

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología

Estudio de la síntesis, sinterizado y caracterización de calcogenuros de InE (E= S, Se) nanoestructurados para aplicaciones en termoelectricidad

TESIS

Que presenta

Osvaldo López Hernández

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

en Nanociencias y Nanotecnología.

Director de tesis:

Dr. Mauricio Ortega López

Ciudad de México

Julio, 2017

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por guiar mis pasos, llevándome al lugar más indicado para completar mi formación profesional y siempre brindarme la compañía de las mejores personas que han sido un apoyo fundamental para completar mis conocimientos.

Quiero aprovechar para expresar mi gratitud a mi familia, a mi madre **Eva** que siempre me dio el apoyo moral y económico que sirvieron de base fundamental para continuar con mi formación profesional. A mis hermanos **Rocío, Carlos, Cerani, María Reyna y Mirna** que siempre me han apoyado con sus observaciones y buenos consejos para el correcto desarrollo de la investigación, así como la escritura y culminación de esta tesis. Especialmente le agradezco a mi padre **David**[†] que me brindó su apoyo con diversos consejos y quien fuera mi guía a través de mi estancia en el programa de doctorado, siempre lo tendré en mi memoria y me acompañará en el recuerdo de sus palabras, Dios lo tenga en su gloria.

Quiero agradecer de forma particular a mi asesor el **Dr. Mauricio Ortega López** por haber creído y confiado en mí, brindándome la oportunidad de estudiar el Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología.

A mis amigos que en todo momento estuvieron presentes facilitando mi estancia y cambio de residencia estando al pendiente de mi persona.

Al **Ing. Jorge Lima Poblano** quien fuera una persona fundamental en el desarrollo de este proyecto y que sin su apoyo hubiera sido casi imposible realizar esta investigación.

Mi agradecimiento a **José Adán Lecona Ugalde** por el apoyo brindado en la elaboración de los dibujos de las diferentes piezas que se maquinaron para poder realizar los equipos utilizados en este proyecto.

Al grupo de técnicos de la Sección de Electrónica del Estado Sólido (SEES) que en todo momento fueron un apoyo importante para diversos procesos realizados, a Norma Iris González García, Álvaro Guzmán Campusano y Benito Nepomuceno Jerónimo.

Al Dr. Gabriel Romero-Paredes Rubio, al Dr. Jaime Santoyo Salazar, al Dr. Miguel García Rocha y al Dr. Yuriy Koudriavtsev por todo su conocimiento y apoyo brindado durante el desarrollo de la investigación.

Agradezco al **Dr. Sebastián Díaz de la Torre** por darme la oportunidad de utilizar los laboratorios del **Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional (CIITEC-IPN)**, donde se realizó la manufactura de una matriz que posteriormente permitiría el sinterizado de los polvos investigados y que fuera una parte importante en la realización de este trabajo de doctorado.

Doy gracias al **Dr. Terry M. Tritt** por brindarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación en **CLEMSON University**. De igual forma agradezco al **Dr. Jian He** por abrirme las puertas del **CAMLab de CLEMSON University** dándome la oportunidad de realizar las caracterizaciones termoeléctricas de los materiales. Aprovecho para extender mi agradecimiento al **M.C. Yufei Liu** quien me apoyó en todo momento para las mediciones de mis muestras.

Al **Dr. José Guillermo Pérez Luna** por confiar en este proyecto facilitándome recursos propios para la investigación de materiales termoeléctricos.

Un agradecimiento especial a la **Dra. Sandra Jiménez Xochimitl** por toda la ayuda brindada a través del proceso de investigación, por las facilidades para extender la investigación con diferentes investigadores nacionales e internacionales, por sus consejos, su apoyo económico, la información y experiencia compartida que fueron la base fundamental para el correcto desarrollo de este tema de tesis.

Agradezco a la **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)** por las facilidades prestadas para el desarrollo de la investigación, de igual manera quiero agradecer al **Dr. Rutilo Silva González**, al **Dr. Enrique Sánchez Mora** y al **Instituto de Física (IFUAP).** Quiero agradecer al **Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav-IPN Zacatenco)** por permitirme realizar mi formación doctoral.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo brindado para mi formación doctoral, la cual me ha permitido ampliar mi conocimiento y especializarme en un área de reciente crecimiento como lo es Nanociencias y Nanotecnología.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	I
Índice de figuras	VII
Índice de tablas.	IX
Tabla de símbolos	XI
RESUMEN.	XIII
SUMMARY	XV
Introducción	1
Justificación	3
Objetivo general	5
Objetivos particulares	5
CAPÍTULO I	7
Estado del Arte de los Materiales Calcogenuros InE	7
1.1 Características importantes de los elementos químicos	7
1.2 Antecedentes de los Compuestos InE (S, Se)	7
CAPÍTULO II	9
Marco Teórico	9
2.1 Antecedentes de los efectos termoeléctricos.	9
2.2 Parámetros importantes que afectan ZT	12
CAPÍTULO III	15
Técnicas de Caracterización Empleadas	15
3.1 Caracterización Estructural y Morfológica	15
3.1.1 Difracción de Rayos X.	15
3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido.	17
3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	22
3.1.4 Espectroscopía por Dispersión de Electrones.	24
3.2 Caracterización Térmica-Eléctrica	24
3.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido	25
3.2.2 Conductividad y Difusividad Térmica.	26
3.2.3 Sistema de Medición de Resistencia Eléctrica y Coeficier Seebeck.	i te de 29
3.3 Determinación de la densidad de los materiales	30
	33
Procesos para Síntesis de los Compuestos InE.	33
4.1 Nucleación y Crecimiento.	34
4.2 Aleación Mecánica (AM).	

4.2.1 Etapas del Proceso de Molienda	
4.2.2 Desarrollo experimental.	
CAPÍTULO V	41
Análisis y Discusión de Resultados.	41
5.1 Análisis de los polvos obtenidos	42
5.1.1 Polvos de In₂Se₃.	42
5.1.2 Polvos de In ₂ S ₃	52
5.2 Sinterizado	61
5.3 Caracterización térmica	63
CONCLUSIONES	69
PERSPECTIVAS	73
REFERENCIAS.	75
ANEXO I	77
ANEXO II	81
ANEXO III	101
ANEXO IV	105
ANEXO V	107
ANEXO VI	111
ANEXO VII	113
ANEXO VIII	115
ANEXO IX	117

Índice de figuras.

Figura 2-1 Movimiento de portadores en un medio con gradiente de temperatur	ra. q
Figura 3-1 Estructura básica de un experimento de XRD.	.17
Figura 3-2 Técnicas de caracterización por haz de electrones	19
Figura 3-3 Rendimiento de electrones N(E) en función de la energía de los	
electrones para el Silicio.	20
Figura 3-4 Volumen de generación de varios cuantos y su resolución espacial.	21
Figura 3-5 Estructura básica de un SEM	22
Figura 4-1Métodos de síntesis Top-down	34
Figura 4-2 Métodos de síntesis Bottom-up	34
Figura 5-1 Patrón de difracción del In ₂ Se ₃ .	44
Figura 5-2 Estructura cristalina In ₂ Se ₃ .	44
Figura 5-3 Coordenadas atómicas del In ₂ Se ₃ .	45
Figura 5-4 Zona 1: Imagen SEM y espectro de difracción de energía	46
Figura 5-5 Zona 2: Imagen SEM y espectro de difracción de energía	46
Figura 5-6 Zona 3: Imagen SEM y espectro de difracción de energía	47
Figura 5-7 Imagen SEM, Mapeo de los elementos del compuesto In ₂ Se ₃ y	
espectro de difracción de energía	48
Figura 5-8 Imagen SEM de los polvos de In ₂ Se ₃ a 5,000 amplificaciones	49
Figura 5-9 Imagen SEM de los polvos de In ₂ Se ₃ a 20,000 amplificaciones	50
Figura 5-10 Imagen TEM de polvos de In ₂ Se ₃ .	50
Figura 5-11 Imágenes TEM de nanopartículas de In ₂ Se ₃	51
Figura 5-12 Nanopartículas de In ₂ Se ₃ inmersas en los nanoaglomerados	52
Figura 5-13 Refinamiento de las imágenes donde se observan las distancias	
interplanares	52
Figura 5-14 Sulfuro de Indio, posterior a la ignición no controlada de los polvos	i.
	53
Figura 5-15 Sulfuro de Indio previo a la molienda y posterior a la molienda de 1	15
h	54
Figura 5-16 Patrón de difracción del In _{2.77} S ₄ .	55
Figura 5-17 Representación de la celda de $In_{2.66}S_4$	55
Figura 5-18 Zona 1: Imagen SEM y espectro de difraccion de energia	56
Figura 5-19 Zona 2: Imagen SEM y espectro de difraccion de energia	56
Figura 5-20 Imagen SEM, Mapeo de los elementos del compuesto In_2S_3 y	
Espectro de difraccion de energia.	5/
Figura 5-21 Imagen SEM de los polvos de In_2S_3 a 200 amplificaciones	58
Figura 5-22 Imagen SEIVI de los polvos de In_2S_3 a 30,000 amplificaciones	59
Figura 5-23 imagenes i EIVi de nanoagiomerados de In ₂ S ₃ .	60
Figura 5-24 a) imagen con mayor acercamiento y b) Espectro de diffacción de	~~
Electrones.	6U
Figura 5-25 Esquerria del Sinterizado de polvos.	60
Figura 5-26 Matriz de granito con punzones y pastilla sintenzada.	62
Figura 5-27 Matriz montada dentro del SPS.	03
rigura 5-26 Coenciente de Seebeck del compuesto In2Se3 y su comparación co	
Figura 5-20 Resistividad eléctrica del compuesto In-Se, y su comparación con	00
In Sease	66
Figura 5-30 Factor de Potencia del compuesto In-Se- y su comparación con	00
In ₄ Se _{2.25}	66

Figura 5-31 Figura de Mérito del compuesto In ₂ Se ₃ y su comparación con	
In ₄ Se _{2.35}	
Figura 5-32 Conductividad Térmica del compuesto In ₂ S ₃ 67	
Figura A II-1 Circuito esquemático de un termopar81	
Figura A II-2 Termopar compuesto por materiales A y B91	
Figura A III-1 Caja de guantes con pre cámara de intercambio101	
Figura A III-2 Esquema vista posterior de la cámara de guantes con medidas.102	
Figura A III-3 Esquema vista lateral de la cámara de guantes con medidas103	
Figura A III-4 Esquema vista lateral de la cámara de guantes con medidas103	
Figura A IV-1 Molino vibratorio de alta energía vista frontal106	
Figura A IV-2 Molino vibratorio de alta energía vista posterior106	
Figura A V-1 Vaso moledor y vista de corte transversal107	
Figura A V-2 Vaso sin tapa y vista de corte transversal108	
Figura A V-3 Tapa de vaso moledor y vista de corte transversal108	
Figura A V-4 Aro sellador de tapa y vista de corte transversal108	
Figura A V-5 Esquema vaso moledor con medidas109	
Figura A V-6 Esquema aro de vaso moledor con medidas109	
Figura A V-7 Esquema tapa de vaso moledor con medidas110	
Figura A VI-1 Esquema de matriz de grafito para sinterizado de pastillas con	
medidas111	
Figura A VI-2 Esquema de punzones de grafito con medidas111	
Figura A VI-3 Matriz de grafito con punzones por separado y ensamblada112	
Figura A VI-4 Ensamble de la matriz de grafito y carga de polvo a sinterizar112	

Índice de tablas.

Tabla 1 Zona 1: Porcentajes en peso del compuesto	46
Tabla 2 Zona 2: Porcentajes en peso del compuesto	47
Tabla 3 Zona 3: Porcentajes en peso del compuesto	47
Tabla 4 Comparativa del compuesto In ₂ Se ₃ entre el % atómico teórico de la t	base
de datos del ICDD y el obtenido por EDS.	49
Tabla 5 Zona 1: Porcentajes en peso del compuesto de In ₂ S ₃	56
Tabla 6 Zona 2: Porcentajes en peso del compuesto In ₂ S ₃	57
Tabla 7 Comparativa del compuesto In2.77S4 entre el % atómico teórico de la	
base de datos del ICDD y el obtenido por EDS.	58
Tabla A VIII-1 In ₂ Se ₃ _30PP Peso inicial 2 grs. Densidad teórica 5.67	
g/cm ³	.115
Tabla A VIII-2 In ₂ S ₃ _I15 Peso inicial 2 grs. Densidad teórica 4.45	
g/cm ³	.115
Tabla A VIII-3 In ₂ S ₃ Ig Peso inicial 1.8 grs. Densidad teórica 4.45	
g/cm ³	116
-	

Tabla de símbolos

- r Factor de dispersión
- m* Masa efectiva de los portadores
- e Carga del electrón
- n Concentración de portadores
- k_B Constante de Boltzmann
- h Constante de Planck
- L Factor de Lorenz 2.4x10⁻⁸ J²/K²C²
- T Temperatura
- Jo Flujo de calor
- Je Flujo de carga
- J_p Flujo de partículas
- D Coeficiente de difusión
- T_H Temperatura del lado caliente
- Tc Temperatura del lado frío
- ΔT Diferencia de temperatura
- V Voltaje
- ΔV Diferencia de voltaje
- ΔE Diferencia de potencial
- Q Calor
- $\frac{dQ}{ds}$ Razón de Calor por unidad de volumen
- $\frac{dT}{ds}$ Gradiente de Temperatura por unidad de volumen
- I Corriente eléctrica
- hp Caballos de potencia (horse power)
- rpm Revoluciones por minuto
- Z Figura de mérito con unidad k⁻¹

- ZT Figura de mérito adimensional
- m_E Exceso de masa
- m_{cuerpo}Masa del cuerpo
- g Fuerza de gravedad 9.8 m/s².
- V_{cuerpo} Volumen del cuerpo
- pagua Densidad del agua
- ρ_{cuerpo} Densidad del cuerpo
- K Grados Kelvin
- α Coeficiente de Seebeck
- au Coeficiente de Thompson
- Π Coeficiente Peltier
- ρ Resistividad
- σ Conductividad eléctrica
- κ Conductividad térmica
- κ_e Conductividad térmica electrónica
- κ_{th} Conductividad térmica fonónica
- κ_{bi} Conductividad térmica bipolar
- $\alpha^2 \sigma$ Factor de potencia
- μ Movilidad de los portadores
- λ Longitud de onda
- Φ Potencial eléctrico
- $\bar{\mu}$ Potencial electroquímico

RESUMEN.

Los calcogenuros presentan propiedades muy interesantes las cuales han atraído la atención de la comunidad científica para estudiarlos. Dentro de estas propiedades destacan las características térmicas, lo cual ha convertido a estos compuestos en una alternativa viable dentro del campo de las energías renovables. La presente investigación se refiere al estudio de la síntesis por aleación mecánica de calcogenuros de InE (E = S, Se) nanoestructurados con el objetivo de beneficiar las propiedades intrínsecas de los compuestos, así como el posterior comprimido de los mismos mediante el sinterizado de polvos asistido por arco eléctrico (SPS) para conservar las propiedades que ofrecen las nanopartículas. Ambos compuestos fueron sintetizados libres de contaminantes, como quedó demostrado por medio de los resultados de difracción de rayos X y de la espectrometría de dispersión de energía de rayos X; así como también se obtuvieron nanopartículas menores a 50 nm, las cuales fueron observadas en el microscopio electrónico de transmisión. Con la finalidad de obtener la caracterización térmica de los compuestos se sinterizaron pastillas de $\frac{1}{2}$ de diámetro por 2 mm de espesor y al utilizar la prueba de punta caliente se pudo comprobar que ambos compuestos presentan conductividad tipo n. Los materiales al ser compuestos nanométricos presentan mejoras en sus propiedades termoeléctricas. Aunque existen reportes de la obtención de seleniuro de indio por aleación mecánica, en la actualidad aún se desconoce la existencia de reportes que sugieran la síntesis de sulfuro de indio por la misma técnica, razón por la cual se obtuvo un valor agregado al logro alcanzado en este trabajo. El estudio de compuestos sintetizados análisis los requirió del estructural. esteguiométrico y morfológico de los polvos; mientras que la pastilla sinterizada de seleniuro de indio fue caracterizada térmicamente en el laboratorio de materiales complejos y avanzados de la universidad de Clemson E.U.

SUMMARY

The chalcogenides present very interesting properties which have attracted the attention of the scientific community to study them. Within these properties the thermal characteristics stand out, which has made these compounds a viable alternative within the field of renewable energies. The present investigation refers to the study of the mechanical alloying synthesis of nano-structured InE calcogenides (E = S, Se) with the objective of benefiting the intrinsic properties of the compounds, as well as the subsequent compressed thereof by the Spark Plasma Sintering (SPS) to preserve the properties offered by the nanoparticles. Both compounds were synthesized free of contaminants, as demonstrated by means of Xray diffraction results and X-ray energy dispersion spectrometry; as well as nanoparticles smaller than 50 nm, which were observed in the transmission electron microscope. In order to obtain the thermal characterization of the compounds were sintered pills of 1/2" diameter and a thick of 2 mm, when using the hot tip test it was possible to verify that both compounds have n-type conductivity. The materials being nanometric compounds show improvements in their thermoelectric properties. Although there are reports of the obtaining of Indium selenide by mechanical alloying, at present it is still unknown the existence of reports suggesting the synthesis of indium sulfide by the same technique, which is why an added value was obtained to the achievement reached in this work. The study of the synthesized compounds required the structural, stoichiometric and morphological analysis of the powders; while the sintered pellet of indium selenide was thermally characterized in the Laboratory of Complex and Advanced Materials at the U.S. Clemson University.

Introducción

A través de la historia de la humanidad muchos avances tecnológicos han sido descubiertos por casualidad y en otras ocasiones como una consecuencia del desarrollo de alguna investigación en particular. Es verdad que la búsqueda constante por resolver diversas incógnitas nos ha permitido desarrollar nueva tecnología y avanzar como humanidad, pero en muchas otras ocasiones la investigación va adelantada a la época; por tal motivo se encuentran varios obstáculos que limitan el desarrollo, esto ocurre cuando no se cuenta con equipos lo suficientemente avanzados como para poder sustentar adecuadamente una investigación.

El presente trabajo trata sobre el estudio de 2 compuestos de indio, específicamente seleniuro de indio y sulfuro de indio. Estos compuestos, en un principio, por las décadas de los 70's y 80's, fueron ampliamente estudiados como una alternativa de los materiales fotovoltaicos [1,2]; aunque posteriormente fueron desechados por su poca eficiencia en bulto y no fue hasta que se les descubrieron propiedades termoeléctricas que retomaron interés. Actualmente existen diversos reportes que explican la síntesis de los compuestos por diferentes técnicas, tales como baño químico [3], deposito químico en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés) [4], deposición química metalorgánica de vapor (MOCVD por sus siglas en inglés) [5], por mencionar algunas. Aunque existen reportes sobre la obtención del seleniuro de indio por aleación mecánica (AM) [6], no hay ningún indicio de que se haya obtenido el sulfuro de indio por esta técnica.

En el transcurso de esta investigación, se tuvieron que desarrollar diversos equipos que hicieran posible la síntesis de los compuestos y el sinterizado de los mismos. Ambos compuestos se obtuvieron por aleación mecánica. De igual manera, se lograron obtener partículas nanométricas y se demostró que es posible la obtención de la síntesis de sulfuro de indio por esta vía, aunque para ello se requiera de una reacción exotérmica no controlada del compuesto en presencia de una atmosfera de Argón.

La importancia de obtener nanopartículas radica en el hecho que al reducir el tamaño de las partículas es posible alterar las propiedades intrínsecas de algunos materiales termoeléctricos en bulto [7]. Un buen material termoeléctrico debe combinar un coeficiente de Seebeck grande con una baja resistividad eléctrica y baja conductividad térmica [8]. Para incrementar la figura de mérito de un material termoeléctrico existen diversas propuestas aunque existe la problemática que al modificar un parámetro, éste repercutirá en la modificación desfavorable de otro; por mencionar un ejemplo, si se modifica la cantidad de portadores aumentando las impurezas se beneficia la conductividad eléctrica pero al mismo tiempo se ve afectado el coeficiente de Seebeck disminuyéndolo drásticamente y aumentando el valor de la conductividad térmica. Por lo tanto, se debe tener en cuenta que cada parámetro que se modifique afecta directamente las condiciones intrínsecas del material y de esta manera se conservan en equilibrio sus propiedades térmicas [9]. Lo más sencillo que en la actualidad se puede realizar para mejorar las propiedades térmicas de un material es modificar la conductividad térmica, ya que se encuentra compuesta por dos componentes, los cuales son, la conductividad térmica fonónica y la conductividad térmica electrónica. La conductividad térmica fonónica se reduce al romper la simetría de los cristales y para ello se busca que los polvos nanométricos rompan la simetría de la red cristalina y de este modo disminuya la contribución fonónica, aunque esto también afecta reduciendo la conductividad eléctrica del material en bulto. Adicionalmente, las propiedades de los materiales se ven favorecidas por la presencia de nanopartículas, debido a que se presentan diversos fenómenos de transporte por confinamiento cuántico incrementando la conductividad eléctrica, de esta manera se beneficia la conductividad eléctrica del compuesto y se disminuye la conductividad térmica produciendo un incremento en la figura de mérito del compuesto.

Los compuestos de indio obtenidos en polvo, fueron caracterizados por diversas técnicas de acuerdo a las etapas del proceso, para la síntesis de los compuestos se caracterizó: estructuralmente (difracción de rayos-X), morfológicamente (SEM¹ y TEM²) y composicionalmente (EDS³). Posteriormente, una vez sinterizados los materiales, estos se caracterizaron térmicamente para conocer las propiedades intrínsecas de los compuestos, como fueron: calor específico, difusividad térmica, conductividad térmica y coeficiente de Seebeck; de esta manera quedaron establecidas las bases para realizar un estudio eléctrico, así como, su posible aplicación como generador eléctrico y/o en refrigeración.

Justificación

Es habitual que cuando se habla de termoelectricidad se piense en las centrales termoeléctricas donde a través de la quema de combustibles fósiles o carbón, se genera vapor de agua que es utilizado para mover turbinas y producir electricidad. Esto genera que la emisión de residuos en la atmósfera y los propios procesos de combustión producidos tengan una incidencia importante sobre el medio ambiente. El uso de combustibles produce emisiones de gases que causan el efecto invernadero y en algunos casos lluvia ácida [10]. En realidad las centrales termoeléctricas son una fuente de energía muy contaminante y en ninguna de sus etapas del proceso de generación utilizan los principios de la termoelectricidad. Esto ha establecido un concepto erróneo de la termoelectricidad.

El fenómeno que implica una conversión de energía directa del calor a electricidad (o viceversa) se conoce como efecto termoeléctrico [7]. Un módulo termoeléctrico puede operar en modo de generación

¹ Microscopía electrónica de barrido.

² Microscopía electrónica de transmisión.

³ Espectroscopía de dispersión de energía

eléctrica o también como refrigeración. En ambos caso es una fuente limpia de trabajo ya que utilizan el calor residual como fuente de generación y pueden ser empleados en bajas o en altas temperaturas; así como también, a temperatura ambiente. Operan sin ruido y debido a que no cuentan con partes móviles pueden durar en operación por mucho tiempo sin sufrir deterioro [7].

A pesar de que los fenómenos termoeléctricos en los metales han sido estudiados desde el siglo XIX, es hasta la década de los 60' cuando se da un importante desarrollo de la termoelectricidad, debido al descubrimiento de efectos termoeléctricos en algunos semiconductores. Pero dado el bajo rendimiento de los dispositivos desarrollados, no fueron muy atractivos como se esperaba; a partir de entonces, las investigaciones se enfocaron a mejorar las propiedades intrínsecas de los materiales sin mucho éxito, desmotivando el desarrollo de los materiales termoeléctricos.

En la actualidad, se ha observado que al disminuir el tamaño de las partículas a tamaños nanométricos se puede incrementar la eficiencia de los materiales termoeléctricos en comparación con sus características en bulto. Esto hace atractivo el estudio de los materiales termoeléctricos a escalas nanométricas.

Los semiconductores tienen la bondad de poder cambiar su conductividad ya sea tipo n o tipo p únicamente modificando las condiciones de dopado. Como sucede con el Silicio que al doparse con Boro se obtiene un semiconductor tipo p y si es dopado con Fósforo se obtiene tipo n. Existen también compuestos donde conservando los mismos elementos con solo modificar la estequiometría se puede cambiar su conductividad, tal es el caso del compuesto bismuto teluro antimonio (Bi_{2-x}Sb_xTe₃), donde con una baja proporción de antimonio la conductividad es tipo n mientras que al incrementar la razón de antimonio su conductividad cambia a tipo p [11].

Los compuestos calcogenuros "InE" son semiconductores III-VI ampliamente usados para aplicaciones fotoconductivas [1], detectores de gas [12], detectores de radiación [13]; usualmente se utilizan para propósitos de xerografía, también fueron investigados como celdas solares de capas delgadas [14] y recientemente se demostró que actúan como materiales termoeléctricos de alta eficiencia [6]. Actualmente hay pocos reportes de los materiales obtenidos por rutas coloidales y sólo el Seleniuro de Indio ha sido reportado por molienda mecánica. Esto deja un amplio campo de trabajo de investigación para desarrollar los compuestos de calcogenuros.

En México existen pocos investigadores dedicados al desarrollo de materiales termoeléctricos, razón por la cual existe poca infraestructura que facilite explorar e investigar estos materiales.

Objetivo general

Realizar la síntesis nanoestructurada de compuestos calcogenuros InE (E=S, Se), así como el posterior sinterizado de los polvos obtenidos, para estudiar las propiedades fisicoquímicas de dichos compuestos.

Objetivos particulares

Obtener la síntesis de compuestos nanoestructurados de calcogenuros InE por aleación mecánica, para estudiar sus propiedades estructurales, estequiométricas y morfológicas.

Sinterizar los compuestos InE para caracterizarlos térmicamente.

Obtener la figura de mérito de los materiales termoeléctricos obtenidos que demuestre los beneficios de las nanopartículas.

Estudiar su posible aplicación como dispositivos generadores de energía eléctrica o refrigeración.

CAPÍTULO I Estado del Arte de los Materiales Calcogenuros InE.

1.1 Características importantes de los elementos químicos.

En un trabajo de investigación es importante conocer las características y propiedades de los elementos con que se van a trabajar por seguridad de uno mismo y de los equipos con que se trabaja, es por ello que no se debe minimizar cualquier advertencia de cada elemento utilizado, ver ANEXO I.

1.2 Antecedentes de los Compuestos InE (S, Se)

Recientemente se ha despertado el interés por estudiar los compuestos de calcogenuro de indio debido a sus interesantes propiedades eléctricas. Estos materiales se han destacado por tener posibles aplicaciones en celdas solares [15]; distintas celdas solares de película delgada de In₂S₃ han reportado una eficiencia de 16.4% [16].

Se ha reportado a los compuestos de In_2S_3 con band gap de 2 – 2.3 eV en bulto [17], sin embargo, existen reportes de películas de sulfuro de indio (I, II) y también de partículas con más grandes band gaps [18]. Las películas de InS son menos conocidas y en muchos de los casos se presentan en forma amorfa que al ser sometidos a un recocido se conduce a una transición completa a cristalino.

Los semiconductores de seleniuro de indio han sido reportados con un band gap en la gama de 1.73-2.09 eV [19]. Las películas de seleniuro de indio (InSe, In₂Se e In₂Se₃) son bien conocidas actualmente [20,21,22]. Capítulo I

Los compuestos basados en seleniuro de indio han atraído mucho la atención como materiales termoeléctricos debido a su buena figura de mérito de 1.48 reportada en bulto de un simple cristal de In₄Se_{2.35} a 705 K [6,23,24].

Los compuestos binarios indio-selenio han sido reportados con una gran variedad de fases tales como InSe, In₂Se₃, In₄Se₃, etc. con una estructura de celda unitaria larga y complicada. Esta complejidad es originada principalmente por los diferentes estados de oxidación provenientes de los iones monovalentes-trivalentes del indio. Los compuestos de InSe e In₂Se₃ son conocidos por ser semiconductores de estructura anisotrópica hexagonal o romboédrica, los cuales tienden a una alta resistividad. Por otro lado, el In₄Se₃ es un semiconductor ortorrómbico altamente conductivo de menor band gap [25,26]. La posible formación de más de una de esas fases cristalinas presentes en compuestos estequiométricos, hacen difícil la interpretación de las propiedades eléctricas y termoeléctricas de los compuestos policristalinos basados en InSe. Esto es esencial para el desarrollo de materiales termoeléctricos prácticos basados en compuestos de InSe con estructuras cristalinas estables.

Para obtener materiales con alta figura de mérito se requiere que estos dispongan de una alta conductividad eléctrica (en la siguiente sección se explicará más detalladamente la influencia de los parámetros que integran la figura de mérito); por esta razón, el compuesto In₄Se₃ presenta una mejor opción, ya que al tener una estructura ortorrómbica lo vuelve altamente conductivo. Mientras que el In₂Se₃ deja de ser atractivo por su estructura romboédrica que lo convierte en un material altamente resistivo.

En cuanto al sulfuro de indio, aún no hay reportes que sugieran cual estequiometría es la más favorable para un buen material termoeléctrico.

CAPÍTULO II Marco Teórico

2.1 Antecedentes de los efectos termoeléctricos.

El fenómeno que envuelve la conversión directa de energía a partir de calor en electricidad (o viceversa) es conocido como efecto termoeléctrico [7].

El primer efecto termoeléctrico fue descubierto en 1821 por T. J. Seebeck, cuando observó que si se unían dos materiales diferentes y se mantenían las uniones a diferentes temperaturas (T y T+ Δ T) una diferencia de voltaje (Δ V) era producida proporcional a la diferencia de temperatura (Δ T) con una eficiencia alrededor del 3% [27]. La relación entre la tensión desarrollada y el gradiente de temperatura (Δ V/ Δ T) está relacionada con una propiedad intrínseca de los materiales denominada coeficiente de Seebeck (α), también es nombrado (S) y en algunos caso es conocido como voltaje termoeléctrico o termo potencia. El coeficiente Seebeck es muy bajo para metales (solamente de unos poco μ V K⁻¹) y es mucho más grande para semiconductores (típicamente de unos cientos de μ V K⁻¹). La fuerza electromotriz se genera debido a la difusión de los portadores de carga y el arrastre de fonones entre las dos temperaturas de los extremos del material (Figura 2-1).

$$\alpha_{ab} = \frac{\partial V}{\partial T} \qquad \text{ec.1}$$
Extremo caliente

Figura 2-1 Movimiento de portadores en un medio con gradiente de temperatura.

Capítulo II

Treinta años después del descubrimiento que hiciera T. J. Seebeck, un relojero francés de nombre J. Peltier observó un segundo efecto termoeléctrico. Él observó que al circular una corriente eléctrica a través de una unión termoeléctrica, se producía un efecto de calentamiento o enfriamiento dependiendo del sentido de la misma. El efecto Peltier (II) es una medida entre el calor (Q) y la corriente producida por electrones o huecos y es proporcional a la corriente eléctrica (I) que fluye en el circuito (ec.2). El efecto Peltier es bastante difícil de demostrar al utilizar termoelementos metálicos, ya que siempre está acompañado por el efecto de calentamiento de Joule.

$$\Pi_{ab} = \frac{Q}{I} \qquad \qquad \text{ec.2}$$

Desde el inicio, los fenómenos Seebeck y Peltier fueron estudiados por separado sin observar la dependencia que tiene uno del otro. Sin embargo, esta interdependencia fue reconocida por W. Thompson en 1855 (quien más tarde se convirtió en Lord Kelvin). Mediante la aplicación de la teoría de la termodinámica al problema, él fue capaz de establecer una relación entre los coeficientes que describen los efectos Seebeck y Peltier. Su teoría también mostró que debía existir un tercer efecto termoeléctrico, el cual existe en un conductor homogéneo. Este efecto, ahora conocido como efecto de Thompson, consiste en el calentamiento o enfriamiento reversible cuando hay tanto un flujo de corriente como un gradiente de temperatura. Más específicamente el calor es liberado si una corriente eléctrica fluye en la misma dirección como el calor fluye; en caso contrario este es absorbido. El coeficiente de Thompson (τ) puede ser descrito de la siguiente manera, (ec.3).

$$\frac{dQ}{ds} = \tau I \frac{dT}{ds}$$
 ec.3

Donde $\frac{dQ}{ds}$ es la razón de calor (o frio) por unidad de volumen, l es la corriente eléctrica y $\frac{dT}{ds}$ es el gradiente de temperatura por unidad de volumen. El rendimiento de los materiales termoeléctricos a menudo se denota como figura de mérito Z cuya unidad es K⁻¹ (ec.4), o ZT la unidad adimensional [28].

Marco Teórico

$$ZT = \frac{\sigma \alpha^2}{K_e + K_{th}} T \qquad \text{ec.4}$$

Donde σ es la conductividad eléctrica, α es el coeficiente de Seebeck y K=K_e+K_{th}+K_{bi} con K_e que es la conductividad térmica producida por el transporte de electrones, K_{th} es la conductividad térmica producida por los fonones de la red; en algunos textos se puede encontrar la conductividad térmica definida como (λ). La conductividad térmica es también contribuida por el efecto bipolar K_{bi}⁴[29] de la ecuación [6].

En ZT, la energía de los portadores tales como electrones y huecos, contribuye a la conductividad eléctrica (σ) y a la conductividad térmica eléctrica (K_e), mientras que los fonones contribuyen con la conductividad térmica de la red (K_{th}). Para más detalle sobre la deducción de las ecuaciones ver ANEXO II.

El hecho de que los efectos Seebeck y Peltier ocurran sólo en la unión entre diferentes conductores, podría sugerir que son fenómenos interfaciales, en realidad, son muy dependientes de las propiedades de volumen de los materiales involucrados. El desarrollo tecnológico trae consigo la búsqueda de mejoras en los materiales que cumplan con propiedades específicas. Se busca que los materiales termoeléctricos tengan una alta eficiencia para revolucionar la generación, el uso de energía y el impacto ambiental. Sin embargo, lograr que los materiales termoeléctricos contengan una figura de mérito alta (ZT) ha sido un reto, ya que requiere una combinación de alta conductividad eléctrica σ (como un metal), alto coeficiente de Seebeck α y baja conductividad térmica κ (como un polímero o la cerámica), aunque estas propiedades siguen a menudo negativamente tendencias opuestas. Para atacar el problema, hay una gran cantidad de interés en nano-estructuración de bismuto y calcogenuros basados en antimonio que son los materiales con más tiempo de estudio, ya que estos materiales exhiben la más alta figura de mérito (ZT) a temperatura ambiente en bulto. Restringiendo sus dimensiones características a un tamaño menor de 10 nm, ofrecen el

⁴ Efecto bipolar: Cuando están presentes electrones y huecos dentro de un material, con la variación de temperatura es posible que ambos se muevan en la misma dirección, transportando energía sin generar una corriente eléctrica.

potencial para obtener futuros incrementos de ZT [8,27,30,31]. Por mencionar algún ejemplo, el seleniuro de indio ofrece un alto ZT de 1.48 a 705 K en bulto [32,33].

2.2 Parámetros importantes que afectan ZT

La constante búsqueda por incrementar la ZT de un material, ha originado múltiples propuestas para atacar el problema, tales como; implantar centros de recombinación, multicapas con diferentes materiales, nanopartículas, etc.

La interdependencia de los parámetros termoeléctricos hace que los esfuerzos por mejorar ZT sea muy desafiante. Una forma común de mejorar los materiales termoeléctricos es mediante la optimización de la concentración de portadores (n o p) para incrementar el factor de potencia $(\alpha^2 \sigma)$, (aunque cualquier intento por incrementar σ resultara en un incremento de κ_e), y/o la reducción de la conductividad térmica de la red κ_{th} mediante la introducción de centros de dispersión (scattering centers), (aunque por otro lado resulta en un decremento de la movilidad de los portadores y la conductividad eléctrica). Estos son algunos de los principales conflictos en las propiedades de los materiales en bulto que se abordaron en las investigaciones durante más de medio siglo [6, 30]. La mayor parte de los esfuerzos se han dedicado a reducir la conductividad térmica de la red mediante la ingeniería de fonones en materiales en bulto [34]. Estos parámetros están en función del factor de dispersión (r), la masa efectiva de los portadores (m^{*}) y la movilidad de los portadores (μ), todo esto limita ZT alrededor de 1 en los materiales en bulto.

De acuerdo con la definición cinética α es la diferencia de energía entre la energía promedio de la movilidad de los portadores y la energía de Fermi [35]. Si la concentración de portadores (n) se incrementa, la energía de Fermi también se verá incrementada. Sin embargo, la energía de Fermi se incrementa más rápidamente que la energía promedio cuando n es incrementada. Como un resultado α decrece, disminuyendo rápidamente el factor de potencia (α^2 n). Por lo tanto, en el intento de aumentar ZT para la mayoría de los materiales homogéneos, la

Marco Teórico

concentración de portadores (n) incrementa la conductividad eléctrica (σ) pero reduce el coeficiente de Seebeck (α). Por esta razón, en metales y semiconductores degenerados (altamente dopado, muy cercano a un conductor), el coeficiente de Seebeck (ec.5), puede ser expresado de la siguiente manera [29].

$$\alpha = \frac{8\pi^2 K_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}}$$
ec.5

El parámetro m* es la masa efectiva; de acuerdo a la ecuación, una alta m* influye para incrementar el factor de potencia. La mayoría de los materiales que tienen una m* alta, tienen generalmente una movilidad baja, por lo que se limita el factor de potencia [7].

También hay que señalar que los defectos dispersan no sólo fonones, sino también a los electrones. Por lo tanto, hay algunas compensaciones que se llevan a cabo en la realización de la movilidad en el diseño para reducir la conductividad térmica de la red. La relación de μ/K_{th} determina la mejora de ZT [27]. Aunque el aumento en la relación, por lo general, se logra a través de una reducción de K_{th} en lugar de μ , algunas cuestiones fundamentales en este mecanismo aún no se comprenden bien.

La ley de Wiedeman-Frenz [36] establece que la contribución electrónica para la conductividad térmica es proporcional a la conductividad eléctrica de los materiales y la relación está dada por la ec.6.

$$\frac{K_e}{\sigma} = LT$$
 ec.6

Donde L es el factor de Lorenz $2.4X10^{-8} J^2/K^2C^2$ para electrones libres y esto puede variar particularmente con la concentración de portadores. La resistividad eléctrica (ρ) está relacionada con la concentración de portadores "n", la carga del electrón "e" y la movilidad de portadores μ , ec.7

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = \mu ne$$
 ec.7

Capítulo II

La conductividad térmica electrónica por lo tanto puede ser expresada como (ec.8).

$$K_e = \sigma LT = \mu neLT$$
 ec.8

Esta relación muestra que una baja concentración de portadores resultara en una menor conductividad eléctrica disminuyendo ZT. Una alta movilidad de los portadores es lo más importante para un alto valor de la conductividad eléctrica. De la ecuación 5 se puede deducir que un incremento de la masa efectiva aumenta α , pero reduce la movilidad de los portadores y por lo tanto también la conductividad eléctrica.

Utilizar materiales de baja dimensionalidad permite aumentar el factor de potencia $\alpha^2 \sigma$ y reduce la conductividad térmica K_{th} de la red. Los componentes a nanoescala, se utilizan para introducir los efectos de confinamiento cuántico para incrementar el factor de potencia, así como introducir múltiples interfaces internas las cuales permiten dispersar los fonones [6].

Como una alternativa real para obtener incrementos significativos en la ZT de los materiales, los materiales nanoestructurados representan la mejor opción disponible. Por lo anterior, uno de los objetivos de este trabajo de tesis es obtener nanopartículas y compuestos libres de contaminantes, con la finalidad de mejorar las propiedades termoeléctricas de los compuestos investigados.

CAPÍTULO III Técnicas de Empleadas.

Caracterización

La caracterización de materiales consiste en la obtención de información acerca de un material bajo estudio (composición, estructura, topología, topografía, morfología, etc.) a partir de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) con una porción de dicho material. Por tanto, toda caracterización de un material supone una perturbación del mismo. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación nos permite conocer sus propiedades.

3.1 Caracterización Estructural y Morfológica.

Las técnicas de caracterización estructural se pueden clasificar en 2 grupos: aquellas que identifican directamente los átomos de cada elemento presente y pueden proporcionar información estructural sobre los elementos identificados a partir de la difracción o efectos de dispersión y, las que son puramente basadas en la difracción pero no se identifican directamente los átomos involucrados; sin embargo, proporcionan gran información sobre el orden de las posiciones atómicas a partir de los patrones de difracción.

3.1.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), es una técnica poderosa utilizada para identificar de forma exclusiva las fases cristalinas presentes en los materiales y para medir las propiedades estructurales (estado de estrés, tamaño de grano, epitaxia, composición

de fase, orientación preferencial y defectos de estructura) de las fases. XRD también puede ser usada para determinar el espesor de las películas delgadas y multicapas; así como también, las disposiciones atómicas en materiales amorfos (incluidos los polímeros) y las interfaces.

XRD ofrece una precisión sin igual en la medición de distancias atómicas y es la técnica preferida para determinar los estados de tensión en películas delgadas, no requiere de preparación ni contacto, por lo que es no destructiva, lo que la hace ideal para estudios in situ. Las intensidades medidas con XRD pueden proporcionar información precisa y cuantitativa sobre los arreglos atómicos en interfaces. Los materiales compuestos por cualquier elemento se pueden estudiar con éxito con XRD, aunque es más sensible para elementos de alta Z, debido a que la intensidad difractada de estos elementos es mucho mayor en comparación con los elementos de baja Z.

La Figura 3-1 muestra los principios fundamentales de XRD, consiste de un haz incidente que interacciona con el material estudiado y es difractado con un ángulo θ . El ángulo de difracción 2 θ es el ángulo entre el incidente y los rayos X difractados. En un experimento típico, la intensidad difractada se mide como una función de 2 θ y la orientación de la muestra, lo que genera el patrón de difracción. La longitud de onda λ de los rayos X es típicamente de 0.7-2 Å que corresponden a las energías E=12.4 keV/ λ de 6-17 keV.

La ley de Bragg puede deducirse de un modo gráfico de forma muy sencilla. La hipótesis de Bragg consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por espejos imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina. Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes **d**. Para que ambos haces reflejados puedan tener interferencia constructiva es necesario que la diferencia de distancias recorridas sea un número entero de veces la longitud de onda.



Figura 3-1 Estructura básica de un experimento de XRD.

La suma de los segmentos **AB** y **BC** corresponde a un número entero **n** de veces la longitud de onda λ .

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
$$\overline{AB} + \overline{BC} = n\lambda$$
$$\overline{AB} = \overline{BC}$$
$$\sin \theta = \frac{\overline{AB}}{d_{hkl}}$$
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta$$
$$\overline{AB} = d_{hkl}\sin \theta$$

Dando como resultado la conocida Ley de Bragg. ec.9

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad \qquad \text{ec.9}$$

3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

Con ayuda de diversas técnicas de caracterización se puede estudiar la morfología de las películas obtenidas, algunos de los sistemas permiten obtener las características químicas propias del material utilizando la misma fuente de excitación con solo cambiar de detector, tal es el caso del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y de la Espectroscopía Electrónica de Dispersión (EDS, por sus

Capítulo III

siglas en inglés). Las fuentes de excitación se pueden clasificar de la siguiente manera.

- Haz de electrones.
- Haz de iones.

Estas técnicas son generalmente especializadas y requieren de equipos sofisticados muy costosos.

Todas las técnicas de análisis se basan en principios similares. Cada una de las técnicas tiene ventajas y desventajas, y con frecuencia es necesario recurrir a más de una para complementar el trabajo. Las diferencias entre las distintas técnicas incluyen la sensibilidad, información elemental o molecular, la resolución espacial, la destructibilidad, los efectos de matriz, la velocidad, la capacidad de imagen, y el costo, por mencionar algunas.

El haz de electrones se puede enfocar para diámetros de hasta 0.1nm, el haz de iones puede cubrir el rango de 1 a más de 100µm, mientras que con los rayos X, normalmente se tiene un diámetro mayor a 100µm [37]. Existe una dicotomía en la caracterización de materiales en dimensiones pequeñas; una alta sensibilidad y un pequeño volumen de muestreo se excluyen mutuamente, en general, el resultado de disminuir el diámetro del haz empeora la sensibilidad, es decir, alta sensibilidad requiere diámetros grandes por parte de los rayos de excitación [37].

Consideremos un sólido típico de forma cubica de 1 cm³. Este tiene aproximadamente 10²³ átomos en el volumen, pero solo 10¹⁵ átomos en la superficie, la cual es una fracción pequeña del número total de átomos. Para estudiar las propiedades superficiales se deben usar técnicas que sean sensitivas a 10¹⁵ átomos/cm² o menor y poder discriminar entre átomos de superficie y de volumen. La mayoría de estas técnicas involucran la generación o detección de electrones.

Hay dos razones para el uso de electrones:

- 1. Son fáciles de producir y detectar con energías bien definidas.
- 2. Se ha encontrado experimentalmente que los electrones con energías en la gama de 10-1000 eV conservan una longitud de
Técnicas de Caracterización Empleadas

onda (λ) en un sólido entre 3 y 20 Å, es decir, de 1-5 capas atómicas [37].



Las técnicas por haz de electrones se resumen en la Figura 3-2

Figura 3-2 Técnicas de caracterización por haz de electrones.

Los electrones incidentes son absorbidos, emitidos, reflejados o transmitidos y pueden, a su vez, producir luminiscencia o la emisión de rayos X. Un haz de electrones de energía Ei produce emisión de electrones en la superficie con una amplia gama de energías, como se ilustra en la Figura 3-3. Cuando el rendimiento de electrones N(E) se representa frente a la energía del electrón, tres grupos de electrones se pueden distinguir: Secundarios, Auger y los electrones retrodispersados. N(E) muestra un máximo para electrones secundarios. La interacción de un haz de electrones con un sólido puede conducir a la expulsión de electrones débilmente ligados en la banda de conducción, estos son los electrones secundarios con energías por debajo de 50 eV con un máximo de N(E) de 2 a 3 eV. El rendimiento de los electrones secundarios depende del material y su topografía; los electrones Auger son emitidos en una gama de energía intermedia. Los electrones retrodispersados después de haber sido objeto de colisiones elásticas en gran ángulo, salen de la muestra con la misma energía que la de los electrones incidentes.



Figura 3-3 Rendimiento de electrones N(E) en función de la energía de los electrones para el Silicio.

Los electrones pueden ser enfocados, refractados, y acelerados con el potencial adecuado; pueden además ser detectados y contados de manera eficiente. Su energía y su distribución angular se pueden medir sin contaminar la muestra o el vacío del sistema. Sin embargo, puede generar carga en la muestra y producir distorsión en la medición.

Un microscopio electrónico utiliza un haz de electrones para producir una imagen amplificada de la muestra. Los tres microscopios electrónicos principales son:

- Barrido.
- Transmisión
- Emisión

En los microscopios de barrido y transmisión, un haz de electrones incide sobre la muestra, produciendo una imagen, mientras que en el microscopio de emisión, la muestra es la fuente de electrones.

El uso de electrones permite grandes aumentos, otra ventaja es la profundidad de campo que es mucho mayor que en los microscopios ópticos. La longitud de onda de los electrones de acuerdo a la ecuación 10 es λ_e = 0.012 nm para voltajes V=10,000V [38].

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{1.22}{\sqrt{V}} [nm]$$
 ec. 10

La imagen en un SEM se produce mediante el barrido de la muestra con un haz de electrones, posteriormente electrones y fotones

Técnicas de Caracterización Empleadas

son emitidos en cada posición donde es enfocado el haz y finalmente se detectan los electrones secundarios y/o retrodispersados.

La imagen en un SEM se produce principalmente por electrones secundarios aunque los retrodispersados son utilizados para formar imágenes con mayor profundidad de campo. Los rayos X son capturados por una microsonda donde son medidos para proporcionar información de los elementos presentes en la muestra, la luz emitida se conoce como catodoluminiscencia, y los electrones que son absorbidos se miden como corriente inducida por haz de electrones. El resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra se resume en la Figura 3-4.



Figura 3-4 Volumen de generación de varios cuantos y su resolución espacial.

Un microscopio electrónico de barrido consta de un cañón de electrones, un sistema de lentes, bobinas de barrido, un colector de electrones, y una pantalla de rayos catódicos (CRT) que en la actualidad es sustituido por un monitor de cristal líquido (LCD) ver Figura 3-5. La energía de los electrones es típicamente 10-30 KeV para la mayoría de las muestras, pero para muestras aislantes la energía puede ser tan baja como varios cientos de eV dentro de un SEM, mientras que de 100-400 KeV para un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).



Figura 3-5 Estructura básica de un SEM

Un haz de electrones es emitido desde un filamento delgado de tungsteno (alrededor de 0.1 mm de diámetro), que es calentado a alta temperatura (alrededor de 2800K) y se encuentra ubicado en lo que se conoce como cañón de electrones. Este cañón es de emisión termoiónica (cañón TE). Los termoelectrones son emitidos en forma de haz de electrones, que desembocan en la placa de metal (ánodo) al aplicar un voltaje positivo (1 a 30 kV) para el ánodo. Si se tiene un orificio en el centro del ánodo, el haz de electrones fluye a través de este orificio.

3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que requiere preparación previa de las muestras a medir, con un espesor máximo de 200 nm y la resolución del equipo puede ser superior a 0.2 nm. En TEM se presenta un defecto óptico producto de su resolución de profundidad limitada. Este defecto es generado debido a que el haz de electrones atraviesa la muestra en estudio y el detector de la señal es colocado por debajo, ver Figura 3-60. En otras palabras, la información de la imagen se origina a partir de una muestra en tres dimensiones, pero se proyecta sobre un detector de dos

Técnicas de Caracterización Empleadas

dimensiones (una pantalla fluorescente, una placa de película o una matriz CCD acoplada a un monitor). El colapso de la escala de profundidad sobre el plano del detector implica necesariamente que la información estructural a lo largo de la dirección del haz se superpone en el plano de la imagen. Si se encuentran dos características microestructurales por los electrones que atraviesan una muestra, el contraste de la imagen resultante será una convolución de la dispersión de contraste de cada uno de los objetos. A la inversa, para identificar la superposición de características microestructurales en un área de muestra dado, el contraste de la imagen de esa región muestra debe ser deconvolucionada.



Figura 3-6 Estructura básica de un TEM

3.1.4 Espectroscopía por Dispersión de Electrones.

La técnica de caracterización EDS tiene lugar dentro de un microscopio SEM o TEM, permite identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en las muestras de estudio. Consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra estudiada, los electrones al interaccionar con los átomos presentes son capaces de expulsar electrones de las capas internas dejando vacancias, provocando que el átomo quede ionizado, el cual no puede permanecer en ese estado y al regresar a su estado fundamental emita un fotón de rayos X característico del material Figura 3-7.



Figura 3-7 Proceso de emisión de un fotón característico.

El componente principal de un espectrómetro EDS es un detector de estado sólido hecho generalmente de silicio, el cual produce por cada fotón de rayos X incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Cada electrón eyectado consume una energía de alrededor de 3.8 eV suministrada por el haz de rayos X. Por lo tanto, un fotón de rayos X que tuviera una energía inicial de 7.471 eV (Ni-Kα) producirá una corriente de 1.966 electrones. Así, la energía inicial de cada fotón de rayos X se podrá determinar midiendo la cantidad de corriente producida.

3.2 Caracterización Térmica-Eléctrica.

Las técnicas termoanalíticas en la actualidad son ampliamente utilizadas en la caracterización de materiales. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio de temperatura y la alteración que sufren los materiales de alguna de sus propiedades física o mecánica.

3.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por ejemplo; determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. Existen dos tipos de métodos para obtener datos en un DSC:

- DSC de potencia compensada
- DSC de flujo de calor

En el primero, la muestra y el material de referencia se calientan mediante calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan o disminuyen linealmente. En el segundo, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta o disminuye linealmente.

Para este caso, solamente se describe el primero, el DSC mide el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente. Ambos contenedores (muestra y referencia), están equipadas con un sensor de temperatura y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambos contenedores a una temperatura programada T_P. Las temperaturas instantáneas de cada contenedor (T_M y T_R) se miden y comparan continuamente con el valor programado T_P. El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada contenedor y la temperatura programada.

$$E_M = W_M (T_M - T_P)$$
$$E_R = W_R (T_R - T_P)$$

Donde E_M y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias y W_M y W_R son constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa y su capacidad calorífica. La diferencia de energía, $\Delta E=E_m-E_R$, requerida para mantener los dos

contenedores a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura (T_P , T_M ó T_R) o en función del tiempo a temperatura constante.

Las mediciones de calorimetría se hicieron en un equipo comercial marca Netzsch 404C como el que se muestra en la Figura 3-8.



Figura 3-8 Equipo DSC marca Netzsch DSC 404C

3.2.2 Conductividad y Difusividad Térmica.

El conocimiento de las propiedades de transporte de calor en sólidos y líquidos se está convirtiendo cada vez más en un aspecto crucial en la investigación de materiales. Actualmente, muchos campos de aplicación como la industria automovilística, de aviación, aeroespacial, energética ente otras muchas más, tienen la necesidad de conocer información muy precisa sobre el comportamiento térmico de los materiales utilizados. La técnica de Láser flash ha demostrado ser una técnica muy rápida y fiable cuando se trata de mediciones de conductividad térmica y mediciones de difusividad térmica. Algunos Técnicas de Caracterización Empleadas

equipos permiten realizar mediciones desde -125°C hasta 600°C y algunos otros equipos especiales hasta 2800°C.

En esta técnica una cara de la muestra es irradiada por un pulso laser corto (≤1ms). Usando un detector IR, es monitoreado el aumento de temperatura del lado opuesto de la muestra, ver Figura 3-9.





La difusividad térmica es calculada a partir del perfil de aumento de temperatura vs tiempo. La difusividad térmica es determinada por el espesor L, de la muestra y el tiempo t_{1/2}, que el termograma toma para llegar a la mitad del incremento máximo de temperatura, ver Figura 3-10.

$$d = 0.1388(\frac{L^2}{t_{1/2}})$$

Entonces, este método asume condiciones ideales de la muestra adiabática⁵ y el pulso de calentamiento instantáneo, esto es algo limitado en aplicabilidad.

⁵ Adiabático: se dice de la transformación termodinámica que un sistema experimenta sin que haya intercambio de calor con otros sistemas.



Figura 3-10 Incremento de temperatura resultante como una función del tiempo es mostrado para varias condiciones experimentales.

En este estudio, la difusividad térmica fue medida usando un sistema Netzsch LFA457 (ver Figura 3-11), con un láser de estado sólido integrado ND-GGG (1.06m) que produce un haz de intensidad de 10-30 J con una duración de 0.5 ms. La temperatura de la parte trasera de la muestra se mide por medio de la cabeza de un detector infrarrojo de InSb, enfriado con N2. Las pruebas se realizaron en un ambiente de Ar con un flujo de 75 ml/min.

Técnicas de Caracterización Empleadas



Figura 3-11 Equipo Netzsch LFA457.

3.2.3 Sistema de Medición de Resistencia Eléctrica y Coeficiente de Seebeck.

La medición simultanea del coeficiente de Seebeck y la resistividad eléctrica de materiales termoeléctricos (ZEM, por sus siglas en inglés), para la mayoría de los materiales termoeléctricos es una medición simple y sencilla. El método de cuatro puntas es típicamente empleado para dicha medición. Este método es normalmente no destructivo, sin embargo, los puntos de prueba pueden dañar ciertos materiales semiconductores cuando la presión de prueba es excesiva. La geometría usual es colocar los puntos de prueba en una línea con igual espaciado. La corriente debe pasar a través de las dos puntas exteriores y el voltaje es medido en las otras dos puntas. Esto, por supuesto, elimina las contribuciones de los cables o de los contactos en las mediciones de voltaje de la muestra. Sin embargo, las mediciones de resistividad en materiales TE, generalmente semiconductores, pueden plantear varios desafíos significativos.

La determinación precisa de las medidas de la muestra y las mediciones de corriente son muy importantes debido a que son un factor

que se encuentra dentro del cálculo de la resistividad [$\rho = (V/I) \times (A/L)$], donde V es el voltaje, I la corriente, A el área de la sección transversal y L la longitud de la muestra, ver Figura 3-.



Figura 3-12 Componentes de una muestra típica.

La determinación exacta de las mediciones de corriente es típicamente por medio del voltaje medido a través de un resistor de precisión conocido y colocado en serie con la muestra. Con la excepción de algunas muestras de películas delgadas, las resistencias medidas en muchas muestras TE están típicamente en el orden de varios miliohms; por lo tanto, el valor del resistor de precisión debe ser elegido teniendo en cuenta esto.

3.3 Determinación de la densidad de los materiales.

El método de Arquímedes es muy utilizado para determinar la densidad de los materiales y tiene su fundamento en el siguiente principio, el cual afirma que:

"Todo cuerpo sumergido en el seno de un fluido, experimenta una fuerza ascendente (empuje) cuyo valor es igual al peso del fluido desalojado por el cuerpo."

De acuerdo a la tercera Ley de Newton (Con toda acción ocurre siempre una reacción igual y contraria) se determina que un cuerpo sumergido en un recipiente con agua, reaccionará sobre el agua con idéntica fuerza y sentido contrario. Si se coloca el recipiente sobre una Técnicas de Caracterización Empleadas

balanza, se puede medir el exceso de masa (m_E) que la balanza registra cuando se introduce el cuerpo en el agua.

La densidad se puede definir como la masa por unidad de volumen y es una propiedad intensiva de los cuerpos, cada elemento de la naturaleza tiene una densidad que le es característica y única.

$$E = V_{cuerpo} \cdot \rho_{agua} \cdot g = \frac{m_{cuerpo}}{\rho_{cuerpo}} \cdot \rho_{agua} \cdot g$$
 ec. 11

$$m_E = rac{E}{g} = V_{cuerpo} \cdot
ho_{agua} = rac{m_{cuerpo}}{
ho_{cuerpo}} \cdot
ho_{agua}$$
 ec. 12

Si la densidad del agua es 1 g/cm3 (a 4°C), entonces la densidad del cuerpo puede ser calculada como:

$$\rho_{cuerpo} = \frac{m_{cuerpo}}{m_E} \qquad \qquad \text{ec.13}$$

De esta manera se procede a medir la densidad de las muestras utilizando una balanza electrónica de precisión Ohaus Adventurer Pro, ver Figura 3-. El procedimiento de medición consiste en tarar la balanza y colocar la muestra sobre el soporte superior de la balanza y pesar (m_{cuerpo}) . Una vez más se vuelve a tarar sin retirar la muestra, posteriormente, la muestra se coloca en el soporte inferior (dentro del agua) y se pesa (m_E) . Finalmente se utiliza la ecuación 13 para determinar la densidad de las muestras.



Figura 3-13 Balanza electrónica de precisión Ohaus Adventurer.

CAPÍTULO IV Procesos para Síntesis de los Compuestos InE.

Actualmente el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología consiste en obtener diminutas estructuras que sirven para el diseño de materiales avanzados, nano dispositivos de alto rendimiento, buscando cada vez más la miniaturización de dispositivos electrónicos. Todo esto es posible gracias a las nanopartículas, las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño o forma y conservando la composición del material. La manipulación de las condiciones de síntesis de los materiales permite mantener el control del tamaño y morfología de las partículas. Un aspecto fundamental de la síntesis de nanopartículas en general es la estabilización de las mismas, esto quiere decir que puedan mantener su tamaño y forma en función del tiempo.

Los procesos de síntesis han sido desarrollados a tal grado que permiten controlar los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas de una manera muy precisa. Estas nanopartículas permiten explotar sus propiedades únicas, lo que permite el desarrollo de nuevas aplicaciones de los materiales.

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías [39,40], las aproximaciones "top-down" que consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas, tal como la molienda o el desgaste, métodos químicos o la volatilización de un sólido, ver Figura 4-1 y las "bottom-up" que consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en fase gaseosa o en solución, ver Figura 4-2.

Capítulo IV



Figura 4-1Métodos de síntesis Topdown

Figura 4-2 Métodos de síntesis Bottom-up.

El primer método de síntesis que se abordó en este trabajo de tesis fue la técnica por coloides, pero debido a que consiste en disolver sales elementales y diferentes sustancias o reactivos utilizados para reducir y/o estabilizar, esto genera muchos residuos que se adhieren al compuesto y lo hacen muy difícil de separar. Por esta razón se imposibilitó continuar la investigación en esta línea, a pesar de que la técnica presenta muchas bondades, tales como un tamaño de partícula de unos cuantos nanómetros, para más detalle ver ANEXO VII.

4.1 Nucleación y Crecimiento.

La ventaja de este tipo de método de síntesis Bottom-up es que se controla de mejor manera el tamaño de las nanopartículas de los materiales. Para ello es necesario tener muy en cuenta la relación entre las velocidades de nucleación y crecimiento las cuales determinaran la forma y el tamaño de los granos resultantes.

Se puede definir la nucleación como la formación de una nueva fase en un punto dado del sistema. Una vez formados los núcleos, un cierto grupo crecerá. Se pueden distinguir 2 tipos de nucleación las cuales son:

- Nucleación homogénea.
- Nucleación heterogénea.

Procesos para Síntesis de los Compuestos InE

La nucleación homogénea se da en el líquido fundido cuando el metal proporciona por sí mismo, los átomos para formar un núcleo. Por lo tanto, se requiere de un conjunto de átomos que han sobrepasado un nivel de energía, el cual, les permite mantener su ordenamiento dentro del líquido, lo cual da lugar a la creación de múltiples núcleos. Este conjunto de átomos no podrá mantenerse unido a menos que el núcleo alcance un cierto tamaño. La nucleación homogénea requiere habitualmente un elevado grado de subenfriamiento. Para que un núcleo estable pueda transformarse en un cristal debe alcanzar un tamaño crítico.

La nucleación heterogénea tiene lugar sobre el agente de nucleación, el cual puede ser el recipiente mismo que lo contiene, impurezas insolubles u otros materiales estructurales que disminuyan la energía libre requerida para formar un núcleo estable, todo esto porque la energía superficial para formar un núcleo estable sobre estos materiales es más baja que si el núcleo se formara sobre el propio líquido puro, al ser menor, el cambio de energía libre total para la formación de un núcleo estable deberá ser también menor y el tamaño del radio crítico del núcleo será menor, es por esto que se requiere de un menor subenfriamiento.

El crecimiento de los núcleos se puede dar de forma estable o inestable. La forma de crecimiento de un sólido en un líquido depende del gradiente de temperatura presente en la interfaz sólido-líquido. Para producir solidificación es necesario sobreenfriar el líquido debajo de la temperatura de fusión T_f; al formarse una cierta cantidad de sólido se expulsa calor latente el cual eleva la temperatura de la interfaz sólido-líquido.

Gradiente positivo de temperatura.

Gradiente negativo de temperatura.

Cuando se tiene un gradiente de temperatura positivo el calor debe ser extraído por el sólido. El movimiento de la interfaz es controlado por la cantidad de calor removido a través del sólido; además, la interfaz debe ser isotérmica y moverse con velocidad uniforme. Si una protuberancia del sólido avanza hacia el líquido, ésta se encuentra con líquido Capítulo IV

sobrecalentado y se disuelve. Se produce así un crecimiento con una interfaz de forma plana o redondeada, pero sin protuberancias.

Cuando se tiene un gradiente de temperatura negativo, el calor puede ser extraído tanto por el sólido como por el líquido, por lo tanto, el movimiento de la interfaz no es controlado por la cantidad de calor removido a través del sólido. Al desencadenarse el proceso de solidificación se desprende calor latente que eleva la temperatura de la interfaz sólido-líquido, de esta manera es posible que delante de la interfaz se genere un gradiente negativo de temperatura. Si una protuberancia sólida avanza, se encontrará con líquido sobre enfriado y ésta tenderá a crecer aún más hacia el interior del líquido, por lo tanto, la interfaz sólido-líquido avanzará con protuberancias puntiagudas llamadas dendritas, de esto se deduce que la interfaz plana es inestable en este caso [41].

4.2 Aleación Mecánica (AM).

El proceso de AM fue desarrollado alrededor de 1966 por el laboratorio de investigaciones INCO's Paul D. Merica, para producir una dispersión de óxidos en súper-aleaciones a base de hierro y níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas. Para ello Jhon Benjamin y sus colaboradores emplearon un proceso energético de molienda; el material así producido se utilizó por primera vez, en la fabricación de alabes de turbinas a gas, obteniendo buenos resultados.

A comienzos de los 80's la técnica comienza a ser de gran interés debido, a que, a partir de polvos elementales se podían obtener aleaciones amorfas, varias de estas aleaciones resultaban difíciles de producir por otros métodos convencionales. La AM es un proceso que puede ser fácilmente adaptado a escala industrial para la producción de aleaciones en polvo.

Cuantiosos trabajos de investigación se han dedicado a tratar de explicar la formación de fases dentro de la AM sin poder llegar a una resolución definitiva que describa los fenómenos observados

Procesos para Síntesis de los Compuestos InE

experimentalmente. Sin embargo, recientes evidencias experimentales favorecen a un modelo basado en la cinética de las dislocaciones y en los procesos difusivos a lo largo de sus núcleos. En cuestión de modelado del proceso de molienda se ha permitido conocer de mejor forma como intervienen los diferentes parámetros tales como el tipo de molino y la energía entregada por el mismo, el número de bolas y material utilizado, los impactos presentes dentro del contenedor, etc.

En la actualidad existen distintos tipos de molinos; tales como, vibratorio de alta energía, planetarios y rotatorios por mencionar algunos, estos utilizan por lo general, recipientes de acero inoxidable y bolas de carburo de tungsteno o acero inoxidable.

La AM parte de polvos elementales que son introducidos en contenedores de acero inoxidable. Estos polvos guardan una proporción de masas con respecto a las bolas que actúan como medios moledores, estas bolas involucran la repetida deformación, fractura y soldadura continua de los polvos al estar sujetos a una molienda constante, el contenedor puede conservar una atmosfera inerte (Argón, Nitrógeno) para eliminar algunos defectos tales como la oxidación de los polvos. Por esta técnica se obtienen aleaciones en estado sólido; por lo tanto, para que se produzca una buena aleación mecánica debe existir una alta energía de impacto entre los materiales y los medios moledores.

La aleación mecánica es una técnica de producción de compuestos sólidos basada fundamentalmente en reacciones sólido-sólido, lo que significa que los procesos involucrados en la evolución de la microestructura ocurren sin salir de la fase sólida. Las reacciones sólidas, producidas mediante ésta técnica, corresponden a procesos ultra difusivos a escala atómica, los cuales son inducidos por las condiciones termodinámicas locales de presión y temperatura, que se generan en la microestructura de las partículas. Esto es producido inmediatamente después de la generación de defectos cristalinos y por la acumulación de tensiones en las redes cristalinas, por lo que el tiempo es un parámetro crítico en el proceso de la AM.

4.2.1 Etapas del Proceso de Molienda

Son numerosos los fenómenos que intervienen en el proceso de aleación mecánica, siendo igualmente complejo aislar las etapas a través de las cuales evoluciona el polvo hasta la obtención de la aleación buscada. Un modelo propuesto que explica el proceso de molienda [42], y que cuenta con gran aceptación es el siguiente:

Etapa 1: Inicial. Deformación de las partículas

Durante esta etapa se comienza la deformación del polvo que adquiere forma aplastada al estar entre las bolas, los polvos de materiales dúctiles, debido a la colisión con las bolas se deforman fácilmente por las fuerzas de compresión. En cambio, los polvos de materiales más frágiles se fracturan con mayor facilidad que con la que se deforman.

Etapa 2: Predominio de la soldadura

En esta etapa aparecen partículas con estructuras multicapas, donde, las láminas van soldándose e incrementando el espesor de las partículas, por la acción de los cuerpos moledores.

Etapa 3: Formación de partículas equiaxiales⁶

Este tipo de partículas aparecen en esta etapa debido a la pérdida de ductilidad del material que presenta una mayor tendencia a la conminución⁷, a causa del endurecimiento a lo largo de las diferentes etapas.

Etapa 4: Soldadura con orientación desordenada

En esta etapa predominan los procesos de fractura de las partículas adquiriendo una morfología totalmente equiaxial y un aumento de las propiedades del polvo, como es la dureza.

Etapa 5: Afinamiento de la estructura

⁶ Los granos denominados equiaxiales, son aquellos que su crecimiento ha sido igual en todas las direcciones.

⁷ **Conminución** es un término general utilizado para indicar la reducción de tamaño de un material

En esta etapa final se alcanza una homogeneización interna del polvo obteniendo un polvo de composición deseada y pre-aleado equivalente a la composición porcentual de la mezcla del polvo inicial.

En esta última etapa es donde aparecen los equilibrios en los procesos de fractura y soldadura, un crecimiento en la micro-dureza del polvo y una disminución de la ductilidad [43,44].

4.2.2 Desarrollo experimental.

Para la realización de este trabajo de tesis se desarrolló una serie de diferentes equipos e instrumentos que hicieran posible la obtención de la síntesis, sinterizado y caracterización de los materiales estudiados. Uno de los factores en el proceso de síntesis por aleación mecánica en el que se debe tener especial atención para lograr una correcta aleación de los materiales, es aislar los polvos elementales de la contaminación del oxígeno, para tal fin, se requirió de la construcción de una cámara de guantes, (ver ANEXO III), la cual permite mantener una atmosfera de gas inerte, en este caso Argón de ultra alta pureza 99.999%, para manipular los materiales evitando la contaminación y de esta manera garantizar la ausencia de oxígeno al momento de cargar los polvos elementales en el vaso moledor. El uso de la cámara de guantes evita la oxidación de los polvos elementales antes de ser sometidos a la molienda mecánica, de igual manera disminuye la posibilidad de tener contaminación con algún indeseado elemento como pudiera ser carbón. entre otros. Adicionalmente, fue necesaria la construcción de un molino vibratorio de alta energía (ver ANEXO IV) que permitiera realizar la síntesis de los materiales. El molino de diseño inédito⁸, permite modificar la distancia de recorrido a voluntad, con lo cual es posible modificar la intensidad⁹ de la energía de impacto de los medios moledores. Esta es una característica única con la cual ningún molino comercial cuenta y para el caso particular de esta tesis, resulto muy favorable. De igual manera, se diseñó una

⁸ Desarrollado y construido por Osvaldo López Hernández.

⁹ Entiéndase por Intensidad: Grado de fuerza con que se manifiesta un agente natural, una magnitud física, una cualidad, una expresión, etc. DLE.

En la rama de la física, la intensidad es la energía que se transfiere por unidad de área.

Capítulo IV

nueva estructura de vaso contenedor que facilitara la uniformidad de la molienda y compensara las pocas revoluciones por minuto del molino (ver ANEXO V). Para la etapa del sinterizado del material fue necesario la construcción de una matriz de grafito la cual permitiera el compactado de los polvos (ver ANEXO VI), lo anterior, debido a que no se contaba con alguna matriz previamente construida que posibilitara sinterizar el tamaño de pastilla deseado.

Con el objetivo de mantener una atmósfera inerte dentro de la cámara de guantes, cada vez que se utiliza, lo primero que se debe realizar es purgarla. Con la ayuda de una bomba de vacío marca Pittsburgh Automotive, se extrae el aire contenido al interior de la cámara de guantes y posteriormente se deja circular un flujo de argón, repitiendo el proceso 3 veces para garantizar la limpieza de la cámara (asemejando el procedimiento que se realiza en el CAMLab de la universidad de Clemson). Posteriormente se pesan los polvos elementales dentro de la cámara de guantes y se vierten dentro del vaso moledor junto con las bolas de acero inoxidable. Se cierra herméticamente el vaso en el interior de la cámara de guantes y se retira para someter los polvos a AM en el molino vibratorio. Cumplido el tiempo de molienda se regresa el vaso a la cámara de guantes, en esta parte del proceso solamente se purga la precámara 3 veces, a continuación el vaso se lleva al compartimiento principal y se extraen los polvos para su posterior caracterización.

Una variante al anterior proceso ocurre cuando se utiliza indio en forma de perla, el cual, requiere de la pre-molienda de los elementos a sintetizar para pulverizar el indio. En este proceso se utiliza un mortero de ónix por cada compuesto y de esta manera se evita la contaminación por residuos. Una vez que se reduce el tamaño del indio en forma de perla a un polvo fino, se vierte dentro del vaso y se continúa con el proceso descrito anteriormente.

CAPÍTULO V Análisis y Discusión de Resultados.

Los materiales bajo estudio presentan un importante reto en la síntesis. Actualmente existen pocos reportes que hablen sobre la síntesis del In₂Se₃ por vía AM y no existe reporte alguno que trate acerca de la obtención del In₂S₃ por esta técnica de sinterizado; razón por la cual, aún se desconoce a ciencia cierta si es posible obtenerlo por esta vía y lo más importante es que no se conocen los potenciales peligros que se puedan generar al explorar este campo, así como también se desconocen las condiciones que puedan facilitar la síntesis.

Estos retos requieren de un continuo análisis sobre cada proceso realizado, el cual permita orientar la investigación adecuadamente en tiempo y forma. Es por ello que el análisis de los compuestos obtenidos se abordó en 2 diferentes bloques.

La primera parte de la caracterización de estos compuestos corresponde al análisis de la síntesis de los polvos obtenidos, para ello se caracterizaron por XRD para comprobar que se ha formado la fase deseada, posteriormente se caracterizó por EDS y se observó la morfología de los polvos por SEM y TEM.

La segunda parte de la caracterización de los compuestos estudiados, corresponde al análisis del sinterizado de los polvos por vía SPS. Este análisis constó de la caracterización por XRD, posteriormente se realizaron las caracterizaciones térmicas (coeficiente de Seebeck, difusividad térmica y calor específico), y finalmente se caracterizó eléctricamente.

5.1 Análisis de los polvos obtenidos.

Se utilizaron polvos elementales de selenio (marca Aldrich, -100 mesh, ≥99.5%) y azufre (marca Baker CAS: 4084-50), mientras que, para el indio (marca Aldrich, polvo -100 mesh, 99.99% y perlas de 2-5 mm de diámetro al 99.9%). Los polvos fueron monitoreados por XRD hasta que se obtuvo el compuesto deseado. Una vez encontrada la estequiometría deseada se analizó la composición del compuesto por EDS y se observó la morfología de los polvos por SEM y TEM.

5.1.1 Polvos de In₂Se₃.

Se buscó obtener diferentes estequiometrias para los diferentes compuestos de indio, se varió la relación bolas-masa, la intensidad del molino y los tiempos de molienda para obtener las mejores condiciones de obtención del material. En un principio se utilizó indio en perla (beads de 2-5 mm), así como Selenio en polvo para la obtención de los compuestos.

Como primer paso se procedió a buscar las condiciones óptimas de molienda para obtener el seleniuro de indio, buscando obtener principalmente la estequiometria In₄Se_{2.35}, In₄Se₃, e In₂Se₃ con el mismo orden de prioridad, como las reportadas en el trabajo de Yim et al [6].

En los primeros experimentos se buscó la estequiometria $In_4Se_{2.35}$, utilizando el máximo de energía por parte del molino y una relación bolasmasa de 5-1, con un tiempo de molienda de 2, 3 y 5 h. Para este proceso se utilizó selenio en polvo e indio en forma de perla. El resultado obtenido fue que el indio se fundió en el vaso del molino, mientras el selenio quedó sin alearse. Por tal motivo se decidió utilizar indio en polvo con una estequiometria In_4Se_3 y disminuir a la mitad la intensidad del molino manteniendo constante los demás parámetros. Los resultados arrojaron la mejoría en la mezcla del material, encontrando rastros de la formación de compuestos de InSe, pero sin obtener la estequiometria esperada, por lo que se procedió a mantener fija la intensidad del molino y continuar con el indio en polvo. Se repitió la serie de experimentos pero en lugar de buscar In_4Se_3 se cambió la estequiometria por In_2Se_3 (con la finalidad de utilizar Análisis y Discusión de Resultados.

menos indio en polvo, debido al poco material con que se contaba). Los próximos experimentos se realizaron manteniendo la intensidad del molino a la mitad de su intensidad nominal, la misma estequiometria y solamente cambiando la razón de bolas-masa de 5-1 a 9-1, aumentando los medios moledores, pero conservando los tiempos de molienda de 2, 3 y 5 h. En tan solo las primeras 3 h ya se obtenía el mismo resultado que la serie anterior a 5 h, haciendo evidente la reducción del tiempo para la obtención de los compuestos, pero aún no se había logrado la estequiometria deseada (In₂Se₃). Finalmente se procedió a conservar los mismos parámetros de obtención (intensidad del molino, razón de bolasmasa, estequiometria) y se sometió a molienda por 15 y 30 h, el resultado a 15 h hacía evidente la evolución del material pero sin obtener completamente la esteguiometria deseada, finalmente a 30 h se obtuvo la estequiometria deseada (In₂Se₃), la cual se comprobó por XRD sin encontrar rastros de los polvos elementales, las mediciones de XRD fueron realizadas en los laboratorios del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores (CIDS) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) utilizando un equipo marca Bruker modelo Discover D8.

Una problemática que se presentó durante el desarrollo de este trabajo, fue la escases del indio en polvo, por lo que se procedió a utilizar nuevamente el indio en forma de perla; se realizó una pre molienda del indio en forma de perla y del selenio en polvo dentro de un mortero hasta obtener el material en polvo, posterior a este proceso los materiales se sometieron a molienda por 30 h dando como resultado la obtención del compuesto ln₂Se₃, ver Figura 5-1.



Figura 5-1 Patrón de difracción del In₂Se₃.

De acuerdo a la base de datos del ICDD cuya hoja de datos 00-045-1041 PDF-4+ 2016, el compuesto encontrado de In_2Se_3 presenta una estructura Rombohédrica, ver Figura 5-2, espacio grupal: R-3m (166), peso molecular: 466.52 g/cm³, peso%: In = 49.22, Se = 50.78, atómico %: In = 40.00, Se = 60.00.

El material presenta una estructura muy resistiva en comparación con otras estructuras del mismo compuesto pero con diferente estequiometría [6].



Figura 5-2 Estructura cristalina In₂Se₃.

Análisis y Discusión de Resultados.

Atomic Coordinates (3)									
Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	У	z	SOF	IDP	AET
Se	1	6c	3m	0.0	0.0	0.2097	1.0		6-a
In	2	6c	3m	0.0	0.0	0.40046	1.0		6-a
Se	3	3a	-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		6-a

Figura 5-3 Coordenadas atómicas del In₂Se₃.

Tomando en cuenta los datos proporcionados por XRD, se procedió a identificar las fases presentes en el compuesto y buscar rastros de algún contaminante, para ello se comparó el difractograma obtenido con la base de datos PDF+4 2016 del ICDD. Un resultado muy importante del proceso es que no se encuentran rastros de algún contaminante tal como el oxígeno, lo que deja claro el buen funcionamiento de la cámara de guantes y el beneficio de utilizar argón como atmosfera inerte. Para corroborar los datos obtenidos por XRD, las muestras fueron caracterizadas por EDS en un equipo HRSEM AURIGA. El voltaje de aceleración utilizado para realizar la medición de las muestras fue de 20 KeV para garantizar el correcto funcionamiento del equipo y no sobresaturar a las muestras ya que presentan alta resistividad. Por otra parte, la energía de emisión característica del Selenio no representa algún problema para ser detectada por el equipo, esto debido a que la banda Kα característica es de 11.224 KeV y la banda Lα es de 1.379 KeV, mientras que el Indio presenta un valor mayor para Kα que es de 24.210 KeV, por lo que se requiere un voltaje de aceleración mayor, aunque es posible determinar la emisión L α que es de 3.286 KeV. De esta manera se pudo verificar solo la presencia de átomos del compuesto deseado sin contaminantes como el oxígeno (K α = 0.525) o carbono (K α = 0.277), ver Figura 5-4. Para ello se analizaron 3 diferentes zonas con resultados muy similares.



Figura 5-4 Zona 1: Imagen SEM y espectro de difracción de energía.

De acuerdo al equipo EDS, se obtuvo la información mostrada en la Tabla 1, donde se muestra el peso en porcentaje de los elementos del compuesto para la zona 1 cuantificada.

Tabla 1 Zona 1: Porcentajes en peso del compuesto.

<i>Elemento</i> Serie		Unn. C	Norm. C	Atom. C	Error (1sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
Selenio	Serie-K	46.51	49.82	59.08	1.52
Indio	Serie-L	46.84	50.18	40.92	1.44
	Total	93.36	100	100	

Espectro

Posteriormente se cuantifico la zona 2 del material en estudio, ver Figura 5-5; y nuevamente no se encontraron rastros de oxígeno o algún otro contaminante. Los valores de esta zona se muestran en la Tabla 2.



Figura 5-5 Zona 2: Imagen SEM y espectro de difracción de energía.

Análisis y Discusión de Resultados.

Tabla 2 Zona 2: Porcentajes en peso del compuesto.

Espectro							
Elemento	Serie	Unn. C	Norm. C	Atom. C	Error (1sigma)		
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]		
Selenio	Serie-K	47.06	49.05	58.33	1.50		
Indio	Serie-L	48.88	50.95	41.67	1.53		
	Total	95.93	100	100			

De igual forma que las anteriores zonas, se realizó el análisis para la zona 3 del material en busca de algún contaminante, la cual es muy similar a las anteriores, ver Figura 5-6.



Figura 5-6 Zona 3: Imagen SEM y espectro de difracción de energía.

Los valores obtenidos para la zona 3 se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Zona 3: Porcentajes en peso del compuesto.

Es	n	e	ct	ro
-0	Μ	C	UL,	

Elemento	Serie	Unn. C	Norm. C	Atom. C	Error (1sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
Selenio	Serie-K	49.38	50.29	59.53	1.61
Indio	Serie-L	48.82	49.71	40.47	1.50
	Total	98.21	100	100	

Al terminar el estudio de las tres zonas, se utilizó el modo de detección de energía dispersada en el microscopio, la cual permitió realizar un mapeo por EDS de los elementos presentes en la muestra

analizada dejando evidente la uniformidad del compuesto. Esto es útil para observar si existe acumulamiento de algún material en ciertas zonas de la muestra; en nuestro caso, se observa que el campo es homogéneo, ver Figura 5-7. En esta imagen se observa una región en tono verde pero es debido a que se encuentra en relieve y por tal motivo el equipo no puede cuantificar adecuadamente los elementos que contiene la aleación.





Figura 5-7 Imagen SEM, Mapeo de los elementos del compuesto In₂Se₃ y espectro de difracción de energía.

Finalmente, haciendo un promedio de los valores mostrados en las diferentes zonas del material y comparando los datos teóricos arrojados por la base de datos del ICDD para el peso atómico, se puede observar que se encuentran muy próximos los valores; solamente con una diferencia de alrededor de 1%, como se muestra en la Tabla 4. Tanto el porcentaje en peso como el porcentaje atómico de los elementos del compuesto presentan un ligero incremento por parte del indio en comparación con el selenio.

Análisis y Discusión de Resultados.

Tabla 4 Comparativa del compuesto In_2Se_3 entre el % atómico teórico de la base de datos del ICDD y el obtenido por EDS.

	% peso		<mark>% at.</mark>		
	Prom. EDS	XRD	Prom. EDS	XRD	
Selenio	49.72	50.78	58.98	60.00	
Indio	50.28	49.22	41.02	40.00	

Empleando el microscopio SEM se puede analizar la morfología que presenta el compuesto de In₂Se₃, en ella se aprecia como los polvos son uniformes y se encuentran redistribuidos uniformemente, ver Figura 5-8.



*Figura 5-8 Imagen SEM de los polvos de In*₂Se₃ *a 5,000 amplificaciones.*

Estas muestras presentan una alta resistividad lo que dificulta la medición a grandes amplificaciones sobrecargando la muestra e impidiendo la visión de campo, pero aún con estas inconveniencias se pudieron obtener imágenes a 20,000 amplificaciones, suficiente como para apreciar algunos nanoaglomerados que varían entre los 100 nm y los 200 nm. También se pueden apreciar algunos nanoaglomerados mayores a los 50 nm, ver Figura 5-9.



Figura 5-9 Imagen SEM de los polvos de In_2Se_3 a 20,000 amplificaciones.

La evidencia de nanoaglomerados da la pauta a realizar un estudio morfológico más detallado utilizando para ello un equipo TEM, el cual permite realizar un estudio más detallado de los nanoaglomerados compuestos por diversas nanopartículas.

La Figura 5-10 muestra polvo de In₂Se₃, el cual, está compuesto por varios nanoaglomerados que a su vez se forman por nanopartículas de diversos tamaños.



Figura 5-10 Imagen TEM de polvos de In₂Se₃.

Análisis y Discusión de Resultados.

Es difícil observar en primera instancia la existencia de nanopartículas, pero por otro lado, el análisis realizado por SEM demostró la existencia de nanoaglomerados menores a 100 nm, lo que dio la pauta a realizar un análisis más detallado de la morfología de los polvos. Como se puede observar en la Figura 5-11 a), se puede apreciar en tonos obscuros la existencia de nanopartículas de diversos tamaños que conforman estos nanoaglomerados. En la Figura 5-11 b) se observa la superposición de diferentes partículas, entre ellas se puede notar que hay incrustadas nanopartículas de algunos nanómetros de tamaño. Debido a la cinemática propia del proceso de molienda es que se encuentran estas nanopárticulas atrapadas dentro de los aglomerados de ln₂Se₃.



Figura 5-11 Imágenes TEM de nanopartículas de In₂Se₃.

Al observar nanopartículas de decenas de nanómetros, ver Figura 5-12 a), es posible realizar más acercamientos, lo cual permite apreciar las distancias interplanares, ver Figura 5-12 b).



Figura 5-12 Nanopartículas de In₂Se₃ inmersas en los nanoaglomerados.

Analizando una zona de las nanopartículas, se aprecian líneas que permiten determinar las distancias entre planos cristalinos, ver Figura 5-13 a). Estas líneas se hacen más evidentes después de procesarlas utilizando la ayuda del software Digital Micrograph, ver Figura 5-13 b) y c). Al realizar el procesamiento de las imágenes se visualiza adecuadamente el campo y es posible medir la distancia entre planos.



Figura 5-13 Refinamiento de las imágenes donde se observan las distancias interplanares.

5.1.2 Polvos de In₂S₃.

Debido a que no existen reportes de la síntesis por vía AM, la búsqueda del compuesto de sulfuro de indio (In₂S₃) representó un grandísimo reto. Al principio, se siguió la misma metodología aplicada en

Análisis y Discusión de Resultados.

la obtención del seleniuro de indio (In₂Se₃), se realizaron experimentos similares para obtener el sulfuro de indio (In₂S₃), pero sin obtener resultados satisfactorios. Aunque los resultados reflejaron una descomposición de los polvos elementales, estos no mostraron la aleación de los elementos, solamente se perdía la cristalinidad de los polvos dejando un material amorfo.

Debido a que el indio en polvo se terminó, se procedió a utilizar indio en perla (2-5 mm) y polvo de azufre, los cuales se sometieron a pre molienda en un mortero dentro de la cámara de guantes con una atmósfera inerte de Argón. El objetivo era reducir el tamaño del indio en perla hasta lograr un polvo fino antes de someterlo a AM. Esta parte del proceso resulta fundamental puesto que ayudó a encontrar la síntesis del material. El compuesto se logró obtener hasta que por medio de la fricción de los polvos que tiene lugar en la pre molienda, se alcanzó un punto crítico [45] donde se obtuvo una reacción exotérmica no controlada del material, dejando como resultado un compuesto de color anaranjado como se muestra en la Figura 5-14 y después de analizarlo por XRD se verificó que se obtenía el material buscado, sulfuro de indio (In₂S₃), únicamente con una estequiometría diferente a la deseada. De acuerdo a la base de datos del ICDD PDF+4 2016 el patrón de difracción que más se asemeja es el correspondiente al In_{2.77}S₄.



Figura 5-14 Sulfuro de Indio, posterior a la ignición no controlada de los polvos.

Una vez formado el compuesto, se obtuvieron polvos finos y gotas sólidas producto de la reacción exotérmica, por lo tanto, fue necesario tratar de igualar el tamaño del polvo. Para esto se utilizó la AM con una razón de bolas masa de 9-1 y 15 h. Además de que se obtuvo uniforme el tamaño de partícula, el propósito era también obtener polvos nanométricos y de esta manera poder modificar las propiedades del material en bulto, ver Figura 5-15. Es importante hacer notar la coloración del compuesto; posterior a la obtención del material, éste adoptó un color naranja y posterior a la AM se tornó en color café claro, este cambio de coloración sugiere que el polvo alcanzó escalas nanométricas.



Figura 5-15 Sulfuro de Indio previo a la molienda y posterior a la molienda de 15 h.

Se hizo la comparación del difractograma obtenido por XRD con la base de datos del ICDD PDF+4 2016, ver Figura 5-16.

De acuerdo a la hoja de datos 01-088-2495 PDF-4+ 2016 el compuesto $In_{2.77}S_4$, es de estructura cúbica, ver Figura 5-17, espacio grupal: Fd-3m (227), peso molecular: 446.29 g/cm³, peso %: In = 71.26; S = 28.26 atómico %: In = 40.92, S = 59.08.

Este material no se encuentra reportado experimentalmente, solamente se encuentra en la base datos como una fase teórica, por esta razón, se incrementa el valor del logro obtenido.


Figura 5-16 Patrón de difracción del In_{2.77}S₄.



Atomic Coordinates (3)									
Atom 1	Num	Wyckoff	Symmetry	x	У	z	SOF	Biso	AET
In 1	L	16d	3m	0.5	0.5	0.5	1.0	0.95	6-a
In 2	2	8a	-43m	0.125	0.125	0.125	0.67	0.41	4-a
S 3	3	32e	.3m	0.2576	0.2576	0.2576	1.0	0.76	4-a

Figura 5-17 Representación de la celda de In_{2.66}S₄.

Una vez que se habo confirmado la presencia del compuesto por XRD, se procedió a realizar el análisis por EDS. Se utilizaron 20 KeV como voltaje de aceleración con la finalidad de observar la emisión característica del azufre cuyo valor de la banda Kα es de 2.309 KeV. En esta ocasión, solo se reportan 2 zonas de medición. La primera zona, ver Figura 5-18, denota un polvo fino muy uniforme y no presenta rastros de ningún otro material presente, tal como el oxígeno o el carbono.



Figura 5-18 Zona 1: Imagen SEM y espectro de difracción de energía.

En la Tabla 5 se presentan los valores obtenidos por EDS.

Tabla 5 Zona 1: Porcentajes en peso del compuesto de In_2S_3 .

Elemento	Serie	Unn. C	Norm. C	Atom. C	Error (1sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
Azufre	Serie-K	24.27	27.13	57.14	0.90
Indio	Serie-L	65.20	72.87	42.86	1.99
	Total	89.48	100	100	

Espectro

La zona 2, ver Figura 5-19, de igual forma presenta un polvo fino muy uniforme, razón por la cual no se reportan más zonas analizadas. En ambos casos solo se observan líneas pertenecientes a los elementos de los compuestos y se confirma que no existe contaminación por algún otro elemento.



Figura 5-19 Zona 2: Imagen SEM y espectro de difracción de energía.

La Tabla 6 muestra la información obtenida por EDS y se descarta la presencia de oxígeno o de algún material contaminante.

Tabla 6 Zona 2: Porcentajes en peso del compuesto In_2S_3 .

Espectro

Elemento	Serie	Unn. C	Norm. C	Atom. C	Error (1sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
Azufre	Serie-K	26.42	26.76	56.67	0.98
Indio	Serie-L	72.33	73.24	43.33	2.21
	Total	98.76	100	100	

Finalmente se realizó un mapeo de los elementos, el cual permite visualizar que el compuesto se encuentra bien distribuido sin presentar aglomeraciones por parte de algún elemento, ver Figura 5-20.





Figura 5-20 Imagen SEM, Mapeo de los elementos del compuesto In_2S_3 y espectro de difracción de energía.

De igual forma que para el caso del In₂Se₃, se compararon los resultados arrojados por EDS con los reportados por XRD, ver Tabla 7. Se puede observar una diferencia de 3 puntos porcentuales entre una técnica y otra con respecto a cada elemento. El indio presenta un mayor porcentaje que el azufre, esto es indicio de que existan otras fases presentes en el compuesto, tales como In_{2.67}S₄ e In₂S₃.

Tabla 7 Comparativa del compuesto $In_{2.77}S_4$ entre el % atómico teórico de la base de datos del ICDD y el obtenido por EDS.

	% peso		<mark>% at.</mark>		
	Prom. EDS	XRD	Prom. EDS	XRD	
Azufre	26.94	28.74	56.90	59.08	
Indio	73.05	71.26	43.09	40.92	

Empleando el microscopio SEM se exploró la morfología de los polvos del compuesto, en la cual, se puede observar como los polvos se encuentran distribuidos uniformemente y con una morfología bastante irregular, producto de la AM. En la Figura 5-21, se muestra una imagen adquirida a 200 amplificaciones, en ella se pueden apreciar partículas de polvo con apariencia muy similar.



Figura 5-21 Imagen SEM de los polvos de In_2S_3 a 200 amplificaciones.

Una imagen adquirida a 30,000 aumentos, como se muestra en la Figura 5-22, revela la existencia de nanoaglomerados de diversos tamaños, estos aglomerados varían de tamaño desde menores a 50 nm hasta poco mayores que 100 nm. También se observa como los nanoaglomerados, sin importar el tamaño, presentan una morfología similar sin forma definida.



Figura 5-22 Imagen SEM de los polvos de In_2S_3 a 30,000 amplificaciones.

Un estudio más detallado de la morfología de los polvos de sulfuro de indio fue necesaria para poder estudiar las nanopartículas presentes, para ello se requirió el uso del TEM. En este caso se observaron nanoaglomerados de gran tamaño, los cuales se encuentran conformados por nanopartículas de unos cuantos nanómetros, ver Figura 5-23.



Figura 5-23 Imágenes TEM de nanoaglomerados de In₂S₃.

En la Figura 5-24 a), se pueden observar en tonos más obscuros, algunas nanopartículas de diferentes tamaño, pero debido a la posición como se encuentran embebidas en los nanoaglomerados dificulta la visualización. Al ser aglomerados grandes, los polvos se cargan de energía impidiendo realizar una mayor amplificación. En la Figura 5-24 b) se puede observar el patrón de difracción de electrones de la muestra de ln₂S₃, la cual presenta anillos poco definidos formados por muchos puntos, los cuales son producidos por multidispersidad, así como también es característico de la presencia de nanopartículas grandes alrededor de 100 nm.



Figura 5-24 a) Imagen con mayor acercamiento y b) Espectro de difracción de electrones.

5.2 Sinterizado

Una vez que se caracterizaron los polvos y se comprobó la presencia del compuesto InE, el siguiente paso fue realizar el sinterizado de los materiales. Se buscó una técnica que pudiera conservar las propiedades de las nanopartículas obtenidas en el proceso de síntesis y de esta manera mejorar las características del material en bulto. Una técnica que otorga todas estas bondades es el sinterizado de polvos asistido por arco eléctrico (SPS) por sus siglas en inglés.

La técnica de SPS se basa en el empleo de pulsos de corriente directa DC directamente al polvo contenido dentro de una matriz de grafito. Los polvos son sometidos al mismo tiempo a una presión axial constante y la muestra se conserva en alto vacío durante el proceso de sinterizado. Habitualmente se utilizan voltajes menores a 10 V y altas corrientes entre 2,000-5,000 A. La corriente fluye por un punzón de grafito hasta los polvos, donde se produce una descarga eléctrica en cada punto de contacto superficial entre partícula y partícula. Debido al efecto de calentamiento de Joule, producido por el flujo de la corriente, se produce un plasma en la zona. Posteriormente se suscita la formación de cuello en las partículas y la reducción de poros debido a los fenómenos de transferencia de masa típicos del material sinterizado, ver Figura 5-25.



Figura 5-25 Esquema del Sinterizado de polvos.

El sinterizado de los polvos, se realizó en los laboratorios del Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional (CIITEC del IPN). Donde cuentan con un equipo de sinterizado (Spark Plasma Sintering SPS) marca Dr. Sinter 5000. Capítulo V

Se buscó realizar pastillas similares a las elaboradas en los laboratorios de la Universidad de Clemson, el objetivo era estandarizar las pastillas con los equipo de medición para facilitar la caracterización térmica. Esto trajo contratiempos y nuevos retos. En el CIITEC trabajan con matrices de mayor tamaño y esto obligó a maquinar una nueva matriz de grafito, ver ANEXO VI. Se maquinaron punzones de $\frac{1}{2}$ " (12.7 mm) de diámetro por 1 $\frac{1}{2}$ " (38.1 mm) de largo y una matriz de grafito de 1 $\frac{1}{2}$ " (38.1 mm) de largo y una matriz de grafito de 1 $\frac{1}{2}$ " (38.1 mm) de largo, con la finalidad de obtener pastillas de $\frac{1}{2}$ " (12.7 mm) de diámetro por 2 mm de espesor, ver Figura 5-26.



Figura 5-26 Matriz de grafito con punzones y pastilla sinterizada.

En la Figura 5-27 se puede observar cómo queda montada la matriz dentro del equipo de SPS, el cual se cierra herméticamente para aislar la matriz del medio ambiente.

El sinterizado se obtuvo a una presión constante de 3.5 kN y con una rampa de calentamiento de 100°C por minuto hasta alcanzar 630 °C. Las dimensiones de las pastillas obtenidas son de 12.7 mm (½") de diámetro y alrededor de 2 mm de espesor, para más detalles ver ANEXO VI.



Figura 5-27 Matriz montada dentro del SPS.

5.3 Caracterización térmica

Una vez sinterizado el material en forma de pastilla de ¹/₂" de diámetro por 2 mm de espesor, se realizó una estancia de investigación en el laboratorio de materiales complejos y avanzados de la Universidad de Clemson (CAMLab) S.C. E.U., con el objetivo de caracterizar térmicamente los compuestos.

Haciendo uso de los equipos con que cuenta el CAMLab, se obtuvieron los diferentes parámetros de medición de las muestras sinterizadas.

La difusividad térmica es medida utilizando un equipo láser flash Netzsch LFA457 system, mientras que el calor específico es determinado utilizando un equipo Netzsch DSC 404C, ambos de origen comercial.

La conductividad térmica (κ) es calculada a partir de la medición de difusividad térmica (d), calor específico (Cp) y la densidad (ρ) utilizando la relación:

 $\kappa = d \cdot \rho \cdot C_P$

Capítulo V

$$\kappa = \left(\frac{mm^2}{s}\right) \left(\frac{J}{cm^3}\right) \left(\frac{J}{gK}\right)$$

$$\kappa = \left(\frac{mm^2}{s}\right) \left(\frac{J}{cm^3K}\right) = \left(\frac{1}{s}\right) \left(\frac{1m}{1000mm}\right)^2 \left(\frac{mm^2}{K}\right) \left(\frac{J}{cm^3}\right) \left(\frac{100cm}{1m}\right)^3$$

$$\kappa = \frac{J}{s \cdot K} \left(\frac{m^2}{(1000)^2}\right) \left(\frac{(100)^2}{m^3}\right) = \frac{J}{m \cdot s \cdot K}$$

Se sabe además que $W = \frac{J}{s} = \frac{V^2}{\Omega}$

Por lo tanto: $\kappa = \frac{W}{m \cdot K}$ ec. 14

El coeficiente de Seebeck (S), la termopotencia y resistividad eléctrica a alta temperatura (300 < T <700 K), fueron medidos usando un equipo comercial (ZEM-2 ULVAC Riko, Inc.) dentro de una atmósfera de gas inerte helio (He) a baja presión.

La figura de mérito ZT de los materiales está definida por la ecuación 15.

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa}$$
 ec. 15

Donde α es el coeficiente de Seebeck, ρ es la resistividad eléctrica, κ es la conductividad térmica la cual está conformada por $\kappa = \kappa_E + \kappa_L$ donde κ_E es la conductividad térmica de los portadores y κ_L es la conductividad térmica de la red. La figura de mérito ZT es adimensional y describe la eficiencia de los materiales termoeléctricos.

Estos materiales después de procesar los datos obtenidos presentan una densidad para el In_2Se_3 de 99.29% mientras que para el In_2S_3 de 99.10% lo cual indica que los materiales tienen una alta densidad. El calor específico medido para In_2Se_3 es de 0.28 J/gK y para el In_2S_3 es de 0.41 J/gK.

Un estudio realizado por Yim et al. [6], utilizando AM y sinterizado con un SPS, compara las propiedades termoeléctricas de distintos compuestos de seleniuro de indio, In₂Se₃, InSe, In₄Se₃ e In₄Se_{2.35}. En este estudio se pudo conocer que los 2 primeros compuestos son altamente resistivos con una estructura romboédrica; mientras que, los otros dos

compuestos presentan una mayor conductividad, menor band gap y una estructura ortorrómbica. Los compuestos In₄Se₃ e In₄Se_{2.35} fueron sinterizados a 873 K y los compuestos In₂Se₃ e InSe fueron sinterizados a 973 K. Los estudios muestran resultados interesantes sobre las propiedades de cada compuesto; mientras el compuesto que presenta la peor figura de mérito es InSe seguido de In₂Se₃ e In₄Se₃, el material que presenta significativamente una mayor figura de mérito es el compuesto In₄Se_{2.35} que en la gráfica se encuentra representado en círculos blancos.

Comparando los resultados obtenidos por el material In_2Se_3 nanoestructurado obtenido en este trabajo de tesis, el cual llamaremos S1 con los resultados obtenidos por Yim et al. [6], el coeficiente de Seebeck de S1 se asemeja bastante al obtenido por $In_4Se_{2.35}$ que inicia aproximadamente en 150 µV/K a 300 K y se incrementa hasta finalizar en aproximadamente 250 µV/K a 473 K; mientras que S1 inicia en 165 µV/K y sigue una curva ascendente hasta alcanzar aproximadamente 175 µV/K a 700 K, presentando la muestra un coeficiente de Seebeck bajo, ver Figura 5-28.



Figura 5-28 Coeficiente de Seebeck del compuesto In₂Se₃ y su comparación con In₄Se_{2.35}.

Como se puede observar en cuanto a resistividad eléctrica la muestra S1 presenta un buen comportamiento con respecto a lo reportado por Yim et al., el compuesto $In_4Se_{2.35}$ inicia con 0.1 Ω ·cm a 300 K y termina en 0.01 Ω ·cm, mientras S1 inicia en 0.11 a 420 K y obtiene una resistividad de 0.04 Ω ·cm a 700 K, ver Figura 5-29.



Figura 5-29 Resistividad eléctrica del compuesto In₂Se₃ y su comparación con In₄Se_{2.35}.

El rendimiento de los compuestos obtenidos por Yim et al., inician en un valor muy cercano de 0 W/mK⁻² a 300 K y termina el mejor compuesto (In₄Se_{2.35}) en 8X10⁻⁴ W/mK², mientras que la muestra S1 presentó un factor de potencia inicial $2.5X10^{-5}$ W/mK² a 420 K finalizando en 7.75X10⁻⁵ W/mK² a 700 K ver Figura 5-30.



Figura 5-30 Factor de Potencia del compuesto In₂Se₃ y su comparación con In₄Se_{2.35}.

Para obtener la figura de mérito de los materiales fue necesario conocer la conductividad térmica (que se obtuvo a partir de la difusividad térmica, el calor específico y la densidad del material), la resistividad eléctrica y el coeficiente de Seebeck. Durante el desarrollo de la caracterización térmica, los resultados de resistividad térmica, coeficiente de Seebeck y calor específico se asemejaron a los valores típicos del

material, sin embargo, también se presentaron algunas anomalías, propiamente en la medición de la difusividad térmica arrojando valores elevados parecidos a los típicos de un metal. Es por esta razón que se ve afectada finalmente la figura de mérito del material, ver Figura 5-31, y a su vez quedará pendiente repetir la medición de difusividad térmica para ratificar o corregir estos resultados.



Figura 5-31 Figura de Mérito del compuesto In₂Se₃ y su comparación con In₄Se_{2.35}.

Mientras que para el In₂S₃ solamente se pudo medir calor específico y difusividad térmica, ver Figura 5-32.



Figura 5-32 Conductividad Térmica del compuesto In₂S₃.

En el caso del In_2S_3 hasta el momento solo existen reportes del material en bulto, para el cual se reporta una ZT de 0.83 a 700 K [46], pero aún no existen reportes de investigaciones utilizando nanopartículas que permitan comparar los resultados obtenidos. Por lo tanto, la presente investigación se considera como un trabajo sin precedentes.

Los compuestos In₂Se₃ e In₂S₃ presentan una conductividad tipo n, para verificarlo se realizaron pruebas de punta caliente y posteriormente se corroboró por la medición del coeficiente de Seebeck negativo.

El coeficiente de Seebeck comienza a ser negativo cuando los electrones se difunden del extremo caliente hacia el extremo frío para poblarlo con electrones, en caso de que el material sea tipo n; de forma similar ocurriría para el material tipo p acumulando huecos en el extremo frío, provocando un coeficiente de Seebeck positivo [6].

CONCLUSIONES

Hasta el momento no existen reportes de que en el país se haya desarrollado la investigación del In₂Se₃ e In₂S₃ como material termoeléctrico, sin embargo, el In₂Se₃ en otros países como Corea del Sur, China, Japón, Alemania o Estados Unidos de Norteamérica han reportado avances con diferentes resultados. Propiamente Yue Xing Chen et al (2015) [46] reporta las propiedades termoeléctricas del In₂S₃ en bulto, pero sin profundizar en el estudio de sus propiedades nanométricas; razón por la cual se resalta el logro obtenido en el presente trabajo de investigación.

La síntesis de los compuestos estudiados fue posible gracias al desarrollo de la cámara de guantes que evitó la oxidación de los elementos y permitió mantener una atmósfera inerte durante el proceso de AM, el molino vibratorio de alta energía desarrollado para esta investigación representa una nueva alternativa muy económica y efectiva para la síntesis de diferentes compuestos.

Un punto favorable en el diseño del molino es que permite regular la carrera del movimiento del vaso y de esta manera se puede modificar la energía del sistema. Utilizar un modo intermedio propio del molino vibratorio de alta energía permite la correcta formación de los compuestos de indio, evitando que éste se suelde en las paredes del recipiente de acero inoxidable.

Los parámetros adecuados para garantizar la síntesis del In₂Se₃ son: utilizar la intensidad media del molino, con una relación bolas-masa de 9-1, tiempo de molienda de 30 h y atmósfera inerte de Argón.

Debido a que la síntesis del compuesto In₂S₃ tiene lugar dentro de la cámara de guantes, se pudo observar y documentar la reacción exotérmica no controlada y la auto propagación de los componentes elementales, resultado de un proceso mecano-químico, la cual es reportada por Laszlo Takacs (2002) [45] dentro de un ball milling sin que él pudiera observarla.

El compuesto In₂S₃ presenta un color naranja que posterior al proceso de AM cambia de coloración y adopta un tono café claro, lo que sugiere que dicho cambio de coloración es producto de la obtención de nanopartículas.

En ambos compuestos se lograron obtener nanopartículas menores a 50 nm mediante el proceso de AM, cumpliendo uno de los objetivos propuestos para la tesis.

A pesar de que la síntesis puede considerarse un éxito, debido a que se obtuvo un compuesto libre de contaminantes, uniforme y de tamaño nanométrico, se encontraron problemas en el sinterizado de las pastillas, las cuales presentaron diminutas grietas producto de la falta de un tiempo de sostenimiento el cual permite la correcta adherencia de las nanopartículas durante el proceso de sinterizado, por esta razón se imposibilitó obtener la información térmica y eléctrica completa de los compuestos.

La temperatura de sinterizado utilizada para ambos compuestos fue de alrededor de 900 K utilizando una rampa de calentamiento de 100°C por minuto y enfriamiento inmediato, una vez alcanzada la temperatura. De acuerdo a reportes de sinterizado de materiales, se habla de un tiempo de sostenimiento de la temperatura no mayor a 4 minutos, para este proceso en particular; por procedimiento de seguridad del sistema, se decidió no utilizar este tiempo evitando así una posible reacción de los compuestos que contaminaran el equipo o que se fundieran las nanopartículas.

En cuanto al In₂Se₃ se puede observar una alta resistividad eléctrica que dificultó la caracterización térmica, de igual manera se vio afectada la conductividad térmica debido al mal sinterizado de las pastillas, dando como resultado la reducción drástica de la figura de mérito, Pese a esto, se pudo verificar parcialmente la mejora producida por los compuestos nanoestructurados en cuanto a un mejor coeficiente de Seebeck, resistividad eléctrica, entre otros, solamente resta repetir el

CONCLUSIONES

proceso de caracterización térmica para comprobar los resultados obtenidos.

Con este trabajo de investigación quedan asentadas bases sólidas que permitirán desarrollar mejoras a los estudios de los sistemas termoeléctricos y con ello impulsar la investigación en el país, poniendo al Cinvestav como un referente a nivel mundial en el área de los termoeléctricos.

Conviene hacer mención, que toda la infraestructura obtenida, permitirá iniciar diversas líneas de investigación que impactará en el desarrollo de nuevos materiales de todo tipo sin ser exclusivamente para los termoeléctricos. Con todo lo anterior, la investigación se vuelve atractiva para la captación y generación de recursos humanos.

PERSPECTIVAS

Con la conclusión de este trabajo de tesis, quedan establecidas bases tecnológicas sólidas, las cuales, permiten continuar la investigación en México de diversos materiales termoeléctricos por AM. La infraestructura desarrollada permite establecer el proceso completo para el ensamble de pares termoeléctricos semiconductores, los cuales pueden ser replicados para fabricar celdas termoeléctricas.

Debido a que algunas de las pastillas sinterizadas presentaron fracturas, se requiere realizar un estudio profundo del sinterizado del polvo de los materiales estudiados, con la finalidad de optimizar el proceso y de este modo mejorar la caracterización térmica.

Es recomendable profundizar en la caracterización térmica y eléctrica de los compuestos, así como formar pares termoeléctricos y su respectiva caracterización, con la finalidad de estudiar las condiciones óptimas de operación de los materiales estudiados.

Los materiales abordados en la presente tesis, tienen la propiedad de ser fotosensibles, lo cual induce pensar, que es posible tener tanto el principio de generación fotoeléctrico como el termoeléctrico trabajando al mismo tiempo. Para lograr tal fin, se requerirá diseñar una nueva estructura de celda termoeléctrica, la cual permita la transferencia de temperatura, así como la transparencia a la luz visible, esto se podría obtener al utilizar cuarzo y contactos transparentes; de esta forma, se incrementaría el número de portadores y la eficiencia de la celda. El principio fotoeléctrico tendría lugar en la modificación localizada temporalmente en cada elemento tipo p o n de la celda.

Es necesario caracterizar una celda termoeléctrica construida a partir de los materiales investigados para conocer su óptima capacidad de generación y refrigeración termoeléctrica.

La inquietud de lo descrito anteriormente, surge del conocimiento adquirido a través del desarrollo de la presente investigación, partiendo de la búsqueda por incrementar la eficiencia de los sistemas de generación de energía eléctrica y de los sistemas de refrigeración. Así como demostrar las bondades de

PERSPECTIVAS

los materiales y aprovechar la diversidad de aplicaciones que presentan los sistemas termoeléctricos.

A pesar de que la adquisición de estos materiales supone un alto costo, la multifuncionalidad (generación, refrigeración o calefacción), el nulo desgaste por el uso (carece de partes móviles), el gran tiempo de vida en operación y la facilidad para adaptar electrónicamente el modo de operación de una celda termoeléctrica, son características muy rentables para resolver las principales necesidades del sector aeroespacial, industrial y doméstico.

REFERENCIAS.

[1] A. Segura, J. P. Guesdon, J. M. Besson, and A. Chevy, Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide, Journal of Applied Physics 54, 876 (1983)

[2] K. Ando and A. Katsui, Optical properties and photovoltaic device applications of InSe Films, Thin Solid Films, 76 (1981) 141-147.

[3] Asabe M R, Chate P A, Delekan S D, Garadkar K M, Mulla I S and Hankare P P 2008 Synthesis, characterization of chemically deposited indium selenide thin films at room temperature J. Phys. Chem. Solids 69 249-54

[4] Sun X, Yu B, Ng G, Nguyen T D and Meyyappan M 2006 III-IV compound semiconductor indium selenide (In₂Se₃) nanowires: synthesis and characterization Appl. Phys. Lett. 89 233121

[5] In- Hwan Choi and Peter Y. Yu (2003); Properties of phase-pure InSe films prepared by metalorganic chemical vapor depositions with a single-source precursor. Journal of Applied Physics, 93 (8), 4673-4677.

[6] JU-HYUK YIM, HYUNG-HO PARK, HO WON JANG, MYONG-JAE YOO, DONG-SU PAIK, SEUNGHYUB BAEK and JIN-SANG KIM, Thermoelectric Properties of Indium-Selenium Nanocomposites Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 41, No. 6, 2012

[7] Alam H and Ramakrishna S 2013 A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials Nano Energy **2** 190-212

[8] Nolas, G. S., Sharp, J. & Goldsmid, H. J., Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments, Dallas Texas, E.U. (Springer 2001).

[9] University of CLEMSON, Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications http://virtual.clemson.edu/tmrl/publications/pdfs/teoverview.pdf

[10] Centro Informático Científico de Andalucia (CICA) https://thales.cica.es/rd/Recursos/rd99/ed99-0226-01/capitulo7.html

[11] Sandra Jiménez X. (2013) Síntesis de materiales termoeléctricos vía AM-SPS y su aplicación en una nueva estructura de celda termoeléctrica (Tesis doctoral), BUAP, Puebla México.

[12] Balkanski M, Gomes P and Wallis R F (1996) Electronic energy bands and lattice dynamics of pure and lithium-intercalate InSe Phys. Status Solidi b 194 175–85

[13] Koshkin V M, Galchineskii L P, Kulik V M and Minkove B L (1973) Unstable equilibrium and radiation defects in solids Solid State Commun. 13 1

[14] P. Liska, K. R. Thampi, and M. Grätzel, (2006) Nanocrystalline dye-sensitized solar cell/copper indium gallium selenide thin-film tandem showing greater than 15% conversion efficiency Appl. Phys. Lett. 88 203103.

[15] J. Sterner, J. Malmstrom and L. Stolt, (2005), Prog. Photovoltaics, 13, 3, 179–193.

[16] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana and D. Lincot, (2003) Prog. Photovoltaics, 11, 7, 437–443.

[17] S. Avivi, O. Palchik, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss and A. Gedanken, Chem. Mater., 2001, 13, 6, 2195–2200.

[18] Yu-Jen Hsiao, Chung-Hsin Lu , Liang-Wen Ji, Teen-Hang Meen, Yan-Lung Chen and Hsiao-Ping Chi (2014) Characterization of photovoltaics with In₂S₃ nanoflakes/p-Si heterojunction, Nanoscale Research Letters, **9**:32

[19] K. Bindu, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe and Y. Kashiwaba, (2002) Structural optical and electrical properties of In₂Se₃ thin films formed by annealing chemically deposited Se and vacuum evaporated In stack layers, Appl. Surf. Sci., 191, 1–4, 138–147.

[20] K. Lu, M. L. Sui, J. H. Perepezko and B. Lanning, (1999), The kinetics of indium/amorphous-selenium multilayer thin film reactions J. Mater. Res., 3, 771–779.

[21] I. H. Choi and P. Y. Yu, (2003) Properties of phase-pure InSe films prepared by metalorganic chemical vapor deposition with a single-source precursor, Journal of Applied Physics, vol. 93, no. 8, pp. 4673–4677.

[22] M. D. Yang, C. H. Hu, S. C. Tong, J. L. Shen, S. M. Lan, C. H. Wu, and T. Y. Lin, (2011) Journal of Nanomaterials ID 976262, 5. http://dx.doi.org/10.1155/2011/976262

[23] J.S. Rhyee, K.H. Lee, S.M. Lee, E. Cho, S.I. Kim, E. Lee, Y.S. Kwon, J.H. Shim, and G. Kotliar, (2009) Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in In(4)Se (3-delta) crystals. Nature 459, 18.

[24] X. Shi, J.Y. Cho, J.R. Salvador, J. Yang, and H. Wang, (2010) Thermoelectric properties of polycrystalline In₄Se₂ and In₄Te₃, Appl. Phys. Lett. 96, 162108.

[25] Hailin Peng, Chong Xie, David T. Schoen, and Yi Cui, (2008) Large anisotropy of electrical properties in layer-structured In₂Se₃ nanowires, Nano Lett. 8, 5.

[26] J.L. Cui, X.J. Zhang, Y. Deng, H. Fu, Y.M. Yan, Y.L. Gao, and Y.Y. Li, (2011) Modified structure and improved thermoelectric property in Ag-added polycrystalline In₂Se₃, Scripta Materiala **64**, 6, 510-512.

[27] Rowe, D.M. (ed.) CRC Handbook of Thermoelectrics, (CRC, 1995)

[28] H.J. Goldsmid, in: D.M. Rowe (Ed.), CRC handbook of thermoelectrics, (CRC Press, 1995)

[29] H. Julian Goldsmid (Springer) Introduction to thermoelectricity, Berlin Heidelberg, (2010) ISBN: 978-3-642-00716-3.

[30] Rowe, D. M. (ed.) Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano (CRC, 2005).

[31] Dresselhaus, M. S. et al. (2007) New directions for low-dimensional thermoelectric materials. Adv. Mater. 19, 1043_1053.

[32] G.H. Zhu, Y.C. Lan, H. Wang, G. Joshi, Q. Hao, G. Chen, and Z.F. Ren, (2011) Effect of selenium deficiency on the thermoelectric properties of n-type In₄Se_{3-x} compounds, Phys. Rev. B 83, 115201.

[33] X. Shi, J.Y. Cho, J.R. Salvador, J. Yang, and H. Wang, (2010) Thermoelectric properties of polycrystalline In₄Se₃ and In₄Te₃, Appl. Phys. Lett. 96, 162108.

[34] Alexander A Balandin, Evghenii P Pokatilov, D. L. Nika, (2007) Phonon engineering in hetero and nanostructures, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics 2 140–170.
[35] M. cutler, J.F. Leavy, R.L. Fitzpatrick, (1964) Electronic Transport in semimetallic cerium sulfide, Physics Review 133, A1143-A1152

[36] G.Jeffrey Snyder, S Toberner Eric, (2008) Complex thermoelectrics materials, Nature Materials 7 105–114.

[37] Semiconductor Material and Device Characterizacion. Third Edition Dieter K. Schroder Arizona State University IEEE A John Wiley & Sons, Inc., Publication (2006).

[38] SEM Microcharacterization of Semiconductors Edited by D.B. Holt and D.C. Joy (1989).

[39] The Chemistry of Nanomaterials (vols. 1 y 2). Weinheim: Wiley-VCH, Rao, C. N. R., Müller, A., y Cheetham, A. K. (2004).

[40] Nanoparticles. From theory to application. Weinheim: Wiley-VCH, Schmid, G. (2004). [41] https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2008/2/ME58B/1/material_docente/bajar?id.

[42] Beatriz Campos Vaquero (2011) Síntesis y caracterización de los sistemas Eu₂O₃ y Gd₂O₃ por molienda mecánica (Tesis licenciatura). Universidad Carlos III de Madrid Departamento de Ciencia e Ingenieria de los Materiales. Leganés España

[43] C Edil, Obtención de Materiales Compuestos de Matriz de Aluminio Reforzados con Intermetálicos Vía Pulvimetalúrgica. Estudio y Optimización de la Aleación Base y los Intermetálicos Obtenidos por Aleación Mecánica. ETSIM, UPM, 1998.

[44] Habashi F. Alloys. Preparation, Properties, Applications. Ed. By Wiley-VCH, 1998.

[45] L. Takacs, (2002) Self-sustaining reactions induced by ball milling, Progress in Materials Science 47 355–414

[46]Yue Xing Chen, Koichi Kitahara, and Tsunehiro Takeuchi, (2015) Thermoelectric properties of β -Indium sulfide with sulphur deficiencies, Journal of Applied Physics, 118, 245103.

[47] <u>http://revistas.unam.mx/index.php/nano/article/viewFile/45167/40717</u>

ANEXO I Indio

El indio es un elemento químico de número atómico 49, masa atómica 114.818, valencia 3 y símbolo "In", es un metal de un suave color plateado y blancuzco, un metal poco abundante en la corteza de la tierra, su abundancia es equiparable al de la plata. Es de los metales de post-transición, se trata también de un metal maleable con un punto de fusión de 156.6 °C. Es de los metales más blandos que se conocen con puntos de fusión y ebullición bajos, por lo que su principal uso es para soldar, también es utilizado como material de aleación metálica, otro uso es como recubrimiento para reducir la corrosión y el desgaste en las aleaciones para sellado de vidrio y en las aleaciones dentales.

El indio no tiene ningún papel biológico, se dice que en pequeñas dosis estimula el metabolismo. Todos los compuestos de indio deben ser considerados como altamente tóxicos. Los compuestos de indio provocan daños en el corazón, riñones e hígado y pueden ser teratógenos⁴⁷. Los datos disponibles acerca de los efectos de esta sustancia en la salud humana son insuficientes, por lo que se deben tomar extremas precauciones. En cuanto a los efectos ambientales aún no han sido investigados [47].

Selenio

Elemento químico con número atómico 34, masa atómica 78.96, valencia ±2, 4, 6 y símbolo "Se". Es un material semimetálico de características parecidas a las del azufre, se emplea en instalaciones eléctricas por ser buen conductor y en la fabricación de vidrio. La abundancia de este elemento, ampliamente distribuido en la corteza terrestre se estima aproximadamente en 7 X 10⁻⁵% por peso, encontrándose en forma de seleniuros de elementos pesados y, en menor cantidad como elemento libre en asociación con azufre elemental. Los empleos más importantes del selenio son el proceso de fotocopiado xerográfico, la decoloración de vidrios teñidos por compuestos de hierro y también se usa como pigmento en plásticos, pinturas, barnices, vidrio, cerámica y tintas. Su utilización en rectificadores ha disminuido por el mayor empleo del silicio y el germanio.

El selenio se encuentra presente naturalmente en el medio ambiente de forma muy amplia, en los cereales y la carne. La exposición al selenio a través del aire suele ocurrir en el lugar de trabajo. Los efectos sobre la salud de las diversas formas del selenio pueden variar de pelo quebradizo y uñas deformadas, a sarpullidos, calor, hinchamiento de la piel y dolores agudos. Puede provocar mareos, fatiga e irritaciones de las membranas mucosas. Cuando la exposición es extremadamente elevada, puede ocurrir retención de líquido en los pulmones y bronquitis. La sobre-exposición a vapores de selenio puede producir acumulación de líquido en los pulmones, mal aliento, bronquitis, neumonía, asma bronquítica, náuseas escalofríos, fiebre, dolor de cabeza, dolor de garganta, falta de aliento, conjuntivitis, vómitos, dolores abdominales, diarrea y agrandamiento del hígado. El selenio es irritante y sensibilizador de los ojos y del sistema respiratorio superior. En los ojos las personas experimentan quemaduras, irritación y lagrimeo.

El envenenamiento por selenio puede volverse tan agudo que puede ser causa de muerte.

Azufre

Elemento químico, de número atómico 16, masa atómica 32.064, valencia ± 2 , 4, 6 y símbolo S. Es un no metal de color amarillo pálido y olor desagradable, que se encuentra en la naturaleza tanto en forma libre como combinado con otros elementos. La proporción en la corteza terrestre es de 0.03-0.1%. Con frecuencia se encuentra como elemento libre cerca de las regiones volcánicas.

El azufre rómbico, llamado también azufre alfa, es la modificación estable del elemento por debajo de los 95.5°C y la mayor parte de las otras formas se revierten a esta modificación si se les deja permanecer por debajo de esta temperatura.

El azufre monoclínico, llamado también azufre prismático y azufre beta, es la modificación estable del elemento por encima de la temperatura de transición y por debajo del punto de fusión.

El azufre se puede encontrar frecuentemente en la naturaleza en forma de sulfuros. Durante diversos procesos se añaden al medio ambiente enlaces de azufre dañinos para los animales y los hombres. En general las sustancias sulfurosas pueden tener los siguientes efectos en la salud humana:

Efectos neurológicos y cambios comportamentales.

Alteración de la circulación sanguínea.

Daños cardiacos.

Efectos en los ojos y en la vista.

Fallos reproductores.

Daños al sistema inmunitario.

Desordenes estomacales y gastrointestinales.

Daños en las funciones del hígado y los riñones

Defectos en la audición.

Alteraciones del metabolismo hormonal.

Efectos dermatológicos.

Asfixia y embolia pulmonar.

Pruebas de laboratorio con animales de prueba han indicado que el azufre puede causar graves daños vasculares en las venas del cerebro, corazón y riñones. Estos test también han indicado que ciertas formas del azufre pueden causar daños fetales y defectos congénitos. Las madres pueden incluso transmitirles envenenamiento por azufre a sus hijos a través de la leche materna.

ANEXO II Un Breve Estudio de la Teoría Termoeléctrica Elemental

En la teoría termoeléctrica elemental, existen tres efectos presentes en todo momento y que siempre se deben tener en cuenta. A continuación se detallará el desarrollo de las ecuaciones que describen los efectos Seebeck, Peltier y Thompson, y se aplicará la teoría cuántica para interpretar la figura de mérito de los materiales termoeléctricos.

Puesto que los tres efectos termoeléctricos son reversibles, un par debería ofrecer, a primera instancia, una aplicación ideal de la segunda ley de la termodinámica (es decir, cambio cero neto de entropía); sin embargo, es un hecho experimental que los fenómenos irreversibles del calor y la conducción eléctrica están siempre presentes. Kelvin reconoció esta dificultad, pero postuló que uno podría separar los fenómenos irreversibles de los reversibles y considerarlos por separado, ver Figura A II-1. Procediendo en esta base, pudo establecer relaciones entre los tres efectos:



Figura A II-1 Circuito esquemático de un termopar.

$$V_{12}I = I \prod_{12} (T_h) - I \prod_{12} (T_c) + I \int_{T_c}^{T_h} \tau_1 dT - I \int_{T_c}^{T_h} \tau_2 dT$$

0

$$V_{12}I = \prod_{12}(T_h) - \prod_{12}(T_c) + \int_{T_c}^{T_h} (\tau_1 - \tau_2) dT$$

Para incrementos de temperatura entre la parte fría y caliente se tiene:

$$\Delta V_{12} = \prod_{12} (T + \Delta T) - \prod_{12} (T) + \int_{T}^{T + \Delta T} (\tau_1 - \tau_2) dT.$$
$$\Delta V_{12} = \prod_{12} (T) + \frac{d \prod_{12}}{dT} \Delta T - \prod_{12} (T) + (\tau_1 - \tau_2) \Delta T$$
$$\frac{\Delta V_{12}}{\Delta T} = \frac{d \prod_{12}}{dT} + (\tau_1 - \tau_2)$$

En el límite

$$\left(ya \ que \ \alpha_{12} = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta V_{12}}{\Delta T}\right)$$
$$\alpha_{12} = \frac{d\prod_{12}}{dT} + (\tau_1 - \tau_2)$$
$$\frac{d\prod_{12}}{dT} = \alpha_{12} - (\tau_1 - \tau_2)$$
(1a)

$$\frac{\Delta Q}{T} = \Delta S = 0 = \frac{I\prod_{12}(T+\Delta T)}{T+\Delta T} - \frac{I\prod_{12}(T)}{T} + \int_{T}^{T+\Delta T} (\tau_1 - \tau_2)dT.$$

La corriente puede ser dividida y se puede notar que los dos p'rimeros términos son el incremento del cálculo equivalente.

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\prod_{12}}{T} \right) \Delta T$$

Por lo tanto.

$$0 = \frac{d}{dT} \left(\frac{\prod_{12}}{T}\right) \Delta T + \frac{(\tau_1 - \tau_2)}{T} \Delta T$$

De donde se deduce

$$0 = \frac{1}{T} \frac{d\prod_{12}}{dT} - \frac{\prod_{12}}{T^2} + \frac{\tau_1 - \tau_2}{T}$$

Multiplicando por T y reacomodando los términos.

$$\frac{d\prod_{12}}{dT} = \frac{\prod_{12}}{T} - (\tau_1 - \tau_2)$$
(2a)

Comparando las ecuaciones (1a) y (2a) se puede ver que se obtiene la Segunda Relación de Kelvin

$$\alpha_{12} = \frac{\prod_{12}}{T}$$

De la adecuada substitución de este resultado, en las ecuaciones (1a) y (2a) se deduce la Primera Relación de Kelvin, es decir.

$$\tau_1 - \tau_2 = -T \frac{d\alpha_{12}}{dT}$$

Por alguna razón, parece haber un sentimiento popular de que el mayor valor de las relaciones Kelvin es el establecimiento de una relación entre el coeficiente de Seebeck α y el coeficiente de Thomson τ . En realidad, cuando se acepta el concepto de un coeficiente absoluto de Seebeck, la forma de la relación entre α y τ puede derivarse considerando los electrones como una sustancia activa que pasa por un ciclo y retorna a su condición termodinámica original. Desde el punto de vista de la conservación de la energía, es significativo que sus relaciones implican la temperatura absoluta.

La primera relación Kelvin conduce bastante naturalmente al concepto de coeficiente Seebeck absoluto.

$$\tau_1 - \tau_2 = -T \frac{d\alpha_{12}}{dT}$$

Como se puede ver τ es característico de un solo material, mientras que α implica la diferencia de dos materiales. Por lo tanto:

$$\tau_1 - \tau_2 = -T\frac{d}{dT}(\alpha_1 - \alpha_2)$$

O de forma general.

$$\tau = -T\frac{d\alpha}{dT}$$

Por lo tanto la integración de τ /T de una sustancia desde cero cercano a cero absoluto hasta temperaturas más comunes daría valores razonablemente precisos para su alfa absoluto. Alternativamente, si un miembro de una pareja está en estado superconductor, la tensión Seebeck medida es la del miembro no superconductor. Puesto que en el estado superconductor no hay transferencia de energía entre los portadores de corriente y la red, uno no espera efectos termoeléctricos, y de hecho, ninguno se ha encontrado. Se han aplicado combinaciones de estos enfoques al problema y se pueden encontrar valores de alfa absoluto en la literatura.

Termodinámica Irreversible

En la sección anterior las relaciones de Kelvin fueron derivadas, asumiendo que los procesos irreversibles del calentamiento de Joule y la conducción térmica podrían considerarse separadamente a partir del fenómeno reversible de la termoelectricidad. Sin embrago, el hecho de que la absorción y el rechazo de calor de Thompson y Peltier dependen del flujo de corriente es ineludible; y el flujo de corriente es –con la excepción de superconductividad, donde los fenómenos termoeléctricos están ausentes- siempre acompañado por el calentamiento irreversible de Joule. Correspondientemente, las relaciones de Wiedermann-Franz muestran que al menos una parte del calor conducido térmicamente viene del transporte de los portadores de carga. Por lo tanto, ambos efectos reversibles e irreversibles están íntimamente conectados con el mecanismo de transporte de portadores y así sucesivamente. A partir de este punto de vista, la corrección de las relaciones de Kelvin parece fortuita.

En años recientes, sin embargo, el desarrollo de esa rama de la termodinámica llamada termodinámica irreversible ha puesto las relaciones de Kelvin en bases más sólidas. En esta aproximación los efectos irreversibles, que surgen debido a la salida del equilibrio, están

calculados para un primer orden (correspondiente a una perturbación lineal en estado de equilibrio) y están incluidas en las ecuaciones. Claramente los resultados serán válidos únicamente para pequeñas salidas de equilibrio; sin embargo, el éxito de los métodos muestra que es bastante válido para el análisis de un termopar bajo condiciones ordinariamente encontradas.

En general, en una situación no estática habrá flujos termodinámicos, o flujos, que se originan en fuerzas termodinámicas. Estas fuerzas son expresadas como gradientes de variables termodinámicas. Por ejemplo, un gradiente térmico (fuerza) da lugar a un flujo de calor; similarmente un gradiente de potencial da lugar a un flujo de carga, y un gradiente de concentración a un flujo de partículas. En cada uno de estos casos la relación entre el flujo (o densidad de corriente) es lineal.

$$J_Q = -K\nabla T$$
$$J_e = -\sigma\nabla\phi$$
$$J_p = -D\nabla n$$

donde

 J_Q = flujo de calor

- J_e = flujo de carga
- J_p = flujo de partículas
- *K* = conductividad térmica
- σ = Conductividad eléctrica
- D = Coeficiente de difusión
- T = Temperatura
- ϕ = Potencial eléctrico
- n = Densidad de partículas

Ahora los hechos experimentales de la termoelectricidad muestran que hay un acoplamiento cruzado entre fuerzas y flujos. Un gradiente térmico da lugar a un flujo eléctrico, y un gradiente de potencial a un flujo de calor. Si hacemos la suposición (a) de superposición de efectos, y (b) que los términos de acoplamiento cruzado son lineales en las fuerzas, podemos escribir

$$\begin{aligned} J_e &= M_{11} \nabla \phi + M_{12} \nabla T \\ J_Q &= M_{21} \nabla \phi + M_{22} \nabla T \end{aligned}$$

Como la suposición de superposición, hay poco que decir excepto que parece justificado en una descripción de primer orden. La suposición de términos de acoplamiento cruzado lineales parece únicamente natural en una vista de relaciones lineales de las fuerzas y flujos primarios; sin embargo, también es justificable en términos de perturbaciones de primer orden.

Estas ecuaciones están dadas para ilustrar la forma de relaciones usadas. En adición a las dos fuerzas y flujos tenemos cuatro coeficientes los cuales deben ser determinados a través de relaciones determinables experimentalmente entre fuerzas y flujos. Sin entrar en detalles resulta que cuatro coeficientes independientes son demasiados y las ecuaciones son inútiles como están.

Onsager, quien fundó las bases de la termodinámica irreversible, mostró que, si los pares apropiados de fuerzas y flujos son escogidos, hay únicamente tres coeficientes independientes a determinar: en ausencia de un campo magnético los coeficientes de acoplamiento cruzado son iguales, es decir, $M_{12} = M_{21}$.

No emprenderemos aquí una discusión de las distintas formas en las cuales los pares apropiados son encontrados. Sin embargo, los encontrados, deben cumplir el criterio de que la suma de los productos de cada flujo por sus fuerzas debe tener en cuenta la tasa total de producción de entropía (por unidad de volumen) en el sistema. En corto, haremos una búsqueda de pares de fuerzas y flujos los cuales están relacionados linealmente:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}F_1 + L_{12}F_2 & (3a) \\ J_2 &= L_{21}F_1 + L_{22}F_2 & (3b) \end{aligned}$$

donde, bajo la condición de que:

$$\frac{ds}{dt} = \boldsymbol{J}_1 \cdot \boldsymbol{F}_1 + \boldsymbol{J}_2 \cdot \boldsymbol{F}_2 ,$$
$$L_{21} = L_{12} .$$

Quizás el método más satisfactorio físicamente se debe a Callen. Usando lo que se puede llamar "el método de equilibrio local" consideramos que el sistema se compone de una colección de pequeños elementos de volumen, cada uno de los cuales está en equilibrio local y teniendo sus propios valores particulares de las variables termodinámicas. Si despreciamos la expansión térmica, podemos escribir para el i-ésimo elemento de volumen:

$$T_i \delta S_i = \delta U_i - \overline{\mu}_i \delta N_i$$

donde *S* es la entropía, *U* la energía interna, $\bar{\mu}$ el potencial electroquímico, y *N* el número de partículas. Ahora el hecho de que las variables extensivas en esta ecuación tienen valores distintos para los diferentes elementos, sugiere que debe haber flujos de estas cantidades presentes en el sistema, y además estos flujos deben estar relacionados mediante la misma ecuación como para los elementos, ya que se mantiene en todos los puntos en el sistema. Por lo tanto, si J_x es el flujo de energía interna, y J_p es el flujo de partículas, debemos tener

$$T\boldsymbol{J}_s = \boldsymbol{J}_h - \bar{\mu} \boldsymbol{J}_p \,. \tag{4a}$$

En estado estable sin flujo de calor hacia o desde el entorno, obviamente tenemos:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{J}_{h} = \nabla \cdot \boldsymbol{J}_{p} = 0$$
$$\nabla \cdot \boldsymbol{J}_{s} = \frac{ds}{dt}$$

Es conveniente definir un cuarto flujo de calor J_Q , el flujo de calor como

$$\boldsymbol{J}_Q = T\boldsymbol{J}_S$$

Seguido de una relación usual entre calor y entropía. Sustituyendo ésta en la ecuación (4a) tenemos

$$\boldsymbol{J}_Q = T\boldsymbol{J}_h - \bar{\mu}\boldsymbol{J}_p$$

$$\boldsymbol{J}_h = \boldsymbol{J}_Q + \bar{\mu} \boldsymbol{J}_p \tag{5a}$$

Deberíamos usar esta relación ahora para eliminar la corriente de energía interna en favor de la corriente de calor observable experimentalmente.

Nuestro procedimiento es obtener la expresión para la variación del tiempo de la producción de entropía en términos de cantidades observables experimentalmente y comparando la expresión resultante con la ecuación (3a) para identificar las fuerzas y flujos apropiados.

Poniendo estos en un par de ecuaciones de la forma de la ecuación (3), estamos seguros de obtener la relación de Osanger entre los coeficientes de acoplamiento cruzado.

Tenemos:

$$T\boldsymbol{J}_{s} = \boldsymbol{J}_{h} - \bar{\mu}\boldsymbol{J}_{p}$$
$$\boldsymbol{J}_{s} = \frac{1}{T}\boldsymbol{J}_{h} - \frac{1}{T}\bar{\mu}\boldsymbol{J}_{p}$$

y tomando la divergencia en ambos lados

$$\nabla \cdot \boldsymbol{J}_{s} = \frac{ds}{dt} = \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \cdot \boldsymbol{J}_{h} + \frac{1}{T} \nabla \cdot \boldsymbol{J}_{h} - \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \cdot \bar{\mu} \boldsymbol{J}_{p} - \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} \cdot \boldsymbol{J}_{p} - \frac{\bar{\mu}}{T} \nabla \cdot \boldsymbol{J}_{p} \quad .$$

En general $\nabla \cdot J_p = 0$ y para el caso de no intercambio de calor con el medio ambiente $\nabla \cdot J_h = 0$, de tal forma que

$$\frac{ds}{dt} = \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \cdot \boldsymbol{J}_h - \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \cdot \bar{\boldsymbol{\mu}} \boldsymbol{J}_p - \frac{1}{T} \nabla \bar{\boldsymbol{\mu}} \cdot \boldsymbol{J}_p$$

Ahora mediante la ecuación (5)

$$\boldsymbol{J}_h = \boldsymbol{J}_Q + \bar{\mu} \boldsymbol{J}_p \; .$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} &= \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \cdot \boldsymbol{J}_{Q} + \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \cdot \bar{\mu} \boldsymbol{J}_{p} - \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \cdot \bar{\mu} \boldsymbol{J}_{p} - \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} \cdot \boldsymbol{J}_{p} \\ &= \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \cdot \boldsymbol{J}_{Q} - \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} \cdot \boldsymbol{J}_{p} \;. \end{aligned}$$

Comparando esta con la ecuación (3a) podemos hacer las siguientes identificaciones:

$$J_1 = -J_p \qquad J_2 = -J_Q$$

$$F_1 = \frac{1}{T} \nabla \overline{\mu} \qquad F_2 = \nabla \left(\frac{1}{T}\right)$$

Por lo tanto, podemos escribir

$$-J_p = L_{11} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{12} \nabla \left(\frac{1}{T}\right)$$
$$J_Q = L_{12} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{22} \nabla \left(\frac{1}{T}\right)$$

a las cuales Callen llama ecuaciones cinéticas.

Podemos ahora identificar a los coeficientes cinéticos (los L_{ij}) con cantidades observables experimentalmente. Por ejemplo, la conductividad eléctrica σ es definida como la razón negativa del flujo eléctrico $J_e = eJ_p$ con el gradiente de potencial $\nabla \phi$ con gradiente térmico cero, es decir,

$$\sigma = -rac{m{J}_e}{
abla \phi} \hspace{0.5cm}$$
 para $abla T = 0$

Para $\Delta T = 0$ la primera ecuación cinética cambia a

$$-\boldsymbol{J}_p = L_{11} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu}$$

Y la corriente eléctrica es, dado $J_e = eJ_p$,

$$\boldsymbol{J}_e = \frac{L_{11}}{T} \nabla \bar{\mu}$$

de tal modo que la conductividad eléctrica es

$$\sigma = \frac{L_{11}e}{T} \frac{\nabla \bar{\mu}}{\nabla \phi}$$

Ahora $\bar{\mu} = \mu + e\phi$ y $\nabla \bar{\mu} = \nabla \mu + e\nabla \phi$, pero en el caso isotérmico $\nabla \mu = 0$; entonces $\nabla \bar{\mu} = e\nabla \phi$ y

$$\sigma = \frac{L_{11}e}{T} \times \frac{e\nabla\phi}{\nabla\phi} = \frac{e^2 L_{11}}{T}$$

Similarmente la conductividad térmica es definida como la razón del flujo de calor con el negativo del gradiente térmico con la corriente de partículas cero:

$$K = -rac{m{J}_Q}{
abla T}$$
 para $m{J}_p = 0$.

Ponemos $J_p = 0$ en la primera ecuación cinética y dividimos entre L_{11} , obteniendo

$$0 = \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + \frac{L_{12}}{L_{11}} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \,.$$

Dividiendo la segunda ecuación por L₁₂ tenemos

$$\frac{J_Q}{L_{12}} = \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + \frac{L_{22}}{L_{12}} \nabla \left(\frac{1}{T}\right)$$

Substrayendo el segundo a partir del primero,

$$-\frac{J_Q}{L_{12}} = \left(\frac{L_{12}}{L_{11}} - \frac{L_{22}}{L_{12}}\right) \nabla \left(\frac{1}{T}\right).$$

Multiplicando por L_{12} y recordando que

$$\nabla\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}\nabla T$$

Tenemos

$$-\boldsymbol{J}_Q = \left(\frac{L_{12}^2}{L_{11}} - L_{22}\right) \left(-\frac{1}{T^2} \nabla T\right)$$

De tal modo que

$$K = -\frac{J_Q}{\nabla T} = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{T^2 L_{11}}$$

Ahora tenemos dos relaciones que involucran a los coeficientes cinéticos. Si podemos encontrar un tercero, entonces los tres serán posible expresar en términos de cantidades observables experimentalmente.

Para encontrar el tercero volvemos al efecto Seebeck. La Figura A II-22 es un diagrama de un termopar hecho de materiales A y B con la unión izquierda en la temperatura T_c y la derecha en la temperatura T_h . Las terminales del voltímetro están a la misma temperatura T_r .


Figura A II-2 Termopar compuestos por materiales A y B.

Recordando que el coeficiente de Seebeck es medido bajo la condición de ningún flujo de corriente eléctrica neta (esto es $J_e = 0$, por lo tanto $J_p = 0$) volvemos a poner $J_p = 0$ en la primera ecuación cinética:

$$0 = L_{11} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{12} \nabla \left(\frac{1}{T}\right).$$

Resolviendo para $\nabla \overline{\mu}$ tenemos

$$\nabla \bar{\mu} = -T \frac{L_{12}}{L_{11}} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) = \frac{L_{12}}{T L_{11}} \nabla T$$

0

$$\mathrm{d}\bar{\mu} = \frac{L_{12}}{TL_{11}} dT$$

Para encontrar el voltaje medido simplemente sumamos $\bar{\mu}$ alrededor del circuito. Así, iniciamos en el Pt. 1, Figura 3, tenemos

$$\bar{\mu}_{h} - \bar{\mu}_{1} = \int_{t_{r}}^{T_{h}} \left(\frac{L_{12}}{TL_{11}}\right)_{B} dT$$
$$\bar{\mu}_{c} - \bar{\mu}_{h} = -\int_{t_{c}}^{T_{h}} \left(\frac{L_{12}}{TL_{11}}\right)_{A} dT$$
$$\bar{\mu}_{2} - \bar{\mu}_{c} = -\int_{t_{c}}^{T_{r}} \left(\frac{L_{12}}{TL_{11}}\right)_{B} dT$$

Agregando da

$$\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1 = \int_{t_c}^{T_h} \left[\left(\frac{L_{12}}{TL_{11}} \right)_B - \left(\frac{L_{12}}{TL_{11}} \right)_A \right] dT \, .$$

Ahora $\bar{\mu}$ es una energía, el voltaje medido mediante el voltímetro será relacionado a la diferencia de los potenciales químicos mediante

$$V = \frac{1}{e}(\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1)$$

0

$$V_{AB} = \frac{1}{e} \int_{t_c}^{T_h} \left[\left(\frac{L_{12}}{TL_{11}} \right)_B - \left(\frac{L_{12}}{TL_{11}} \right)_A \right] dT$$

entonces $\alpha_{AB} = dV_{AB}/dT$,

$$\frac{dV_{AB}}{dT} = \alpha_{AB} = \frac{1}{e} \left[\left(\frac{L_{12}}{TL_{11}} \right)_B - \left(\frac{L_{12}}{TL_{11}} \right)_A \right].$$

Recordando el concepto de potencia termoeléctrica absoluta, es decir,

$$\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B$$

resulta que

$$\alpha_A = -\left(\frac{L_{12}}{eTL_{11}}\right)_A$$
$$\alpha_B = -\left(\frac{L_{12}}{eTL_{11}}\right)_B$$

o en general

$$\alpha = -\frac{L_{12}}{eTL_{11}}$$

у

$$-\frac{L_{12}}{TL_{11}} = e\alpha = S_p$$

Así encontramos la tercera relación entre los coeficientes cinéticos y los valores observables. No pasaremos por el álgebra aquí, pero mediante una manipulación directa mostramos que

$$L_{11} = \frac{T}{e^2}\sigma$$
$$L_{12} = -\frac{T^2}{e}\sigma\alpha$$
$$L_{22} = T^3\sigma\alpha^2 + T^2K.$$

Podría estar bien en este punto derivar una ecuación la cual diera conocimiento de la naturaleza termodinámica de α y cual también será útil en el desarrollo de las relaciones de Kelvin.

La segunda ecuación cinética es

$$\boldsymbol{J}_Q = L_{12} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + L_{22} \nabla \left(\frac{1}{T}\right).$$

Ahora el flujo de la entropía es relacionada con

$$J_s = \frac{J_Q}{T} = \frac{L_{12}}{T} \times \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} + \frac{1}{T} L_{22} \nabla \left(\frac{1}{T}\right)$$

Resolviendo la primera ecuación quinética (Ec 6a) para $\nabla \bar{\mu}$ y sustituyendo en la siguiente expresión para J_s:

$$\begin{split} L_{11} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} &= -J_p - L_{12} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \\ \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} &= -\frac{J_p}{L_{11}} - \frac{L_{12}}{L_{11}} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \\ J_s &= \frac{L_{12}}{T} \left[-\frac{J_p}{L_{11}} - \frac{L_{12}}{L_{11}} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \right] + \frac{1}{T} L_{22} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \\ J_s &= -\frac{L_{12}}{T} J_p + \left(\frac{L_{22}}{T} - \frac{L_{12}^2}{TL_{11}}\right) \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \\ J_s &= -\frac{L_{12}}{T} J_p + \left(\frac{L_{22}L_{22} - L_{12}^2}{TL_{11}}\right) \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \\ &= S_p J_p - \left(\frac{L_{22}L_{22} - L_{12}^2}{TL_{11}}\right) \nabla T \end{split}$$

Pero

$$\frac{L_{22}L_{22} - L_{12}^2}{TL_{11}} = K$$

Por lo tanto

$$J_s = S_p J_P - \frac{K}{T} \nabla T$$

De esto es evidente que el flujo de entropía se compone de dos términos. El segundo es el flujo de la entropía que sale del flujo de calor;

La primera proporciona el flujo de entropía resultante del flujo de partículas. En otras palabras

$$-\frac{L_{12}}{TL_{11}}(=S_p)$$
$$J_s = -\frac{L_{12}}{TL_{11}}J_p$$
$$= e\alpha J_p$$
$$= \alpha J_p$$

Por lo tanto α es la entropía por unidad de flujo de carga.

Para completar nuestra derivación de las relaciones Kelvin debemos obtener expresiones para los coeficientes de Peltier y Thomson. Esto se hace más fácilmente volviendo a la ecuación básica:

$$TJ_s = J_h - \bar{\mu}J_p$$

0

$$J_s = TJ_h + \bar{\mu}J_p$$

Acabamos de ver que

$$J_s = S_p J_p - \frac{K}{T} \nabla T$$

Por lo tanto

$$J_h = TS_p J_p - K\nabla T + \bar{\mu} J_p$$
$$J_s = (TS_p + \bar{\mu}) J_p - K\nabla T$$

Ahora tomando el divergente y reescribiendo que Jp=0 tenemos

$$\nabla \cdot J_h = S_p \nabla T \cdot J_p + T \nabla S_p \cdot J_p + \nabla \bar{\mu} \cdot J_p - \nabla (K \nabla T)$$

Se puede eliminar $\nabla \bar{\mu}$. de la primera ecuación quinética

$$L_{11} \frac{1}{T} \nabla \bar{\mu} = -J_p - L_{12} \nabla \left(\frac{1}{T}\right)$$
$$\nabla \bar{\mu} = -\frac{TJ_p}{L_{11}} - \frac{L_{12}}{TL_{11}} \nabla \left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\nabla \bar{\mu} = -\frac{TJ_p}{L_{11}} + \frac{L_{12}}{TL_{11}} \nabla T$$

Reescribiendo todo

$$\sigma = \frac{e^2 L_{11}}{T}$$

Y

$$\frac{L_{12}}{TL_{11}} = -S_p$$
$$\nabla \bar{\mu} = -\frac{e^2 J_p}{\sigma} - S_p \nabla T$$

Sustituyendo

$$\nabla \cdot J_h = S_p \nabla T \cdot J_p + T \nabla S_p \cdot J_p$$
$$-\left(\frac{e^2 J_p}{\sigma} + S_p \nabla T\right) \cdot J_p - \nabla (K \nabla T)$$
$$= S_p \nabla T \cdot J_p + T \nabla S_p \cdot J_p$$
$$-\frac{e^2 J_p}{\sigma} - S_p \nabla T \cdot J_p - \nabla (K \nabla T)$$

Cancelando y re arreglando términos

$$\nabla \cdot J_h = -\frac{e^2 J_p^2}{\sigma} + T \nabla S_p \cdot J_p - \nabla (K \nabla T)$$

Renombrando

 $eJ_p = J_e$

Y

 $S_p = e\alpha$

$$\nabla \cdot J_h = -\frac{J_e^2}{\sigma} + T(\nabla \alpha) \cdot J_e - \nabla (K \nabla T)$$

Así, la divergencia de la corriente de energía se compone de tres términos. El primero y el tercero de éstos son obviamente el resultado de

Joule y de calor conducido; Se deduce que el segundo término debe tener en cuenta los efectos Peltier y Thomson.

Recuerde que el coeficiente de Thomson se define para un conductor homogéneo con un gradiente de temperatura

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \tau \nabla T \cdot J_e$$

Podemos para tal caso escribir el segundo término en la Ec. (7)

$$T\frac{d\alpha}{dT}\nabla T\cdot J_e$$

Comparando esta ecuación se puede ver que

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT}$$

Y la primera relación de Kelvin ha sido demostrada.

El efecto Peltier se encuentra en la unión isotérmica de dos conductores, digamos A y B:

El coeficiente Peltier es definido por

$$\frac{dQ_{\prod}}{dt} = \prod J_e$$

Donde \prod se entiende que se refiere al calor absorbido (o rechazado) en la unión por unidad de flujo de corriente. Puesto que ninguna unión es infinitamente aguda, el efecto Peltier debe referirse al calor total absorbido (o rechazado) en la región donde α cambia de α A, su valor en el material A a la temperatura T a α B, su valor en el material B a la misma temperatura, es decir,

$$\Pi_{AB}J_e = \left(\int_A^B T \frac{d_\alpha}{dx} dx\right)$$
$$= T \int_{\alpha_A}^{\alpha_B} d\alpha$$
$$= T(\alpha_B - \alpha_A)$$

O en general

 $\prod = \alpha T$

Que es la relación de Kelvin.

Modelo dinámico aplicado a baja escala [47].

Concentremos nuestra atención en un conductor en el que las corrientes eléctricas y de calor fluyan en una dimensión (por ejemplo, paralela a la dirección x). Asumiendo el equilibrio local, se puede definir una entropía local (por unidad de volumen) s, y se puede leer la tasa de producción de entropía [47].

$$\dot{s} = J_u \partial_x \left(\frac{1}{T}\right) + J_p \partial_x \left(-\frac{\bar{\mu}}{T}\right)$$

En la que Ju y Jp son las densidades de energía y corriente de las partículas (flujos), T es la temperatura y $\overline{\mu}$ es el potencial electroquímico.

Suponiendo que las fuerzas generalizadas son pequeñas, la relación entre los flujos y las fuerzas es lineal y descrita por las ecuaciones cinéticas termodinámicas de no-equilibrio fenomenológico

$$J_{u} = L_{uu}\partial_{x}\left(\frac{1}{T}\right) + L_{up}\partial_{x}\left(-\frac{\mu}{T}\right)$$
$$J_{p} = L_{pu}\partial_{x}\left(\frac{1}{T}\right) + L_{pp}\partial_{x}\left(-\frac{\mu}{T}\right)$$

En ausencia de campos magnéticos, debido a la reversibilidad microscópica de la dinámica, la relación de reciprocidad Onsager L_{up} = L_{pu} se mantiene.

En analogía con la relación dQ = T dS, la densidad de corriente térmica Jq puede definirse por la relación

$$J_q = T J_s$$

Con

$$J_s = \frac{1}{T}J_u - \frac{\bar{\mu}}{T}J_p$$

La densidad de corriente de la entropía

$$J_q = J_u - \bar{\mu}J_p$$

La ecuación de la tasa de producción de entropía puede escribirse entonces en función de los flujos J_q y J_r y de las fuerzas generalizadas correspondientes ∂x (1 / T) y - (1 / T) $\partial x \overline{\mu}$:

$$\dot{s} = J_u \partial_x \left(\frac{1}{T}\right) + J_p \left(-\frac{\partial_x \bar{\mu}}{T}\right)$$

La relación lineal entre flujos y fuerzas es la siguiente:

$$J_q = \tilde{L}_{qq} \partial_x \left(\frac{1}{T}\right) + \tilde{L}_{qp} \left(-\frac{\partial_x \overline{\mu}}{T}\right)$$
(8a)

$$J_p = \tilde{L}_{pq} \partial_x \left(\frac{1}{T}\right) + \tilde{L}_{pp} \left(-\frac{\partial_x \overline{\mu}}{T}\right)$$
(9a)

Con $\tilde{L}_{pp} = L_{pp}$, $\tilde{L}_{qp} = L_{pq}$ (Relaciones de Onsager), $\tilde{L}_{qp} = L_{up} - \bar{\mu}L_{pp}$ y $\tilde{L}_{qq} = L_{uu} - 2\bar{\mu}L_{up} + \bar{\mu}^2L_{pp}$.

Los coeficientes de Onsager pueden ser expresados en términos de cantidades más familiares, la conductividad eléctrica σ , la conductividad térmica κ , y el coeficiejnte de Seebeck α .

$$\sigma = \frac{e^2}{T}\tilde{L}_{pp} = \frac{e^2}{T}L_{pp}$$
(10a)

La conductividad térmica k se define como la densidad de corriente térmica por unidad de gradiente de temperatura para corriente eléctrica cero: $J_q = -\kappa \partial_x T \ a J_e = 0$. Resolviendo las dos ecuaciones cinéticas (8a) y (9a) simultáneamente, obtenemos.

$$\kappa = \frac{1}{T^2} \frac{det\tilde{L}}{\tilde{L}_{pp}} = \frac{1}{T^2} \frac{detL}{L_{pp}}$$
(11a)

Finalmente, el coeficiente de Seebeck α es definido como el cambio en el potencial electroquímico por unidad de carga, $-\frac{\partial_x \overline{\mu}}{e}$, por unidad de cambio en la diferencia de temperatura: $\alpha = -\frac{1}{e}\partial_x \overline{\mu}T$, a $J_c = 0$.

$$\alpha = \frac{\tilde{L}_{qp}}{eT\tilde{L}_{pp}} = \frac{1}{eT} \left(\frac{L_{up}}{L_{pp}} - \bar{\mu} \right)$$
(12a)

Por supuesto, es posible eliminar los tres coeficientes de Onsager $\tilde{L}_{qq}, \tilde{L}_{qp} \ y \ \tilde{L}_{pp}$ de las ecuaciones cinéticas (8a) y (9a), y reescribir tales ecuaciones en términos de las conductividades σ , κ y α :

$$J_q = -(\kappa + T\sigma\alpha^2)\partial_x T - \frac{T\sigma\alpha}{e}\partial_x\bar{\mu}$$

Y

$$J_p = -\frac{\sigma}{e^2}\partial_x\bar{\mu} - \frac{\sigma\alpha}{e}\partial_xT$$

La eficiencia termoeléctrica η , de convertir el calor de entrada en trabajo de salida, está determinada por la figura no dimensional de mérito,

$$ZT = \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa} T$$

ANEXO III CÁMARA DE GUANTES.

Durante los procesos de síntesis de materiales es muy importante mantener tanto como sea posible el control de la mayor cantidad de parámetros, una cámara de guantes permite trabajar los compuestos en un ambiente con atmósfera controlada, tal como puede ser un gas inerte y de esta forma se evita o disminuye la contaminación de los materiales utilizados.

El diseño de esta cámara de guantes consta de una pre-cámara, la cual permite el intercambio de productos facilitando la entrada y salida de los productos con un bajo consumo de gas inerte, así como una cámara principal con guantes resistentes a la corrosión. Ambas cámaras se pueden sellar herméticamente e intercambiar la atmósfera interna. Se requiere de una bomba de vacío para extraer el aire del interior y posteriormente intercambiarlo por gas inerte. Consta de acrílico de 6 mm de espesor, guantes de una composición de neopreno con neodimio y O-rings de Viton.



Figura A III-1 Caja de guantes con pre cámara de intercambio.



Figura A III-2 Esquema vista posterior de la cámara de guantes con medidas.



Figura A III-3 Esquema vista lateral de la cámara de guantes con medidas.



Figura A III-4 Esquema vista lateral de la cámara de guantes con medidas.

ANEXO IV MOLINO VIBRATORIO DE ALTA ENERGÍA.

Actualmente existen diferentes métodos que permiten realizar la síntesis de materiales, para el caso específico de la síntesis en estado sólido es muy utilizado el proceso de AM. Dentro de la AM existen diferentes tipos de molinos donde su principal variación radica en la energía que se transfiere a los medios moledores encargados de mezclar y fundir las partículas contenidas, por ello se clasifican en molinos de baja o de alta energía. Los molinos rotatorios y los planetarios presentan buenas características al momento de mezclar y pulverizar las partículas, pero el principal problema al que se enfrentan se encuentra en que no son molinos de alta energía, dificultando la labor si se desean obtener partículas de tamaño nanométrico.

Conociendo las características de un molino vibratorio de alta energía comercial modelo SPEX 800 Mixer Mill como el que tienen en el CAMLab de la universidad de Clemson, se diseñó un molino vibratorio inédito de alta energía con la finalidad de obtener la síntesis por AM con polvos de tamaño nanométrico. Este molino cuenta con un ajuste de la carrera que permite modificar la energía de impacto de los medios moledores. Utiliza un motor de 1/8 de hp, lo que permite alcanzar 524 rpm y altos impactos de los medios moledores dentro del vial. El movimiento del brazo del molino sigue una trayectoria de ida y vuelta similar al de un péndulo



Figura A IV-1 Molino vibratorio de alta energía vista frontal.



Figura A IV-2 Molino vibratorio de alta energía vista posterior.

ANEXO V VASO MOLEDOR.

El diseño único del vaso moledor (vial), se realizó de esta manera con la finalidad de compensar las pocas rpm que ofrece el molino vibratorio utilizado. Se realizó un vaso y tapa de forma cónica, con diferentes curvaturas en ambos casos, lo anterior con la finalidad de favorecer la correcta mezcla de los polvos. Al tener distintas dimensiones el interior del vaso moledor, la distancia recorrida por los polvos y medios moledores adquieren diferentes velocidades con lo cual se evita que el material más pesado se encuentre siempre al fondo y de este modo se favorezca la uniformidad de la molienda.

Los impactos de los medios moledores tienen lugar tanto en el fondo del vaso, en las paredes laterales del cono y en la curvatura de la tapa, de este modo se incrementó la zona de impacto donde tiene lugar la molienda.



Figura A V-1 Vaso moledor y vista de corte transversal.



Figura A V-2 Vaso sin tapa y vista de corte transversal.



Figura A V-3 Tapa de vaso moledor y vista de corte transversal.



Figura A V-4 Aro sellador de tapa y vista de corte transversal.



Figura A V-5 Esquema vaso moledor con medidas.



Figura A V-6 Esquema aro de vaso moledor con medidas.



Figura A V-7 Esquema tapa de vaso moledor con medidas.



ANEXO VI MATRIZ DE GRAFITO PARA SINTERIZADO.

Figura A VI-1 Esquema de matriz de grafito para sinterizado de pastillas con medidas.



Figura A VI-2 Esquema de punzones de grafito con medidas.



Figura A VI-3 Matriz de grafito con punzones por separado y ensamblada.



Figura A VI-4 Ensamble de la matriz de grafito y carga de polvo a sinterizar.

ANEXO VII TÉCNICA COLOIDAL.

El nombre coloide proviene de la raíz griega colaire que significa "que puede pegarse". Este nombre que hace referencia a una de las principales propiedades de los coloides. Los nanocristales coloidales son considerados por algunos investigadores como los bloques de construcción para la fabricación de superestructuras cuánticas.

Los coloides son pequeñas partículas de pocos nanómetros las cuales exhiben movimiento browniano, si las partículas incrementan su tamaño entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación.

Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o el dióxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (líquido). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controladas variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante [47].

Los coloides se clasifican en función del grado de atracción que hay entre la fase dispersa (partículas coloidales) y la fase continua (medio dispersante). Hay 8 tipos observados, los de mayor importancia e interés son los soles o suspensoides, emulsiones, geles, aerosoles y espumas. Los soles se pueden dividir en dos categorías:

- Las sustancias de gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante (colides liófilos).
- Las sustancias que tienen poca atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante (coloides liófobos).

Adicionalmente si el medio dispersante es agua, como en la mayoría de los sistemas se denominan Hidrófobos (aversión al agua) o Hidrófilos (afición al agua). Los Liófobos/Hidrófobos son termodinámicamente inestables mientras que los Liófilos/Hidrófilos son termodinámicamente estables. La estabilidad es la inhibición de mecanismos físicos que conducen de forma natural a la separación de las fases no miscibles. El proceso para preparar soles coloidales liófobos puede ser por condensación o dispersión.

Condensación.- Las condiciones necesarias para la formación de coloides liófobos por condensación o agregación de moléculas o iones implican, en primer lugar, un alto grado de sobresaturación, seguido de la formación y crecimiento de los núcleos que han de formar después las partículas coloidales. La sobresaturación puede conseguirse disolviendo las sustancias, por ejemplo, azufre, en un disolvente adecuado, que en este caso puede ser alcohol, y vertiendo luego esta disolución concentrada en un exceso de agua. En la disolución sobresaturada de azufre que se forma, surgen muchos núcleos pequeños que crecen rápidamente y dan lugar así al sol coloidal. Para evitar la cristalización completa, o sea, el crecimiento excesivo de las partículas, puede añadirse una goma o un coloide hidrófilo similar, que actúa como agente protector.

Dispersión.- Para la dispersión mecánica de una muestra cualquiera, con el fin de obtener un coloide liófobo, es necesario el empleo de un equipo formado por molinos coloidales y homogeneizadores, aunque también puede utilizarse para este fin el mortero. La adición de coloides liófilos protege también el sistema frente a la reagregación o agrupamiento de las partículas dispersas. Sin embargo, con este método, no llega, en general, a alcanzar el tamaño coloidal una cantidad importante de material.

Diálisis y ultrafiltración.- La diálisis es un proceso por el cual los iones y las micromoléculas del medio de dispersión de un coloide pueden difundirse a través de las paredes semipermeables de una membrana de colodión, o de un saco de celofán conteniendo el coloide, y que está rodeado por el medio dispersante puro. En realidad este proceso se reduce a la purificación de la fase dispersa que permanece dentro de la célula dializadora, mientras que las impurezas micromoleculares se difunden hacia afuera. También se ha recurrido a la ultrafiltración para la separación y purificación de los coloides, y una variante de este método consiste en realizar la filtración a presión negativa (succión), a través de una membrana de diálisis que se coloca sobre un embudo de Buchner. Cuando se emplean la diálisis y la ultrafiltración, la separación de las impurezas con carga eléctrica puede acelerarse aplicando una diferencia de potencial eléctrico a ambos lados de la membrana (electrodiálisis).

ANEXO VIII TABLA DE VARIABLES DURANTE EL SINTERIZADO DE LOS POLVOS.

Tabla A VIII-1 $In_2Se_3_30PP$ Peso inicial 2 grs. Densidad teórica 5.67 g

Tiempo	Amp	Volt	Temp	Spinkage	Press	Vac
(min)	А	V	°C	Z (mn)	Axial	(Pa)
					(kN)	
0:00	0	0	23.6	0	3.5	20
0:30	200	1.9	81	-0.01	3.4	20
1:00	200	2	120	0.02	3.4	21
1:30	200	2	172	0.14	3.5	24
2:00	300	2.4	217	0.47	3.5	24
2:30	300	2.5	270	0.47	3.5	24
3:00	380	2.6	320	0.80	3.5	25
3:30	380	2.6	373	0.99	3.7	26
4:00	400	2.7	420	0.99	3.5	24
4:30	400	2.9	473	0.99	3.5	22
5:00	400	3.0	523	1.11	3.5	22
5:30	400	3	574	1.27	3.6	22
6:00	400	3	632	1.26	3.1	21

Tabla A VIII-2 In₂S₃_I15 Peso inicial 2 grs. Densidad teórica 4.45 g/cm3.

Tiempo	Amp	Volt	Temp	Spinkage	Press	Vac
(min)	А	V	°C	Z (mn)	Axial	(Pa)
					(kN)	
0:00	0	0	45.5	0	3.5	28
0:30	100	1.5	70	0	3.4	22
1:00	200	2	125	0.02	3.5	22
1:30	200	2	176	0.08	3.5	22
2:00	210	2.2	225	0.12	3.6	20
2:30	280	2.5	276	0.11	3.5	20
3:00	300	2.5	327	0.10	3.4	20
3:30	380	2.5	377	0.14	3.5	20
4:00	400	2.8	427	0.33	3.5	20

4:30	400	3	477	1.08	3.5	20
5:00	400	3	528	1.46	3.5	20
5:30	400	3	578	1.56	3.5	20
6:00	400	3	634	1.60	3.5	20

Tabla A VIII-3 In_2S_3 _Ig Peso inicial 1.8 grs. Densidad teórica 4.45 g/cm3.

Tiempo	Amp	Volt	Temp	Spinkage	Press	Vac
(min)	А	V	°C	Z (mn)	Axial	(Pa)
					(kN)	
0:00	0	0	24.4	0	3.5	19
0:30	200	2	74	0.19	3.4	19
1:00	200	2	124	0.20	3.6	19
1:30	300	2.2	175	0.19	3.5	19
2:00	300	2.4	226	0.18	3.6	19
2:30	380	2.5	277	0.16	3.5	19
3:00	400	2.6	326	0.13	3.5	19
3:30	420	2.7	377	0.09	3.5	19
4:00	450	2.8	418	0.08	3.5	19
4:30	480	2.9	478	0.05	3.5	20
5:00	500	3	528	0.06	3.5	20
5:30	520	3.1	579	0.15	3.5	20
6:00	520	3.1	637	0.69	3.9	20

ANEXO IX

ARTÍCULOS PUBLICADOS

Synthesis of Indium selenide (In2Se3) by prior mechanical pulverization and mechanical alloying for thermoelectric applications, Materials Research Express, (2017).

Study of the photon down-conversion effect produced by thin silicon-rich oxide films on silicon solar cells, International Journal of Energy Research (2016).

Synthesis and thermoelectric performance of p-type Bi0.4Sb1.6Te3 material developed via mechanical alloying, Energy Conversion and Management, (2014).

Study of Morphological and Optical Properties of Porous Silicon, Superconductivity and Novel Magnetism, (2012)