat} 3,0 W/mK; por lo tanto, la componente fonónica k_{lat} a la misma temperatura presenta un valor de 0,6 W/mK. De esta forma, podemos inferir que existe una baja vibración de la red cristalina, debido a la alta densidad cristalográfica que presenta el material provocada por la sustitución en las posiciones estadísticas de la red, específicamente, la distribución aniónica entre Selenio y Teluro.

Por otra parte, los valores de la figura de mérito ZT alcanzan un valor máximo de 0,03 para la fase TASST-2; sin embargo, a los 400 K existe un aumento de la eficiencia alcanzando un valor de ZT de 0,3. Por lo tanto, los materiales propuestos corresponden a materiales termoeléctricos, siendo semiconductores degenerados con comportamiento de semiconductor tipo-p, con una alta concentración de portadores de carga, con elevados valores de conductividad electrónica, y altamente densos. Por lo cual, estos materiales son potenciales materiales termoeléctricos, potencialmente útiles como materiales de referencia en termocuplas.

BIBLIOGRAFIA

1. Martín-González, M., Caballero-Calero, O. & Díaz-Chao, P. Nanoengineering thermoelectrics for 21st century: Energy harvesting and other trends in the field. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **24**, 288–305 (2013).
2. Hamid Elsheikh, M. *et al.* A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **30**, 337–355 (2014).
3. BP. *BP Statistical Review of World Energy June 2014 About this review.* (2014).
4. BP. *Sustainability Review 2013 Building a stronger , safer BP Who we are.* (2013).
5. Fthenakis, V. & Kim, H. C. Life-cycle uses of water in U.S. electricity generation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 2039–2048 (2010).
6. Liu, D., Zhao, F.-Y. & Tang, G.-F. Active low-grade energy recovery potential for building energy conservation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 2736–2747 (2010).
7. Saidur, R. *et al.* Technologies to recover exhaust heat from internal combustion engines. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 5649–5659 (2012).
8. Wang, T., Zhang, Y., Peng, Z. & Shu, G. A review of researches on thermal exhaust heat recovery with Rankine cycle. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**, 2862–2871 (2011).
9. Shu, G. *et al.* A review of waste heat recovery on two-stroke IC engine aboard ships. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **19**, 385–401 (2013).
10. Dai, D., Zhou, Y. & Liu, J. Liquid metal based thermoelectric generation system for waste heat recovery. *Renew. Energy* **36**, 3530–3536 (2011).
11. Zheng, J.-C. Recent advances on thermoelectric materials. *Front. Phys.* **3**, 269–279 (2008).
12. *Calor y termodinamica _ Zemansky.pdf.* (McGraw-Hill, 1985).

13. Riffat, S. B. & Ma, X. Thermoelectrics: A review of present and potential applications. *Appl. Therm. Eng.* **23**, 913–935 (2003).
14. Sootsman, J. R., Chung, D. Y. & Kanatzidis, M. G. New and old concepts in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **48**, 8616–39 (2009).
15. Tritt, T. M. & Subramanian, M. A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. *Mater. Res. Soc.* **31**, 188–194 (2006).
16. Rosa, A. da. Thermoelectricity. *Fundam. Renew. Energy Process.* 149–212 (2013). doi:10.1016/B978-0-12-397219-4.00005-9
17. Cui, J. L. *et al.* Thermoelectric properties of Ag-doped n-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}-(\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3)_{0.1}$ ($x=0-0.4$) alloys prepared by spark plasma sintering. *J. Solid State Chem.* **180**, 1158–1162 (2007).
18. Ma, B. Investigation of the Thermoelectric behavior of Cu-doped. (2010).
19. Du, B. L., Li, H. & Tang, X. F. Enhanced thermoelectric performance in Na-doped p-type nonstoichiometric AgSbTe_2 compound. *J. Alloys Compd.* **509**, 2039–2043 (2011).
20. Han, Y. *et al.* Improved thermoelectric performance of Nb-doped lead selenide. *J. Alloys Compd.* **600**, 91–95 (2014).
21. Yang, J., Chen, R., Fan, X., Bao, S. & Zhu, W. Thermoelectric properties of silver-doped n-type Bi_2Te_3 -based material prepared by mechanical alloying and subsequent hot pressing. *J. Alloys Compd.* **407**, 330–333 (2006).
22. Du, B., Li, H., Xu, J., Tang, X. & Uher, C. Enhanced Figure-of-Merit in Se-Doped p-Type AgSbTe_2 Thermoelectric Compound. *Chem. Mater.* **22**, 5521–5527 (2010).
23. Androulakis, J., Lee, Y., Todorov, I., Chung, D.-Y. & Kanatzidis, M. High-temperature thermoelectric properties of n-type PbSe doped with Ga, In, and Pb. *Phys. Rev. B* **83**, 195209 (2011).
24. Rahnamaye Aliabad, H. a. & Kheirabadi, M. Thermoelectricity and superconductivity in pure and doped Bi_2Te_3 with Se. *Phys. B Condens. Matter* **433**, 157–164 (2014).

25. Zhang, J. *et al.* Enhanced thermoelectric properties of Ag-doped compounds $\text{CuAg}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$). *J. Alloys Compd.* **586**, 285–288 (2014).
26. Zhang, Q. *et al.* Increased thermoelectric performance by Cl doping in nanostructured $\text{AgPb}_{18}\text{SbSe}_{20-x}\text{Cl}_x$. *Nano Energy* **2**, 1121–1127 (2013).
27. Eckstein, N., Nilges, T., Decourt, R., Bobet, J.-L. & Chevalier, B. Effects of partial anion substitution on the thermoelectric properties of silver(I) chalcogenide halides in the system $\text{Ag}_5\text{Q}_2\text{X}$ with Q=Te, Se and S and X=Br and Cl. *J. Solid State Chem.* **184**, 778–785 (2011).
28. Rao, A. M., Ji, X. & Tritt, T. M. Properties of Nanostructured Thermoelectric. *Mater. Res. Soc.* **31**, 218–223 (2006).
29. Dresselhaus, M. S. *et al.* New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.* **19**, 1043–1053 (2007).
30. Kanatzidis, M. G. Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm? †. *Chem. Mater.* **22**, 648–659 (2010).
31. Snyder, G. J. & Toberer, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* **7**, 105–14 (2008).
32. Julian Glodsmid, H. *Introduction to Thermoelectricity. Computing in Science & Engineering* (2010). doi:10.1109/MCISE.2001.963423
33. West, A. R. *Basic Solid State Chemistry*. (2011).
34. Urazhdin, S. *et al.* Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 . *Phys. Rev. B* **69**, 1–7 (2004).
35. Wyckoff, R. G. *Crystal Structures*; Wiley New York, 1967; Vol. 2, 1967 (1967).
36. Liu, H. W. *et al.* Growth of topological insulator Bi_2Te_3 ultrathin films on Si(111) investigated by low-energy electron microscopy. *Cryst. Growth Des.* **10**, 4491–4493 (2010).

37. Kulbachinskii, V. a., Kytin, V. G., Kudryashov, a. a. & Tarasov, P. M. Thermoelectric properties of Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and Bi₂Se₃ single crystals with magnetic impurities. *J. Solid State Chem.* **193**, 47–52 (2012).
38. Qinghua Huang, Wei Wang, Falong Jia, Z. Z. Preparation of Bi₂-xSbxTe₃ thermoelectric films by electrodeposition. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing* **13**, 277–280 (2006).
39. Kutasov, V. A., Konstantinov, P. P. & Alekseeva, G. T. Carrier mobility in nonstoichiometric n-Bi₂Te₃-xSex solid solution. *Phys. Solid State* **39**, 419–422 (1997).
40. Zhu, Y.-B. & Wang, W. Microstructure and thermoelectric properties of p-type Bi–Sb–Te–Se thin films prepared by electrodeposition method. *Thin Solid Films* **520**, 2474–2478 (2012).
41. Chung, D. *et al.* First Quaternary A-Pb - Bi - Q (A) K , Rb , Cs ; Q) S , Se) Compounds : Synthesis , Structure , and Properties of r - (A) Rb , Cs). *Chem. Mater.* **11**, 1352–1362 (1999).
42. Kyratsi, T., Chung, D.-Y., Kanatzidis, M. G. & Anonymous. Bi/Sb distribution and its consequences in solid solution members of the thermoelectric materials K₂Bi₈-xSbxSe₁₃. *J. Alloys Compd.* **338**, 36–42 (2002).
43. Chung, D. *et al.* A New Thermoelectric Material : CsBi₄Te₆. *Mater. Res.* **126**, 6414–6428 (2003).
44. Cui, J. L. & Xu, X. B. Transport properties of quaternary Ag–Bi–Sb–Te alloys prepared by pressureless sintering. *Mater. Lett.* **59**, 3205–3208 (2005).
45. Wang, H., Li, J.-F., Zou, M. & Sui, T. Synthesis and transport property of AgSbTe₂ as a promising thermoelectric compound. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 202106 (2008).
46. Ye, L.-H. *et al.* First-principles study of the electronic, optical, and lattice vibrational properties of AgSbTe₂. *Phys. Rev. B* **77**, 245203 (2008).
47. Chen, Y., He, B., Zhu, T. J. & Zhao, X. B. Thermoelectric properties of non-stoichiometric AgSbTe₂ based alloys with a small amount of GeTe addition. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45**, 115302 (2012).

48. Su, X. *et al.* Microstructure and thermoelectric properties of $\text{CoSb}_{2.75}\text{Ge}_{0.25-x}\text{Te}_x$ prepared by rapid solidification. *Acta Mater.* **60**, 3536–3544 (2012).
49. Pan, L., Bérardan, D. & Dragoe, N. High Thermoelectric Properties of n-Type AgBiSe_2 . *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4914–4917 (2013).
50. Li, H. *et al.* Preparation and thermoelectric properties of $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20-x}\text{Sex}$ ($x = 1, 2, 4$) materials. *Curr. Appl. Phys.* **12**, 188–192 (2012).
51. Hsu, K. F. *et al.* Cubic AgPbmSbTe_{2+m} : Bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science (80-.)*. **303**, 818–821 (2004).
52. Cai, K. F. *et al.* Preparation and thermoelectric properties of $\text{AgPbmSbSem}+2$ materials. *J. Solid State Chem.* **181**, 1434–1438 (2008).
53. Cai, K. F. *et al.* Preparation and thermoelectric properties of AgPbmSbTe_{2+m} alloys. *J. Alloys Compd.* **469**, 499–503 (2009).
54. Androulakis, J. *et al.* Nanostructuring and High Thermoelectric Efficiency in p-Type $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{mSbTe}_{2+m}$. *Adv. Mater.* **18**, 1170–1173 (2006).
55. Han, M.-K., Androulakis, J., Kim, S.-J. & Kanatzidis, M. G. Lead-Free Thermoelectrics: High Figure of Merit in p-type $\text{AgSnmSbTem}+2$. *Adv. Energy Mater.* **2**, 157–161 (2012).
56. Zhao, L.-D. *et al.* Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature* **508**, 373–7 (2014).
57. L. Lutterotti, MAUD, Material Analysis Using Diffraction, Univ. Trento, 1997- 2015. <http://maud.radiographema.com>. 2015 (2015).
58. Quarez, E. *et al.* Nanostructuring , Compositional Fluctuations , and Atomic Ordering in the Thermoelectric Materials $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$. The Myth of Solid Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 9177–9190 (2005).

ANEXO

1. Análisis puntales para fases TASST-m

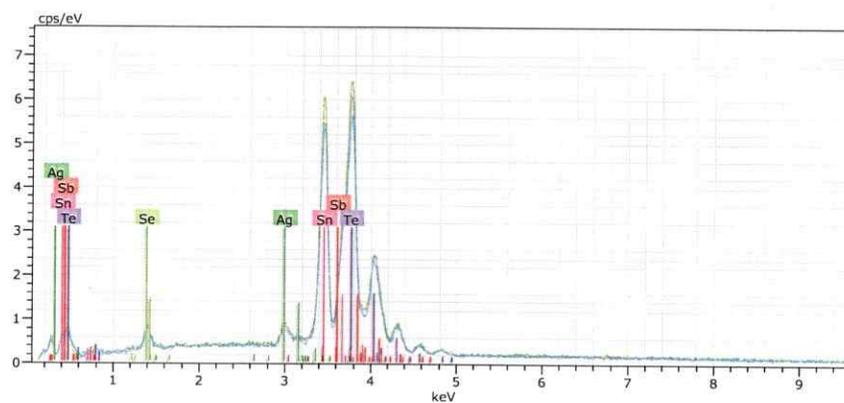


Figura 50. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$ y su espectro EDX. Área analizada $407 \mu\text{m}^2$. Zona 1.

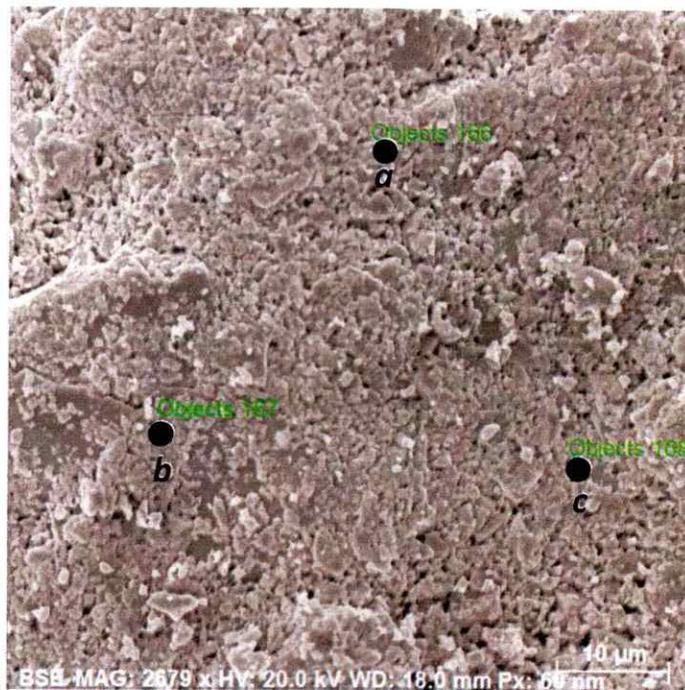


Figura 51. Imagen SEM backscattering para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$, indicando las 3 zonas de análisis puntual como ● a, b, c. Zona 1.

Tabla 15. Análisis elemental (EDX) para los 3 análisis puntuales a 2000x representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$. Zona 1.

Espectro	Porcentaje en masa normalizado (%)				
	Se	Ag	Sn	Sb	Te
Puntual a	3.45	1.92	44.97	2.54	47.12
Puntual b	4.62	2.19	43.83	2.69	46.67
Puntual c	3.91	2.24	42.99	3.62	47.25
Valor prom.	3.99	2.12	43.93	2.95	47.01
Diferencia	0.59	0.17	0.99	0.59	0.30
Dif. Prom	0.34	0.10	0.57	0.34	0.17

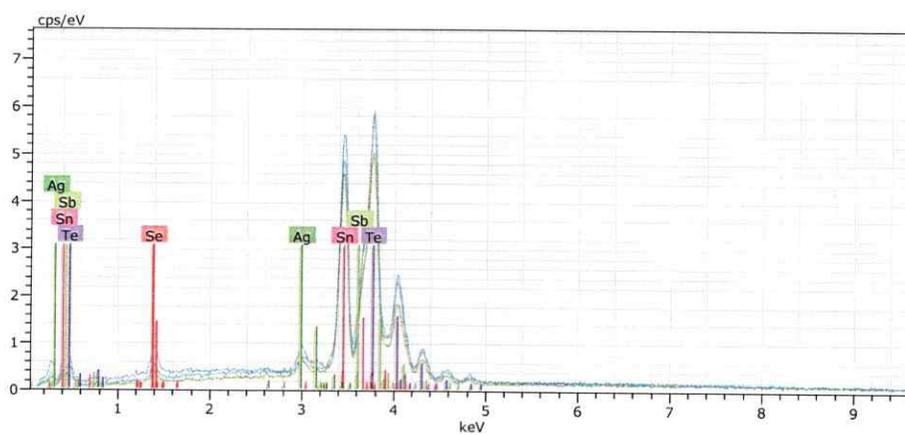


Figura 52. Imagen SEM de electrones secundarios (Izquierda) y backscattering (Derecha) para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$ y espectro EDX. Área analizada $407 \mu\text{m}^2$. Zona 2

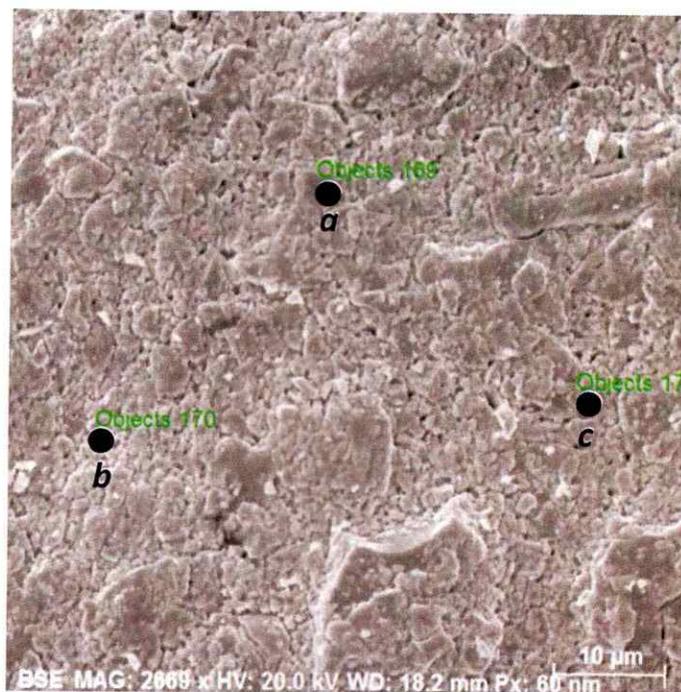
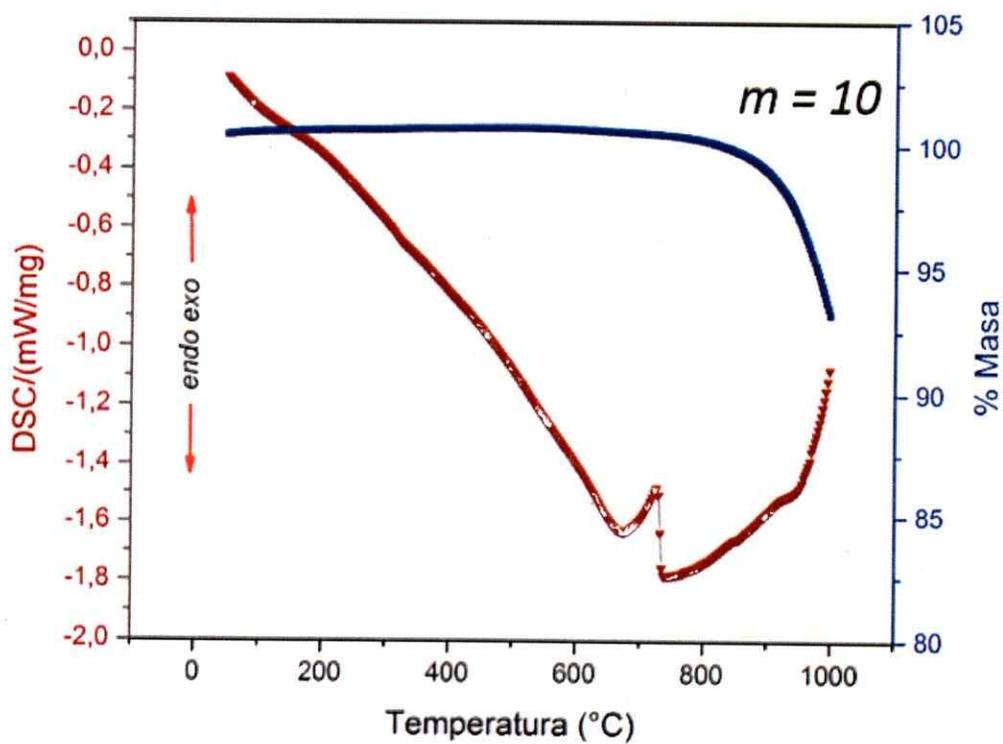
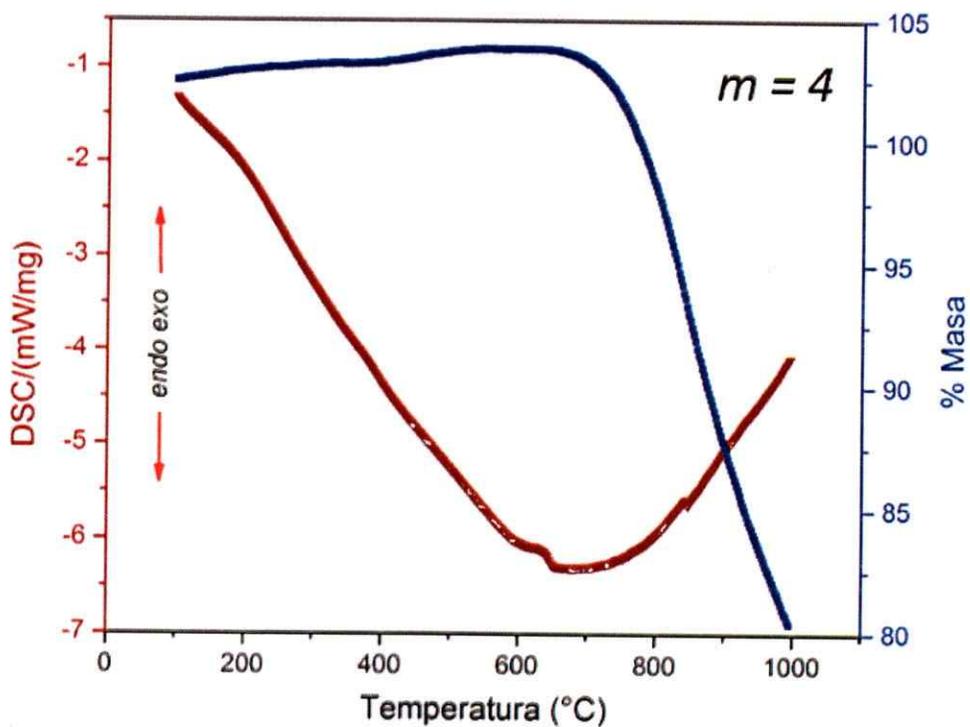


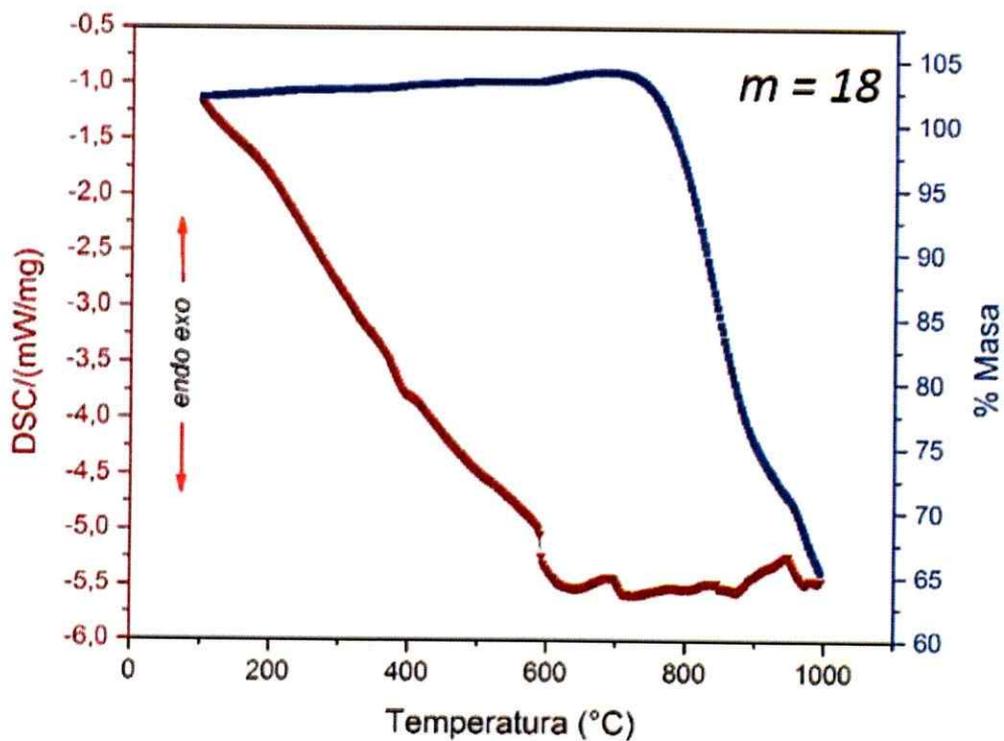
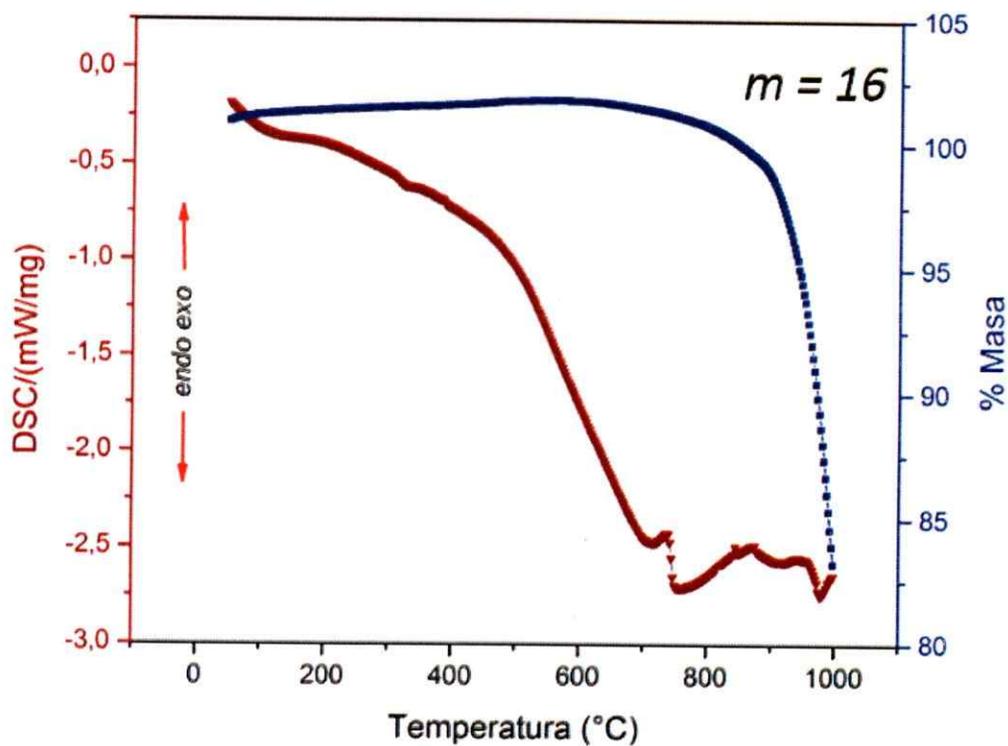
Figura 53. Imágen SEM backscattering para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$, indicando las 3 zonas de análisis puntual como ● a, b, c. Zona 2.

Tabla 16. Análisis elemental (EDX) para los 3 análisis puntuales a 2000x representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $\text{AgSn}_{18}\text{SbSe}_2\text{Te}_{18}$. Zona 2.

Espectro	Porcentaje en masa normalizado (%)				
	Se	Ag	Sn	Sb	Te
Puntual a	4.63	1.58	44.58	2.72	46.48
Puntual b	5.88	1.70	42.97	3.23	46.22
Puntual c	4.77	2.95	38.89	6.61	46.77
Valor prom	5.10	2.08	42.15	4.19	46.49
Diferencia	0.68	0.75	2.93	2.12	0.28
Dif. Prom.	0.39	0.44	1.69	1.22	0.16

2. Análisis DSC-TG para las fases TASST-*m*





3. Análisis de la microestructura de los pellets

Se realizó un estudio de la microestructura de los pellets sinterizados con el fin de establecer las temperaturas máximas para el desarrollo de análisis termoeléctricos en el material. En base a esto, se ha establecido que la estabilidad estructural de los pellets se encuentra entre un rango de temperatura entre los 25°C y 500°C. De tal forma que, sobrepasando esta temperatura, se produce la formación de grietas en algunas zonas en la superficie del material, sin embargo, en otros sectores lo se observa alteraciones morfológicas en el material. Además se observan incrustaciones de monocristales en las grietas formadas durante el calentamiento. La figura 54, expone una comparación de imágenes SEM-ES y SEM-BS para el pellet de composición $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$, antes del programa de calentamiento y la figura 55 muestra imágenes SEM-BS y SEM-ES post calentamiento hasta 550°C. Además, la figura 56 muestra imágenes SEM-BS 3D de la misma fase, en la cual se observa una visión topológica de las grietas, cráteres y explosiones generadas en el material.

Los análisis de SEM-EDX muestran que a pesar de alterarse la microestructura del material a temperaturas sobre 500°C, la composición elemental sigue totalmente intacta. De esta forma, se logra comprobar que solo es una alteración en la microestructura del material y no ocurre un deterioro de la estructura química.



Figura 54. Imágenes SEM-ES y SEM-BS del pellet sinterizado para la fase $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$, antes del programa de calentamiento.

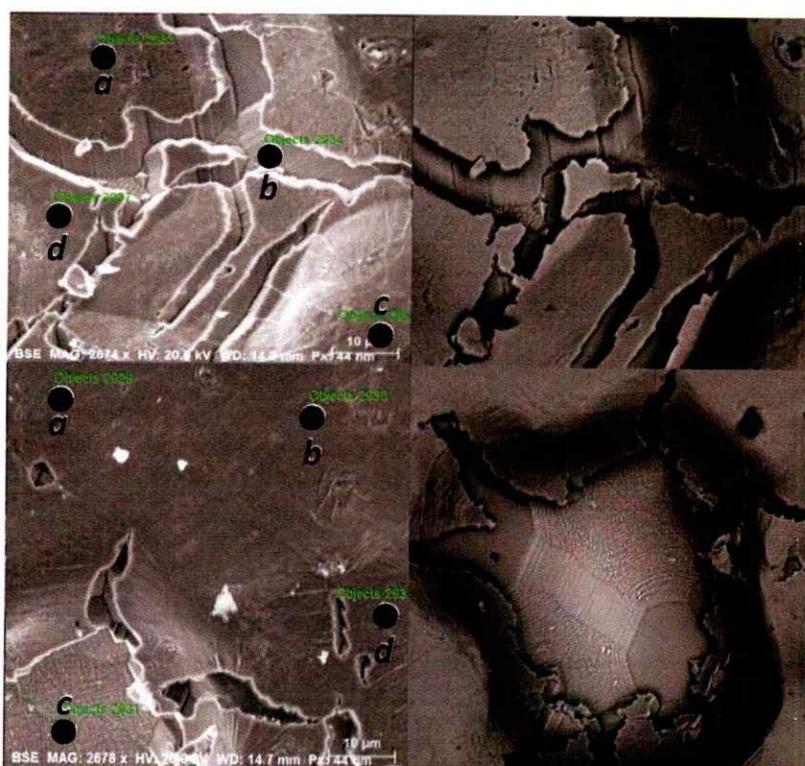


Figura 55. Imágenes SEM-ES y SEM-BS indicando análisis puntuales realizados en el pellet post programa de calentamiento hasta 550°C , correspondiente a la fase $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$.

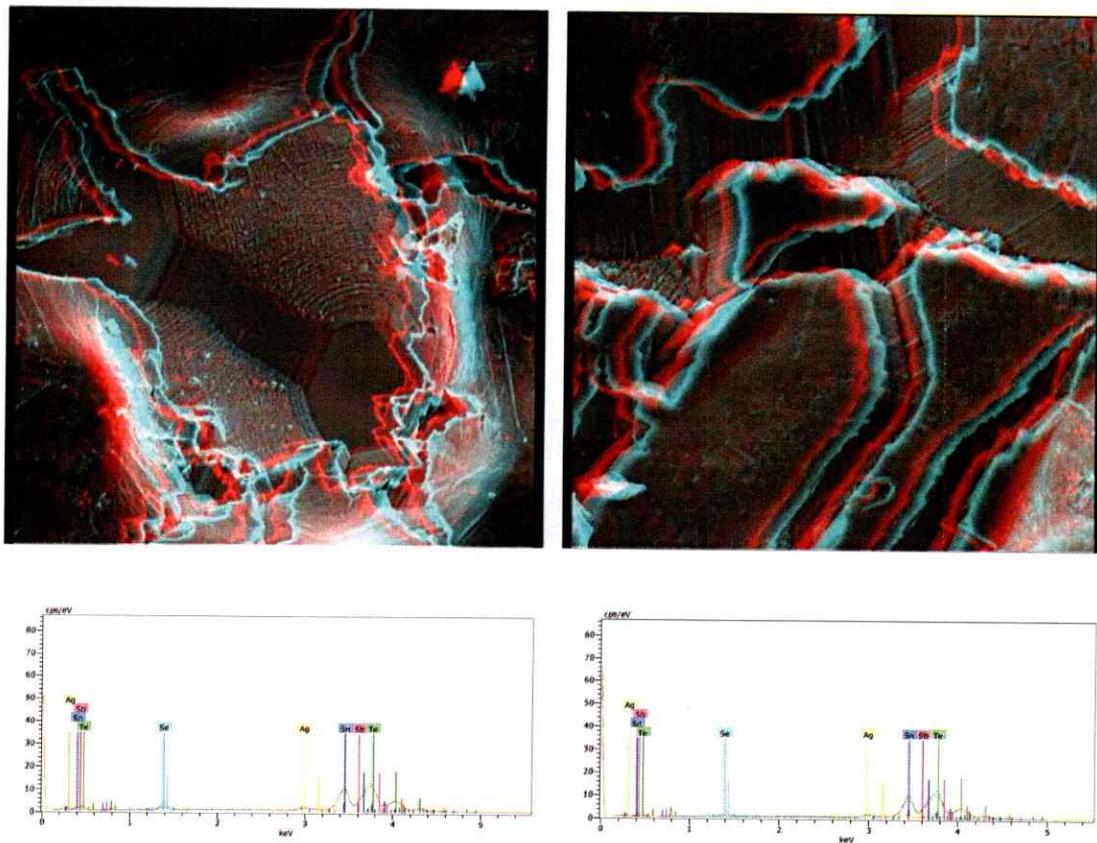


Figura 56. Imágenes SEM-BS en 3D para la fase $\text{AgSn}_{16}\text{SbSe}_2\text{Te}_{16}$. Izquierda explosión en la superficie del pellet, Derecha formación de grietas en la superficie con sus espectros EDX respectivos,.

Tabla 17. Análisis elemental (EDX) para los 4 análisis puntuales a 2000x en el sector de grietas, representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $AgSn_{16}SbSe_2Te_{16}$.

Espectro	Porcentaje en masa normalizado (%)					Composición
	Ag	Sn	Sb	Te	Se	
Puntual a	5.21	2.31	41.95	5.19	45.34	$AgSn_{13,6}Sb_{2,27}Se_{1,47}Te_{11,5}$
Puntual b	30.01	0.00	30.15	7.06	32.78	$AgSn_{20,2}Sb_{2,21}Se_{2,04}Te_{16,8}$
Puntual c	5.34	2.14	44.21	3.87	44.43	$AgSn_{24,8}Sb_{2,97}Se_{2,88}Te_{20,65}$
Puntual d	6.65	1.91	42.45	4.78	44.21	$AgSn_{17,5}Sb_{2,64}Se_{2,06}Te_{14,7}$
Valor promedio	11.80	1.59	39.69	5.23	41.69	$AgSn_{17,5}Sb_{2,64}Se_{2,06}Te_{14,7}$
Diferencia	12.16	1.07	6.43	1.34	5.96	
Dif. Prom	6.08	0.54	3.22	0.67	2.98	

Tabla 18. Análisis elemental (EDX) para los 4 análisis puntuales a 2000x en el sector de explosión, representado en porcentaje en masa normalizado para la fase $AgSn_{16}SbSe_2Te_{16}$.

Espectro	Porcentaje en masa normalizado (%)					Composición
	Se	Ag	Sn	Sb	Te	
Puntual a	5.03	2.25	43.90	3.48	45.33	$AgSn_{13,6}Sb_{2,27}Se_{1,47}Te_{11,5}$
Puntual b	4.60	2.10	43.57	3.86	45.87	$AgSn_{20,2}Sb_{2,21}Se_{2,04}Te_{16,8}$
Puntual c	5.57	3.30	42.36	5.14	43.62	$AgSn_{24,8}Sb_{2,97}Se_{2,88}Te_{20,65}$
Puntual d	4.49	2.65	44.44	3.59	44.82	$AgSn_{17,5}Sb_{2,64}Se_{2,06}Te_{14,7}$
Valor prom.	4.93	2.58	43.57	4.02	44.91	$AgSn_{17,5}Sb_{2,64}Se_{2,06}Te_{14,7}$
Diferencia	0.49	0.54	0.88	0.76	0.96	
Dif. Prom	0.25	0.27	0.44	0.38	0.48	

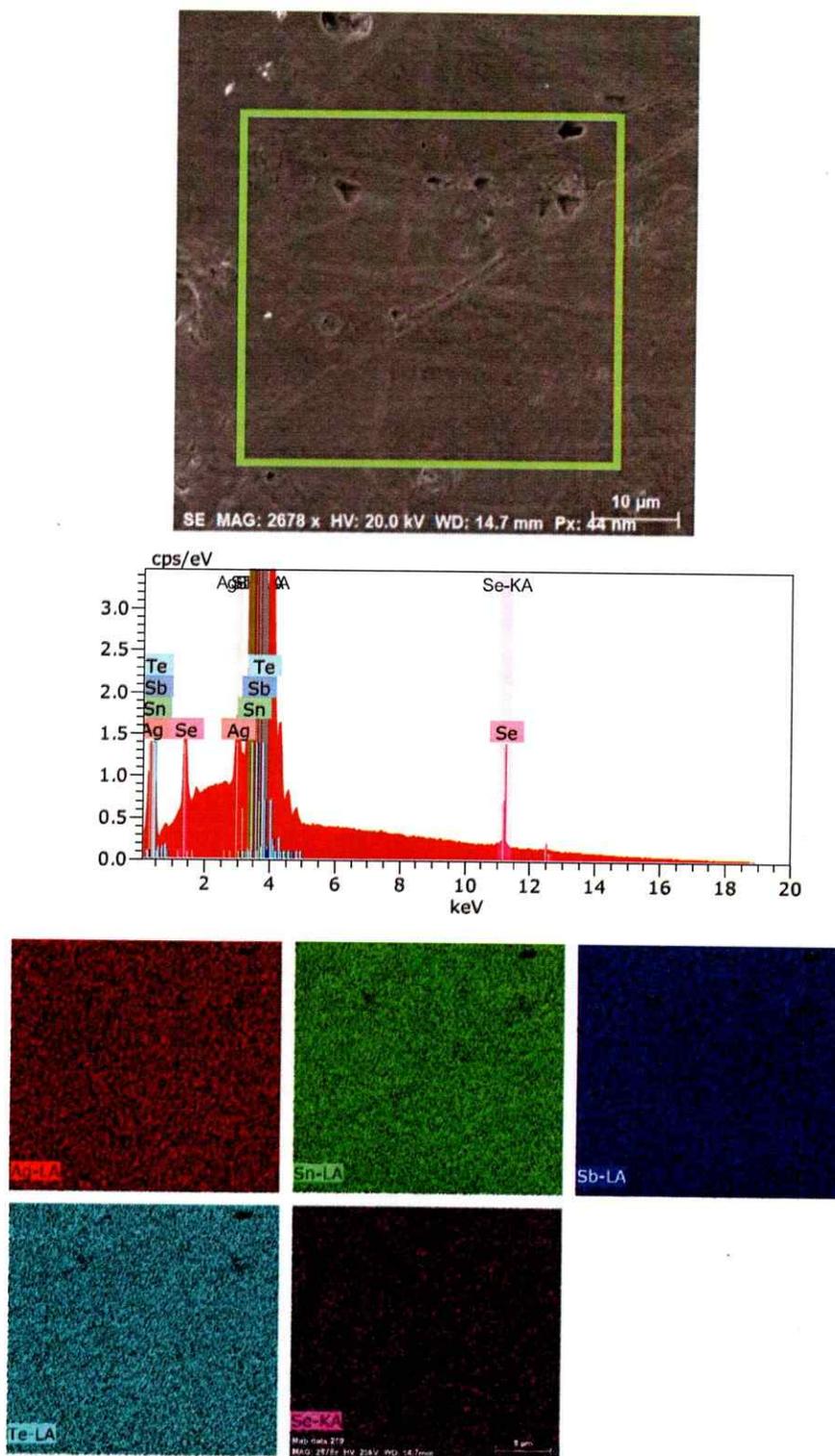


Figura 57. Análisis Mapping para el pellet de la fase $AgSn_{16}SbSe_2Te_{16}$ post programa de calentamiento en una zona 3.