

Universidad Autónoma De Querétaro

Facultad de Química  
Facultad de Ingeniería

“Desarrollo y estudio de óxidos de zinc y estaño dopados con Bi, y un calcogenuro ternario de Cu-Sb-S para aplicaciones termoeléctricas”

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el  
Grado de:

Doctor en Ciencias de la Energía

Presenta

M. en C. Daniel Trejo Zamudio

Dirigido por:

Dr. José Santos Cruz

Querétaro, Qro. Mayo, 2023



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales  
de Información



Desarrollo y estudio de óxidos de zinc y estaño  
dopados con Bi, y un calcogenuro ternario de  
Cu-Sb-S para aplicaciones termoeléctricas

**por**

Daniel Trejo Zamudio

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0  
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Clave RI:** FQDCC-264052



Universidad Autónoma De Querétaro

Facultad de Química

Facultad de Ingeniería

Doctorado en Ciencias de la Energía

“Desarrollo y estudio de óxidos de zinc y estaño dopados con Bi, y un calcogenuro ternario de Cu-Sb-S para aplicaciones termoeléctricas”

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de:  
Doctor en Ciencias de la Energía

Presenta

M. en C. Daniel Trejo Zamudio

Dirigido por

Dr. José Santos Cruz

Dr. José Santos Cruz

Presidente

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Secretario

Dr. José Guadalupe Quiñones Galván

Vocal

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Suplente

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

Mayo, 2023

México

## RESUMEN

La presente investigación se centra en el estudio de las propiedades termoeléctricas de los semiconductores SnO<sub>2</sub> y ZnO impurificados con Bi, y de un material base Cu-Sb-S; sintetizados en película delgada sobre sustratos de vidrio Corning. El ZnO se obtuvo mediante la técnica de sol-gel y la técnica de depósito de inmersión-remoción. La velocidad de remoción fue de 6 cm/s, seguido de secado a 150 °C por 20 minutos y tratamiento térmico a 500 °C durante una hora en atmósfera abierta; repitiendo el procedimiento seis veces. El semiconductor SnO<sub>2</sub> se obtuvo depositando una solución mediante la técnica de rocío pirolítico. El depósito se realizó durante 2 minutos aplicando un volumen final de 10 ml, con una temperatura del sustrato de 400 °C. En ambos óxidos se estudiaron los efectos de la concentración de bismuto sobre sus propiedades termoeléctricas. Finalmente, el material de Cu-Sb-S se obtuvo por crecimiento en capas mediante la evaporación física secuencial de polvos de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y CuS con corrientes de 120 A y 210 A respectivamente. Se variaron los espesores de ambas capas y las temperaturas de tratamiento térmico, llevado en atmósfera de nitrógeno durante 2 horas. Se caracterizaron las películas y con base en el factor de potencia; se eligieron dos muestras para la construcción de un módulo prototipo. Se utilizó SnO<sub>2</sub> sin impurificar como material tipo-*n*, con un coeficiente de Seebeck de -91.0 μV/K y un factor de potencia de 0.51 μW/cm·K<sup>2</sup>. Como material tipo-*p* se utilizó una muestra (con mezcla de fases) que se obtuvo por depósito de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y CuS con espesores de 320 nm y 160 nm respectivamente, y tratada a 300 °C. Su coeficiente de Seebeck fue de 72.5 μV/K y su factor de potencia de 2.30 μW/cm·K<sup>2</sup>. El módulo construido generó un potencial de 5.2 mV con una diferencia de temperatura de 12.5 K, siendo competitivo en comparación con módulos de película delgada reportados en la literatura. Por lo tanto, estos materiales pueden ser empleados en aplicaciones termoeléctricas. Además, sus propiedades pueden ser modificadas por el porcentaje de fases y la impurificación con elementos de átomos pesados.

**Palabras clave:** calcostibita CuSbS<sub>2</sub>, tetraedrita Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, películas delgadas, termoeléctricos.

## ABSTRACT

This work focuses on the study of the thermoelectric properties of the SnO<sub>2</sub> and ZnO semiconductors doped with Bi, and of a Cu-Sb-S base material; synthesized in thin film on Corning glass substrates. The ZnO material was obtained by sol-gel technique and dip-coating deposition technique. The removal speed was 6 cm/s, followed by drying at 150 °C for 20 minutes and a heat treatment at 500 °C for one hour in an air atmosphere, repeating the procedure six times. The SnO<sub>2</sub> semiconductor was obtained by depositing a solution using the spray-pyrolysis technique. The deposition was carried out for 2 minutes applying a final solution volume of 10 ml, with a substrate temperature of 400 °C. In both oxides the effects of the bismuth concentration on their thermoelectric properties were studied. Finally, the Cu-Sb-S material was obtained by layering by sequential physical evaporation of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and CuS powders with currents of 120 A and 210 A respectively. The thicknesses of both layers and the heat treatment temperatures were varied, carried out under a nitrogen atmosphere for 2 hours. The films were characterized and based on the power factor; two samples were chosen for the construction of a prototype module. Undoped SnO<sub>2</sub> was used as *n*-type material, with a Seebeck coefficient of -91.0 μV/K and a power factor of 0.51 μW/cm·K<sup>2</sup>. As *p*-type material, a sample (with phase mixture) was used, which was obtained by depositing Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and CuS with thicknesses of 320 nm and 160 nm respectively and treated at 300 °C. Its Seebeck coefficient was 72.5 μV/K, and its power factor was 2.30 μW/cm·K<sup>2</sup>. The prototype module generated a potential of 5.2 mV with a temperature difference of 12.5 K, being competitive compared to thin film modules reported in the literature. Therefore, these materials can be used in thermoelectric applications. In addition, its properties can be modified by the percentage of phases and the doping with elements of heavy atoms.

**Keywords:** CuSbS<sub>2</sub> chalcostebite, Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> tetrahedrite, thin films, thermoelectric.

## **DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE**

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.



Daniel Trejo Zamudio

## **Agradecimientos**

A Dios, por otorgarme la vida, la de mis padres y seres queridos. Gracias por permitir que pueda alcanzar una meta más.

Gracias a San Sebastián, por cuidar todos los días por mí y mi familia.

A mis padres Agustín y Elvia, por todo su amor y apoyo brindado, son los mejores padres del mundo y mi tesoro máspreciado. Ustedes son el motivo más grande por seguir preparándome y mi más grande orgullo.

A hermanas Alejandra, Angelica y Yuly Alondra, por su cariño y apoyo, las mejores hermanas y amigas que alguien puede tener.

A mis profesores que tuve la oportunidad de conocer durante mi estancia en la UAQ, cada uno de ellos le agradezco por compartir conmigo parte de su experiencia y conocimiento para lograr este objetivo.

Al Dr. José Santos Cruz, quien me apoyó y dirigió durante el proyecto de investigación, además de concederme la confianza y oportunidad de dirigir clases a nivel licenciatura, gracias.

A mis compañeros Arturo, Karen, Jorge, quienes desde la maestría me brindaron su amistad, apoyo y compartieron conmigo parte de sus conocimientos, de ustedes me llevo gratos recuerdos que atesoraré por siempre.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado para la realización del proyecto por medio de la beca de doctorado.

*Muchas gracias a todos ustedes.*

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL .....	I
ÍNDICE DE TABLAS .....	V
ÍNDICE DE FIGURAS .....	VI
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Preámbulo de la investigación .....	1
1.2. Descripción del problema.....	3
1.3. Justificación.....	4
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1. Desarrollo de los materiales termoeléctricos.....	5
2.2. Funcionamiento de materiales termoeléctricos .....	9
2.3. Eficiencia de un material termoeléctrico.....	12
2.3.1. El coeficiente de Seebeck .....	16
2.3.2. Conductividad eléctrica.....	17
2.3.3. Conductividad térmica .....	20
2.3.4. Factor de potencia .....	22
2.4. Enfoques en materiales termoeléctricos .....	22
2.4.1. Arquitecturas jerárquicas a toda escala para reducir la conductividad térmica.....	23
2.4.2. Modificación de la estructura de banda .....	29
2.5. Categorías de los materiales termoeléctricos .....	31
2.6. Módulos termoeléctricos .....	34
2.7. Materiales bajo estudio .....	36
2.7.1. Dióxido de estaño.....	36

2.7.2.	Óxido de zinc.....	38
2.7.3.	Calcogenuro ternario de Cu-Sb-S.....	40
2.8.	Métodos o técnicas de depósito.....	44
2.8.1.	Evaporación.....	44
2.8.2.	Método de inmersión remoción.....	45
2.8.3.	Método de rocío pirolítico o de pulverización.....	48
3.	HIPÓTESIS.....	50
4.	OBJETIVOS.....	51
4.1.	General.....	51
4.2.	Particulares.....	51
5.	METODOLOGÍA.....	52
5.1.	Descripción del laboratorio.....	52
5.2.	Materiales y métodos.....	52
5.2.1.	Metodología general.....	52
5.2.2.	Preparación de sustratos.....	55
5.2.3.	Preparación y depósito de SnO <sub>2</sub> .....	55
5.2.4.	Preparación y depósito de ZnO.....	58
5.2.5.	Preparación y depósito de un calcogenuro ternario de Cu-Sb-S.....	61
5.2.6.	Caracterización de los materiales.....	65
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	67
6.1.	Películas de dióxido de estaño.....	67
6.1.1.	Caracterización por difracción de rayos X (DRX).....	67
6.1.2.	Caracterización eléctrica.....	70
6.1.3.	Caracterización óptica.....	72
6.1.4.	Coeficiente de Seebeck y Factor de Potencia.....	76

6.1.5.	Caracterización Raman (polvos).....	77
6.2.	Películas de óxido de zinc.....	81
6.2.1.	Caracterización óptica .....	81
6.2.2.	Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....	86
6.2.3.	Caracterización eléctrica .....	90
6.2.4.	Coeficiente de Seebeck y Factor de Potencia .....	93
6.3.	Películas del calcogenuro ternario de Cu-Sb-S con 400 nm de sulfuro de antimonio inicial .....	96
6.3.1.	Caracterización por espectroscopia Raman de las películas CSS ....	96
6.3.2.	Caracterización por difracción de rayos X (DRX) de las películas CSS.....	99
6.3.3.	Análisis EDS de las películas CSS.....	103
6.3.4.	Caracterización óptica .....	105
6.3.5.	Caracterización eléctrica .....	108
6.3.6.	Coeficiente de Seebeck y Factor de Potencia .....	110
6.4.	Películas del calcogenuro ternario de Cu-Sb-S con 320 nm de sulfuro de antimonio inicial .....	113
6.4.1.	Caracterización por espectroscopia Raman de las películas CuSbS.....	113
6.4.2.	Caracterización por difracción de rayos X (DRX) de las películas CuSbS.. ..	117
6.4.3.	Análisis EDS de las películas CuSbS .....	121
6.4.4.	Caracterización óptica .....	123
6.4.5.	Caracterización eléctrica .....	128
6.4.6.	Caracterización morfológica (análisis SEM) .....	130

6.4.7. Análisis de espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	133
6.4.8. Coeficiente de Seebeck y Factor de Potencia .....	135
6.5. Construcción de un prototipo termoeléctrico .....	137
7. CONCLUSIONES .....	142
8. BIBLIOGRAFÍA .....	145
9. ANEXOS .....	158
Anexo 1. Optoelectrothermoelectric properties of ternary chalcogenides thin films of CuSbS <sub>2</sub> and Cu <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub> .....	159
Anexo 2. Structural and thermoelectric properties of SnO <sub>2</sub> :Bi thin films.....	160

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 1.</b> Propiedades de diferentes óxidos semiconductores. ....	34
<b>Tabla 2.</b> Resumen de condiciones de depósito de las películas de SnO <sub>2</sub> . ....	58
<b>Tabla 3.</b> Resumen de condiciones de depósito de las películas de Cu-Sb-S. ....	62
<b>Tabla 4.</b> Resumen del depósito para las películas CSS. ....	64
<b>Tabla 5.</b> Resumen del depósito para las películas CuSbS. ....	64
<b>Tabla 6.</b> Planos de difracción de rayos X de las muestras SO_X.XBi. ....	67
<b>Tabla 7.</b> Tamaño de cristal y espesor de las películas SO_X.XBi. ....	70
<b>Tabla 8.</b> Propiedades eléctricas de las muestras SO_X.XBi. ....	71
<b>Tabla 9.</b> Propiedades termoeléctricas de las muestras SO_X.XBi. ....	77
<b>Tabla 10.</b> Planos de difracción de rayos X de las muestras ZO_X.X. ....	87
<b>Tabla 11.</b> Tamaño de cristal y espesores de las películas de ZnO. ....	90
<b>Tabla 12.</b> Propiedades eléctricas de las películas de ZO_X.XBi y ZO_X.XAl. ....	91
<b>Tabla 13.</b> Propiedades termoeléctricas las películas ZO_X.XBi y ZO_X.XAl. ....	94
<b>Tabla 14.</b> Planos de difracción de rayos X de las muestras CSS 4.00/350 y CSS 3.20/350. ....	101
<b>Tabla 15.</b> Planos de difracción de rayos X de las muestras CSS 2.22/350 y CSS 1.82/350. ....	102
<b>Tabla 16.</b> Resultados del análisis EDS de las películas CSS. ....	103
<b>Tabla 17.</b> Propiedades eléctricas de las muestras CSS. ....	109
<b>Tabla 18.</b> Resultados de coeficiente de Seebeck y Factor de potencia de las muestras CSS. ....	111
<b>Tabla 19.</b> Planos de difracción de rayos X para algunas muestras CuSbS. ....	120
<b>Tabla 20.</b> Composición elemental, tamaño de cristal y espesor de las películas CuSbS. ....	122
<b>Tabla 21.</b> Propiedades eléctricas de las muestras CuSbS. ....	129
<b>Tabla 22.</b> Propiedades termoeléctricas de las muestras CuSbS. ....	136
<b>Tabla 23.</b> Comparativa del módulo termoeléctrico con respecto a otros trabajos. .....	141

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.</b> Esquemas de un módulo termoeléctrico para a) generación de corriente (Efecto Seebeck y b) refrigeración activa (Efecto Peltier) (Trejo-Zamudio y Santos-Cruz, 2021).....	6
<b>Figura 2.</b> Algunos de los principales materiales termoeléctricos a lo largo de la historia (Zhang y Zhao, 2015). .....	9
<b>Figura 3.</b> Efecto Seebeck en metales. Una diferencia de temperatura en los extremos del metal produce una diferencia de voltaje o de potencial (Kasap, 2001). .....	11
<b>Figura 4.</b> Dependencia de la figura de mérito ( $Z$ ), coeficiente de Seebeck ( $S$ ), conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) y conductividad térmica ( $k$ ) con respecto a la concentración de portadores de carga (Linseis, 2021).....	15
<b>Figura 5.</b> Estructura de bandas. ....	16
<b>Figura 6.</b> Arquitecturas jerárquicas a toda escala para reducir la conductividad térmica (Zhang y Zhao, 2015). .....	26
<b>Figura 7.</b> Defectos puntuales a) sustitucional por un átomo más grande, b) intersticial, c) vacancia, d) defecto Shottcky y e) defecto Frenkel (Montes Martos et al., 2014). .....	28
<b>Figura 8.</b> Esquema simplificado de la estructura de bordes de bandas de un semiconductor de banda prohibida directa (Kittel, 2012). .....	31
<b>Figura 9.</b> Módulo termoeléctrico (Trejo-Zamudio y Santos-Cruz, 2021) .....	35
<b>Figura 10.</b> Estructura cristalina del dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) (Lawrence Berkeley National Laboratory, 2022).....	38
<b>Figura 11.</b> Estructura cristalina del óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) (Lawrence Berkeley National Laboratory, 2022).....	39
<b>Figura 12.</b> Estructura cristalina de compuestos ternarios de Cu-Sb-S, a) Calcostibita ( $\text{CuSbS}_2$ ) y b) Tetraedrita ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) (Lawrence Berkeley National Laboratory, 2022). .....	42
<b>Figura 13.</b> Esquema del proceso de evaporación. ....	45

<b>Figura 14.</b> (A) Etapas de proceso de inmersión remoción y (B) variables de la técnica de inmersión remoción (Nieto et al., 1994). .....	47
<b>Figura 15.</b> Esquema básico de un sistema de rocío pirolítico.....	49
<b>Figura 16.</b> Resumen de la metodología general empleada en la investigación....	53
<b>Figura 17.</b> a) Depósito por medio de la técnica de espray pirólisis, b) Plato caliente con pozo de estaño. ....	57
<b>Figura 18.</b> a) Equipo de depósito por evaporación física (PVD), b) cámara con sustratos listos para depositar sulfuros. ....	63
<b>Figura 19.</b> Películas de Cu-Sb-S antes del recocido. ....	65
<b>Figura 20.</b> Patrones de difracción de rayos X de las muestras SO_X.XBi. ....	69
<b>Figura 21.</b> Espectros de transmitancia de las muestras SO_X.XBi. ....	74
<b>Figura 22.</b> Anchos de banda prohibidos para las muestras SO_X.XBi.....	75
<b>Figura 23.</b> Espectros Raman de las muestras SO_X.XBi tratadas en polvo. ....	80
<b>Figura 24.</b> Espectros de transmisión de las películas impurificadas con Bi.....	82
<b>Figura 25.</b> Espectro de transmitancia de las películas impurificadas con Al. ....	83
<b>Figura 26.</b> Anchos de banda prohibido para las muestras ZO_X.XBi.....	85
<b>Figura 27.</b> Anchos de banda prohibido para las muestras ZO_X.XAl.....	86
<b>Figura 28.</b> Patrones de difracción de rayos X de las muestras a) ZO_X.XBi y b) ZO_X.XAl. ....	89
<b>Figura 29.</b> Espectros Raman de las películas CSS, a) con tratamiento térmico a 350 °C y b) a 400 °C.....	96
<b>Figura 30.</b> Porcentaje de fases encontradas en las muestras CSS.....	98
<b>Figura 31.</b> Difractogramas de rayos X de las películas CSS a) recocidas a 350 °C y b) a 400 °C. ....	100
<b>Figura 32.</b> Espectros de transmitancia de las películas CSS. ....	106
<b>Figura 33.</b> Anchos de banda prohibidos estimados para las muestras CSS. ....	107
<b>Figura 34.</b> Espectros Raman de las muestras CuSbS, con 320 nm de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> iniciales. ....	115
<b>Figura 35.</b> Porcentajes de fases presentes en las muestras CuSbS.....	116
<b>Figura 36.</b> Patrones de difracción de rayos X de las muestras CuSbS. ....	118
<b>Figura 37.</b> Espectros de transmitancia de las muestras CuSbS.....	125

<b>Figura 38.</b> Anchos de banda prohibido estimados para las muestras CuSbS. ...	127
<b>Figura 39.</b> Imágenes SEM superficiales de las películas CuSbS; a) CuSbS 1.78/300, CuSbS 2.00/300, c) CuSbS 1.45/350 y d) CuSbS 1.78/350. ....	131
<b>Figura 40.</b> Imagen SEM transversal de las muestras CuSbS: a) CuSbS 2.00/300, b) CuSbS 1.45/350 y c) CuSbS 1.78/350. ....	132
<b>Figura 41.</b> Espectros HR-XPS de la muestra CuSbS 1.78/350: a) Cu 2p, b) Sb 3d y c) S 2p. ....	134
<b>Figura 42.</b> Prototipo de módulo termoeléctrico de película delgada. ....	138
<b>Figura 43.</b> Prueba con $\Delta T = 0$ K. ....	138
<b>Figura 44.</b> Prueba del módulo termoeléctrico de película delgada. ....	139
<b>Figura 45.</b> Módulo termoeléctrico de película delgada número 2. ....	140

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Preámbulo de la investigación

Actualmente existe una diversidad de tecnologías para producir energía calorífica, mecánica y eléctrica a partir de fuentes renovables y limpias, como la energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica y bioenergía. Además, existen las fuentes de energía no renovables como el petróleo, gas natural y el carbón; así como la energía nuclear o atómica. Sin embargo, la energía producida no es aprovechada al 100 % y mucha de ella es desaprovechada. De acuerdo con estudios estadísticos más del 60 % de la energía producida en el mundo se desperdicia, sobre todo en forma de calor (Zhang y Zhao, 2015; Fitriani et al., 2016). Tan solo en el 2008, en los Estados Unidos, el sector de transporte presentó el mayor porcentaje de energía perdida o desaprovechada (71 %), seguido del transporte de energía (66 %), los procesos industriales (20 %) y los hogares (20 %) (Marsh, 2008). Actualmente, es similar en otras partes del mundo, incluyendo México. Como se ha mencionado, la principal forma en que se pierde la energía es en forma de calor, conocido como calor residual (*waste heat* en inglés). El calor residual se puede encontrar en el calentamiento de materiales conductores por efecto Joule (transporte de energía). Así como en los gases de escapes de los motores de combustión interna, en procesos industriales y en la calefacción doméstica (Snyder y Toberer, 2008).

Una manera de aprovechar o recuperar parte del calor residual, sobre todo en los sectores de transporte, industria y hogares, es mediante el empleo de materiales termoeléctricos. Siendo estos, un grupo de materiales electrónicos los cuales permiten la conversión de temperatura en potencial eléctrico y viceversa (Snyder y Toberer, 2008; Borup et al., 2015).

Los materiales termoeléctricos pueden ser empleados en procesos en los que se requiere enfriar, calentar e incluso generar electricidad. Los dos primeros procesos son ampliamente utilizados en detectores, refrigeración a pequeña escala (comercial, hogares y equipos como computación) y calentamiento a pequeña

escala. El tercer proceso es empleado en la generación de electricidad en misiones espaciales, sobre todo en zonas donde la radiación solar no es la suficiente para emplear paneles solares, como en la sonda *New Horizons*, que en 2016 pasó junto a Plutón, y el robot *Curiosity* que en 2012 exploró el suelo de Marte (Cornaglia, 2018). Sin embargo, en tiempos recientes el principal objetivo es emplearlos en la recuperación de calor residual como los son en automóviles (Borup et al., 2015).

Los sistemas que emplean materiales termoeléctricos, ofrecen amplias ventajas: son amigables al medio ambiente, ya que no producen emisiones de CO<sub>2</sub> en sitio, ni otros residuos tóxicos, son pequeños, pueden trabajar en un amplio intervalo de temperatura, son confiables, libres de mantenimiento durante su operación y tienen un periodo largo de vida (Hamid Elsheikh et al., 2014; Zhang y Zhao, 2015). Sin embargo, su principal desventaja es que su uso comercial está limitado debido a la baja eficiencia que muestran los materiales con los que están fabricados, a pesar que los generadores termoeléctricos han sido empleados desde la década de 1960 en aplicaciones espaciales (LaLonde et al., 2011).

La desventaja anteriormente mencionada, es una de las principales razones por las que existen investigaciones enfocadas a incrementar la eficiencia de los materiales termoeléctricos. Esto debido a que los principales usos de estos sistemas están dirigidos a la recuperación de calor en plantas de energía eléctrica, fabricas, motores de vehículos, computadoras y cuerpo humano (Hamid Elsheikh et al., 2014).

Además, los materiales termoeléctricos ofrecen un segundo campo de aplicación, que como ya se mencionó, tienen la posibilidad de ser sometidos a un proceso inverso, mediante el cual se puede generar un gradiente de temperatura al aplicar corriente eléctrica al material, lo que ha ayudado a la creación de la refrigeración termoeléctrica. Este tipo de refrigeración tiene la ventaja de ofrecer sistemas silenciosos, robustos, confiables, que no poseen piezas móviles, y que descartan el uso de agua o gases refrigerantes que pueden dañar la capa de ozono, además de que ofrecen un control preciso de temperatura ( $< 0.1$  °C) (Fitriani et al., 2016).

## 1.2. Descripción del problema

La pérdida de energía en forma de calor residual resulta en un gran problema, debido a los altos porcentajes que representan con respecto a la energía producida. Así, por ejemplo, un motor de un vehículo aprovecha aproximadamente solo un tercio de energía suministrada a través del combustible, mientras el resto se pierde en forma de calor. Una manera de aprovechar el calor residual es mediante el empleo de sistemas que utilicen materiales termoeléctricos, los cuales pueden generar un potencial debido a una diferencia de temperatura entre sus extremos. Sin embargo, el problema radica en las eficiencias de los materiales empleados en estos sistemas. Las eficiencias actuales son muy bajas (~10-15% de eficiencia en conversión) comparadas con sistemas de generación como lo es el ciclo Carnot. Es por ello por lo que se requieren de materiales que tengan una mayor eficiencia. Ya sea mediante el desarrollo de materiales con una alta eficiencia termoeléctrica o mejorando las eficiencias intrínsecas de los materiales termoeléctricos actuales (Zhang y Zhao, 2015; Fitriani et al., 2016).

Dado que un material termoeléctrico genera una diferencia de potencial aprovechando una diferencia de temperatura o viceversa, es necesario que un material termoeléctrico ofrezca una buena conductividad eléctrica y una baja conductividad térmica. Esto pudiera lograrse mediante la obtención de un material con propiedades intrínsecas o mediante la modificación de la estructura de un material con buena conductividad eléctrica. Otra manera es la investigación en la modificación de estructura de bandas de un material mediante la inclusión de un elemento en el material intrínseco (Zhang y Zhao, 2015).

La presente investigación propone el estudio de ambas opciones, modificar la estructura de óxidos, los cuales presentan buenas propiedades eléctricas y buenas propiedades de conducción de calor; por lo tanto, se busca modificar y reducir su conductividad eléctrica. También, se propone la obtención de un material con base Cu-Sb-S el cual permita tener buenas propiedades termoeléctricas dada su estructura de bandas y su concentración de portadores de carga.

### 1.3. Justificación

El estudio y obtención de materiales con una alta eficiencia termoeléctrica permitirá que puedan ser empleados en sistemas termoeléctricos; con el objetivo de aprovechar el calor residual de diversas fuentes como los son vehículos, calor humano, centrales eléctricas, dispositivos electrónicos, procesos de producción y procesos de calefacción y calentamiento. Además de ser empleados en sistemas de cogeneración, es decir, ser en sistemas en los que se pueda aprovechar calor residual, como en sistemas fotovoltaicos, sistemas de calentamiento mediante energía solar, centrales termoeléctricas, centrales nucleares. Estos sistemas de cogeneración pueden tener un porcentaje mayor de eficiencia con respecto a los tradicionales. Además, el sistema termoeléctrico resulta barato y no requiere de mantenimiento durante la operación.

A su vez, los óxidos bajo estudio y el material ternario ofrecen diversas ventajas como ser materiales procedentes de elementos abundantes en la corteza terrestre, son baratos, con baja toxicidad, amigables con el medio ambiente y que pueden obtenerse mediante procesos o técnicas de depósito baratas. Esto sumado a la generación de conocimiento en cuanto al estudio y obtención de materiales termoeléctricos en película delgada. Ya que muchas investigaciones han dirigido sus estudios en materiales en volumen. Por tal motivo, se planteó estudiar las propiedades termoeléctricas de los materiales semiconductores  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$  impurificados con Bi, como también de un material semiconductor de Cu-Sb-S para determinar su uso en aplicaciones termoeléctricas; sintetizados en película delgada. Además, emplear a los materiales con mejores resultados en un prototipo de módulo termoeléctrico.

Con ello se pretende, a su vez, que la Universidad Autónoma de Querétaro fortalezca y diversifique sus líneas de estudio con las que cuenta actualmente el programa de posgrado en Ciencias de la Energía.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Desarrollo de los materiales termoeléctricos

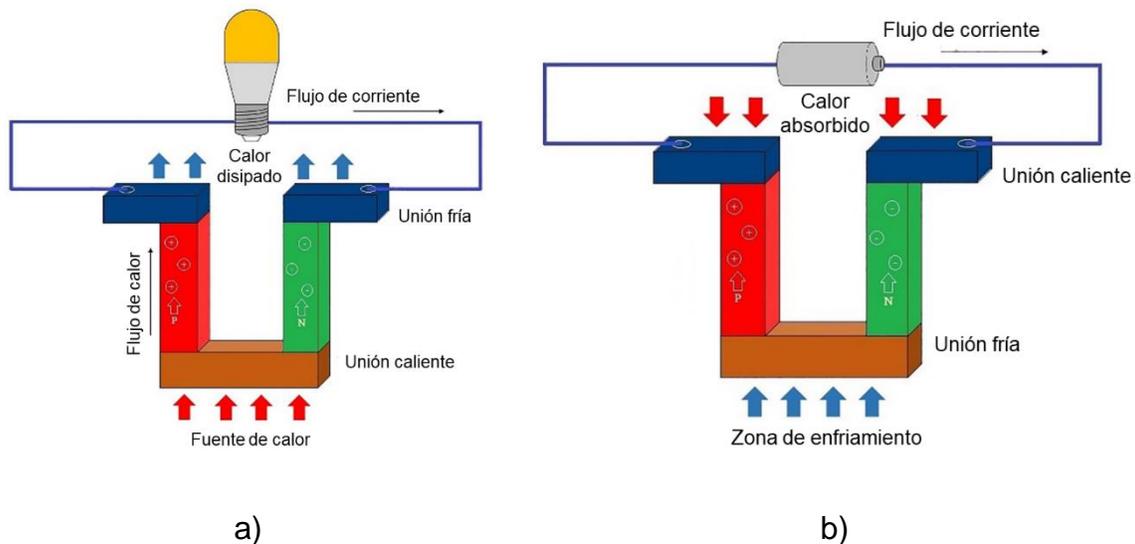
Los sistemas o dispositivos que emplean materiales termoeléctricos convierten el calor en energía eléctrica derivado de un gradiente de temperatura entre dos de sus extremos, fenómeno que fue descrito en 1821, por T. J. Seebeck, por lo que es conocido como “Efecto Seebeck”, el proceso a la inversa fue descubierto por Peltier en 1834 (Figura 1). Seebeck demostró que se podía producir una fuerza electromotriz calentando la unión entre dos conductores eléctricos diferentes (por ejemplo cobre y hierro), si la unión de los dos conductores es calentada mientras la otra unión se conecta a un galvanómetro o voltímetro sensible, se puede medir una pequeña tensión (Goldsmín, 2010). Este arreglo es conocido como termopar y se puede observar que el voltaje es proporcional a la diferencia de temperatura entre la unión del termopar y las conexiones al medidor.

Por su parte, en el efecto Peltier, si se hace pasar corriente eléctrica por un termopar, se produce un calentamiento o enfriamiento dependiendo de la dirección, aunque este efecto también se ve afectado por el efecto Joule; en este caso el material comienza a calentarse.

Estos dos fenómenos dependen uno de otro y dicha dependencia fue explicada por W. Thomson, en 1855. Él pudo establecer una relación entre los coeficientes que describen los efectos de Seebeck y Peltier. Su teoría también mostró que debe haber un tercer efecto termoeléctrico, que existe en un conductor homogéneo. Este efecto, ahora conocido como el efecto Thomson, consiste en un calentamiento o enfriamiento reversible cuando hay un flujo de corriente eléctrica y un gradiente de temperatura (Goldsmín, 2010).

Estos efectos se producen también en los materiales semiconductores (elementos o compuestos que se comportan como conductores o como aislantes dependiendo de factores como el campo eléctrico y el campo magnético). Estos pueden ser clasificados a su vez como tipo-*n* o tipo-*p*. Los materiales semiconductores tipo-*n*

son aquellos que tienen a los electrones como portadores mayoritarios de carga, mientras que los tipo-*p* se caracterizan por la ausencia de electrones, teniendo como portadores mayoritarios huecos, por lo que se producirá una corriente de electrones (electricidad) del semiconductor con mayor número de electrones hacia el que tiene deficiencia de éstos (huecos). La Figura 1 muestra el efecto Seebeck y Peltier en semiconductores. Como muestra la imagen, debe de existir la unión de dos semiconductores para generar el flujo de electrones, este arreglo es conocido como un módulo termoeléctrico. La Figura 1a) muestra el efecto Seebeck, donde al calentar la unión caliente se produce un flujo de electrones, lo cual enciende la bombilla. En la imagen se muestra el flujo de corriente como se ha definido por convenio, es decir, en sentido contrario al desplazamiento de los electrones, del lado positivo al negativo. La Figura 1b) muestra de manera esquemática el efecto Peltier, donde el flujo de corriente se muestra en sentido opuesto al flujo de electrones por convenio. De esta manera se puede producir enfriamiento con ayuda de los materiales termoeléctricos.



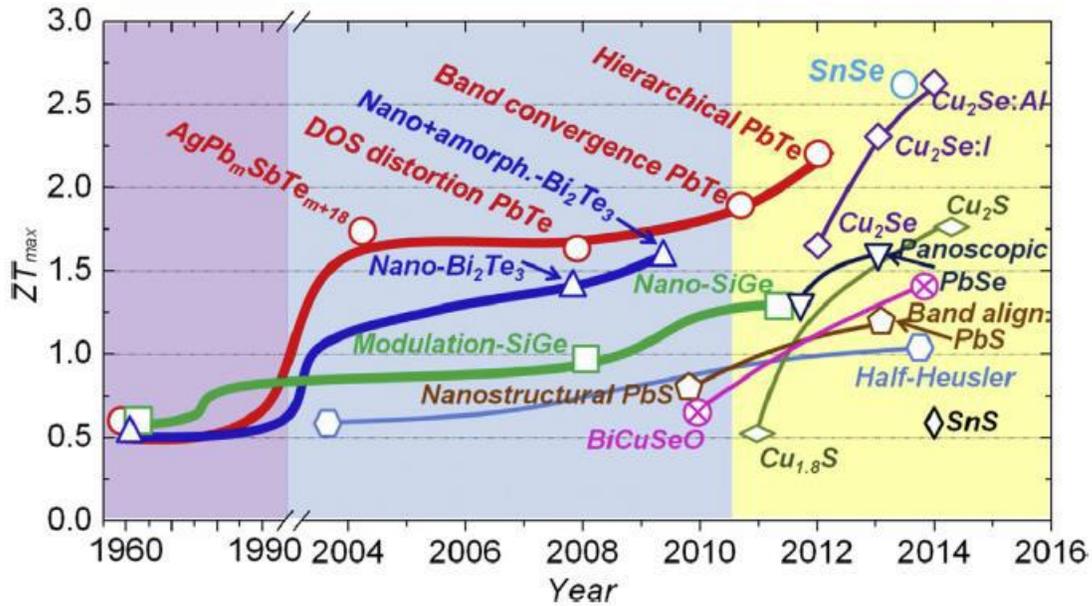
**Figura 1.** Esquemas de un módulo termoeléctrico para a) generación de corriente (Efecto Seebeck y b) refrigeración activa (Efecto Peltier) (Trejo-Zamudio y Santos-Cruz, 2021).

Actualmente se sabe que la corriente eléctrica se transporta a través de un conductor por medio de electrones. Al hacer pasar corriente de un material a otro, la energía transportada por los electrones se altera, la diferencia aparece como calentamiento o enfriamiento en la unión. Del mismo modo, cuando la unión se calienta, los electrones pueden pasar del lado del material en el que tienen la energía más baja al que su energía es mayor, dando lugar a una fuerza electromotriz, debido a la difusión de cargas móviles para el lado frío (Nájera Carpio, 2011). El trabajo de Thomson mostró que un termopar podría usarse como un dispositivo para generar electricidad a partir del calor o, alternativamente, como una bomba de calor o un refrigerador. Sin embargo, debido a que los efectos termoeléctricos reversibles están siempre acompañados por los fenómenos irreversibles del calentamiento y la conducción térmica de Joule, los termopares son generalmente bastante ineficientes (Goldsmín, 2010).

Este problema fue analizado por Altenkirch, quien mostró que el rendimiento de un termopar podría mejorarse aumentando el coeficiente de Seebeck, es decir, aumentando la conductividad eléctrica y reduciendo la conductividad térmica (Altenkirch, 1911). Por desgracia, los termopares de ese tiempo no permitieron su empleo eficaz para la conversión de calor en energía, por lo que sus aplicaciones estuvieron limitadas a la medición de temperatura y detección de radiación térmica. Fue hasta 1950, cuando se introdujeron los semiconductores, con los cuales se promovió la construcción de generadores termoeléctricos con una eficiencia suficientemente alta para aplicaciones espaciales. Sin embargo, el rendimiento de los convertidores de energía termoeléctrica siempre ha sido inferior al de las mejores máquinas convencionales (Goldsmín, 2010).

Desde 1960 se amplió el uso de materiales termoeléctricos, sobre todo en misiones espaciales. Su principal función es de abastecer con energía a los vehículos y sondas que se adentran en el espacio donde la radiación solar no es suficiente como para ser alimentados por paneles solares. Ejemplos de ello, son los mencionados con anterioridad, la sonda *New Horizons* y el robot *Curiosity*, en los cuales se utilizó una batería de plutonio con termopares de aleaciones de plomo,

telurio y estaño. El plutonio es radiactivo y al decaer genera calor, el cual se usa para mantener la temperatura del robot y para producir la energía eléctrica (Cornaglia, 2018). La Figura 2 presenta algunos de los materiales empleados como termoeléctricos desde la década de los 60's. Para iniciar, podemos dividir a los materiales termoeléctricos de acuerdo con su temperatura de operación, de baja temperatura ( $T < 400$  K), media temperatura ( $600$  K  $< T < 900$  K) y alta temperatura ( $T > 900$  K) (Snyder y Toberer, 2008). Para los primeros se han empleado materiales a base de bismuto, telurio y antimonio; para los segundo aleaciones de plomo, estaño, telurio y para altas temperaturas materiales con base a germanio y silicio (Snyder y Toberer, 2008; Zhang y Zhao, 2015; Trejo-Zamudio y Santos-Cruz, 2021). En la Figura 2 se puede apreciar también, que, a pesar de que el efecto Seebeck fue descubierto en 1821, fue hasta 1960 cuando comienzan a investigarse y a emplearse. Es así, como algunos autores han clasificado a los materiales en tres generaciones, de acuerdo a su eficiencia o figura de mérito  $ZT$ , parámetro del cual se hablará más adelante (Zhao et al., 2014). La primera generación abarca todos aquellos materiales con un  $ZT$  de 1.0 y eficiencias de conversión de energía entre 4% y 5% (Zhang y Zhao, 2015). En la figura, la primera generación se encuentra en color púrpura. La segunda generación inicia en el año de 1990, color azul, con una mayor diversificación de materiales con valores de  $ZT$  de hasta 1.7 y eficiencias de hasta 11%-15% de conversión de energía (Hsu et al., 2004; Zhang y Zhao, 2015). Finalmente, los materiales de la tercer generación, color amarillo, son aquellos que han superado valores de 1.8 para  $ZT$ , con eficiencias estimadas de 15% a 20% de conversión de energía (Zhang y Zhao, 2015). De igual manera, la figura nos muestra que hay materiales que han superado los valores de 2.5 para  $ZT$ , como lo es en SnS y el  $\text{Cu}_2\text{Se}:\text{Al}$ . También se puede observar que uno de los materiales con más desarrollo es el PbTe, el cual ha superado valores de 2.0 para  $ZT$ , aunque es importante mencionar que el plomo es un elemento tóxico y poco amigable con el medio ambiente. Por lo que es necesario la diversificación de los materiales que puedan alcanzar mayores eficiencias y que provengan de elementos o materiales abundantes, poco tóxicos y amigables con el medio ambiente, lo cual es el enfoque de las investigaciones recientes en materiales termoeléctricos.



**Figura 2.** Algunos de los principales materiales termoeléctricos a lo largo de la historia (Zhang y Zhao, 2015).

## 2.2. Funcionamiento de materiales termoeléctricos

El funcionamiento de los materiales termoeléctricos se basa en los tres efectos ya mencionados: efecto Seebeck, efecto Peltier y efecto Thomson. De manera resumida podemos decir que los materiales termoeléctricos son capaces de generar una diferencia de potencial o voltaje en sus extremos cuando estos se encuentran con una diferencia de temperatura. De manera inversa, los materiales termoeléctricos pueden generar una diferencia de temperatura entre sus extremos cuando se les hace pasar una corriente a través de ellos. La diferencia de temperatura generada depende de la dirección de la corriente que se haga pasar sobre los materiales.

Para entender de mejor manera que es lo que pasa en un material termoeléctrico ponemos a un metal, por ejemplo, aluminio. En el aluminio, como en los metales, los portadores de carga mayoritarios son electrones. En la Figura 3, tomada como referencia del trabajo de Kasap 2001, se muestra un segmento de una varilla del

metal mencionado. Un extremo de la varilla se calienta y el otro extremo se deja a una temperatura menor. Los electrones, representados por puntos, tienen mayor energía en el lado caliente, por lo que se mueven con mayor velocidad que los electrones que se encuentran en el extremo frío. Conforme avanza el tiempo y mientras la diferencia de temperatura se mantenga, los electrones con mayor energía y velocidad se difundirán al extremo frío. Esto provocará una diferencia de potencial debido a la diferencia de portadores de carga que habrá en ambos extremos ya que los electrones se acumularán en uno de los extremos. La región fría tendrá más electrones y su carga será negativa mientras que la región caliente tendrá carga positiva. La diferencia provoca un potencial o voltaje.

La diferencia de potencial  $\Delta V$  a través de la varilla de metal debido a la diferencia de temperatura  $\Delta T$  es conocido como el efecto Seebeck. Para medir la magnitud de este efecto es necesario introducir un coeficiente el cual es definido como la diferencia de potencial dividido por la diferencia de temperatura, el cual es conocido como coeficiente de Seebeck (Kasap, 2001):

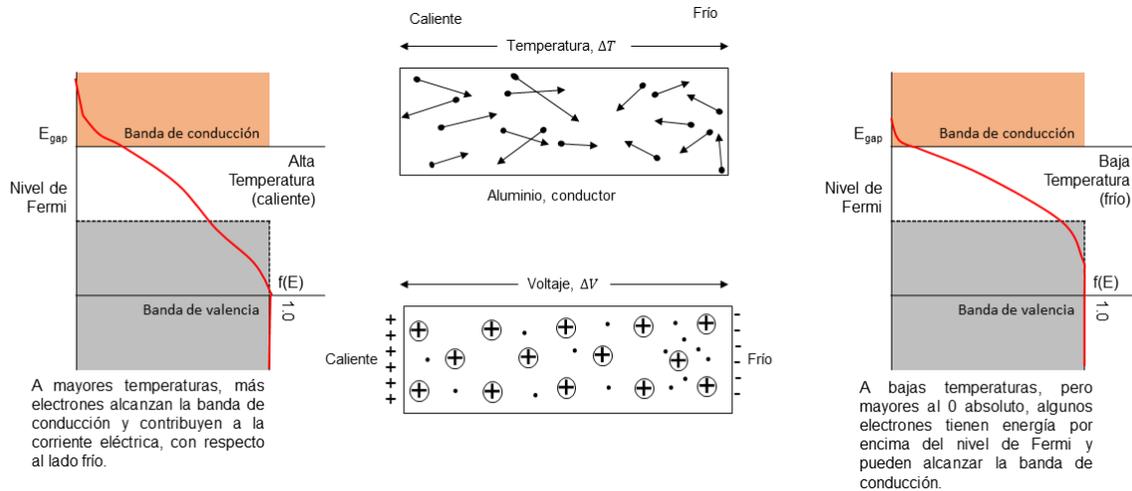
$$S = \frac{dV}{dT} \quad (1)$$

Por convención, el signo de  $S$  representa el potencial del extremo frío con respecto al extremo caliente (Kasap, 2001). Si los electrones se difunden de la región caliente hacia la fría, el lado frío es negativo y el signo es negativo. Si los electrones se difunden hacia el lado caliente, el signo de  $S$  será positivo.

En los semiconductores sucede algo similar, la diferencia radica en la naturaleza del semiconductor. Si el material es un semiconductor tipo- $n$ , los portadores de carga que en su mayoría son electrones, se desplazarán hacia el lado frío, por lo que el signo de  $S$  será negativo. En los semiconductores tipo- $p$ , los huecos se difunden hacia la región fría lo que hará que el signo de  $S$  sea positivo.

El coeficiente de Seebeck mide la magnitud de un material del potencial o voltaje que puede generar una vez que sus extremos son sometidos a una diferencia de

temperatura. El coeficiente por lo tanto dependerá de la temperatura, por lo que suele graficarse o tabularse este valor para un valor a diferentes temperaturas.



**Figura 3.** Efecto Seebeck en metales. Una diferencia de temperatura en los extremos del metal produce una diferencia de voltaje o de potencial (Kasap, 2001).

La dependencia del coeficiente de Seebeck que tienen con la temperatura tiene que ver con la energía cinética que tienen los portadores de carga debido a la temperatura que ellos tienen. Se puede obtener un promedio de energía por electrón,  $E_{prom}$ , en un metal en el cual la densidad de estados  $g(E) \propto E^{1/2}$  por medio de la ecuación (Kasap, 2001):

$$E_{prom}(T) = \frac{3}{5}E_{F0} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_{F0}} \right)^2 \right] \quad (2)$$

donde  $E_{F0}$  es la energía del nivel de Fermi a 0 K. En la ecuación 2 se puede observar que la distribución de Fermi-Dirac tiende a energías mucho más altas cuando la temperatura aumenta. Esto se observa en la Figura 3, donde se observa que los electrones tienen una mayor energía en el extremo caliente (Kasap, 2001). En consecuencia, los electrones con mayor energía se difunden del lado caliente al lado frío y se genera la diferencia de voltaje. Como se puede ver en la misma

ecuación, la energía del electrón dependerá de la temperatura, pero también de la estructura de bandas del material, ya que afecta el valor de  $E_{F0}$ .

También es importante mencionar, que a pesar de que en los metales los portadores mayoritarios son electrones, no todos los metales tienen un signo negativo de  $S$ . En este caso hay que considerar la interacción de los electrones con los iones metálicos y las vibraciones de la red y como estos dispersan a los electrones de conducción (Kasap, 2001). Existen modelos para explicar el comportamiento de los portadores de carga en los metales, pero el argumento clásico indica que la migración de los electrones en un metal, dependerá de la concentración de electrones del metal ( $n$ ), el camino libre medio ( $\lambda$ ) y el tiempo medio de dispersión ( $\tau$ ) (Kasap, 2001). Básicamente, en los metales en los que decrecienta el camino libre medio ( $\lambda$ ) con energía, los electrones migran de la región fría hacia el extremo caliente. Mott and Jones derivaron una ecuación a partir del coeficiente de Seebeck que incluye la dependencia de la energía con los procesos dispersión.

$$S \approx -\frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_{F0}} x \quad (3)$$

Coeficiente de Seebeck por Mott-Jones.

donde  $x$  es una constante numérica que depende de la dependencia de la energía de varios parámetros de transporte de carga. Estos valores generalmente se encuentran tabulados. Es importante mencionar que no aplica en metales de transición, ya que, en estos, los electrones de dos bandas tienen diferentes masas efectivas y diferentes caminos libres medios con diferentes dependencias energéticas (Kasap, 2001).

### 2.3. Eficiencia de un material termoeléctrico

En 1911, Altenkirch derivó la eficiencia termoeléctrica, ahora conocida simplemente como  $Z$ , o figura de mérito termoeléctrica (Hamid Elsheikh et al., 2014). La eficiencia termoeléctrica se puede mostrar sin dimensiones al multiplicar por la temperatura

absoluta  $T$ , que produce la forma más común de eficiencia termoeléctrica,  $ZT$ , también conocida como la figura de mérito adimensional. Este valor se da como:

$$ZT = S^2\sigma T/K \quad (4)$$

donde  $S$  es el coeficiente de Seebeck, en ocasiones denotado también por  $\alpha$ ;  $\sigma$  es la conductividad eléctrica y  $K$  (a veces  $k$ ) es la conductividad térmica. Los tres parámetros de transporte de la Ecuación 4:  $S$ ,  $\sigma$  y  $K$ , dependen de la estructura de bandas, la concentración de portadores y otros factores (Hamid Elsheikh et al., 2014).

La dependencia de los parámetros de la Ecuación 4 con respecto a la concentración de portadores de carga se puede apreciar en la Figura 4. Podemos ver que los portadores de carga aumentan en concentración, desde los aislantes, semiconductores hasta los metales. Además, es necesario entender el comportamiento de los materiales de acuerdo con su estructura de bandas, como se puede apreciar en la Figura 5. Todo sólido contiene electrones. Los electrones en los cristales están repartidos en bandas de energía, separadas por regiones en las que no existen orbitales electrónicos ondulatorios. A estas regiones se les denomina bandas prohibidas o bandas de energía prohibidas ( $E_g$ ) (Kittel, 2012). La banda más baja en la cual hay estados no ocupados se llama banda de conducción. En metales la banda de valencia se encuentra parcialmente llena, de modo que los electrones pueden excitarse fácilmente a estados energéticos próximos o como en la imagen, las bandas de valencia y de conducción se pueden encontrar solapadas. En semiconductores el intervalo de energía prohibida entre la banda de valencia y de conducción es muy pequeño, de modo de que electrones son excitados y pasan de a la banda de conducción a temperaturas normales. Y finalmente, un aislante posee una zona que abarca un gran intervalo de energía prohibida entre la banda de valencia llena y la banda de conducción (Tipler y Mosca, 2004).

Así, al relacionar las Figuras 4 y 5, se puede apreciar que, al aumentar la concentración de portadores de carga, las conductividades térmicas y eléctricas

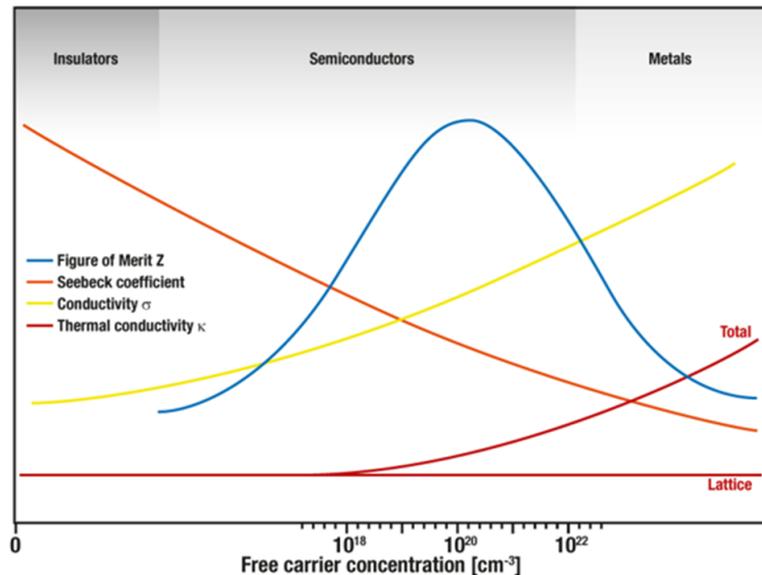
aumentan, además al considerar la estructura de bandas, veremos que las conductividades eléctricas y térmicas aumentan de aislantes a metales, ya que el ancho de banda disminuye. Por lo tanto, menor energía para que los electrones participen en el proceso de conducción y aumenten ambas conductividades.

Es importante mencionar, que la conductividad térmica depende de entre otras cosas de los portadores de carga y de la red cristalina del material. Por lo tanto, la conductividad térmica perteneciente a la red del material es constante, pero al aumentar la concentración de portadores de carga la conductividad térmica aumenta ya que es la suma de ambos. Esto se explica más adelante. En cuanto al coeficiente de Seebeck, este disminuye en el orden de aislantes, semiconductores y metales; esto debido a que un aislante permite mantener una mayor diferencia de temperatura entre sus extremos a diferencia de un semiconductor y un metal. Sin embargo, el valor de  $Z$  tiene un máximo en los semiconductores, dado que son estos materiales los que tienen un equilibrio entre concentración de portadores de carga, ancho de banda y conductividades que permiten tener una mayor eficiencia. Es decir, tienen una buena conductividad eléctrica pero la concentración de portadores de carga no es tan grande que no permiten tener una alta conductividad térmica. Esto se logra con una concentración de portadores de carga de  $10^{-18}$  a  $10^{-22}$   $\text{cm}^{-3}$  aproximadamente, como se observa en la Figura 4.

En resumen, como se puede observar, un material termoeléctrico ideal debe tener una alta conductividad eléctrica para la conducción de electricidad, lo que generaría una diferencia de potencial en la muestra y una baja conductividad térmica para mantener el gradiente de temperatura entre el lado caliente y el frío del material (Bian y Shakouri, 2006).

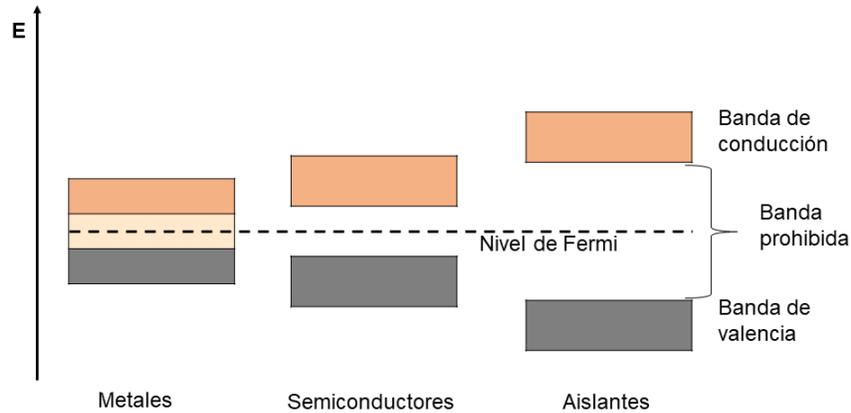
Como se puede observar en la Figura 2, los primeros trabajos con materiales termoeléctricos mostraron un pequeño valor  $Z$ , derivado de que no presentaban propiedades termoeléctricas ideales, ya que en su mayoría eran metales, los cuales tienen una alta conductividad eléctrica, pero a su vez son excelentes conductores de calor. Además, los materiales considerados como tradicionales, los metales y

cerámicos, presentan una correlación característica entre la conductividad térmica y eléctrica, por ejemplo, si son buenos conductores de electricidad también conducen el calor y si son buenos aislantes de calor por lo regular son buenos aislante de electricidad (Snyder y Toberer, 2008).



**Figura 4.** Dependencia de la figura de mérito ( $Z$ ), coeficiente de Seebeck ( $S$ ), conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) y conductividad térmica ( $k$ ) con respecto a la concentración de portadores de carga (Linseis, 2021).

El principal reto en la investigación de materiales termoeléctricos reside en la búsqueda de compuestos que permitan aumentar el valor de  $ZT$ , siendo diversos a lo largo de la historia, como muestra la Figura 2, donde hasta el año de 1990 se habían logrado valores de  $ZT < 1.0$ , por medio de compuestos formados por elementos como el telurio, plomo y bismuto. Sin embargo, no fue hasta el empleo de materiales con base de selenio, estaño y cobre cuando fue posible alcanzar valores de  $ZT$  superiores a los 2.5.



**Figura 5.** Estructura de bandas.

### 2.3.1. El coeficiente de Seebeck

Al existir un gradiente de temperatura en un material termoeléctrico, los electrones en un metal se pueden o no difundir al extremo frío. Al igual que en un semiconductor, donde electrones o huecos se difunden del lado caliente al lado frío, lo que genera una diferencia de potencial. El Coeficiente de Seebeck ( $S$ ) mide la magnitud de este efecto. La tensión termoeléctrica desarrollada por unidad de diferencia de temperatura en un conductor se llama coeficiente de Seebeck o termopotencia.

El coeficiente de Seebeck es expresado en unidades de  $V/K$  (o comúnmente  $\mu V/K$  o  $\mu V/^{\circ}C$ ) (Hamid Elsheikh et al., 2014). Cabe recordar que el signo del coeficiente  $S$  depende si existe difusión de los electrones del lado caliente al lado frío, si es así, el signo será negativo, de lo contrario será positivo.

El coeficiente de Seebeck también se puede expresar de la siguiente manera:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $m^*$  es la masa efectiva del electrón o hueco,  $e$  es la carga del electrón o hueco,  $h$  es la constante de Planck,  $n$  es la concentración de portadores de carga y  $T$  es la temperatura (Snyder y Toberer, 2008; Zhang y Zhao, 2015).

### 2.3.2. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica,  $\sigma$ , se puede entender como la medida de la capacidad que tiene una sustancia o material para permitir el paso de corriente a través de él, tiene unidades de  $(1/(\Omega \cdot \text{cm}))$ ,  $(1/(\Omega \cdot \text{m}))$  o  $(\text{S/m})$ .

Físicamente la conductividad eléctrica es un factor de proporcionalidad entre el campo eléctrico  $\mathbf{E}$  y la densidad de corriente  $\mathbf{J}$ .

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (6)$$

Esto debido a que en la mayoría de las sustancias y en un amplio intervalo de intensidades de campo eléctrico, encontramos que la densidad de corriente es proporcional a la intensidad del campo eléctrico que causa (Purcell, 2001).

El valor de la conductividad depende del material, es muy grande para los metales y muy pequeño para los aislantes. Depende también del estado físico del material y de la temperatura. No depende del valor del campo eléctrico. Si duplicamos la intensidad del campo, manteniendo lo demás constante, obtenemos el doble de densidad de corriente (Purcell, 2001).

La magnitud de la conductividad eléctrica es escalar, la dirección de  $\mathbf{J}$  es la misma que  $\mathbf{E}$ , Ecuación 6.

De acuerdo con el modelo cuántico, la conductividad eléctrica se puede expresar como:

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (7)$$

donde  $n$  es la concentración de portadores de carga,  $m^*$  es la masa efectiva del electrón o hueco,  $e$  es la carga del electrón o hueco,  $\mu$  es la movilidad de los portadores de carga y  $\tau$  es el tiempo de relajación y es proporcional a la probabilidad de dispersión por parte de la red cristalina (Snyder y Toberer, 2008; Zhang y Zhao, 2015). Por lo que se puede observar, que la conductividad depende de todos estos factores, por ejemplo, mayor concentración de portadores de carga, electrón o huecos, mayor conductividad.

El inverso de la conductividad eléctrica es la resistividad eléctrica,  $\rho$ . Esta magnitud tiene unidades, comúnmente, de  $(\Omega \cdot \text{cm})$ ,  $(\Omega \cdot \text{m})$ .

El valor de  $\rho$  a temperatura ambiente indica que tanta resistencia presenta al paso de corriente eléctrica el material, con orden de  $10^6 \Omega \cdot \text{m}$  o más (mayores a  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ) para un material aislante por ejemplo el vidrio tiene valores entre  $10^8$  y  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ . Los valores para los metales son de  $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$  o más ( $10^{-6}$  y  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  aproximadamente), por ejemplo la resistividad de la plata a temperatura ambiente es de  $1.58 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  (González Velasco, 2012; Hamid Elsheikh et al., 2014). Esto debido a la energía necesaria para para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción, siendo mayor para los aislantes, al poseer más separadas las bandas de valencia y conducción; y siendo menor en los conductores, ya que en estos siempre hay electrones en la banda de conducción. Para un semiconductor la resistividad está en el intervalo de  $10^{-4}$  a  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ . Por ejemplo, la resistividad del sulfuro de cadmio a la temperatura ambiente depende del método que se utiliza para su elaboración y varía entre  $10^{-3}$  y  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  (González Velasco, 2012). El valor de esta depende de la concentración de portadores, dado que una baja concentración de portadores refleja una baja conductividad eléctrica y por consecuencia una alta resistividad. También dependerá del camino libre medio (*MFP*, por sus siglas en ingles) que tengan los electrones, ya que en materiales amorfos el camino libre medio se reduce y la resistividad aumenta. Esto depende entre otras cosas del método para obtener a los materiales, como es el ejemplo del sulfuro de cadmio.

Los datos de conductividad y resistividad, por sí mismos, no son suficientes para clasificar a un material como aislante o dieléctrico, semiconductor o metal. Ya que existen los semimetales, que pueden presentar resistividades análogas a un semiconductor pero que tienen otras propiedades diferentes.

Es aquí donde entra en juego la estructura electrónica de los materiales. Como se puede ver en la Figura 5, las tres clases de materiales tienen estructuras muy distintas. Tanto para los semiconductores como para aislantes, los electrones de enlace o de valencia ocupan una banda de niveles (banda de valencia), que se encuentra separada de la banda de conducción por un intervalo o banda de energías prohibido para los electrones, el llamado intervalo de energías prohibidas,  $E_g$ , o *band gap*, el cual es más ancho en los dieléctricos (González Velasco, 2012).

Por el contrario, los metales muestran solapamiento entre las bandas de valencia y de conducción, lo que permite hablar de un cuasicontinuo niveles energéticos disponibles para los electrones, pues se requiere de una energía de  $10^{-22}$  eV para promocionar electrones de un nivel al siguiente (González Velasco, 2012).

Es importante mencionar que la resistividad es una magnitud específica de un material que cuantifica con que fuerza se opone al flujo de corriente. Mientras que la resistencia eléctrica es la obstrucción ofrecida por el material al flujo de la corriente a través de él. Es una fuerza opuesta del material al flujo de corriente.

La resistencia eléctrica  $R$ , es una constante de la expresión de la ley de Ohm:

$$V = RI \quad (8)$$

donde  $I$  es la corriente a través de un conductor que pasa a través de sus extremos y  $V$  la diferencia de potencial entre los mismos extremos.  $R$  depende de la forma y tamaño del conductor y de la conductividad  $\sigma$  del material, ya que, si consideramos una sección de material, con área ( $A$ ) y longitud ( $L$ ); tenemos la densidad de corriente es:

$$J = \frac{I}{A} \quad (9)$$

Y la intensidad de campo eléctrico es:

$$E = \frac{V}{L} \quad (10)$$

Por lo que tenemos:

$$R = \frac{V}{I} = \frac{LE}{AJ} = \frac{L}{A\sigma} \quad (11)$$

O empleando el inverso de la conductividad eléctrica:

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (12)$$

La unidad de la resistencia es ohm,  $\Omega$ , lo que es volt por ampere (González Velasco, 2012).

### 2.3.3. Conductividad térmica

Podemos definir a la conductividad térmica como la magnitud de un material o sustancia para conducir el calor. Definida como  $K$ , esta debe lo más pequeña posible para lograr tener un material termoeléctrico eficiente.

La conductividad térmica es la suma de dos contribuciones: 1) los electrones y huecos transportadores de calor ( $K_e$ ) y 2) los fonones que viajan a través de la red del material ( $K_L$ ) (Pereira Gonçalves et al., 2010; Hamid Elsheikh et al., 2014).

$$K_T = K_e + K_L \quad (13)$$

donde  $K_T$  es la conductividad térmica total,  $K_e$  es la contribución de la conductividad térmica dada por lo portadores de calor (contribución electrónica) y  $K_L$  es la conductividad térmica dada por la red del material (de *lattice* en inglés) (contribución

de la red). Por lo tanto, la conductividad térmica dependerá de la concentración de portadores de carga y de la cristalinidad del material. Para un material con una alta concentración de portadores de carga y una estructura cristalina ideal, la conductividad térmica será mayor con respecto a un material amorfo. Esto debido a que el camino libre medio de un fonón se reduce en materiales amorfos. Donde un fonón es una cuasipartícula o modo cuantizado de vibración que se encuentra en las redes cristalinas. El fonón tiene efecto en propiedades como la conductividad térmica y eléctrica de un material.

En teoría, aumentar el valor de la figura de mérito  $ZT$  resulta sencillo debido a que, si se aumenta la concentración de portadores de carga, se aumenta la conductividad eléctrica. Sin embargo, al aumentar la concentración de portadores de carga también aumenta la conductividad térmica, ver la Figura 4.

Existen además leyes de la física que relacionan la conductividad térmica y eléctrica, que, si bien fueron postuladas para metales, en semiconductores tienen también aplicación. La primera de ellas es la ley de Wiedemann-Franz:

$$K_e/\sigma = LT \quad (14)$$

donde  $K_e$  es la conductividad térmica debida a la parte electrónica,  $\sigma$  es la conductividad eléctrica,  $T$  es la temperatura y  $L$  es el número de Lorentz, que puede variar de entre  $2.2$  y  $2.9 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega/\text{K}^2$  (Hamid Elsheikh et al., 2014; Zhang y Zhao, 2015). Como se puede observar en la Ecuación 14, la ley de Wiedemann-Franz expresa que existe una relación proporcional entre la conductividad térmica electrónica y la conductividad eléctrica a una temperatura dada. Al tener una temperatura constante y aumentar la conductividad eléctrica, aumentando la concentración de portadores de carga, la conductividad térmica dada la contribución electrónica también aumentara. Ver conductividad eléctrica.

La otra es la relación de Pisarenko, la cual limita que se incremente tanto el coeficiente de Seebeck  $S$ , como la conductividad eléctrica  $\sigma$  simultáneamente. Esto debido a que al aumentar la concentración de portadores de carga, el

coeficiente de Seebeck tiende a disminuir (Heremans et al., 2008; Dresselhaus, 2013). Esto se puede ver en la Ecuación 5.

#### **2.3.4. Factor de potencia**

El factor de potencia ( $PF$ , por sus siglas en inglés) está dado por:

$$PF = S^2 \sigma \quad (15)$$

donde  $S$  es el coeficiente de Seebeck y  $\sigma$  la conductividad eléctrica.

Entre más grande sea la magnitud del factor de potencia y menor la conductividad térmica  $K$ , mejor eficiencia termoeléctrica tendrá un material y son esenciales para el desarrollo de dispositivos (Zhu et al., 2018). Se considera que el  $PF$  es la clave para lograr un alto desempeño de un material termoeléctrico. Ya que entre mayor sea este valor, mayor voltaje y por ende mayor corriente es generada durante la producción de energía eléctrica (Kanatzidis, 2010).

Se ha reportado que el factor de potencia depende de la concentración de portadores de carga. Cuando la concentración de portadores aumenta el valor de  $PF$  disminuye. Para incrementar la concentración de portadores de carga se suele emplear otros elementos los cuales son conocidos como dopantes (Kim et al., 2018). A su vez, el factor de potencia depende también de la temperatura, aumenta su valor al aumentar la temperatura (Borges et al., 2015; Zhu et al., 2018). Esto dado que los portadores de carga tendrán mayor energía y habrá una mayor difusión de portadores de carga, ver Ecuación 2.

#### **2.4. Enfoques en materiales termoeléctricos**

Actualmente existe una diversidad de materiales para aplicaciones termoeléctricas. Cada uno de ellos se ha desarrollado u obtenido con el objetivo principal de mejorar las eficiencias termoeléctricas, es decir, con valores altos de figura de mérito  $ZT$ , de coeficiente de Seebeck  $S$ , de conductividad eléctrica  $\sigma$ , de factor de potencia  $PF$ , así como de un valor bajo de conductividad térmica  $K$ .

Como ya se ha visto, los metales eran los materiales termoeléctricos típicos hace años, pero su buena conductividad térmica los limita. Dentro de los mejores materiales para aplicaciones termoeléctricas se encuentran los semiconductores. En estos la conductividad eléctrica se puede mejorar sin muchos problemas, es necesario una alta concentración de portadores de carga, esto se puede hacer mediante el dopaje de los semiconductores. Por ejemplo, con solo  $10^6$  electrones de conducción y huecos por metro cúbico, el silicio a la temperatura ambiente es prácticamente aislante. Pero esto cambia al insertar átomos extraños en la red. Suponiendo, por ejemplo, que una fracción muy pequeña de átomos de silicio, como 1 en 107, se sustituyen por átomos de fósforo. Ahora se tienen  $5 \times 10^{21}$  átomos de fósforo en la red de silicio. Un átomo de fósforo tiene 5 electrones de valencia, uno que sobra para la estructura de cuatro enlaces del cristal de silicio. Un electrón quedará suelto. Con solo 0.044 eV de energía se podrá desplazar el electrón a la banda de conducción. Lo que da como resultado  $5 \times 10^{21}$  portadores de carga ( $e$ ) y una conductividad muy baja, ejemplo tomado de (Purcell, 2001).

Sin embargo, como ya se revisó con anterioridad, el aumento de la concentración de portadores de carga afecta a la conductividad térmica, aumentando también su valor. Esto por las leyes físicas de Wiedemann-Franz y la relación de Pisarenko. Por lo tanto, debe de recurrirse a otras estrategias para reducir el valor de la conductividad térmica. Estas incluyen la modificación de la estructura cristalina, el desarrollo u obtención de materiales con una estructura compleja, o la modificación de las estructuras de bandas de los materiales. A continuación, se enumeran de manera resumida algunas estrategias para la optimización de los materiales termoeléctricas.

#### **2.4.1. Arquitecturas jerárquicas a toda escala para reducir la conductividad térmica**

Como ya se ha explicado en las secciones de conductividad eléctrica y térmica, existen relaciones entre ellas que no permiten aumentar el valor de la conductividad eléctrica sin que se aumente la conductividad térmica. Esto no es beneficioso si lo

que se busca es tener un material con baja conductividad térmica para aumentar el valor de  $ZT$ . Esto debido a que, si se aumenta la conductividad eléctrica mediante el aumento de la concentración de portadores de carga, mediante dopado o impurificación, el coeficiente de Seebeck tiende a disminuir y la  $K_e$  aumentara. Por lo tanto, si recordamos la Ecuación 13, se puede entonces buscar la manera de reducir el valor de  $K_L$ , si es que se aumenta el valor de  $K_e$ .

La conductividad térmica de la red del material,  $K_L$ , está dada por:

$$K_L = \frac{1}{3} C_v v l \quad (16)$$

donde  $C_v$  es la capacidad calorífica por unidad de volumen,  $v$  es la velocidad del fonón y  $l$  es el camino libre medio (*MFP*, por sus siglas en inglés) de fonón (Kittel, 2012; Zhang y Zhao, 2015). Los calores de capacidad calorífica y de la velocidad del fonón se consideran constantes, por lo que la conductividad térmica de la red puede ser modificada si se afecta el MFP del fonón. Se debe tener en cuenta que los fonones transportan la mayor cantidad de calor en un material y tienen un espectro de longitud de onda y una distribución de caminos libres medios, lo que incluye fonones con longitud de onda, corta, media y larga (Zhang y Zhao, 2015). De esta manera, existen las arquitecturas jerárquicas a toda escala para reducir la conductividad térmica, en las cuales encontramos: defectos puntuales en la estructura del sólido, precipitados a nano-escala y fronteras de grano (Zhang y Zhao, 2015). Como se puede ver en la Figura 6.

I.- La estrategia de incluir defectos puntuales es crear puntos en la red en los que los fonones se disipen al interactuar con ellos, esto reduce la conductividad térmica al reducir su MFP. Los defectos puntuales se pueden introducir en la red mediante impurificación o aleaciones (Zhang y Zhao, 2015). Los efectos de los defectos puntuales son entendidos en el modelo de Callaway. Este modelo computacional emplea los parámetros de la temperatura de Debye  $\Theta$ , la velocidad del fonón  $v$ , y el parámetro de Grüneisen  $\gamma$ , para estimar la conductividad térmica (Zhang, 2016). La temperatura de Debye es una temperatura obtenida mediante el modelo Debye, a

la cual la capacidad calorífica de los sólidos cristalinos, debida a los electrones de la banda de conducción, es despreciable. Por lo tanto, con este modelo se estima solo la contribución de los fonones al calor específico de un sólido. El parámetro de Grüneisen describe el efecto que tiene el cambio del volumen en las propiedades cristalinas de una red, y el efecto de la temperatura en los parámetros de una red cristalina, está dada por

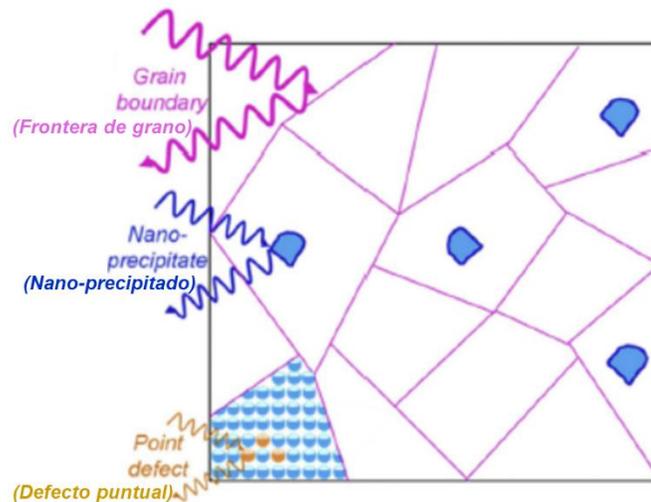
$$\gamma = \frac{\alpha V}{k C_v} \quad (17)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de dilatación cúbica,  $V$  es el volumen de la red,  $k$  es la compresibilidad isotérmica y  $C_v$  es la capacidad calorífica a volumen constante (Costa, 2005). De esta manera, se puede entender que la inclusión de defectos puntuales afectara el volumen de la red, esto dado por fluctuaciones de masa (diferencias de masa por los defectos y la red) y las fluctuaciones del campo de tensión (diferencias en tamaño y diferencias de fuerza de acoplamiento interatómico) entre las impurezas y la red entre las impurezas y la red (Zhang y Zhao, 2015).

Así, los defectos puntuales pueden afectar los parámetros de red, esto ya sea mediante átomos sustitucionales, intersticiales, generación de vacancias, defectos de Frenkel, y defectos de Schottky, ver Figura 7. Estos defectos pueden ser resumidos como:

- a) Átomos sustitucionales: un átomo ajeno a la red se introduce. En el sentido estricto, la presencia de un átomo no supondría defecto pero el hecho de estar presentes genera distorsión y pérdida de distancias entre átomos (Nuñez et al., 2012). La diferencia aumenta entre la diferencia de radios de los átomos sustituyentes y sustituidos. Un átomo grande rodeado de átomos pequeños reducirán las distancias entre ellos, un átomo pequeño rodeado de átomos más grandes tendrá distancias mayores. Con ello se crea una estructura amorfa que reduce el camino libre medio de los fonones. Los átomos pesados débilmente

unidos suelen ser una alternativa para reducir la conductividad térmica y aumentar el valor de  $ZT$  (Hamid Elsheikh et al., 2014).



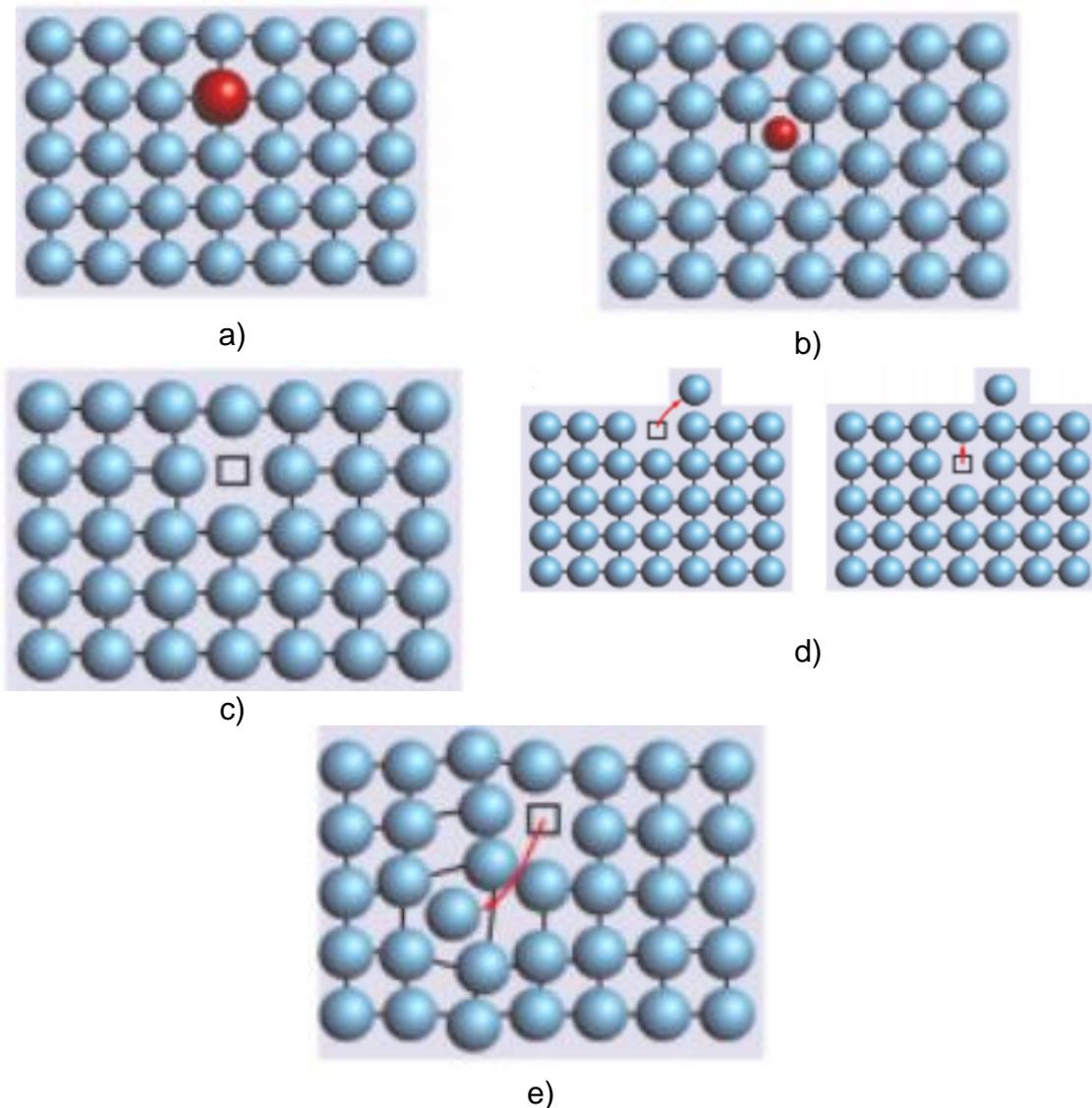
**Figura 6.** Arquitecturas jerárquicas a toda escala para reducir la conductividad térmica (Zhang y Zhao, 2015).

- b) Defectos intersticiales: se debe a la presencia de un átomo en una posición no definida dentro de la red. Este defecto genera una mayor distorsión de la red y requiere de mayor energía para formarse en comparación de la generación de una vacancia (Nuñez et al., 2012). La distorsión de la red aumenta con el radio del átomo o ion en posición intersticial (Nuñez et al., 2012). Siendo mayor el efecto y más extendido con átomos de menor tamaño que los de la red anfitrión.
- c) Vacancias: es el defecto causado por la ausencia de un átomo en la red original del material. Es el tipo más común de defecto ya que es el que menos distorsiona el entorno y requiere de menor energía de formación (Nuñez et al., 2012). Suele representarse con un cuadrado (Nuñez et al., 2012; Montes Martos et al., 2014). Generalmente se produce durante procesos de solidificación, deformación plástica, tratamientos térmicos o bombardeo con radiaciones (Nuñez et al., 2012).

- d) Defecto Frenkel: En este caso el átomo tiene la suficiente energía para abandonar su posición y recorrer una distancia para terminar en una posición intersticial y crear una vacancia (Montes Martos et al., 2014). Esto da como resultado la presencia de un catión en posición intersticial y una vacante catiónica. Esta disipación permite mantener la neutralidad eléctrica del cristal (Nuñez et al., 2012).
- e) Defecto Schottky: se forma cuando un átomo de la superficie abandona el cristal o salta y se coloca sobre uno de sus vecinos, creando una vacancia la cual puede ser ocupada por otro átomo vecino (Montes Martos et al., 2014). Si se repite el proceso muchas veces, la vacancia quedara al interior del material.

De esta manera, con cualquier tipo de defecto puntual, los parámetros de red se ven afectados, el parámetro de Grüneisen se ve modificado, y mediante el modelo de Callaway se puede comprobar que la conductividad puede disminuir. Solo que, en algunos casos, la deformación será mayor que en otros casos.

II.- La inclusión de precipitados o nano-escalas o nano-precipitados, involucra la inclusión de nanopartículas incrustadas, la dispersión de nanopartículas parcialmente oxidadas en la matriz y nano-precipitados endotaxiales (Zhang y Zhao, 2015). Las estructuras endotaxiales se relacionan con el crecimiento de fases precipitadas en la matriz en bulto de un material (Roy et al., 2020). Estas se pueden introducir en la matriz del material mediante nucleación y crecimiento en una segunda fase, lo cual requiere que el nano-precipitado tenga una baja solubilidad en el estado sólido, pero una solubilidad completa en la fase líquida (Zhao et al., 2011), así como también por técnicas como el depósito físico de vapor, la epitaxia de haces moleculares o la implantación de iones seguida por un recocido a alta temperatura (Roy et al., 2020). El efecto de los nano-precipitados es crear zonas en las que los fonones interactúen con ellos creando su dispersión y con ello reduciendo el camino libre medio de ellos. Con ello se disminuye la conductividad térmica.



**Figura 7.** Defectos puntuales a) sustitucional por un átomo más grande, b) intersticial, c) vacancia, d) defecto Shottcky y e) defecto Frenkel (Montes Martos et al., 2014).

III.- Fronteras de grano, con ello se hace referencia a tener un material en el que exista un gran número de fronteras entre granos o cristales que lo conforman, lo cual permita la disipación de los fonones (Hamid Elsheikh et al., 2014). En otras palabras, tener un material policristalino. De manera general se trata de distorsiones, del tipo planar (dos direcciones). Las cuales pueden ser de ángulo pequeño, que separan dos porciones cristalinas que presentan una pequeña

diferencia en su orientación cristalina, como también puede ser de ángulo grande la cual produce mayores dislocaciones. Estas últimas presentan una diferencia grande en la orientación cristalina del material. Creando un defecto tridimensional (Nuñez et al., 2012).

Los límites de ángulo pequeño separan pequeñas porciones de un mismo cristal, y tienen un papel muy limitado en las propiedades mecánicas del material, porque las dislocaciones pueden franquear estos límites con facilidad (Nuñez et al., 2012). El dopaje, así como el tratamiento térmico puede ayudar a tener un material amorfo, o con tamaño de cristal pequeño que permita tener una mayor cantidad de fronteras entre granos o cristales.

#### **2.4.2. Modificación de la estructura de banda**

Esta estrategia consiste en modificar estructura de bandas del material original. Esto puede ocurrir cuando la banda de valencia o la de conducción del semiconductor anfitrión resuena con el nivel de energía de una impureza (Zhang y Zhao, 2015). Esto modifica la densidad de estados (*DOS*, por sus siglas en inglés), el cual es el número de estados que un sistema puede ocupar por cada nivel de energía. Siendo el sistema un número de partículas idénticas. Así, la distribución de energía depende de la densidad de estados de energía disponibles y la probabilidad de que sea ocupado un estado. Dicha probabilidad está dada por la función de distribución, en la que indica que, si existe un número grande de estados en un nivel de energía, se tendrá una mayor probabilidad de que se ocupe dicho nivel por parte de un sistema. Esta resonancia implica que se puede modificar la amplitud de la banda de valencia o de conducción (mayor amplitud), con ello se modifica el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ). Esto a su vez afecta masa efectiva de los portadores de carga, que es una masa virtual que se calcula para la partícula en movimiento en un espacio vacío, lo cual afecta la densidad de estado. Esta distorsión puede generar un coeficiente de Seebeck más grande, así como un valor de  $ZT$  mayor; ejemplo de estos es la modificación del PbTe con TI (Zhang y Zhao, 2015) y el SnTe

impurificado con In, trabajo en cual se encontró que esta estrategia disminuye la conductividad térmica y aumenta el valor de  $ZT$  (Zhang et al., 2013).

La otra estrategia en la modificación de la estructura bandas, es el ajuste de las compensaciones de energía entre las bandas de valencia ligeras y pesadas (Zhang y Zhao, 2015). Esto se da sobre todo en semiconductores con bandas prohibida de energía directa. Para ello es necesario recordar que los semiconductores pueden tener un ancho de banda prohibida ya sea directo o indirecto. La diferencia radica en que, en los semiconductores con ancho de banda directo, los electrones pasan de la banda de valencia a la de conducción solo que una ganancia de energía; en los semiconductores con ancho de banda indirecto, los electrones requieren de un cambio de energía y requieren cambiar el vector de onda  $k$ . Donde el vector de onda es aquel que apunta la dirección de propagación de la onda con magnitud de número de onda y está dado por la Ecuación 18:

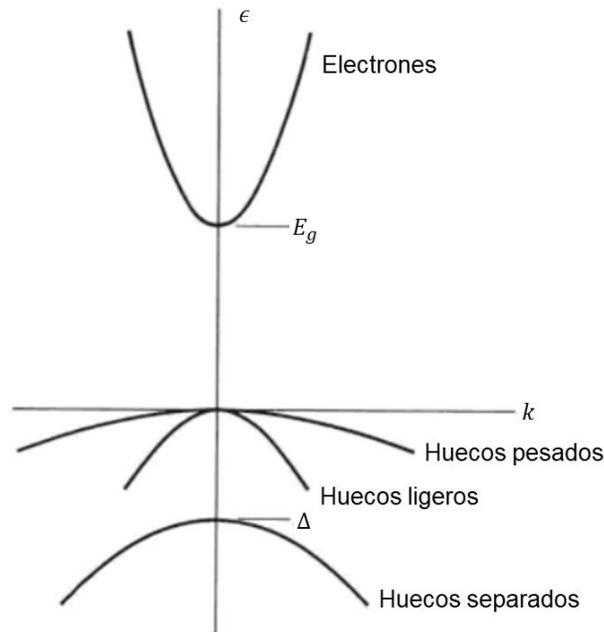
$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{u} \quad (18)$$

donde  $\mathbf{u}$  es la dirección de propagación de la onda y  $\lambda$  la longitud de onda.

Entonces, en los semiconductores de bandas prohibidas de energía directas con bordes en el centro de la banda Brillouin, las bandas tienen la estructura de la Figura 8 (Kittel, 2012).

Como se puede observar, hay una banda de valencia con huecos de masa efectiva pesada ( $\Sigma$ ) y una banda de valencia con huecos de masa efectiva ligera ( $L$ ). Donde la banda de valencia de huecos pesados se encuentra energéticamente debajo, como el caso del PbTe (Zhao et al., 2013; Zhang y Zhao, 2015). Los portadores de carga se distribuyen entre cada banda de valencia, con masas efectivas diferentes. Es aquí donde se puede modificar la estructura de bandas, ya que si existe una diferencia de energías entre bandas, esta se puede modificar y reducir, esto mediante la introducción de otros elementos a la red de material anfitrión (Zhang y Zhao, 2015). Ejemplo de esto es la modificación del PbTe con MgTe, lo cual

demostró que, al introducir el Mg, la diferencia de energías entre la banda ( $\Sigma$ ) y ( $L$ ) se reduce, lo que facilita el transporte de los portadores de carga entre bandas. Lo que también produce una separación entre banda de valencia ( $L$ ) y la banda de conducción suprimiendo con ello el valor de la conductividad térmica (Zhao et al., 2013).



**Figura 8.** Esquema simplificado de la estructura de bordes de bandas de un semiconductor de banda prohibida directa (Kittel, 2012).

## 2.5. Categorías de los materiales termoeléctricos

Actualmente existe una gran variedad de materiales termoeléctricos, de acuerdo con la revisión de Hamid Elsheikh y colaboradores, del 2014, hay materiales termoeléctricos basados en metales, cerámicos, polímeros y semiconductores.

Los materiales basados en metales tienen la ventaja de tener altas conductividades eléctricas pero altas conductividades térmicas también. Por lo que pueden verse limitados en usos de generación eléctrica. Por lo tanto, los materiales termoeléctricos hechos a base de metales tienen aplicación en la medición de

temperatura, termopares, los cuales tienen longitudes superiores a cm para mantener la diferencia de temperatura entre extremos. Un termopar se fabrica con dos conductores eléctricos distintos, soldados entre sí en un punto de conexión. Cuando se calienta la unión se genera una fuerza electromotriz y ese voltaje se mide y convierte en una lectura de temperatura. Algunas combinaciones de metales son: cobre-constantán (aleación cobre-níquel) (Termopar tipo T), hierro-constantán (Termopar tipo J), cromel-alumen (Termopar tipo K) (Rolle, 2006). Estos arreglos generan voltajes en el orden de mV, por ejemplo, para el tipo se generan hasta 54.845 mV para una temperatura de 1371.1 °C y una referencia de 0°C en la unión fría (Rolle, 2006).

En cuanto a los materiales cerámicos, estos presentan valores cercanos de  $ZT=1$  a temperatura ambiente, sin embargo, no pueden ser empleados a muy altas temperaturas en presencia de aire ya que presentan fácil vaporización y oxidación en estas condiciones, como el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  impurificado con otros elementos (Hamid Elsheikh et al., 2014). Una solución a este problema ha sido el empleo de óxidos de cerámicos, los cuales tienen baja toxicidad y son estables a altas temperaturas, como el óxido del cerámico  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.1}\text{TiO}_3$ , el cual fue analizado hasta una temperatura de 1045 K (Wang et al., 2010).

En el caso de los polímeros, son una categoría con gran atención en los últimos años. Esto debido a que son ligeros, flexibles y son capaces de ser empleados en condiciones con temperaturas cercanas a la ambiental, además pueden ser fabricados por procesos sencillos como la técnica de spin coating y de inyección de tinta (Hamid Elsheikh et al., 2014). Los polímeros son pobres conductores térmicos, pero también con baja conductividad eléctrica al igual que su coeficiente Seebeck y además de ser poco estables (Choi et al., 2011). Sin embargo, en comparación con los materiales inorgánicos, los polímeros tienen las ventajas de ser baratos por la abundancia de carbono, su síntesis en general es simple, se les puede incrementar la concentración de electrones en sus bandas mediante modulaciones, alta densidad energética y un bajo valor de conductividad térmica (Hamid Elsheikh et al., 2014). Ejemplo de polímeros es el (3,4-etilendioxitiofeno): poli(estirenosulfonato)

(PEDOT:PSS), el cual tiene una alta conductividad eléctrica y una baja conductividad térmica intrínseca.

Finalmente, se encuentran los materiales semiconductores, estos son materiales que durante la década de 1950s, comenzaron a ser investigados para aplicaciones de generación de energía eléctrica y refrigeración (Hamid Elsheikh et al., 2014). Y han sido el centro de atención para mejorar la figura de mérito  $ZT$  hasta valores mayores a 3 para hacerlos comercialmente viables (Hamid Elsheikh et al., 2014). Estos materiales tienen grandes valores de coeficiente de Seebeck. Y las investigaciones en ellos, están enfocados a usar semiconductores y doparlos o impurificarlos con elementos de alto peso molecular para modificar la conductividad térmica, sin afectar tanto el coeficiente de Seebeck y la conductividad térmica. Ya que altos pesos moleculares reducen la velocidad dentro del material y por lo tanto se reduce la conductividad térmica (Majumdar, 2004).

Los materiales semiconductores abarcan una gran diversidad de materiales, entre ellos los óxidos de metales. Estos en comparación a los metales, tienen un buen desempeño termoeléctrico, ya que tienen buena conductividad eléctrica y baja conductividad térmica. Además, son amigables con el medio ambiente, así como estables a altas temperaturas (Wang et al., 2008). En la Tabla 1, con datos de la tesis "Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10%" (López Patiño, 2012), se muestran algunos ejemplos de óxidos y algunas de sus propiedades, algunos de ellos han sido estudiados para aplicaciones termoeléctricas como lo son el ZnO y el CuAlO<sub>2</sub>, tienen características en común, como ser transparentes a la luz visible y un ancho de banda prohibido por encima de 3 eV, excepto el CdSnO<sub>4</sub>.

Otros materiales semiconductores son los que se obtienen de elementos como el silicio, azufre, cadmio, selenio, indio, telurio, germanio, entre otros.

**Tabla 1.** Propiedades de diferentes óxidos semiconductores.

Compuesto	Estructura cristalina	Conductividad (s cm <sup>-1</sup> )	Tipo de portador	Ancho de banda (eV)	Máxima concentración de portadores (cm <sup>-3</sup> )
CuAlO <sub>2</sub>	Hexagonal	1	<i>p</i>	3.5	1.3 x 10 <sup>17</sup>
CuGaO <sub>2</sub>	Hexagonal	0.063	<i>p</i>	3.6	1.7 x 10 <sup>18</sup>
ZnO	Hexagonal	20	<i>n</i>	3.2	1.0 x 10 <sup>21</sup>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cúbico	10 <sup>4</sup>	<i>n</i>	3.75	1.0 x 10 <sup>18</sup>
TiO <sub>2</sub>	Tetraogonal	sin datos	<i>n</i>	3.0	1.0 x 10 <sup>19</sup>
CdSnO <sub>4</sub>	Ortogonal	10 <sup>4</sup>	<i>n</i>	2.7	1.3 x 10 <sup>17</sup>
SnO <sub>2</sub>	Tetraogonal	10 <sup>4</sup>	<i>n</i>	3.6	8.0 x 10 <sup>20</sup>

## 2.6. Módulos termoelectricos

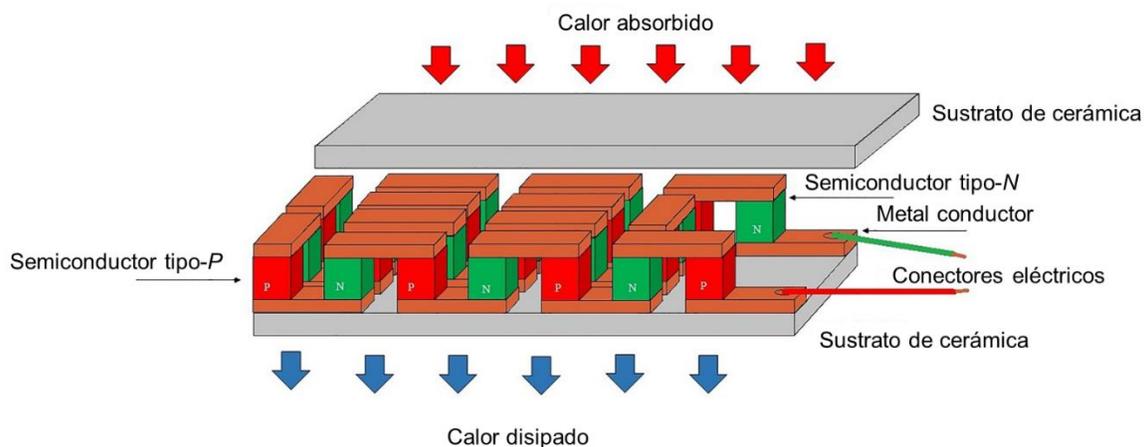
Para poder utilizar la diferencia de voltaje generado por un material termoelectrico, debe estar unido a otro material termoelectrico y cerrar el circuito para mantener el flujo de corriente. Esto se observa en un termopar o en un arreglo como el de la Figura 1a). La desventaja de un termopar es la longitud que debe tener para mantener la diferencia de potencial entre extremos antes de que se igualen las temperaturas. Es por esta razón que se emplean o investigan otros tipos de materiales que puedan ser más compactos y se puedan emplear en módulos, como el de la Figura 9.

Generalmente este tipo de dispositivo son del tipo rígido ya que está compuesto por una serie de arreglos de contactos tipo-*p* y tipo-*n* (llamados pares o *couples* del inglés), conectados por cables o contactos metálicos (Liu et al., 2015). Estos se encuentran encerrados dentro un aislante eléctrico típicamente cerámica (LeBlanc, 2014) o puede ser también algún otro como vidrio.

Un generador termoelectrico es un sistema conformado por estos módulos. Es decir, un grupo de pares conforma un módulo termoelectrico y un generador es un sistema más extenso que un módulo. En un generador termoelectrico, los módulos se conectan térmicamente en paralelo con intercambiadores de calor para facilitar la

transferencia de calor desde la fuente de calor hasta el lado caliente del módulo y lejos del lado frío (LeBlanc, 2014). Y se conectan eléctricamente en serie para aprovechar el voltaje generado por cada uno de ellos. Estos sistemas pueden emplearse en diversos procesos para transformar el calor en energía eléctrica ya sea directamente o para almacenarla en alguna batería, recargar algún celular e incluso en sondas espaciales (Trejo-Zamudio y Santos-Cruz, 2021).

Existen también los modulo flexibles, los cuales se producen a partir de materiales termoeléctricos poliméricos conductores, nanocompuestos formados por nanoestructuras inorgánicas en matrices poliméricas y materiales termoeléctricos inorgánicos flexibles en películas delgadas (Du et al., 2018). Estos ofrecen varias ventajas, como su flexibilidad y voltajes generados (hasta 430 mV para un arreglo de 100 termopares y 40 K de diferencia entre lado caliente y frío). Sin embargo, la desventaja es que no soportan altas temperaturas y los materiales inorgánicos que son estables a altas temperatura son difíciles de obtener en películas delgadas sobre sustratos flexibles (Du et al., 2018).



**Figura 9.** Módulo termoeléctrico (Trejo-Zamudio y Santos-Cruz, 2021)

Por último, es necesario mencionar la eficiencia de un módulo termoeléctrico. El cual se considera como  $ZT_{promedio}$ , ya que se compone de los materiales  $p$  y  $n$ , así como de contactos o también conocido como  $ZT_{módulo}$ .

Este se puede obtener experimentalmente o mediante la ecuación:

$$ZT_{módulo} = \frac{S^2_{módulo} T}{R_{módulo} K_{módulo}} \quad (19)$$

donde  $ZT$  de un módulo termoeléctrico está dado por:  $S_{módulo}$ ,  $R_{módulo}$  y  $K_{módulo}$ . Respectivamente denota el coeficiente de Seebeck (el cual es igual al voltaje de circuito abierto,  $V_{abierto}$  dividido por la diferencia de temperatura  $\Delta T$ ), la resistencia y conductividad térmica del módulo, así como  $T$  la temperatura promedio de operación (Mele et al., 2014).

## 2.7. Materiales bajo estudio

### 2.7.1. Dióxido de estaño

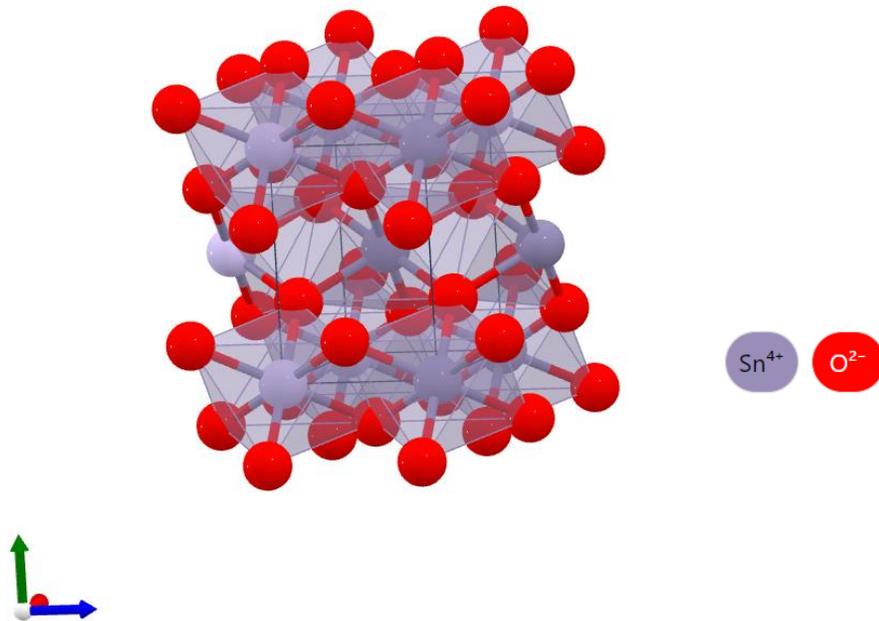
El dióxido de estaño es considerado como miembro de los óxidos conductores transparentes ( $TCOs$ , por sus siglas en inglés), los cuales incluyen a una gran variedad de materiales que comparten características que los hacen atractivos para aplicaciones en dispositivos opto-electrónicos, sensores de gas, entre otros (Chen et al., 2017). Este óxido en particular ha sido empleado en celdas solares, sensores de gas, electrodos conductores transparentes y soportes catalíticos, debido a su ventajas químicas y propiedades físicas, como su resistencia mecánica (Chen et al., 2014; Chen et al., 2017). El dióxido de estaño se ha empleado como en forma de polvos, pero en recientes años ha sido de interés estudiar su compuestos nanoestructurados, como los son nano-cables, películas delgadas y nano-varillas, debido a las buenas propiedades ópticas y eléctricas que presentan y que pudiesen ser mejoradas (Chen et al., 2014). Considerando esto último, el dióxido de estaño se ha estudiado en forma de película delgada para aplicaciones termoeléctricas, siendo impurificado con  $Cu$  y  $Fe$  para investigar sus efectos sobre sus propiedades (Batal et al., 2013). En otros casos se han empleado otros elementos para mejorar

las propiedades eléctricas y ópticas del óxido, para ello se ha empleado flúor (F), antimonio (Sb), indio (In), nitrógeno (N), niobio (Nb), tungsteno (W) para incrementar la cantidad de portadores de carga, electrones o huecos (Chen et al., 2017).

La Figura 10 muestra la estructura del dióxido de estaño, el cual cristaliza en la estructura de rutilo tetragonal (casiterita) como se ha reportado en algunos trabajos (Köse et al., 2015). Es generalmente considerado como un semiconductor deficiente de oxígeno tipo-*n*, con un ancho de banda prohibido mayor a 3 eV, generalmente  $\sim 3.6$  eV (Batal et al., 2013; Ammari et al., 2017; Chen et al., 2017). Posee una concentración de portadores de cargas (electrones) mayores al orden de  $10^{-19}$  (Batal et al., 2013; Chen et al., 2017) y la cual puede ser mejorada mediante el dopaje.

En los últimos años, se ha realizado un gran esfuerzo para lograr una alta conductividad tipo-*n* al tiempo que se mantiene una alta transparencia óptica en las películas de SnO<sub>2</sub> dopadas, sobre todo para aplicaciones fotovoltaicas (Chen et al., 2017). Sin embargo, algunos investigadores ahora prestan atención a las películas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Bi, ya que exhiben un comportamiento de aislamiento altamente controlado con posibles aplicaciones como capas transparentes de alta resistencia en celdas solares de película delgada, por lo que este mismo óxido con el mismo elemento como dopante podría ser empleado en dispositivos termoeléctricos. De hecho, las propiedades eléctricas de las películas de SnO<sub>2</sub> están sujetas a vacantes de oxígeno y a su estequiometría, la especie y la cantidad de impurezas, así como las microestructuras. Se sabe que tanto la impurificación como el desorden pueden cambiar significativamente la conductividad, confiando en los iones dopantes y el grado de desórdenes (Chen et al., 2017). Es por ello el interés en este óxido, ya que en el trabajo de Chen y colaboradores (2017), se trabajó el óxido de estaño dopado con bismuto en varias proporciones para determinar las propiedades microestructurales y el mecanismo de transporte encontrado. Las muestras dopadas con bismuto mostraron cristales más pequeños, una superficie más áspera y estructuras altamente desordenadas en comparación con las no dopadas, lo que indica el deterioro de la cristalinidad con el aumento de

la concentración de dopaje de Bi. Debido a la superposición de todo tipo de defectos en las películas, la resistencia aumenta dramáticamente, junto con una fuerte disminución de la movilidad de los electrones. Por ello es conveniente el estudio de las propiedades termoeléctricas del óxido impurificado y sin impurificar para determinar si se pueda utilizar en película delgada como material termoeléctrico.



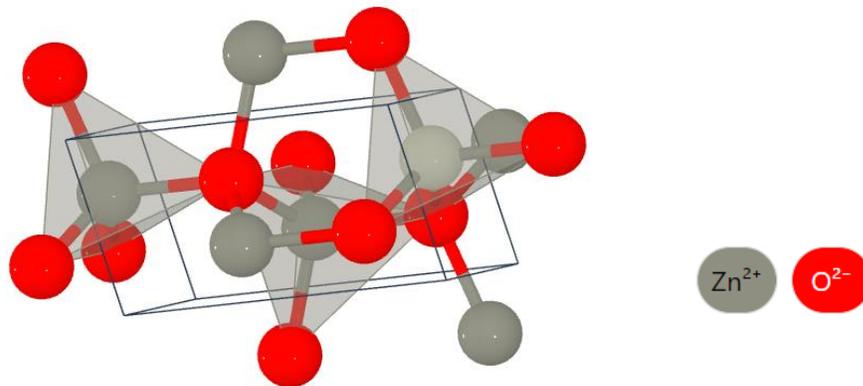
**Figura 10.** Estructura cristalina del dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) (Lawrence Berkeley National Laboratory, 2022).

### 2.7.2. Óxido de zinc

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico con la fórmula  $\text{ZnO}$ . Es un polvo blanco insoluble en agua, entre sus principales usos destaca su empleo como aditivo de materiales como el caucho, plásticos, cerámicos, cemento, ungüentos, talcos desodorantes, pinturas, retardadores de fuego, alimentos, pigmentos, entre otros. El  $\text{ZnO}$  es un semiconductor del grupo II-VI, perteneciente a la familia de los óxidos conductores transparentes. Por lo regular se dopa para modular sus propiedades eléctricas, debido a que es un semiconductor tipo- $n$ , debido a las vacantes de oxígeno. Se tiene reportado un ancho de banda de ( $\sim 3.3$  eV) (Ungula et al., 2017;

Tomeda et al., 2018) y un factor de potencia  $S\sigma^2$  en volumen de ( $\sim 10\text{-}20 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) y en película delgada de alrededor de  $2.8 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$  cuando es dopado con Ga (Tomeda et al., 2018); por lo tanto, sin dopar se esperarían valores menores de factores de potencia en película delgada. Posee una resistividad eléctrica relativamente alta, en un orden de  $\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$  (Ungula et al., 2017).

El óxido de zinc cristaliza en una estructura tipo wurzita hexagonal con parámetros de red ( $a= 3.25 \text{ \AA}$ ,  $c= 5.21 \text{ \AA}$ ) a presión atmosférica (Yin et al., 2017). Su estructura se muestra en la Figura 11, en la que se representa con rojo los átomos de oxígeno y gris los de zinc.



**Figura 11.** Estructura cristalina del óxido de zinc (ZnO) (Lawrence Berkeley National Laboratory, 2022).

Debido a su alta transparencia y movilidad de electrones, se emplea en la fabricación de ventanas ahorradoras de energía, en electrónicos como transistores y diodos emisores de luz, así como material termoeléctrico. Como material termoeléctrico, el ZnO tiene un interés muy alto, debido a que tiene un alto coeficiente de Seebeck, tiene un bajo costo de producción, una alta estabilidad química a altas temperaturas y una baja toxicidad (Guan et al., 2017). Además, se ha reportado que algunos compuestos ternarios de ZnO son estables en

condiciones donde existe contacto con aire y a altas temperaturas (Park et al., 2009). Aunque sus limitantes como termoelectrico radican en que, al ser un buen conductor de electricidad, también lo es para conducir calor.

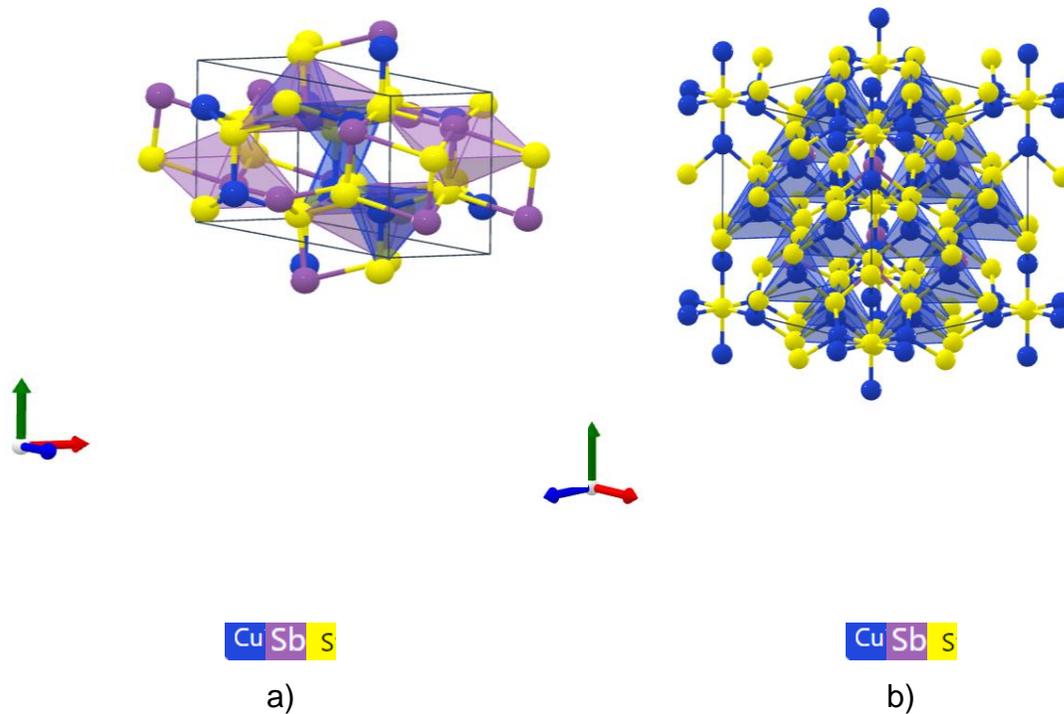
Debido a sus limitantes, se ha reportado la impurificación del óxido de zinc con otros óxidos como de aluminio, estaño, titanio y bismuto para mejorar sus características termoelectricas (Park et al., 2009). Particularmente, el uso de Bi ha dado como resultado el aumento del coeficiente de Seebeck, y una disminución en la conductividad eléctrica (Jood et al., 2014). Es por esta razón que se ha decidido elegir este material como objeto de estudio en la presente investigación, ya que es posible la modulación de sus propiedades termoelectricas mediante la impurificación de este mediante Bi.

### **2.7.3. Calcogenuro ternario de Cu-Sb-S**

Algunos de los materiales semiconductores tipo- $p$ , que se han estudiado para aplicaciones termoelectricas tienen las desventajas de ser tóxicos y peligrosos al medio ambiente. Entre este tipo de materiales se encuentran aquellos que se fabrican a partir de elementos como plomo y selenio. Estos presentan buenas propiedades termoelectricas y se han estudiado desde hace años, como se puede observar en la Figura 2. Con el objetivo de sustituir materiales que contengan elementos tóxicos y poco amigables con el medio ambiente, se han realizado investigaciones enfocados en nuevos materiales. Estos materiales tipo- $p$  se basan en elementos como el cobre, bismuto, telurio y azufre. De hecho, algunos materiales compuestos de los elementos anteriores, como el telururo de bismuto, ofrecen tan buenas propiedades termoelectricas y dualidad de conductividad, es decir  $n$  o  $p$ , que investigaciones recientes se han enfocado en efectos pocos estudiados e importantes para su aplicación. Estas investigaciones incluyen los efectos de la corrosión, las características mecánicas y las respuestas electroquímicas (Keshavarz y Fattah-Alhosseini, 2018; Fattah-alhosseini et al., 2020; Keshavarz y Fattah-alhosseini, 2020). Sin embargo, aunque algunos compuestos de cobre-azufre y cobre-selenio se han investigado desde el siglo 19 para aplicaciones

termoeléctricas, como es el caso del  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , el cual ha alcanzado un  $ZT$  de 1.5 (Shi et al., 2019). Es cierto que se tienen pocas investigaciones en compuestos ternarios de Cu-S, sobre todo en compuestos nanoestructurados como películas delgadas. Entre las investigaciones de compuestos ternarios se encuentra los compuestos de Cu-Sb-Se, los cuales han alcanzado un  $ZT$  de hasta 2.0 a 1000 K (Shi et al., 2019). Esto se ha logrado por la sustitución de pequeñas cantidades de átomos de Se por Sb. Es por esta razón por la que se propuso en esta investigación un compuesto de Cu-Sb-S. Ya que se ha demostrado que en este tipo de ternarios y sobre todo en tetraedritas, por su estructura cúbica compleja y el efecto de un par libre de  $\text{Sb}^{3+}$  y la unión de un átomo de Cu a tres de S, es posible obtener materiales con bajas conductividades térmicas (Shi et al., 2019). Los materiales semiconductores a base de estos elementos ya han sido estudiados para algunas aplicaciones termoeléctricas y fotovoltaicas. Sin embargo, la variedad de fases que pueden presentar estos materiales permite que exista una amplia variedad de posibilidades. En este sentido, hay dos fases de materiales ternarios, compuestos de Cu-Sb-S, que se han sido estudiados para aplicaciones termoeléctricas, se trata de la fase  $\text{CuSbS}_2$  (calcostibita) y de la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (tetraedrita). El primer compuesto,  $\text{CuSbS}_2$ , es un material con algunas ventajas, como que los elementos que lo componen son abundantes en la Tierra, son poco tóxicos y son económicos (Medina-Montes et al., 2018). Este material es considerado como un semiconductor tipo- $p$  con un ancho de banda prohibido reportado de 1.4 a 1.6 eV y una densidad de portadores de carga (huecos) que va de  $10^{15}$  a  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  (Yang et al., 2014; Welch et al., 2015; Riha et al., 2017; Medina-Montes et al., 2018). Hasta el momento de esta investigación, existen diversos trabajos en los que se ha reportado la obtención de este material en forma de película delgada mediante la evaporación de los elementos de manera individual (Wan et al., 2016) y pocas han sido las investigaciones enfocadas en las obtención de películas delgadas a través de la evaporación secuencial de dos sulfuros (Hussain et al., 2017; Medina-Montes et al., 2018). Aun así, las aplicaciones que han sido estudiadas para este material han sido las fotovoltaicas y existen muy poca información con respecto a aplicaciones termoeléctricas. En este sentido, una de las investigaciones se centró en la

obtención del material por medio de la técnica de reacción en estado sólido con aplicación de altas presiones, por medio de la cual se obtuvieron pellets y se realizó el estudio de sus propiedades ópticas y estructurales, así como su posible empleo en dispositivos termoeléctricos (Baker et al., 2015). Pero en película delgada para aplicaciones termoeléctricas no se encontró al momento información.



**Figura 12.** Estructura cristalina de compuestos ternarios de Cu-Sb-S, a) Calcocite ( $\text{CuSbS}_2$ ) y b) Tetraedrite ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) (Lawrence Berkeley National Laboratory, 2022).

Uno de los mayores retos para obtener este material, es que generalmente se obtienen otras fases secundarias, tales como  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (estibina), CuS (covelita),  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (digenita),  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  (skinnerita),  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  (famatinita) and  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (tetraedrita), las cuales se llegan a presentar sin importar el proceso o técnica empleado para obtener el material (Wan et al., 2016; Chalapathi et al., 2018; Medina-Montes et al., 2018; Tang et al., 2019). De todas estas fases, es la última

(la tetraedrita) la cual resulta de interés para ser empleado como material termoeléctrico en forma de película delgada, por las razones explicadas con anterioridad. En otras investigaciones se ha encontrado que la tetraedrita se puede obtener en ambientes ricos en cobre (Cu) (Riha et al., 2017; Prem Kumar et al., 2018). Esta fase del material ha sido obtenido en película delgada mediante la técnica de evaporación por haz de electrones (*electron beam evaporation*, en inglés); mediante la cual se han obtenido películas delgadas con un ancho banda prohibido de 1.8 eV y un factor de potencia mayor a 1.0 (Prem Kumar et al., 2018). De igual manera, se ha reportado que tiene una concentración de portadores de carga (huecos) por arriba de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (Prem Kumar et al., 2018). En algunos casos, se ha reportado valores para el coeficiente de Seebeck del material de  $80 \mu\text{V/K}$  o más para temperaturas de 300 K, esto en polvos; así como valores de  $56.69 \mu\text{V/K}$  a 340 K en películas delgadas con valores de factor de potencia de  $2.30 \mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$  a 495 K (Sun et al., 2017; Prem Kumar et al., 2018).

La obtención de las fases  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  en forma de película delgada mediante la técnica de Deposito Físico de vapor (*Physical Vapor Deposition (PVD)* en inglés) fue de interese en este trabajo. Ya que este tipo de depósito permite obtener ambas fases mediante la evaporación secuencial de sulfuros y posteriormente un tratamiento térmico que permite la difusión y reacción de ambos sulfuros. Además, mediante este proceso se puede variar la cantidad de sulfuros lo que permite obtener cualquiera de las dos fases, sobre todo mediante la variación de CuS (Medina-Montes et al., 2018). Por lo que, como se podrá observar más adelante fue posible obtener ambas fases, las cuales tienen propiedades termoeléctricas muy diferentes. En parte a las estructuras que presentan, como se muestra en la Figura 12, la calcostibita presenta una estructura ortorrómbica, mientras que la tetraedrita presenta una estructura cubica. Estas diferencias les confiere distintas propiedades, tanto eléctricas, térmicas y ópticas.

## **2.8. Métodos o técnicas de depósito**

La selección de las técnicas dependió de varias pruebas preliminares, ya que se probó que las películas pasaran la prueba de continuidad con el multímetro o que la se tuviera una lectura en el modo de resistencia eléctrica con el mismo multímetro. Fue a partir de estas pruebas como se decidió dejar como técnicas finales de depósito inmersión remoción para el óxido de zinc, rocío pirolítico para el dióxido de estaño y evaporación térmica para el compuesto de Cu-Sb-S.

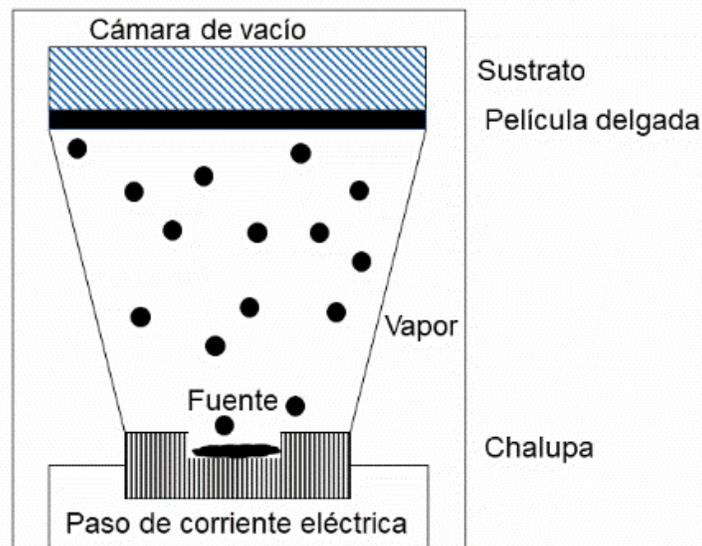
Solo se consideró que los espesores obtenidos fueran  $<1 \mu\text{m}$  para que las películas obtenidas entraran en la denominación de “lámina o película delgadas”, aunque este valor límite delgada-gruesa no está establecido como tal en la bibliografía, y va disminuyendo a medida que se produce el avance de la tecnología (Nieto et al., 1994).

### **2.8.1. Evaporación**

El método de evaporación pertenece a los métodos físicos de depósito. Probablemente fue Faraday en el año 1857 el primero en obtener una película por evaporación. El proceso consiste en generar un vapor por ebullición o sublimación de un material que actúa como fuente. La fuente puede calentarse mediante el paso de corriente eléctrica a través de una chalupa metálica (recipiente que contiene a la fuente) la cual se calienta por efecto de Joule. El vapor generado es transportado desde la fuente hasta la superficie del sustrato provocando una condensación del vapor, y, por consiguiente, formando una película sólida sobre la superficie del sustrato (Nieto et al., 1994). Para llevar a cabo el método es necesario una cámara de vacío, lo cual permite extraer el aire del ambiente y con ello, las partículas que componen el vapor de la fuente puedan llegar con más energía al sustrato, reduciendo las interacciones entre moléculas de aire y vapor. Esto aumenta el camino libre medio de las partículas de vapor lo que aumenta la probabilidad de coalición con el sustrato, ver Figura 13.

Las mejores condiciones de trabajo se obtienen empleando bajas presiones y altas temperaturas del sustrato, aunque en algunos equipos no es posible calentar el sustrato, tal como el empleado en esta investigación. Además, se requieren materiales muy puros, no sólo de contaminantes sólidos, sino también de contenidos gaseosos (por ello deben desgasificarse previamente) (Nieto et al., 1994).

Se consiguen obtener películas de materiales tan distintos como metales, óxidos y/o sulfuros; pudiéndose obtener en estado cristalino o amorfo. Incluso pueden llegar a formarse compuestos de dos o más componentes mediante el empleo del método de las tres fuentes en el cual la estequiometría del compuesto final se controla por medio de la temperatura de cada fuente, o controlar exactamente el dopado de un material determinado (Nieto et al., 1994).



**Figura 13.** Esquema del proceso de evaporación.

### 2.8.2. Método de inmersión remoción

Pertenece a los métodos químicos en fase líquida, más específico a las técnicas mecánicas. Estas técnicas abarcan una serie de ellas basadas en una solución, la cual contiene los elementos necesarios para formar la película posteriormente, que

se somete a pulverización (*spraying*), inmersión (*dipping*), centrifugación (*spinning*), escurrimiento (*drainig*), fluencia (*flow*), laminado (*roller*), exudación bajo presión (*pressure curtain*), pincelado (*brush*), grafiado (*off-set printing*). Posterior reacción química del residuo recubierto produce la formación de la película deseada (Nieto et al., 1994).

Existen distintos métodos de obtención de la solución, pero es el proceso sol-gel el más empleado, a través del cual, y antes de la gelación, se emplea el sol líquido o solución para preparar películas delgadas mediante procesos como inmersión, centrifugación, o pulverización (permite una automatización del proceso para producciones en masa a alta velocidad) (Nieto et al., 1994).

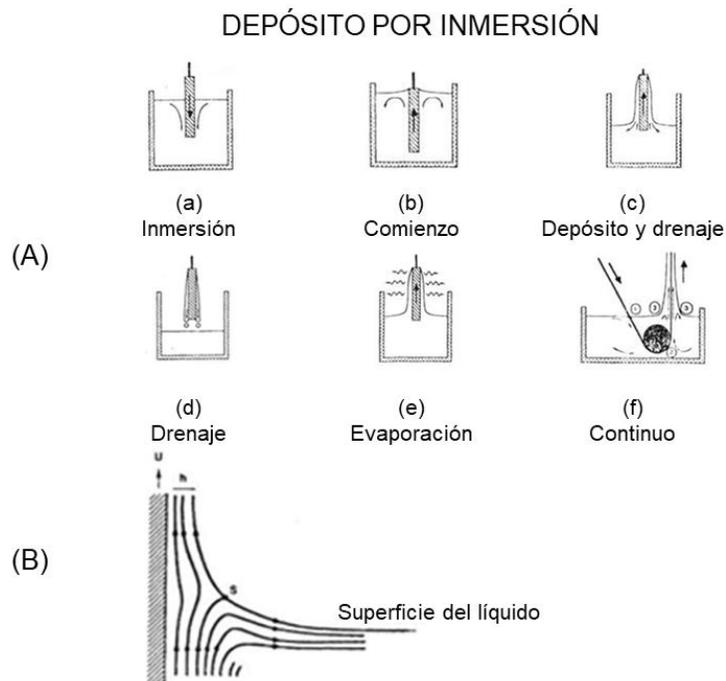
El empleo del proceso sol-gel aplicado a la obtención de láminas delgadas requiere menor equipamiento y un potencial más barato. Sin embargo, la gran ventaja radica en la posibilidad de controlar precisamente la microestructura de la película depositada (por medio, por ejemplo, del volumen de poro, tamaño de poro, y área superficial) (Nieto et al., 1994).

La técnica de inmersión remoción Este proceso se divide en varias etapas: inmersión, comienzo del proceso, deposito, drenaje (o escurrimiento) y evaporación como se observa en la Figura 14.

El sustrato móvil se introduce y se extrae del sol a una velocidad constante ( $U$ ), provocando un arrastre de líquido por parte de la capa límite del sustrato hasta que alcanza la región de depósito, en la cual la capa límite se divide en dos; la capa interna se dirige hacia arriba con el sustrato, mientras la capa externa retorna a la solución. El espesor de la película depositada se relaciona con la posición de la línea divisoria aerodinámica entre las dos capas móviles hacia arriba y abajo. Tanto el espesor como la posición de la línea aerodinámica son función de la competencia entre seis fuerzas que intervienen en el proceso:

- 1.- El retardo viscoso al arrastre del líquido respecto al sustrato móvil.
- 2.- La fuerza de la gravedad.

- 3.- La fuerza resultante de la tensión superficial en el menisco curvo cóncavo.
- 4.- La fuerza de inercia de la capa límite de líquido llegando a la región de deposición.
- 5.- El gradiente de tensiones superficiales.
- 6.- La presión de unión/desunión, muy importante en el caso de películas cuyo espesor sea  $\ll 1 \mu\text{m}$ .



**Figura 14.** (A) Etapas de proceso de inmersión remoción y (B) variables de la técnica de inmersión remoción (Nieto et al., 1994).

Cuando la viscosidad del líquido ( $\eta$ ) y la velocidad del sustrato ( $U$ ) son suficientemente altas para disminuir la curvatura del menisco, entonces el espesor de la película depositada ( $h$ ) es el resultante del balance del retardo viscoso ( $\alpha\eta \cdot U/\rho \cdot g$ ) y la fuerza de gravedad ( $\rho \cdot g \cdot h$ ):

$$h = C_1 \cdot \left( \eta \cdot \frac{U}{\rho} \cdot g \right)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

Cuando la velocidad del sustrato y la viscosidad del líquido no son suficientemente altas, el balance se rige por la relación entre el retardo viscoso y la tensión superficial líquido-vapor ( $Y_{LV}$ ):

$$h = 0.94 \cdot (\eta \cdot U)^{\frac{2}{3}} \cdot Y_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2} \quad (21)$$

Siendo este caso el más generalizado en el proceso sol-gel.

La composición de la solución líquida no se debe afectar por la evaporación. En general, una velocidad menor del sustrato rinde películas más delgadas y en ellas, se produce un solapamiento de las etapas de depósito y de secado. A causa de las continuas condensaciones que se siguen produciendo durante la formación de la lámina en el proceso sol-gel, las velocidades de condensación y evaporación van a ser las que dicten la mayor o menor extensión del entrecruzamiento entre las distintas cadenas, proceso que siempre va ligado a las etapas de depósito y desecación (o drenaje). Estos factores, unidos a las fuerzas de Van der Waals y a la presión capilar, son los que influyen en el secado de las películas (Nieto et al., 1994).

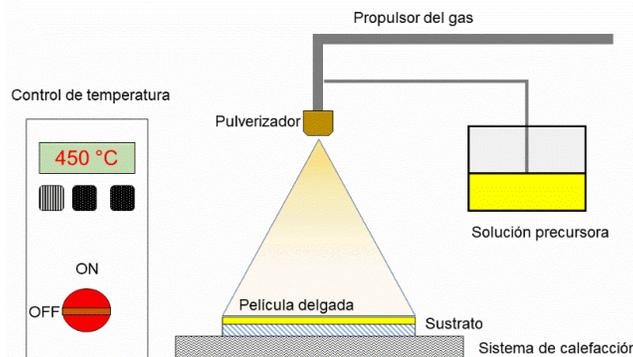
### **2.8.3. Método de rocío pirolítico o de pulverización**

Pertenece a los métodos químicos en fase líquida. En resumen, una solución se pulveriza y se deposita sobre un sustrato caliente.

Es considerada una de las técnicas de depósito más empelada para obtener materiales en forma de películas delgadas. Emplea equipos relativamente sencillos y tienen una capacidad de escalar a capacidades mayores. Entre los materiales que se han trabajado se encuentran metales nobles, óxidos metálicos, calcógenos y superconductores (Palacios et al., 2014).

En el proceso de depósito, un precursor (disolución o dispersión coloidal) es nebulizado o pulverizado por medio de un gas, de forma que llega al sustrato caliente en forma de gotas muy finas. Tras la evaporación del disolvente, los reactivos presentes reaccionan, formando el compuesto deseado sobre la superficie del sustrato y anclándose a la misma (Palacios et al., 2014).

La Figura 15 muestra un sistema típico de pirólisis, este consta de un inyector, un precursor líquido, un sistema de calefacción del sustrato, un sistema de control de temperatura y propulsor del gas (aire comprimido, nitrógeno).



**Figura 15.** Esquema básico de un sistema de rocío pirolítico.

Las propiedades de la película delgada depositada sobre el sustrato dependen, al menos en principio, de la composición del precursor, el caudal de pulverización o nebulización de la disolución, de la temperatura del sustrato, del gas portador, del tamaño de las gotas depositadas y de la velocidad de enfriamiento posterior al depósito (Palacios et al., 2014).

Entre las variables que pueden afectar al espesor de la capa depositadas encuentran las distancia entre el pulverizador y el sustrato, la temperatura del sustrato, la concentración de la disolución precursora y el volumen de la solución depositada.

### **3. HIPÓTESIS**

El dopado de los óxidos de zinc y estaño con bismuto, propiciará defectos en la red, disminuyendo con ello la conducción de calor por diferencia de temperatura y aumentando el coeficiente de Seebeck y el factor de potencia. Mientras que la modificación del sulfuro de cobre con antimonio permitirá obtener un semiconductor tipo-*p* base Cu-Sb-S con propiedades termoeléctricas, lo anterior ocasionado por la modificación de la estructura de bandas y la concentración de portadores incrementado el factor de potencia. Lo que permitirá sintetizar semiconductores que puedan ser empleados en un prototipo termoeléctrico.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. General**

Estudiar las propiedades termoeléctricas de los materiales semiconductores, en película delgada, SnO<sub>2</sub> y ZnO impurificados con Bi, como también de un material semiconductor de Cu-Sb-S para determinar su uso en aplicaciones termoeléctricas.

### **4.2. Particulares**

1. Sintetizar los óxidos de estaño en película delgada (SnO<sub>2</sub>) y de zinc (ZnO) e impurificarlos con bismuto (Bi).
2. Estudiar el efecto del Bi sobre el factor de potencia ( $S^2\sigma$ ) en los óxidos de estaño y de zinc.
3. Analizar el incremento o decremento en la conductividad eléctrica de los óxidos de estaño y zinc cuando son impurificados con Bi.
4. Estudiar el efecto de la cantidad del elemento (Bi), en las propiedades termoeléctricas, de los óxidos bajo estudio.
5. Determinar las condiciones para obtener un compuesto de Cu-Sb-S para aplicaciones termoeléctricas, empleando la técnica de evaporación física.
6. Determinar los efectos del elemento dopante y de la estructura en el material ternario en sus propiedades eléctricas, ópticas, estructurales y morfológicas y determinar su uso como material termoeléctrico.
7. Diseñar y construir un prototipo para la conversión de calor residual a electricidad con base en los materiales bajo estudio con mejores características termoeléctricas.
8. Evaluar la eficiencia del prototipo con relación a la temperatura de operación y el potencial generado.

## **5. METODOLOGÍA**

### **5.1. Descripción del laboratorio**

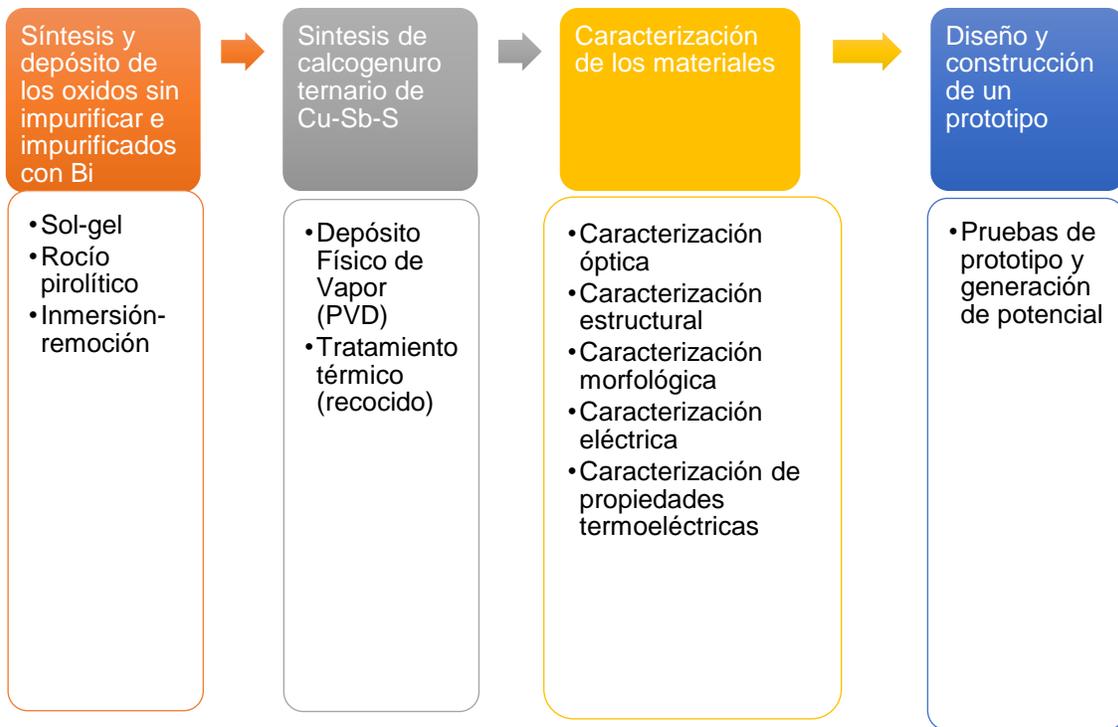
Las síntesis de los materiales en forma de películas se llevaron a cabo en el Laboratorio de Materiales Avanzados (laboratorio 1), edificio 8, perteneciente a la Facultad de Química en el Campus Centro Universitario de la Universidad Autónoma de Querétaro, ubicado en la ciudad de Santiago de Querétaro, Querétaro. En este mismo laboratorio se llevaron a cabo algunas caracterizaciones que incluyen efecto Hall, espectroscopia UV-Vis; así como la medición de potencial generado por el prototipo. La caracterización por espectroscopia Raman se llevó a cabo en el laboratorio 2, del mismo edificio 8 de la Facultad de Química. La medición de espesores por medio de perfilometría se realizó en el Laboratorio de Investigación del edificio 3 de la Facultad de Química.

Las demás caracterizaciones se llevaron a cabo en instituciones de investigación externas, las cuales incluyen, difracción de rayos X, XPS en CIMAV sede Monterrey, Nuevo León. Mientras que EDS, coeficiente de Seebeck, se llevaron a cabo en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM, Temixco, Morelos.

### **5.2. Materiales y métodos**

#### **5.2.1. Metodología general**

La metodología general se muestra en la Figura 16. En ella se puede ver a manera de resumen los pasos llevados a cabo durante la investigación para cumplir con los objetivos particulares, así como el objetivo general y poder poner a prueba la hipótesis planteada. En un primer paso, se planteó la síntesis y depósito de los óxidos en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio. Se probaron diferentes síntesis y técnicas de depósito. Sin embargo, las síntesis por sol-gel fue la elegida para sintetizar a ambos óxidos. Una vez elegido el proceso de síntesis, se buscaron técnicas de depósito mediante las cuales se pudieran obtener películas que pudieran ser conductoras, en un primer objetivo, para posteriormente poder caracterizarlas en sus propiedades termoeléctricas.



**Figura 16.** Resumen de la metodología general empleada en la investigación.

En este sentido, la técnica de spray pirólisis o rocío pirolítico fue la que presentó los mejores resultados para depositar a los óxidos. Sin embargo, debido a la poca homogeneidad de las muestras, para el trabajo final no se empleó esta técnica para el óxido de zinc. Para dicho óxido se empleó la técnica de inmersión-remoción, ya que presentó mejores propiedades eléctricas y ópticas. Ambas técnicas son económicas y pudieron ser llevadas a cabo en el laboratorio antes mencionado.

En el caso del calcogenuro ternario de Cu-Sb-S, se empleó la técnica de depósito por evaporación física (PVD). Esta elección se llevó a cabo debido al estado físico de los precursores empleados, el cual es sólido en forma de polvos. Y también, se tomó como base trabajos anteriores realizados en el grupo de trabajo. En estas investigaciones se pudo encontrar que el depósito de los sulfuros, mediante evaporación secuencial, seguida de un proceso de recocido permite la difusión de las capas de sulfuros y la reacción entre ellas. Este proceso permite obtener las fases calcostibita y tetraedrita, ya sea en formas puras o en mezclas. Esto último

pudiendo ser regulado mediante las cantidades de sulfuros evaporados, controlado mediante espesores, y mediante los tiempos y temperaturas del recocido. Para este último, se realizó un recocido en un horno horizontal con tubo de cuarzo en atmosfera de Nitrógeno ( $N_2$ ) con tiempos de 2 horas.

Una vez que se obtuvieron las películas, la primera caracterización que se realizó para probar que las muestras fueran potenciales candidatas para aplicaciones termoeléctricas fue la prueba de continuidad. Para dicha prueba se empleó un multímetro con la función de Continuidad Audible. En dicha prueba se colocan de las puntas del multímetro sobre la muestra a probar y si tienen una resistencia menor a  $70 \Omega$  el instrumento emite un sonido. Si la resistencia es mayor a los  $70 \Omega$  se muestra una escala de números en la pantalla, la cual es variable. Sin embargo, si la muestra tiene una resistencia eléctrica muy grande o es aislante, el multímetro no presenta ninguna escala ni sonido. En este último caso, la muestra es rechazada. Las muestras que pasaron la prueba fueron caracterizadas a detalle, dentro de estas caracterizaciones se incluyeron ópticas (mediante espectrofotómetro UV-Vis). La caracterización de morfología mediante microscopia electrónica de barrido (*SEM*, por sus siglas en inglés). También se realizaron caracterizaciones estructurales mediante espectroscopia Raman y difracción de rayos X (DRX). Así como caracterización de la composición química mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (*EDS*, por sus siglas en inglés). En una muestra fue posible obtener los estados de oxidación de los elementos que la componen mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (*XPS*, por sus siglas en inglés). Por efecto Hall se obtuvieron las propiedades eléctricas de las muestras, que incluyeron conductividad, resistividad, concentración de portadores de carga, movilidad y resistencia de cuadro. En cuanto a las propiedades termoeléctricas, se pudo medir el coeficiente de Seebeck de todas las muestras.

Finalmente, en cuanto al diseño y fabricación del prototipo, se seleccionaron a los óxidos con mejores factores de potencia, como semiconductores tipo-*n*, pudiendo ser los óxidos sin impurificar. Y como semiconductor tipo-*p*, aquella muestra del calcogenuro con el factor de potencia más grande. Se determinó la cantidad de

portadores de carga en cada muestra y fueron cortados de tal manera que cada sección o pierna tuvieran la misma concentración. Se unieron mediante cinta de cobre y soldadas con estaño. Las pruebas se hicieron colocando un objeto caliente en uno de los extremos y midiendo con un multímetro el potencial generado en milivolts (mV). Se midió la diferencia de temperatura entre ambos extremos con un termómetro digital de doble canal, lado caliente y frío, y se determinó la cantidad de potencial generado por diferencia de temperatura.

### **5.2.2. Preparación de sustratos**

Como sustrato se empleó vidrio común de 2.5 cm x 7.5 cm. Los materiales estudiados en la presente investigación emplearon los sustratos igualmente preparados. Para ello, en un primer paso se lavaron los sustratos con una esponja y jabón, enjuagando con agua destilada. Posteriormente se trataron con mezcla crómica por 24 horas. Los sustratos sin residuos orgánicos fueron enjuagados con agua desionizada y atacados con una mezcla 3:1 de agua con ácido nítrico por 3 h a punto de ebullición. Una vez fríos, los sustratos se enjuagaron varias veces con agua desionizada y almacenados en un frasco cerrado, en una mezcla 3:1 de agua y etanol.

### **5.2.3. Preparación y depósito de SnO<sub>2</sub>**

Para la preparación del dióxido de estaño se probaron diferentes síntesis. La síntesis que se describe a continuación fue la permitió obtener películas delgadas semiconductoras de SnO<sub>2</sub> mediante la técnica de espray pirolisis.

Para preparar la solución precursora se decidió tomar como base los trabajos de Djamil y colaboradores, así como el trabajo de Choudhury y colaboradores (Choudhury et al., 2016; Djamil et al., 2017). Para ello fue necesario algunas modificaciones. Para la síntesis en concreto se emplearon los siguientes reactivos:

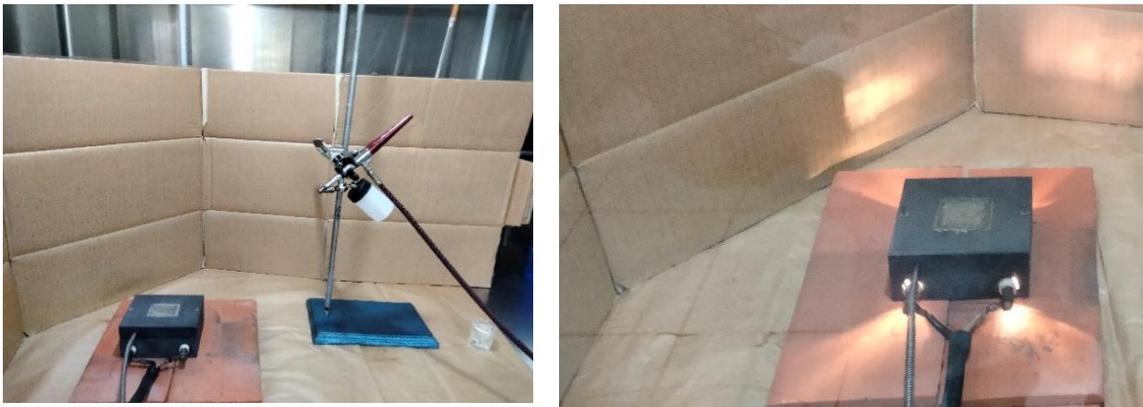
- Cloruro de estaño dihidratado (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Marca Meyer.
- Etanol desnaturalizado (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Marca J.T. Baker.

- Ácido clorhídrico (HCl). Marca J.T. Baker.
- Nitrato de Bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Marca Sigma-Aldrich.

Para preparar la solución se comenzó con una mezcla de cloruro de estaño dihidratado y etanol. La concentración inicial de cloruro de estaño dihidratado fue de 0.2 M en etanol y se prepararon 30 ml, regularmente. Primero se pesó el cloruro de estaño requerido y se colocó dentro de un vaso de precipitado de 50 ml. Luego se puso el vaso de precipitado sobre una parrilla eléctrica y se adiciono el etanol necesario para tener los 30 ml con una concentración de 0.2 M. La solución se mantuvo en agitación a 1500 rpm, con un agitador magnético y se elevó la temperatura a 65 °C. La temperatura fue monitoreada con ayuda de un termómetro bimetálico. Al llegar a los 60 °C se adiciono con cuidado 5 gotas de ácido clorhídrico que sirvió como catalizador para obtener una solución homogénea (Choudhury et al., 2016; Djamil et al., 2017). Al llegar a los 65 °C se mantuvo la temperatura y agitación por 2 horas. Al pasar el tiempo, se dejó enfriar la solución manteniendo la agitación de la parrilla hasta llegar a temperatura ambiente. Para obtener la solución precursora de  $\text{SnO}_2\text{:Bi}$ , se empleó nitrato de bismuto pentahidratado como fuente de Bi. La solución se preparó de la misma manera, dejando la concentración inicial de cloruro de estaño dihidratado en etanol en 0.2 M. Solo se adicionó la cantidad necesaria de nitrato de bismuto para obtener concentraciones de 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 % de la relación de átomos de Bi/Sn, es decir, en relación de átomos de bismuto entre átomos de estaño. De esta manera las muestras fueron etiquetadas como  $\text{SO}_X\text{.XBi}$ , donde X.X representa los valores de las concentraciones de Bi en cada una de las muestras.

Una vez la solución estuvo fría se depositó por espray pirolisis sobre sustratos de vidrios limpios y cortados en dimensiones de 2.5 cm x 3.5 cm, para ello se tomó como base el trabajo de Choudhury y colaboradores (Choudhury et al., 2016). Los sustratos se colocaron en el plato caliente o plancha y se programó la temperatura a 400 °C. Al alcanzar dicha temperatura se dejó por 5 min para estabilizar la temperatura del plato y del sustrato. Posteriormente se depositó la solución con ayuda de un aerógrafo y  $\text{N}_2$  como gas de arrastre. El ángulo de depósito fue de 45°,

con una distancia de 30 cm y un flujo de depósito de 5 ml/min. El tiempo total de depósito fue de 2 min con un total de 10 ml depositados de solución. En la Tabla 2 se resumen las condiciones de depósito. El depósito fue constante, sin pausas. Al pasar el tiempo se dejó enfriar el sustrato con la película depositada a temperatura ambiente y se realizó la prueba de continuidad. La Figura 17 muestra la técnica de depósito por spray pirolisis acondicionada en el Laboratorio de Materiales Avanzados. Para ello se empleó un aerógrafo y nitrógeno como gas de arrastre. El plato caliente fue calentado mediante una serie de lámparas de halógeno.



**Figura 17.** a) Depósito por medio de la técnica de spray pirólisis, b) Plato caliente con pozo de estaño.

Como nota, el sustrato con película se puede retirar con cuidado y con pinzas a una temperatura de 200 °C para que se puedan enfriar en un vaso de precipitado o caja Petri y poder poner otra muestra. El plato caliente contiene estaño en el centro, en un pozo, por debajo de 200 °C se asegura que se encuentre en estado sólido. Las muestras que cumplían con la prueba de continuidad fueron caracterizadas por medio de las otras técnicas descritas. Los resultados se muestran en secciones más adelante.

**Tabla 2.** Resumen de condiciones de depósito de las películas de SnO<sub>2</sub>.

Parámetro de control	Valor
Dimensiones de sustrato de vidrio	3.5 cm largo x 2.5 cm ancho
Distancia punta de aerógrafo a sustrato	30 cm
Temperatura sustrato	400 °C
Apertura punta de aerógrafo	Totalmente abierta
Concentración de la solución inicial	0.2 M
Flujo de depósito	5 ml/min
Gas de arrastre	N <sub>2</sub>
Presión de gas	1.0 bar
Tiempo de depósito	2.0 min
Volumen depositado	10.0 ml

#### 5.2.4. Preparación y depósito de ZnO

a) Síntesis 1: Para la obtención de las películas delgadas de este óxido se trabajaron dos síntesis, una de ellas permitió obtener películas semiconductoras mediante la técnica de depósito de spray pirolisis. Sin embargo, las películas eran poco homogéneas entre experimentos, aun así, se describe la síntesis y técnica de depósito para futuras investigaciones, por si se puede mejorar. Para la síntesis del óxido se requirieron los siguientes reactivos:

- Acetato de Zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Marca Macron
- Etanol desnaturalizado ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Marca J.T. Baker
- Ácido Clorhídrico (HCl). Marca J. T. Baker
- Agua desionizada
- Nitrato de Bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Marca Sigma-Aldrich

En esta síntesis, se basó en el trabajo de investigación de Masalagae y colaboradores (Masalagae et al., 2020). La diferencia fue que en este trabajo no se empleó ultrasonido para preparar la solución, por otro lado, se empleó agitación magnética. La síntesis consistió en una solución de 0.15 M de acetato de zinc (el

cual previamente debe estar seco, en esta investigación se dejó secar por 24 horas en la estufa a una temperatura de 100 °C) en una mezcla de etanol y agua desionizada. La relación entre etanol y agua desionizada fue 1:3 y se prepararon 50 ml de la solución. En un principio se pesó el aceto de zinc y se colocó en un vaso de precipitado. En una parrilla con agitación, se colocó el vaso de precipitado con el acetato y se adiciono el etanol, se llevó a agitación a 1500 rpm durante 5 minutos. Al pasar este tiempo se adiciona el agua desionizada y se eleva la temperatura de la parrilla, con ayuda de un termómetro bimetálico se monitoreo la temperatura de la solución. Al llegar a 65 °C se toma el tiempo y se deja por 2 h, la temperatura puede variar entre 60 y 65 °C. La solución permaneció tapada todo el tiempo y solo en instantes se monitoreo la temperatura. Al paso de las 2 horas, la solución se dejó enfriar y se depositó mediante espray pirolisis sobre sustratos de vidrio limpios y cortados con las dimensiones de 2.5 cm x 3.5 cm. La solución debe permanecer transparente en todo momento.

Para depositar el material, la temperatura de sustrato fue de 400 °C y se empleó un aerógrafo con nitrógeno como gas de arrastre. La distancia de depósito fue de 30 cm en ángulo de 45°. El sustrato se colocó sobre la plancha o plato de calentamiento, accionado por lampara de halógeno, y al llegar a 400 °C se dejó por 5 minutos para estabilizar la temperatura. Una vez pasado el tiempo se depositó la solución con ayuda del aerógrafo a la distancia y ángulo descrito. Los tiempos de depósito fueron de 1 min y 2 min. Dando mejores resultados los 2 minutos, sin pausas y apuntando directo al sustrato. Al término del depósito, el sustrato se dejó enfriar a temperatura ambiente. Como nota, el sustrato con la película se puede retirar a los 200 °C, ya que la plancha de calentamiento contiene una base de estaño el cual por arriba de esta temperatura es líquida y el sustrato si se retira es complicado y puede traerse consigo restos de estaño.

Para la impurificación de las películas, se empleó como base la misma solución, con las mismas concentraciones de acetato de zinc y proporciones de etanol y de agua desionizada, solo se adiciono el nitrato de bismuto como fuente de Bi, para ello se calculó la cantidad de nitrato con base a relaciones atómicas de Bi/Zn, que fueron

de 0.5%, 1.0%, 2.0% y 3.0%. Dado que la homogeneidad no fue muy buena, no se presentaron resultados en esta tesis de esta síntesis y depósito.

b) Síntesis 2: La síntesis que permitió obtener películas homogéneas y con mejores características fue la que se preparó con base al trabajo de investigación de Hamid Kazemi Hakki y colaboradores (Hakki et al., 2019).

En esta síntesis se emplearon los siguientes reactivos:

- Acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Marca Macron.
- Etanol desnaturalizado ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Marca J.T. Baker.
- Agua desionizada.
- Dietanolamina. Marca Sigma-Aldrich.
- Nitrato de aluminio nanohidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Marca Meyer.
- Nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Marca Sigma-Aldrich.

Para la preparación del óxido de zinc se pesó el acetato y se colocó en un vaso de precipitado. El vaso de precipitado con el acetato se colocó en una parrilla y se adiciono el etanol. Se llevo a agitación (1500 rpm) y se elevó la temperatura, con ayuda de un termómetro bimetálico se monitoreo la temperatura. Al llegar a 60 °C se adiciono el agua desionizada y la dietanolamina en forma de goteo, la solución que parecía tener un precipitado, al adicionar la dietanolamina, que funge como estabilizante, se tornó transparente. La solución se dejó en agitación por 1 h, monitoreando la temperatura en momentos para que se mantuviera entre 60 y 65°C.

Al paso de la hora, se apagó el control de temperatura de la parrilla y se dejó enfriar la solución con agitación. Una vez fría, la solución se guardó en un frasco ámbar por 24 horas. Las relaciones molares de acetato de zinc dihidratado, etanol, dietanolamina, agua desionizada fueron en todos los casos de 1:20:1:1, respectivamente. Similares al trabajo de Kazemi (Hakki et al., 2019) con algunas modificaciones como la adición de la dietanolamina y agua que fueron en previamente mezcladas en dicha investigación.

Pasadas las 24 horas se recubrieron sustratos de vidrio limpios, sin cortar, con ayuda del equipo de inmersión-remoción del laboratorio de materiales avanzados. Las muestras se realizaron por triplicado. La velocidad de remoción fue de 6 cm/min y una vez teniendo el recubrimiento, las películas se colocaron dentro de una mufla para darles un secado a 150 °C por 20 minutos. Posterior a esto, se realizó un tratamiento térmico a 500 °C por 1.0 hora. Las películas se dejaron enfriar y se repitió este procedimiento 6 veces para obtener películas con respuesta en la prueba de continuidad con el multímetro.

Para mejorar las propiedades eléctricas, se adiciono aluminio en una relación de 1.0%, 2.0%, 3.0% y 4.0% de átomos de Al/Zn. Para ello se empleó la misma relación molar inicial y solo se adiciono el nitrato de aluminio necesario para obtener la concentración atómica requerida. Estos porcentajes fueron elegido de un trabajo anterior (Lee et al., 2009). Y para conocer el efecto del bismuto en la red, se probó solo en el ZnO, con porcentajes atómicos de (Bi/Zn) de 0.5%, 1.0% y 2.0%. Las proporciones de la solución inicial nunca fueron cambiadas. Tampoco fueron cambiados el número de capas ni los secado ni tratamientos térmicos. Los resultados de las caracterizaciones se muestran secciones más adelante.

#### **5.2.5. Preparación y depósito de un calcogenuro ternario de Cu-Sb-S**

Para obtener las películas del compuesto calcogenuro ternario se empleó un procedimiento muy similar al descrito por otros investigadores pertenecientes al mismo grupo de trabajo. La presente investigación baso el procedimiento descrito por Medina-Montes y colaboradores. El procedimiento también fue presentado en el trabajo de Trejo-Zamudio, el cual fue presentado en una conferencia. El procedimiento consiste en dos etapas principales: la evaporación secuencia de películas de sulfuros y el recocido térmico de las películas en una atmosfera de N<sub>2</sub> (Medina-Montes et al., 2018; Trejo-Zamudio et al., 2021).

La primera etapa consistió en la evaporación de los sulfuros mediante la técnica de depósito por evaporación física sobre los sustratos de vidrio limpios y sin cortar. Se emplearon dos sulfuros:

- Sulfuro de antimonio (III) ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Marca Sigma-Aldrich.
- Sulfuro de cobre (II) ( $\text{CuS}$ ). Marca Sigma-Aldrich.

Los sulfuros fueron depositados bajo las mismas condiciones. Estas se resumen en la Tabla 3.

Para llevar a cabo el crecimiento de las películas, primero se evaporó el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  empleando una chalupa de Molibdeno, la distancia y vacío se registraron en la Tabla 3. En cada depósito se emplearon 2 sustratos para obtener dos muestras. La corriente aplicada fue de 120 A, empleando una rampa de 20 A cada 30 s, comenzando en 80 A. Posteriormente se dejó enfriar el equipo por 15 minutos y se abrió la cámara, se retiró la chalupa de molibdeno y se colocó la chalupa de tungsteno con el  $\text{CuS}$ . Para evaporar este sulfuro se empleó una corriente de 210 A, empezando con una corriente de 80 A y aumentando 20 A cada 30 s; el tiempo de depósito dependió de la cantidad de  $\text{CuS}$  a evaporar. Al final se dejó enfriar el equipo por 20 min y se retiraron las películas. La estructura final de las películas fue: vidrio/  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ . En la Figura 18a) se observa el equipo ubicado en el Laboratorio de Materiales Avanzados, mediante el cual se realizó el depósito por evaporación física. La Figura 18b) muestra como fueron montados los sustratos a una distancia de 16.0 cm, en los postes de cobre se acopló la chalupa con el sulfuro requerido para obtener los espesores mencionados.

**Tabla 3.** Resumen de condiciones de depósito de las películas de Cu-Sb-S.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Presión de vacío de la cámara	$6 \times 10^{-5}$ mbar
Distancia fuente a sustrato	16 cm
Corriente aplicada a $\text{Sb}_2\text{S}_3$	120 A
Chalupa para evaporar $\text{Sb}_2\text{S}_3$	Molibdeno
Corriente aplicada a $\text{CuS}$	210 A
Chalupa para evaporar $\text{CuS}$	Tungsteno
Temperatura de crecimiento	Ambiente

Estas películas posteriormente fueron tratadas a diferentes temperaturas en un horno horizontal y atmósfera de  $N_2$ . El tiempo del recocido fue de 2 horas para todas las muestras.

Es importante mencionar que, debido a los resultados, fue necesario hacer dos series de películas. En la primera serie se ajustó el espesor del  $Sb_2S_3$  en 400 nm y el espesor del  $CuS$  fue variado en 100, 125, 140, 160, 175, 180 y 220 nm. Esta serie fue nombrada muestras CSS y empleando las relaciones entre espesores de  $Sb_2S_3/CuS$ , se etiquetaron las muestras como CSS 4.00, CSS 3.20, CSS 2.86, CSS 2.50, CSS 2.29, CSS 2.22 y CSS 1.82. En la Tabla 4 se resumen las muestras obtenidas de esta serie y las temperaturas a las que fueron recocidas o tratadas.



a)



b)

**Figura 18.** a) Equipo de depósito por evaporación física (PVD), b) cámara con sustratos listos para depositar sulfuros.

Para la segunda serie se ajustó el espesor del  $Sb_2S_3$  en 320 nm. Ya que se observó que, al disminuir el espesor del sulfuro, se podría favorecer la formación de tetraedrita. El espesor del  $CuS$  fue variado en 160, 180, 200 y 220 nm. Esta serie fue nombrada muestras  $CuSbS$  y empleando las relaciones entre espesores de  $Sb_2S_3/CuS$ , se etiquetaron las muestras como  $CuSbS$  2.00,  $CuSbS$  1.78,  $CuSbS$

1.60, CuSbS 1.45. En la Tabla 5 se resumen las muestras obtenidas de esta serie y las temperaturas a las que fueron recocidas o tratadas.

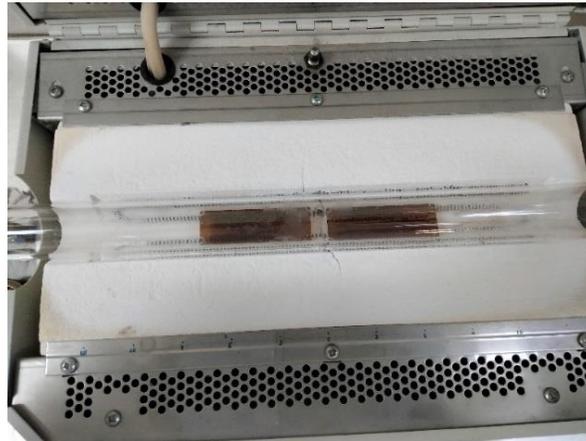
**Tabla 4.** Resumen del depósito para las películas CSS.

Muestra	Espesor de las películas (nm)		Temperatura de recocido y tiempo °C/(2 h)
	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CuS	
CSS 4.00	400	100	350
CSS 3.20	400	125	350
CSS 2.86	400	140	350
CSS 2.50	400	160	350
CSS 2.29	400	175	350
CSS 2.22	400	180	350
CSS 1.82	400	220	400

**Tabla 5.** Resumen del depósito para las películas CuSbS.

Muestra	Espesor de las películas (nm)		Temperatura de recocido y tiempo °C/(2 h)
	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CuS	
CuSbS 1.45	320	220	250
CuSbS 1.45	320	220	350
CuSbS 1.45	320	220	400
CuSbS 1.60	320	200	350
CuSbS 1.60	320	200	400
CuSbS 1.78	320	180	300
CuSbS 1.78	320	180	350
CuSbS 2.00	320	160	250
CuSbS 2.00	320	160	300
CuSbS 2.00	320	160	350
CuSbS 2.00	320	160	400

El recocido como se mencionó se realizó en un horno horizontal con un tubo de cuarzo y una atmosfera de  $N_2$ . El flujo de nitrógeno se mantuvo constante y se colocaron dos muestras por horneado, en aquellos casos donde la temperatura era la misma. De esta manera se aleatorizaron las muestras durante el recocido. En la Figura 19 se muestra cómo se colocaron las muestras dentro del tubo de cuarzo. Se colocaron en el centro con un espacio entre ellas equivalente al diámetro del sensor de temperatura del horno. Una vez recocidas se les realizó la prueba de continuidad y aquellas que pasaron la prueba (que fueron todas) se les realizaron las caracterizaciones restantes. Los resultados se muestran en las secciones siguientes.



**Figura 19.** Películas de Cu-Sb-S antes del recocido.

#### **5.2.6. Caracterización de los materiales**

La prueba de continuidad en las muestras fue realizada con un multímetro marca STEREN, modelo MUL-270. Los materiales obtenidos en forma de películas, que cumplieron con la prueba de continuidad, se caracterizaron para su estudio como posibles materiales termoeléctricos. Los espesores de las muestras se midieron con un perfilómetro Alpha-Step D-100 KLA Tencor. Los espectros Raman se adquirieron con un sistema Thermo Scientific DXR2 equipado con un láser de 633 nm como

fuente de excitación. Se obtuvieron difractogramas de rayos X, para determinar la estructura de los materiales, con un difractómetro Empyrean usando una radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å). La transmitancia de las películas se midió usando un Genesys 10 S UV-VIS, Thermo Scientific. Las propiedades eléctricas se midieron utilizando un Sistema de Medición de Efecto Hall (ECOPIA HMS-300). La composición elemental de las muestras se determinó mediante espectroscopía de dispersión de energía, análisis EDS, en un Hitachi SU1510. Los estados químicos de los elementos presentes en el material depositado fueron analizados por XPS, en un XPS Escalab 250 Xi (ThermoFisher). El coeficiente de Seebeck de las muestras se midió mediante un sistema compuesto por dispositivos Peltier y un microvoltímetro Keithley 740. Finalmente, la morfología de la superficie se adquirió mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio electrónico de barrido de campo (SEM) Modelo Nova NanoSEM 200, FEI. El factor de potencia se obtuvo multiplicando la conductividad eléctrica de la muestra por el cuadrado del coeficiente de Seebeck ( $S^2\sigma$ ). Finalmente, para el prototipo se midió el potencial generado mediante el multímetro STEREN, modelo MUL-270. La diferencia de temperaturas entre la unión caliente y la unión fría se realizó con un termómetro de doble canal, con termopares tipo K, marca PROSTER.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. Películas de dióxido de estaño

#### 6.1.1. Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

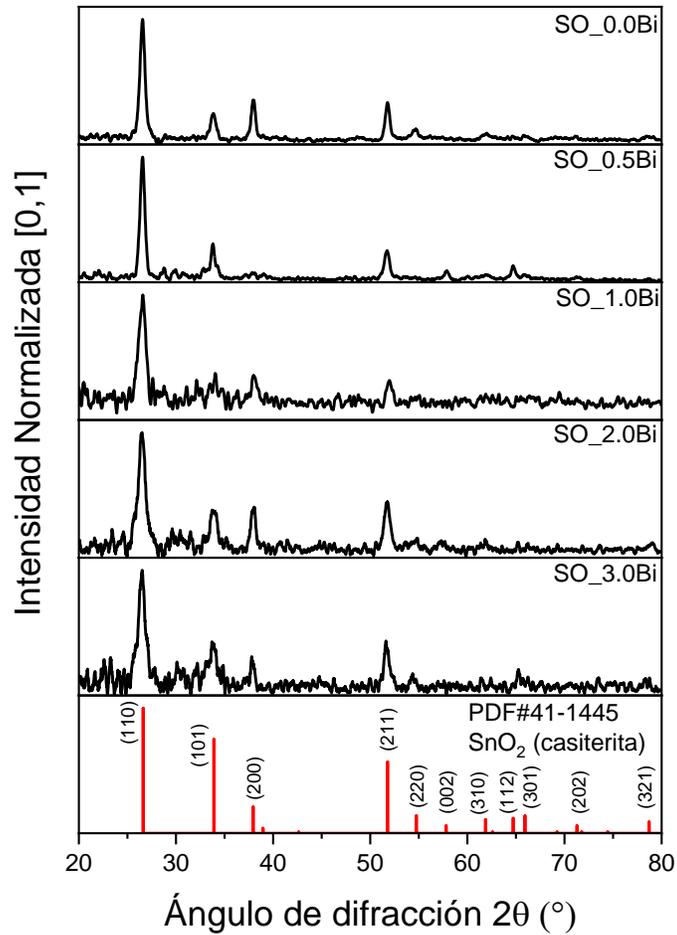
La Figura 20 presenta los patrones de difracción de rayos X de las muestras SO\_X.XBi. Los patrones de difracción de rayos X fueron comparados con la carta PDF#41-1445 para el compuesto SnO<sub>2</sub> (casiterita). Las muestras mostraron solo una fase sin picos de difracción que indiquen la presencia de impurezas o del elemento dopante. Los planos que se pueden observar con mayor intensidad se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Planos de difracción de rayos X de las muestras SO\_X.XBi.

Muestra	Planos	2 $\theta$ (°) PDF#41-1445	2 $\theta$ (°) Experimental
SO_0.0Bi	(110)	26.611	26.5
	(101)	33.893	33.8
	(200)	37.949	37.9
	(211)	51.780	51.7
SO_0.5Bi	(110)	26.611	26.5
	(101)	33.893	33.8
	(200)	37.949	38.0
	(211)	51.780	51.7
SO_1.0Bi	(110)	26.611	26.5
	(101)	33.893	33.8
	(200)	37.949	37.9
	(211)	51.780	51.7
SO_2.0Bi	(110)	26.611	26.5
	(101)	33.893	33.8
	(200)	37.949	37.9
	(211)	51.780	51.7
SO_3.0Bi	(110)	26.611	26.4
	(101)	33.893	33.5
	(200)	37.949	37.8
	(211)	51.780	51.6

Con lo que respecta a los planos de mayor intensidad no se observa una diferencia significativa con respecto a la carta de referencia y las posiciones coinciden. El plano (200) fue observado con menos intensidad en la muestra SO\_0.5Bi con respecto a las otras muestras, esto pudiera deberse al efecto del elemento dopante. Al igual que los planos restantes que se observaron con menor intensidad en todas las muestras. Por otro lado, en la misma figura, se puede observar que el ancho a la altura media (*FWHM*, por sus siglas en inglés) de los picos incrementa cuando la relación entre Bi/Sn incrementa. Algo que también se puede observar es que conforme aumenta la relación de Bi/Sn, las muestras presentan una pérdida en la calidad cristalina.

Si se observa con detalle el plano (110), se puede observar que se pierde la calidad cristalina en las muestras una vez que se incrementa la cantidad de Bi en la red del material. Así mismo, se puede observar que se presenta una señal, un hombro, al extremo izquierdo de la señal, sobre todo en las muestras SO\_1.0Bi, SO\_2.0Bi y SO\_3.0Bi y esta incrementa conforme se incrementa la cantidad de Bi. De igual manera, se puede observar un ligero desplazamiento del centro del pico hacia la izquierda, debido a la presencia del elemento dopante en la red del material. La señal y el desplazamiento observado en los patrones de difracción se deben a la diferencia del radio iónico del  $\text{Bi}^{3+}$  (0.96 Å) y  $\text{Sn}^{4+}$  (0.71 Å) (Chen et al., 2014). Esta diferencia entre los radios iónicos causan distorsiones en la red del material y cambios en las distancias entre los átomos (Nuñez et al., 2012). Las distorsiones y las diferencias entre los átomos de la red original crean una estructura con una menor calidad cristalina con respecto a la muestra sin dopar, como se describe en la parte de antecedentes. Los cambios observados también afectan el camino libre medio de los fonones, que es lo redactado en la hipótesis de este trabajo, lo cual se confirma y que puede observarse en los patrones de difracción; esto debido a que es muy probable la reducción del tamaño de cristal y la aparición de más fronteras entre ellos. Es por ello que, en trabajos y estudios anteriores a esta investigación, se han empleado átomos pesados débilmente enlazados, para dopar materiales, como alternativa para disminuir la conductividad térmica y aumentar su figura de mérito *ZT* (Hamid Elsheikh et al., 2014).



**Figura 20.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras SO\_X.XBi.

Con los datos de los difractogramas fue posible calcular el tamaño promedio de los cristales que conforman al material depositado ( $D$ ). Para el cálculo se empleó la ecuación 22 que es la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (22)$$

donde  $D$  es el tamaño promedio del cristal,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  es la longitud de onda de la radiación de Cu  $K_{\alpha}$ ,  $\theta$  es el ángulo de Bragg y  $\beta$  es el ancho del pico de difracción a la altura media máxima ( $FWHM$ , por sus siglas en inglés) (Dinnebier y Billinge, 2008).

Para ello se consideró el promedio del pico (100) y del (211). Los resultados se muestran en la Tabla 7. Como se puede observar en los resultados, el tamaño de cristal para la muestra sin dopar es de 16.51 nm y decrece hasta 8.16 nm una vez que se incrementa la cantidad de dopante. Este efecto sea ha descrito en otros trabajos en los que se ha dopado SnO<sub>2</sub> con elementos como Fe, Cu y Bi (Batal et al., 2013; Chen et al., 2017). La reducción del tamaño de cristal se debe a cambios en la estequiometría producto de los defectos puntuales generados por el elemento dopante (Batal et al., 2013). En este caso, el elemento Bi tiene un átomo más grande y pesado, el cual produce los defectos puntuales en el material. La diferencia de masa también crea fluctuaciones y diferencia en las fuerzas interatómicas entre la impureza y la red huésped (Zhang y Zhao, 2015), lo cual en conjunto se traduce en patrones de difracción que indican la decadencia en la calidad cristalina.

**Tabla 7.** Tamaño de cristal y espesor de las películas SO\_X.XBi.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño de cristal (nm)</b>	<b>Espesor (nm)</b>
SO_0.0Bi	17	80
SO_0.5Bi	13	80
SO_1.0Bi	10	90
SO_2.0Bi	9	90
SO_3.0Bi	8	80

### **6.1.2. Caracterización eléctrica**

La Tabla 8 presenta los resultados de la caracterización eléctrica de las muestras, esta medición se llevó a cabo mediante efecto Hall. Para ello se emplearon muestras de 1.0 cm × 1.0 cm. Los espesores empleados para realizar dichas mediciones son los reportados en la Tabla 7, los cuales fueron obtenidos mediante perfilometría. Como se puede observar en la Tabla 8, los resultados para la muestra sin impurificar son similares a los valores reportados en la literatura. La concentración para portadores de carga es similar, aunque en un orden menor al reportado ( $10^{19}$  a  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>) (Batal et al., 2013; Joshi et al., 2013; Chen et al., 2017).

Esto puede deberse a los espesores obtenidos en esta investigación, los cuales son menores, a su vez lo cual es resultado de la técnica empleada, la cual al no ser completamente automatizada presenta el error humano durante el depósito, lo cual puede afectar a las propiedades finales de las películas. En este caso, la comparación más directa fue con el trabajo de Joshi y colaboradores, los cuales emplearon una técnica de rocío o aspersion similar pero la diferencia fue el sustrato. En el trabajo comparativo, el sustrato empleado fue ITO lo cual posiblemente mejore los resultados eléctricos de las películas, tal y como se observa en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Propiedades eléctricas de las muestras SO\_X.XBi.

Muestra	Concentración de portadores de carga $n_e$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Movilidad $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Conductividad $\sigma$ ( $1/\Omega\cdot\text{cm}$ )
SO_0.0Bi	$8.703 \times 10^{18}$	75.100	$2.411 \times 10^{-2}$	62.362
SO_0.5Bi	$2.219 \times 10^{18}$	3.931	$7.609 \times 10^{-2}$	13.090
SO_1.0Bi	$6.388 \times 10^{17}$	0.625	1.294	0.773
SO_2.0Bi	$2.453 \times 10^{17}$	0.348	9.773	0.102
SO_3.0Bi	$8.002 \times 10^{16}$	35.190	$1.886 \times 10^2$	$5.873 \times 10^{-3}$
Referencia (Joshi et al., 2013)	$9.38 \times 10^{19}$	49.6	$1.34 \times 10^{-3}$	725

De acuerdo con los resultados mostrados, se puede concluir que todas las muestras presentan una conductividad tipo-*n*, es decir, los electrones son los portadores mayoritarios de carga. De igual manera, se debe de considerar, que el ion Sn en la red del dióxido de estaño es  $\text{Sn}^{4+}$  por lo que al seguir la muestras con una conductividad tipo-*n*, indica que el ion fue remplazado por el ion  $\text{Bi}^{3+}$  pero al haber menos electrones la concentración de portadores decae, tal como muestran los resultados. A su vez, la reducción de portadores de carga produce un incremento en la resistividad eléctrica. La muestra sin dopar (SO\_0.0Bi) presentó una resistividad de  $2.411 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$  similar a la obtenida en otro trabajo de  $1.5 \times 10^{-2}$

$\Omega\cdot\text{cm}$  (Chen et al., 2017) y cercana al valor de  $1.34\times 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$  (Joshi et al., 2013), este último empleo un sustrato con ITO. Sin embargo, al impurificar las muestras la resistividad aumentó hasta  $1.866\times 10^2\ \Omega\cdot\text{cm}$ . Tal efecto ha sido observado en trabajos donde se ha impurificado el  $\text{SnO}_2$  con iones de valencia  $3^+$ , como el  $\text{Bi}^{3+}$ . El efecto observado tiene dos posibles explicaciones: la primera es el decremento en la concentración de portadores de carga ( $e^-$ ) por el efecto de la sustitución del ion  $\text{Sn}^{4+}$  por el ion  $\text{Bi}^{3+}$ , este último tiene un electron menos por lo que se reducen los electrones que pueden participar en el proceso de conducción de electricidad. La segunda explicación se debe a una combinación del efecto anterior sumado a los desórdenes que la introducción de Bi causa en la red del material, estos desordenes incluyen la distorsión de la red y reducción del tamaño de cristal, los que a su vez causa un aumento en las fronteras de grano las cuales producen que los electrones se dispersen en cada una de ellas (Chen et al., 2017). Esto produce que el camino libre medio de los portadores sea menor y por consecuencia la conductividad disminuya. Por otro lado, al aumentar la resistividad eléctrica la conductividad disminuye, lo cual tiene efectos en el factor de potencia de las muestras, generalmente disminuye si el cambio de conductividad es de varios ordenes como en esta investigación. De acuerdo con los resultados, existe un decremento en las movilidades de los portadores de carga, esto se debe a la interacción de los portadores con las fronteras de grano generadas por la impurificación del material, lo cual se suma a las interacciones con ellos mismos y la propia red del material. Sin embargo, la última muestra presenta un incremento en la movilidad, lo cual puede deberse a la baja concentración de electrones. Al existir menos portadores de carga, las interacciones entre ellos disminuyen, quedando solo las interacciones con la red del material y sus defectos, por ello aumenta la movilidad.

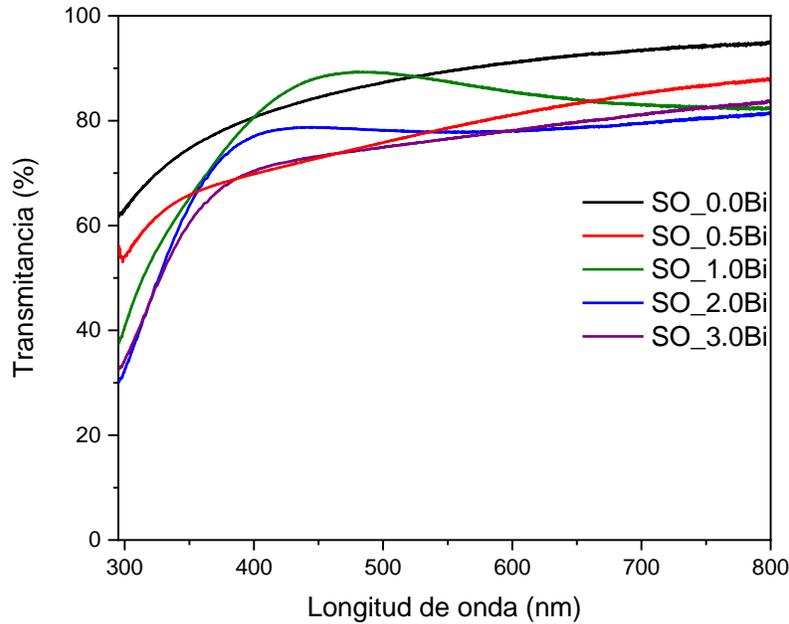
### **6.1.3. Caracterización óptica**

La Figura 21 muestra los espectros de transmitancia para todas las muestras, obtenidas mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis. Todas las muestras presentan una alta transmitancia, dado por dos razones: el material es un óxido conductor transparente y por lo delgada que son las películas.

Atendiendo ambas razones, en cuanto a la primera razón existe una nueva teoría que trata de explicar por qué unos materiales pueden ser transparentes, como son los óxidos transparentes. En esta teoría, liderada por investigadores del *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB-CSIC), se explica que, en algunos óxidos metálicos, la masa efectiva de los electrones se puede ver afectada, debido a que los electrones pueden ser atrapados por distorsiones de la red del material. Estas distorsiones se dan debido a la modificación del campo de fonones de la red inducidos por el mismo electrón en movimiento. El resultado es un acoplamiento de los electrones y la nube de fonones que arrastran en su movimiento (e-ph), lo cual es una cuasipartícula llamada polarón (un electrón y un campo de deformaciones). Como consecuencia, se crea una polarización la cual afecta a las propiedades del electrón como la movilidad y la masa efectiva, la cual aumenta en su valor. Tal como fue primeramente explicado por Landau. Entonces, los electrones con esta masa efectiva más grande no pueden oscilar rápidamente siguiendo el campo eléctrico de la luz, y la dejan pasar en vez de reflejarla (Mirjolet et al., 2021). Hasta antes de esta teoría, la transparencia se explicaba por las propias interacciones de los electrones del material.

En cuanto a la segunda razón, las películas obtenidas presentaron espesores menores a los 100 nm, por tal razón también el material al ser en menor cantidad permite un paso de la luz a través del él.

Se puede observar en la Figura 21 que, la transmitancia es superior al 80 % en la región visible, similar a lo obtenido en otro trabajo (85 %), donde se obtuvieron películas delgadas mediante la técnica de inmersión-remoción (Ammari et al., 2017). Se puede observar de igual manera, que el borde de absorción solo llega al 30 % (muestra SO\_2.0Bi), no llega a 0, lo que indica que las películas son delgadas y con deficiencias cristalinas, lo que concuerda con los resultados de difracción de rayos X. El mismo borde presenta una ligera inclinación con respecto al espectro de la muestra sin impurificar, lo cual es un indicio de la presencia del bismuto y de los desórdenes estructurales que este produce.

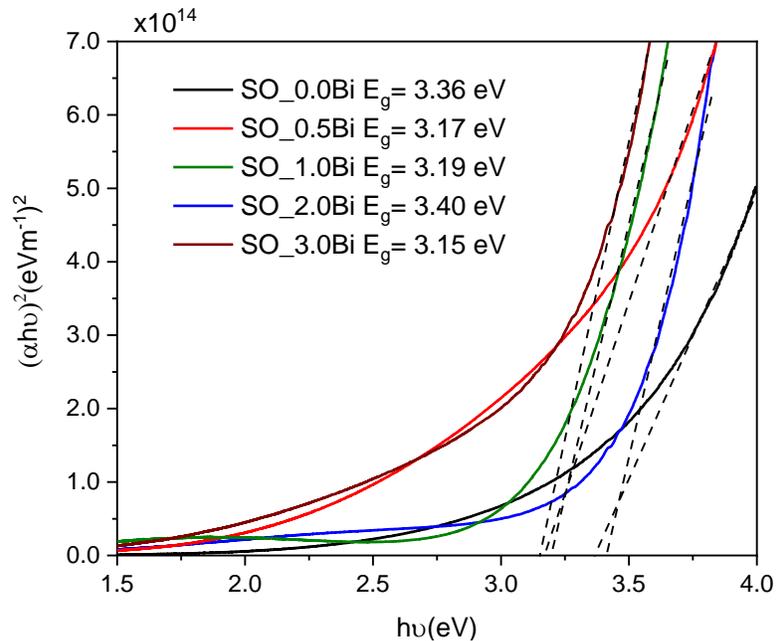


**Figura 21.** Espectros de transmitancia de las muestras SO\_X.XBi.

Otro aspecto por mencionar es que se observa una reducción en la transmitancia en las películas una vez que se incrementa la cantidad de Bi, siendo la película SO\_3.0Bi la que presenta una menor transmitancia y la que se le impurificó con una mayor cantidad de bismuto. Esto se debe y de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, a que el introducir el bismuto en la red del material, se reduce el tamaño de cristal, teniendo cada vez más cristales por unidad de área, un material policristalino, lo cual afecta al paso de la luz y una mayor cantidad de esta se absorbe, así como a la absorción por transición entre bandas reportadas en materiales policristalinos (El Rhaleb et al., 2002; Ammari et al., 2017).

La Figura 22, muestra los resultados de la estimación de los anchos de banda prohibido directos para todas las muestras. Para esto se empleó la ley de Beer-Lambert para calcular la absorbancia y el coeficiente  $\alpha$ . Posteriormente, el ancho de banda prohibido fue estimado con ayuda del modelo de bandas parabólicas de Tauc. La Figura 22 muestra la extrapolación de la región lineal de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  al

eje de las x. Los espesores empleados, fueron los que se obtuvieron mediante perfilometría y reportados en la Tabla 7.



**Figura 22.** Anchos de banda prohibidos para las muestras SO\_X.XBi.

Se puede observar que el ancho de banda prohibido tiene una tendencia a disminuir cada vez que se incrementa la cantidad de bismuto. Excepto para la muestra SO\_2.0Bi, la cual incremento su valor a 3.40 eV. Pero de manera general, se redujo el valor de 3.36 eV a 3.15 eV. Esto se debe a la combinación de efectos individuales combinados, como el tamaño de cristal, el cual se reduce, la presencia de impurezas, las fronteras de grano y el desorden estructural de las películas (Ammari et al., 2017). A su vez, la variación de los anchos de banda prohibido y el efecto de incremento y decremento, sin que se presente la tendencia general, puede deberse al modelo de estimación, sobre todo por los valores de espesores empleados y que fueron obtenidos mediante perfilometría. Recordando que los valores de los espesores se emplean para definir la magnitud del eje x. Es importante mencionar que los espesores variaron debido al proceso de depósito, el cual no es automatizado.

#### 6.1.4. Coeficiente de Seebeck y Factor de Potencia

La Tabla 9 presenta los resultados de coeficiente de Seebeck y factor de potencia para todas las muestras. La muestra SO\_1.0Bi es la muestra con el coeficiente de Seebeck más grande, mientras que la muestra SO\_0.0Bi es la muestra que presenta el menor valor con respecto a las demás. El signo negativo confirma el tipo de semiconductor, el cual es tipo-*n*, tal como se observó en las mediciones de efecto Hall. También, de acuerdo con los resultados de efecto Hall, conforme aumenta la cantidad de Bi en las muestras, la conductividad eléctrica disminuye lo cual también afecta al coeficiente de Seebeck y este aumenta. Esto se debe a que, al disminuir la concentración de los portadores de carga, por el efecto del Bi, la conductividad térmica también se ve afectada y disminuye al igual que la eléctrica. Para entender esto, es necesario recordar que la conductividad térmica total de un material ( $k_{tot}$ ) tiene dos contribuciones: la conductividad térmica electrónica, dada por los portadores de carga, ( $k_{ele}$ ) y la conductividad térmica de la red, propia por la estructura del material, ( $k_{lat}$ ), ( $k_{tot} = k_{ele} + k_{lat}$ ) (Zhang y Zhao, 2015). En este caso, la conductividad térmica electrónica se ve afectada por la disminución en la concentración de portadores de carga y la segunda se ve afectada por la reducción del tamaño de cristal y la aparición de más fronteras que aparecen entre ellos. Al reducir ambas conductividades térmicas, la conductividad térmica total disminuye obteniéndose películas delgadas más aislantes. Como se puede observar en la Figura 4, los materiales con propiedades aislantes, baja conductividad eléctrica y térmica, tienen un coeficiente de Seebeck más grande. Esto debido a que al calentarse uno de los extremos del material, se genera una mayor diferencia de potencial, pero el cual no se aprovecha ya que los portadores de carga no migran al lado frío. Diferencias de potencial grandes entre el lado caliente y frío genera mayores coeficientes de Seebeck, lo cual concuerda con la literatura (Linseis, 2021).

Como se puede observar, la tendencia del coeficiente de Seebeck es aumentar conforme aumenta la cantidad de Bi y las muestras se vuelven con características aislantes.

**Tabla 9.** Propiedades termoeléctricas de las muestras SO\_X.XBi.

<b>Muestra</b>	<b>Coefficiente de Seebeck S (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b>	<b>Factor de Potencia <math>S^2\sigma</math> (<math>\mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2</math>)</b>
SO_0.0Bi	-91.0	0.51
SO_0.5Bi	-139.0	0.25
SO_1.0Bi	-200.0	$3.09 \times 10^{-2}$
SO_2.0Bi	-142.0	$2.06 \times 10^{-3}$
SO_3.0Bi	-138.0	$1.12 \times 10^{-4}$

Finalmente, en relación con el factor de potencia, la muestra SO\_0.0Bi presenta el valor más grande para este parámetro, con un valor de  $0.51 \mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$ . Por otro lado, la muestra SO\_3.0Bi es la muestra que presento el valor más pequeño para el factor de potencia. Esto se debe a la disminución en la conductividad eléctrica, la cual afecta el parámetro de factor de potencia. En este caso, de acuerdo con el factor de potencia y al no contar con valores de conductividad térmica para determinar la figura de mérito  $ZT$ , se determina que la muestra SO\_0.0Bi es la mejor en este estudio. La muestra presento el mayor valor de conductividad eléctrica pero el menor valor para el coeficiente de Seebeck. En conjunto, indica que el potencial generado, aunque sea pequeño, se puede aprovechar de mejor manera que en las muestras aislantes, ya que los portadores de carga si pueden migrar con mayor facilidad al lado frio del material. De acuerdo con los resultados, esta muestra es la que se seleccionó para formar parte del módulo termoeléctrico prototipo.

#### **6.1.5. Caracterización Raman (polvos)**

Como se mencionó con anterioridad, las películas obtenidas fueron muy delgadas y con una transmitancia muy alta, esto provoco que no se pudieran caracterizar por espectroscopia Raman. Sin embargo, el sobrante de la solución que quedo después de los depósitos por aspersion pirolítica se dejó secar a condiciones ambientales de

laboratorio, posteriormente se secaron y se le dio tratamiento térmico por una hora a 400 °C. Los polvos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia Raman. Es importante mencionar, que durante la investigación se participó en un simposio con resultados de unos polvos tratados a 500 °C, sin embargo, las diferencias no fueron significativas, por lo que solo se reportaron en este trabajo los polvos obtenidos bajo las mismas condiciones que las películas delgadas.

La Figura 23 muestra los espectros Raman de los polvos, para cada una de las concentraciones de bismuto estudiadas. De acuerdo con la literatura, en un cristal tetragonal de rutilo perfecto de SnO<sub>2</sub>, la red genera 8 modos vibracionales en la primera zona de Brillouin, dado por (Batzill y Diebold, 2005):

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_{2g} + A_{2u} + 2.B_{1u} + 3.E_u \quad (23)$$

donde los modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ , (modo generado) y  $E_g$  (doble degenerado) son modos Raman activos, los modos  $A_{2u}$  y  $E_u$  (triplemente degenerados) son activos en infrarrojo, mientras que los modos  $A_{2g}$  y  $B_{1u}$  son modos inactivos. De acuerdo con la literatura, los modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $E_g$  se localizan a 632, 120, 789 y 460 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (Ammari et al., 2017).

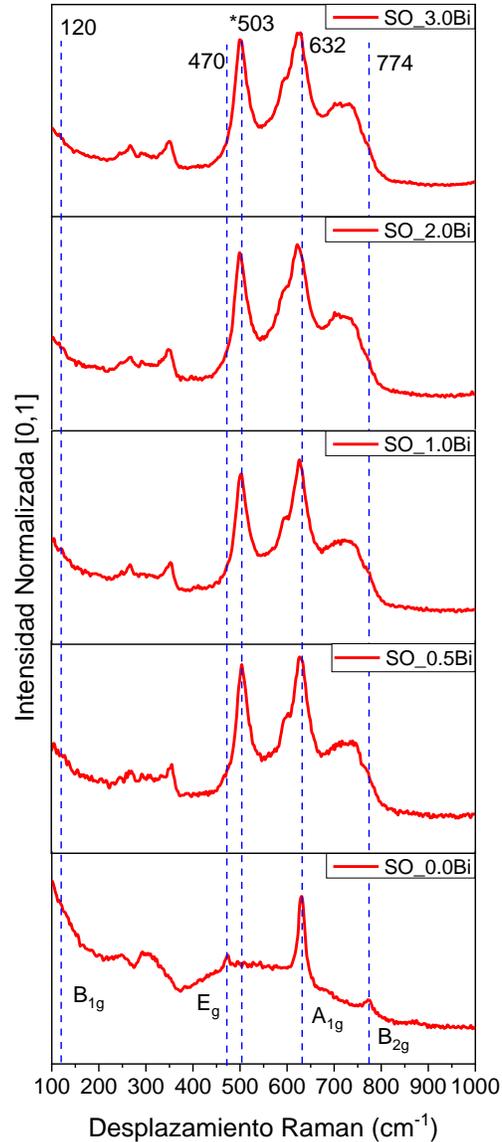
En la Figura 23, se puede observar que la muestra sin impurificar presenta solo tres señales que corresponde a tres de los cuatro modos activos. No se presenta la señal a 120 cm<sup>-1</sup> del modo  $B_{1g}$ , lo cual puede deberse a desviaciones de la estructura ideal debido a los defectos cristalinos dentro de este material. Por otro lado, la señal con mayor intensidad a los 632 cm<sup>-1</sup> que corresponde al modo  $A_{1g}$  concuerda con la literatura (Ammari et al., 2017; Chen et al., 2017). Ambos modos,  $B_{1g}$  y  $A_{1g}$  corresponden a vibraciones simétricas de estiramiento en el plano de los átomos de oxígeno y su mayor contribución se debe a las deficiencias de oxígeno, que produce distorsiones en el enlace Sn-O (Ammari et al., 2017). La señal a 460 cm<sup>-1</sup>, debida al modo  $E_g$ , se encontró con un desplazamiento a la derecha, encontrándose a los 470 cm<sup>-1</sup>. Este modo de vibración es atribuible a la vibración de dos átomos de oxígeno

de los enlaces en direcciones opuestas y el ancho de la señal es sensible a vacancias de oxígeno (Yi-Si et al., 2004; Ammari et al., 2017).

Por último, la señal a  $774\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo  $B_{2g}$ , presentó un desplazamiento a la izquierda con respecto a la literatura, por lo que puede deberse a las deficiencias de oxígeno que produce defectos en la red. En cuanto a las muestras de polvos impurificados con bismuto, presentan la señal de mayor intensidad a los  $632\text{ cm}^{-1}$  con un desplazamiento hacia la izquierda, así como un ensanchamiento en la altura medida de la señal, lo cual se debe a la pérdida de calidad cristalina y deficiencias de oxígeno, esto es más notorio cada vez que se incrementa la cantidad de bismuto. No se visualizó la señal a los  $120\text{ cm}^{-1}$  para ninguna de las muestras y las señales a  $470$  y  $774\text{ cm}^{-1}$  desaparecen al incorporar bismuto en la red del material, lo que indica la pérdida de calidad cristalina y que concuerda con los resultados de difracción de rayos X para las películas.

Por otro lado, se observan señales a los  $265$  y  $350\text{ cm}^{-1}$ , que pudieran ser asignados los modos degenerados  $E_u(v_{TO})$  y  $E_u(v_{2LO})$ , respectivamente. Estos son activados por partículas de tamaño pequeño y defectos superficiales en el plano (Beltran et al., 2010; Ammari et al., 2017). Estos se pueden apreciar por la presencia del bismuto y en el caso de la muestra sin impurificar, debido a los defectos cristalinos.

Las muestras impurificadas, muestran una señal a los  $503\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, la cual no se pudo identificar con información de la literatura. La señal más cercana reportada ha sido a los  $560\text{ cm}^{-1}$ , la cual ha sido atribuida a vibraciones del modo de estiramiento del enlace Sn-O inducido por átomos desordenados en la fase amorfa del  $\text{SnO}_2$  (Aragón et al., 2011; Ammari et al., 2017). Este mismo fenómeno, es el atribuible para la aparición de una señal a la izquierda, en forma de “hombro”, de la señal que corresponde al modo  $A_{1g}$  a los  $632\text{ cm}^{-1}$ , sumado a esto debe de considerarse los desórdenes generados por las fronteras de grano que se obtienen al tener cada vez tamaños de cristal más pequeños.



**Figura 23.** Espectros Raman de las muestras SO\_X.XBi tratadas en polvo.

Finalmente, se puede apreciar una señal en forma de meseta después de los 700  $\text{cm}^{-1}$ , la cual, al momento de esta investigación, no pudo encontrarse en la literatura la causa de esto. Sin embargo, al encontrarse cerca de la señal que corresponde al modo  $B_{2g}$ , pudiera deberse a defectos causados por las deficiencias de oxígeno en las muestras, provocadas a su vez por la incorporación del bismuto.

Parte de esta sección fue presentada en la conferencia del CCE del año 2022 y publicada en IEEE Xplore. DOI: 10.1109/CCE56709.2022.9975855. Ver Anexo 2.

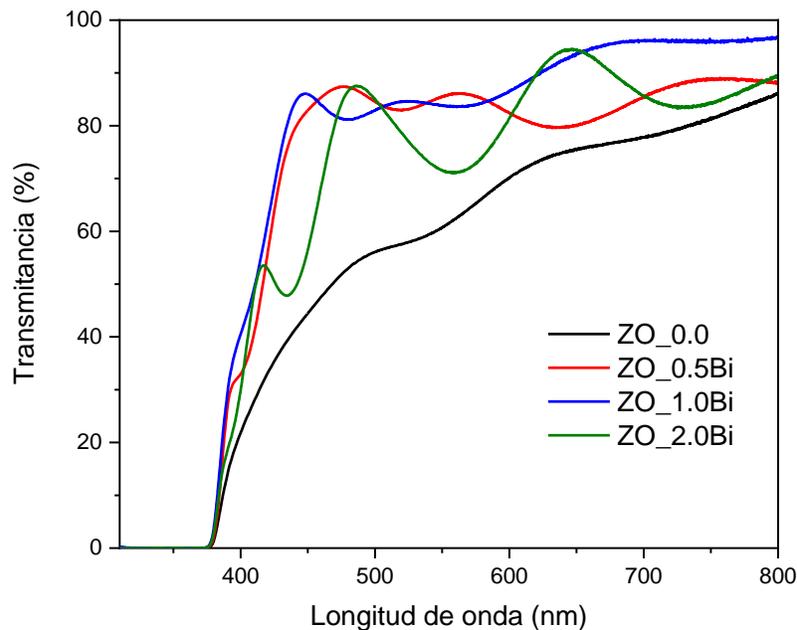
## **6.2. Películas de óxido de zinc**

Como ya se mencionó en la sección 5.2.4., las películas que presentaron una mejor homogeneidad fueron las obtenidas mediante la técnica de inmersión-remoción. En esta sección se muestran los resultados de las caracterizaciones a estas películas. Las películas obtenidas fueron las películas sin impurificar, impurificadas con 0.5%, 1.0% y 2.0% de relación atómica de bismuto Bi/Zn, y también impurificadas con 1.0%, 2.0%, 3.0% y 4.0% de relación atómica de aluminio Al/Zn. La nomenclatura para las películas elegida fue ZO\_0.0 para la película sin impurificar, ZO\_X:XB<sub>i</sub> para las películas impurificadas con bismuto y ZO\_X.XAl para las películas impurificadas con aluminio, donde X.X representa el porcentaje atómico de impurificación en las películas.

### **6.2.1. Caracterización óptica**

La Figura 24 presenta los espectros de transmitancia para las películas impurificadas con bismuto. Como se puede observar las películas muestran las fluctuaciones en sus espectros, lo cual se debe a las interferencias causadas por cada una de las capas que componen a la película delgada (interfaces) sumado a la baja absorción de luz que presentan las muestras (Heavens, 1991; Tomeda et al., 2018). En este caso, las películas impurificadas con bismuto tienen una mayor transmitancia que la película sin impurificar, por lo que las primeras presentan una mayor intensidad en la presencia de las fluctuaciones en el espectro. El cambio en la transmitancia puede deberse a que no se incorpora totalmente el bismuto, ya que el precursor empleado es nitrato de bismuto, el cual es poco soluble en etanol. Esto pudiera afectar también la solubilidad del acetato de zinc, teniendo soluciones cada vez más pobres de ambos elementos, lo que da como resultado películas con mayor transmitancia con respecto a la película sin impurificar. Así, se puede observar que la película sin impurificar tiene una transmitancia menor al 80% en el intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm, mientras que las películas impurificadas presentan una transmitancia mayor en el mismo intervalo de longitud de onda.

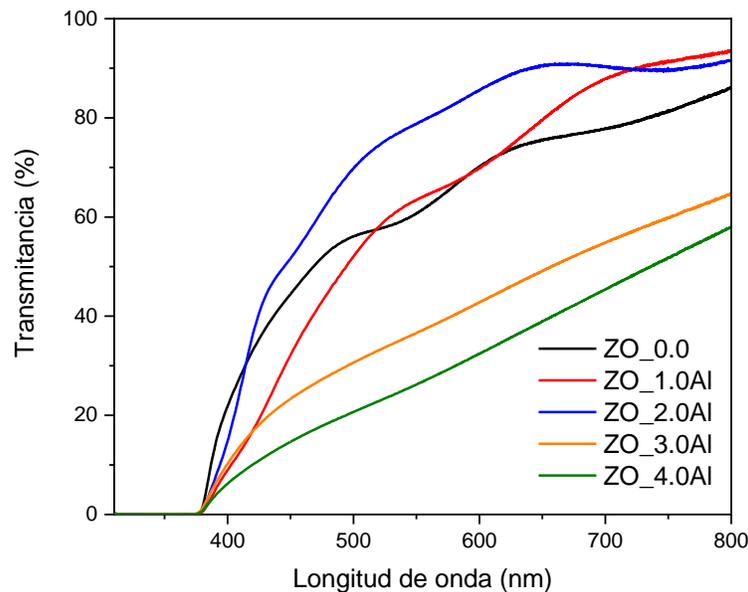
Por otro lado, de acuerdo con los resultados de la Figura 24, no se observa una diferencia significativa en el borde de absorción de las películas, por lo que se puede esperar que no presenten cambios muy significativos en el ancho de banda prohibido tal como se ha encontrado en trabajos donde se ha impurificado el ZnO con elementos como el Sn, Al y Ga (Ardyanian et al., 2014; Habeeb Sabeeh y Jassam Hashim, 2018; Tomeda et al., 2018). Otro aspecto importante que se puede visualizar en los resultados de transmitancia es que la película de ZnO sin bismuto, presenta una clara inclinación en su borde, lo que puede indicar deficiencias en su calidad cristalina, que se puede deber a deficiencias estequiométricas, posiblemente de oxígeno, o a estrés producido en la red del material.



**Figura 24.** Espectros de transmisión de las películas impurificadas con Bi.

La Figura 25 muestra los resultados de transmitancia de las películas de ZnO sin impurificar e impurificadas con aluminio. Solo las películas con 1.0% y 2.0% de aluminio presentan una transmitancia superior al 80%. Mientras que las películas de 3.0% y 4.0% presentan una transmitancia inferior a la de la muestra sin impurificar, con un porcentaje de transmitancia menor al 60%, estas películas

concuerdan con lo reportado en otros trabajos, en los cuales concuerdan que al aumentar el porcentaje de aluminio, la transmitancia disminuye (Habeeb Sabeeh y Jassam Hashim, 2018). La reducción en la transmitancia se debe a pérdida en la calidad cristalina, ya que el aluminio estaría provocando estrés en la red, lo cual a su vez puede afectar el tamaño de cristal, disminuyéndolo. La aparición de más fronteras causa interferencias al paso de la luz, absorbiéndola. A esto también se le puede sumar el hecho de que, al aumentar la cantidad de aluminio, se introducen más iones  $\text{Al}^{3+}$  que a diferencia del ion  $\text{Zn}^{2+}$  tiene un electron más. Esto da como resultado que se tengan más electrones libres y esto reduce también reduce la cristalización de las películas (Habeeb Sabeeh y Jassam Hashim, 2018).



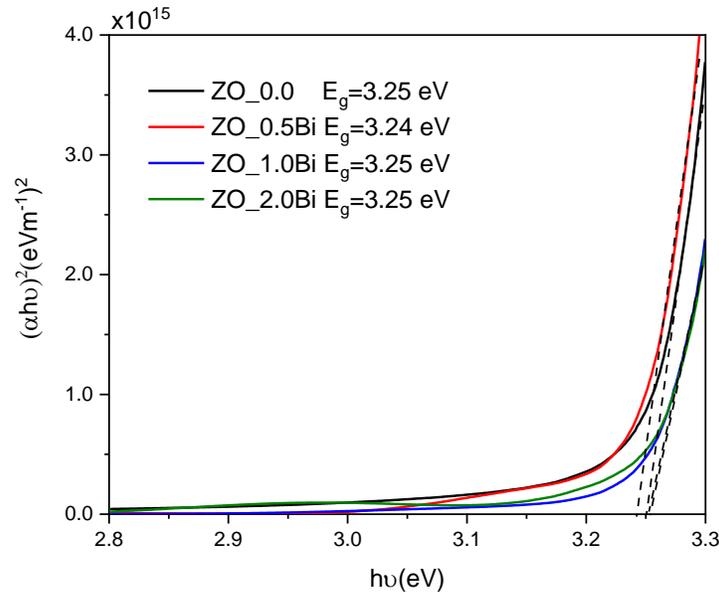
**Figura 25.** Espectro de transmitancia de las películas impurificadas con Al.

A diferencia de las películas de ZnO impurificadas con bismuto, las películas con aluminio presentaron una mayor diferencia en sus bordes de absorción, en este caso muestran una clara inclinación desviándose de la verticalidad, lo que es indicio de pérdidas en su calidad cristalina y que por lo tanto el aluminio se introdujo en la red del material. También, se puede notar otra diferencia con respecto a las películas impurificadas con bismuto, esto es que los espectros no muestran

ondulaciones o fluctuaciones, representados por máximos y mínimos marcados. En este caso son más suavizados, esto es debido a que las películas son más absorbentes dado el hecho que son más gruesas; en este caso al aumentar el espesor de las películas, las interferencias son suavizadas en los espectros obtenidos (Heavens, 1991). La Figura 26 presentan los resultados de las estimaciones de los anchos de banda para las películas, en las cuales el ZnO se impurificó con bismuto. Para esto se empleó la ley de Beer-Lambert para calcular la absorbancia y el coeficiente  $\alpha$ . Posteriormente, el ancho de banda prohibido fue estimado con ayuda del modelo de bandas parabólicas de Tauc. La Figura 26 muestra la extrapolación de la región lineal de  $(\alpha hv)^2$  vs  $hv$  al eje de las x. Los espesores empleados, fueron los que se obtuvieron mediante perfilometría y reportados en la Tabla 11. En este caso se espera que el ion  $\text{Bi}^{3+}$  (0.96 Å) (Chen et al., 2014) reemplace al ion  $\text{Zn}^{2+}$  (0.60 Å) (Ribeiro et al., 2019). Como se pudo observar en los resultados anteriores, no existe mucha evidencia de dicha incorporación, ya que no se observa un cambio en el borde de absorción, esto se puede comprobar con los anchos de banda, no existe un cambio significativo en el resultado de la estimación de dichos valores. El ancho de banda prohibido de la película sin impurificar es de 3.25 eV y se mantiene el mismo para casi todas las muestras, siendo la muestra ZO\_0.5Bi la que tiene el valor diferente, siendo menor, de 3.24 eV. Esto pudiera deberse a que no se incorpora en su totalidad el ion  $\text{Bi}^{3+}$  en la red del material por lo que solo una parte se integre y los cambios no sean tan visibles en espectroscopia UV-Vis.

Por otro lado, se puede observar que las películas sin impurificar presentan valores muy cercanos a los reportados en la literatura, siendo de 3.22 eV el obtenido en películas sinterizadas a partir de sol-gel, depositados por la misma técnica de inmersión-remoción y tratadas a 500 °C por 2 horas (Habeeb Sabeeh y Jassam Hashim, 2018). Y de 3.28 eV para películas obtenidas de una solución similar a la trabajada en esta investigación pero depositadas mediante la técnica de centrifugación (spin coating) y tratadas a 400 °C por 1 hora (Ng et al., 2012). Sin embargo, el ancho de banda prohibido para el ZnO en volumen ha sido reportado

en 3.37 eV, la diferencia ha sido explicada por las desviaciones estequiométricas que suelen presentar las películas delgadas (Ardyanian et al., 2014).

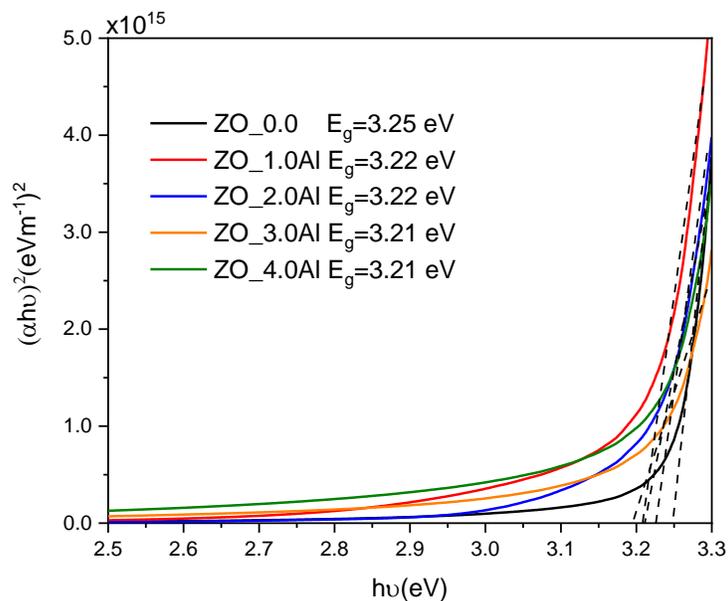


**Figura 26.** Anchos de banda prohibido para las muestras ZO\_X.XBi.

En cuanto a las películas impurificadas con aluminio, estas si presentan una mayor variación en el ancho de banda prohibido una vez que se aumenta la cantidad de aluminio. En este caso, se disminuyó el ancho de banda de 3.25 eV, de la película sin impurificar, a 3.21 eV para las películas delgadas con 3.0% y 4.0%, como puede apreciarse en la Figura 27.

La disminución en el ancho de banda prohibido concuerda con lo reportado en otros trabajos, en los cuales se redujo el ancho de banda del ZnO una vez que se impurificó (Ng et al., 2012). La explicación se debe a la interacción entre los portadores de carga. En este caso se está introduciendo un ion  $\text{Al}^{3+}$  el cual tiene un electrón más que el ion  $\text{Zn}^{2+}$ . De acuerdo con la literatura, cuando se agrega un electrón a la estructura de un semiconductor, otros electrones en la vecindad del electrón agregado se redistribuyen espacialmente para reducir la interacción de Coulomb de largo alcance. Esta redistribución de los electrones vecinos reduce la

energía del electrón añadido, lo cual provoca un estrechamiento de la banda prohibida, efecto que se da en semiconductores altamente dopados (Ardyanian et al., 2014).



**Figura 27.** Anchos de banda prohibido para las muestras ZO\_X.XAl.

### 6.2.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

La Figura 28 presenta los patrones de difracción de rayos X de las muestras ZO\_X.XBi y ZO\_X.XAl. Los patrones de difracción de rayos X fueron comparados con la carta cristalográfica PDF#36-1451 para el compuesto ZnO en la fase hexagonal conocida como wurzita (Guan et al., 2017). De acuerdo con los patrones de difracción, la muestra sin impurificar mostró solo una fase. Lo mismo se observó en las muestras impurificadas; no se observaron picos de difracción que indiquen la presencia de impurezas o de los elementos dopantes. Los planos que se pueden observar con mayor intensidad se presentan en la Tabla 10.

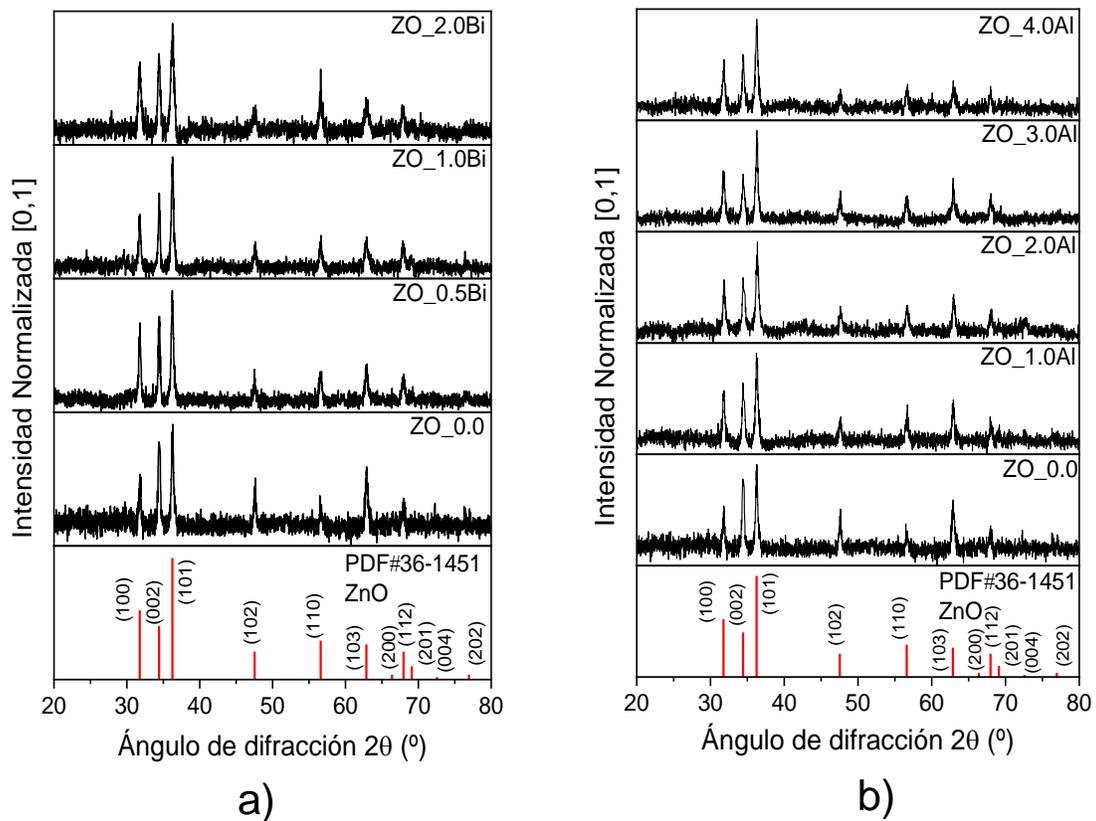
**Tabla 10.** Planos de difracción de rayos X de las muestras ZO\_X.X.

Muestra	Planos	2 $\theta$ (°) PDF#36-1451	2 $\theta$ (°) Experimental
ZO_0.0	(100)	31.769	31.8
	(002)	34.421	34.4
	(101)	36.252	36.3
	(110)	56.602	56.6
ZO_0.5Bi	(100)	31.769	31.8
	(002)	34.421	34.4
	(101)	36.252	36.2
	(110)	56.602	56.6
ZO_1.0Bi	(100)	31.769	31.8
	(002)	34.421	34.4
	(101)	36.252	36.3
	(110)	56.602	56.6
ZO_2.0Bi	(100)	31.769	31.8
	(002)	34.421	34.4
	(101)	36.252	36.3
	(110)	56.602	56.6
ZO_1.0Al	(100)	31.769	31.8
	(002)	34.421	34.5
	(101)	36.252	36.3
	(110)	56.602	56.6
ZO_2.0Al	(100)	31.769	31.9
	(002)	34.421	34.5
	(101)	36.252	36.4
	(110)	56.602	56.7
ZO_3.0Al	(100)	31.769	31.8
	(002)	34.421	34.5
	(101)	36.252	36.3
	(110)	56.602	56.6
ZO_4.0Al	(100)	31.769	31.8
	(002)	34.421	34.4
	(101)	36.252	36.2
	(110)	56.602	56.6

Los otros planos que se observaron en la muestra sin impurificar son (102) en  $2\theta \approx 47.5^\circ$ , (103) en  $2\theta \approx 62.8^\circ$  y (112) en  $2\theta \approx 67.9^\circ$ . En menor intensidad se observan los planos (200) en  $2\theta \approx 66.3^\circ$ , (201) en  $2\theta \approx 69.2^\circ$  y (202) en  $2\theta \approx 76.9^\circ$ . El plano (004) no se observa definidamente en la muestra dada su baja calidad cristalina. A su vez, las señales presentan un ligero desplazamiento hacia la derecha. Esto puede deberse a la técnica de depósito y los procesos de crecimiento de la película sufridas sobre el sustrato de vidrio. Lo cual puede influir en la baja calidad cristalina y la aparición de estrés en la red del material. Este mismo fenómeno se presentó en las muestras impurificadas, las cuales muestran un ligero desplazamiento hacia la derecha, lo cual puede deberse al mismo efecto del depósito, como también a las diferencias de los radios iónicos del Zn y de los elementos Al y Bi, como se ha reportado con anterioridad (Guan et al., 2017).

Es importante hacer notar que, prácticamente en todas las muestras, la señal correspondiente al plano (002) tiene una mayor intensidad que el plano (100), con respecto a la carta cristalográfica. Esto puede deberse a los procesos de crecimiento que se tuvieron y que fueron afectados por el depósito de inmersión-remoción y el tratamiento térmico entre cada capa. Esto dos efectos en conjunto pudieron favorecer la orientación del plano (002) sobre el plano (100), fenómeno que se ha descrito en otro tipo de películas. Por ejemplo, en películas metálicas de Bi se encontró que la orientación del crecimiento de los cristales depende de la energía suministrada tanto para evaporar el material como para calentar el sustrato (Rodil et al., 2017).

Por otro lado, en la misma figura, se puede observar que el ancho a la altura media (FWHM) de los picos incrementa cuando la relación entre Bi/Zn y Al/Zn incrementa. En ambos casos, el incremento en el ancho de los picos es evidencia de la pérdida de la calidad cristalina dado por la incorporación de un elemento ajeno al material huésped y la disminución en el tamaño de cristal que esto produce, tal como se puede corroborar en los resultados presentados en la Tabla 11, empleando la ecuación 22.



**Figura 28.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras a) ZO\_X.XBi y b) ZO\_X.XAl.

La reducción del tamaño de cristal se debe a cambios en la estequiometría producto de los defectos puntuales generados por el elemento dopante (Batal et al., 2013). Esto como se ha descrito con anterioridad en el apartado del dióxido de estaño. En este caso, tanto el bismuto como el aluminio presentan tamaños atómicos diferentes con respecto al zinc, lo cual produce los defectos puntuales en el material. Además, de causar fluctuaciones por la diferencia de masa, lo que a su vez impide el crecimiento del cristal y haciendo que sean de menor tamaño con respecto al material sin impurificar.

**Tabla 11.** Tamaño de cristal y espesores de las películas de ZnO.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño de cristal (nm)</b>	<b>Espesor (nm)</b>
ZO_0.0	28	366
ZO_0.5Bi	26	297
ZO_1.0Bi	23	366
ZO_2.0Bi	17	373
ZO_1.0Al	23	310
ZO_2.0Al	21	316
ZO_3.0Al	22	356
ZO_4.0Al	21	352

### 6.2.3. Caracterización eléctrica

La Tabla 12 presenta los resultados de la caracterización eléctrica de las películas de ZnO tanto sin impurificar como impurificadas con Bi y Al. En este caso, se puede observar que los resultados de las películas sin impurificar fueron muy cercanos a los valores reportados para películas delgadas obtenidas por rocío pirolítico (Ardayanian et al., 2014). Sin embargo, los valores son muy alejados de películas obtenidas mediante el proceso de inmersión-remoción, donde empleando un sustrato de cuarzo, con seis recubrimientos a una velocidad de 1.22 mm/s y con un tratamiento térmico de 650 °C por 1 hora se alcanzó una resistividad del orden de  $\times 10^{-3}$  con una concentración de portadores de carga en el orden de  $1 \times 10^{17}$  (Lee et al., 2009). La diferencia puede deberse a la técnica empleada para el depósito, siendo mejor por rocío, así como por la temperatura. En el trabajo de Lee y colaboradores, se encontró que entre mayor la temperatura, se tienen películas más cristalinas y mayores deficiencias de oxígeno que pueden mejorar las propiedades eléctricas. Los resultados, además son muy alejados de los reportados para el material en volumen (polvos) los cuales se ha reportado han alcanzado una concentración de portadores de carga en el orden cercana al orden de  $1 \times 10^{18}$  (Guan et al., 2017).

Al observar los resultados, se puede confirmar una reducción en las propiedades eléctricas del ZnO una vez que se impurifican con bismuto. La concentración de portadores de carga decayó de un valor de  $2.967 \times 10^{13}$  a un valor de  $9.261 \times 10^{10}$  para las películas con 0.5% atómico de bismuto. Esto no concuerda con resultados previos, donde se ha encontrado que la concentración de portadores de carga aumenta en un pequeño porcentaje cuando se impurifica con un 2.0% de peso de bismuto, debido a que el ion  $\text{Bi}^{3+}$  que sustituye al ion  $\text{Zn}^{2+}$ , y este tiene un electrón más (Guan et al., 2017). Esto podría indicar que el compuesto empleado como precursor de  $\text{Bi}^{3+}$  no se disolvió o que el ion no fue estable en la solución empleada, lo cual también afectó a las propiedades del ZnO.

**Tabla 12.** Propiedades eléctricas de las películas de ZO\_X.XBi y ZO\_X.XAl.

Muestra	Concentración de portadores de carga $n_e$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Movilidad $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Conductividad $\sigma$ ( $1/\Omega \cdot \text{cm}$ )
ZO_0.0	$2.967 \times 10^{13}$	36.283	$1.151 \times 10^4$	$1.128 \times 10^{-4}$
ZO_0.5Bi	$9.261 \times 10^{10}$	123.384	$1.472 \times 10^5$	$6.812 \times 10^{-6}$
ZO_1.0Bi	$1.448 \times 10^{11}$	467.820	$9.475 \times 10^4$	$1.076 \times 10^{-5}$
ZO_2.0Bi	$4.112 \times 10^{11}$	587.773	$8.059 \times 10^4$	$1.888 \times 10^{-4}$
ZO_1.0Al	$2.104 \times 10^{17}$	0.418	$7.965 \times 10^1$	$1.256 \times 10^{-2}$
ZO_2.0Al	$9.492 \times 10^{17}$	0.194	$4.173 \times 10^1$	$2.652 \times 10^{-2}$
ZO_3.0Al	$2.639 \times 10^{17}$	0.859	$3.487 \times 10^1$	$2.868 \times 10^{-2}$
ZO_4.0Al	$2.271 \times 10^{16}$	3.373	$1.066 \times 10^2$	$9.394 \times 10^{-3}$
Referencia (Ardayanian et al., 2014)	$5.0 \times 10^{14}$	122.000	$1.048 \times 10^2$	

En cuanto a la movilidad, esta aumentó, debido a la disminución de los portadores de carga y la menor cantidad de interacciones que hay entre ellos, habiendo solo interacciones con la red del material. Por otro lado, la resistividad eléctrica aumenta (o la conductividad eléctrica disminuye) al introducir Bi, debido a que el ion de bismuto es mayor que el de zinc, lo que crea distorsiones en la red del material,

haciendo que disminuya el camino libre medio de los electrones, así como la resistividad intergranular que se presenta al impurificar el ZnO con Bi (Guan et al., 2017). Sin embargo, al aumentar la cantidad de Bi, la resistividad decrece alcanzando valores cercanos a los de la película sin impurificar, lo cual puede deberse al ligero incremento de la concentración de portadores de carga sumado a movilidades mayores, aunque se está confirmando la poca incorporación del bismuto en la red del material.

Por otro lado, las películas impurificadas con aluminio presentan un aumento en la concentración de portadores de carga, llegando a un máximo de  $9.492 \times 10^{17}$  con una relación de Al/Zn 2.0% atómico de aluminio. Decayendo posteriormente a un valor de  $2.271 \times 10^{14}$  con un porcentaje atómico de 4.0% de aluminio. Esto concuerda con resultados de investigaciones donde se han obtenido polvos, donde se aumenta la concentración de portadores de carga al introducir el ion  $\text{Al}^{3+}$  (Guan et al., 2017). En este trabajo se mejoró en tres órdenes, aunque no suficiente para alcanzar el mínimo para aplicaciones termoeléctricas. De igual manera, se encontró que el comportamiento en la concentración de portadores de carga es muy similar al reportado con anterioridad, donde se obtiene un máximo y decae. En el trabajo de Lee y colaboradores, la concentración de portadores de carga se obtiene con máximo de una relación de Al/Zn del 1.0%, sin embargo la temperatura de tratamiento fue de 650 °C, y la concentración de portadores de carga disminuye posteriormente, alcanzando un mínimo con una relación de 4.0% de Al/Zn (Lee et al., 2009). De acuerdo con este trabajo se incrementa la concentración de portadores de carga por que el ion  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.53 \text{ \AA}$ ) tiene un electrón más libre. Sin embargo, es posible que, al aumentar la cantidad de aluminio, se segregue en forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en los límites de grano por encima del límite de solubilidad del sólido, lo que actúa como trampa para los electrones libres. Esto da como resultado una disminución de la conductividad eléctrica también (Lee et al., 2009).

En cuanto a las movilidades, se pudo observar que existe una disminución de estas con respecto a la película sin impurificar, dado que existen más portadores de carga y por lo tanto hay más interacciones entre ellos y la red del material. la resistividad

eléctrica fue menor con respecto a la película de ZnO, debido a una mayor concentración de portadores de carga, y esta tiene un comportamiento similar a la concentración de los portadores de carga, aumentando hasta alcanzar un mínimo y después decayendo, lo cual se explica por la segregación del aluminio y que se forme la trampa para los electrones libres como ya se describió. Solo sería necesario una caracterización por XPS para confirmar esta teoría en este trabajo, ya que por difracción de rayos X no fue posible apreciar la formación del óxido de aluminio.

#### **6.2.4. Coeficiente de Seebeck y Factor de Potencia**

La Tabla 13 presenta los resultados de coeficiente de Seebeck y del factor de potencia de las muestras de óxido de zinc dopadas con bismuto y con aluminio. Para las muestras dopadas con bismuto no fue posible obtener una medición confiable. Esto se debe a que son películas con una muy baja concentración de portadores de carga, lo cual hace que tengan propiedades más cercanas a las de un material aislante que a un semiconductor. Lo anterior concuerda con la literatura y lo visto en la Figura 4, en cuanto un material presenta una menor concentración de portadores de carga el coeficiente de Seebeck aumenta. Este fenómeno se observó en otra investigación donde se estudiaron las propiedades termoeléctricas del óxido de zinc impurificado con bismuto y aluminio, pero en volumen. En este caso se encontró que el material impurificado presentó una mayor concentración de portadores de carga, tanto para Bi como para Al. Sin embargo, la diferencia con respecto con el Bi fue poca, manteniéndose en un orden de  $10^{18}$  y con Al aumentando en un orden. Lo que causó que el coeficiente de Seebeck aumentará considerablemente para el material impurificado con Bi, pasando de un valor cercano a  $-50 \mu\text{V/K}$  hasta cerca de los  $-400 \mu\text{V/K}$  para una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  (Guan et al., 2017).

En la presente investigación, es probable que dadas las características del material y a las temperaturas que se realiza la medición, no se hayan podido obtener lecturas confiables. Además, se puede tener en cuenta, con respecto a la investigación

citada, que el coeficiente de Seebeck pudo aumentar de manera considerable lo que afectó la confiabilidad de la medición al ser valores muy grandes.

**Tabla 13.** Propiedades termoeléctricas las películas ZO\_X.XBi y ZO\_X.XAl.

Muestra	Coeficiente de Seebeck S ( $\mu\text{V/K}$ )	Factor de Potencia $S^2\sigma$ ( $\mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$ )
ZO_0.0	-345.1	$1.34 \times 10^{-5}$
ZO_0.5Bi	---	---
ZO_1.0Bi	---	---
ZO_2.0Bi	---	---
ZO_1.0Al	-208.7	$5.47 \times 10^{-4}$
ZO_2.0Al	-206.6	$1.13 \times 10^{-3}$
ZO_3.0Al	-299.9	$2.58 \times 10^{-3}$
ZO_4.0Al	-244.1	$5.60 \times 10^{-4}$

--- Indeterminadas.

En cuanto a la película obtenida con el óxido sin impurificar y las impurificadas con aluminio, si fue posible obtener mediciones para el coeficiente de Seebeck. Como se puede observar, la película sin impurificar presenta un coeficiente de  $-345.1 \mu\text{V/K}$ , mayor al de las películas impurificadas y con signo negativo que confirma un semiconductor tipo-*n*. Lo cual se debe a que tiene una concentración de portadores de carga menor lo cual hace que tienda a aumentar su valor. De hecho, presenta el factor de potencia más bajo para estas muestras. Se puede observar, que al aumentar la cantidad de aluminio el coeficiente de Seebeck disminuye, dado que las muestras mejoraron su conductividad eléctrica al aumentar la concentración de portadores de carga. En este caso, el coeficiente de Seebeck decayó hasta  $-206.6 \mu\text{V/K}$  para la muestra ZO\_2.0Al, la cual además presentó las mejores propiedades eléctricas en este estudio. Posteriormente, para las muestras con 3.0 y 4.0 % de aluminio, el coeficiente tiende a aumentar, las cuales tienen una concentración de portadores de carga menor a las otras muestras. Esto concuerda con la información

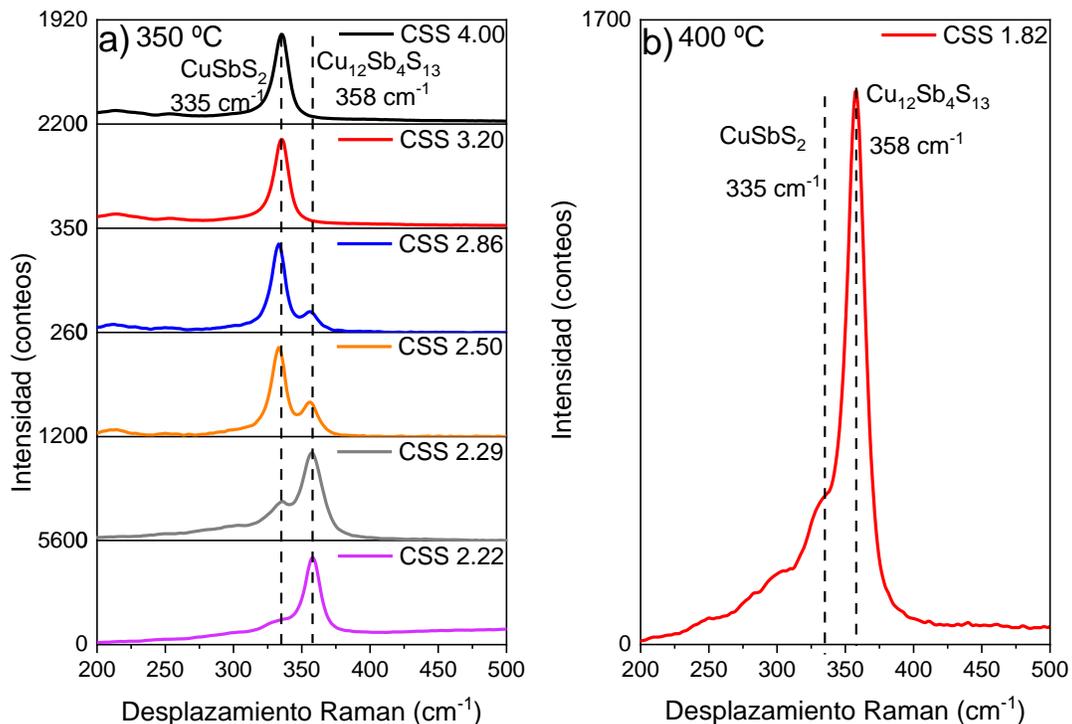
de la Figura 4, no así con la investigación del material en volumen donde el coeficiente de Seebeck aumenta al impurificar con Al (Guan et al., 2017). Esto puede deberse a los diferentes métodos de crecimiento que existe en volumen y en película delgada.

Por otro lado, con respecto al factor de potencia, la mejor película fue la ZO\_3.0Al la cual presentó el valor más grande, aunque la película ZO\_2.0Al se encuentra en el mismo orden en cuanto al factor de potencia por lo cual no se consideró que existiera alguna diferencia entre ellas. Sin embargo, en comparación con las muestras en película delgada obtenidas para el otro material tipo-*n*, el dióxido de estaño, estas se encontraron muy por debajo y poco competitivas por lo que para el módulo prototipo no se consideró emplear alguna de estas películas. Aunque, de acuerdo con la literatura, es posible mejorar las películas, cambiando el tiempo y tipo de secado, así como el tipo de depósito para favorecer otro tipo de crecimiento y obtener películas con mejores propiedades termoeléctricas.

### 6.3. Películas del calcogenuro ternario de Cu-Sb-S con 400 nm de sulfuro de antimonio inicial

#### 6.3.1. Caracterización por espectroscopia Raman de las películas CSS

La Figura 29 presenta los espectros Raman obtenidos de las muestras correspondientes a la primera serie de películas, en las cuales se estableció un espesor de 400 nm para la capa de sulfuro de antimonio.



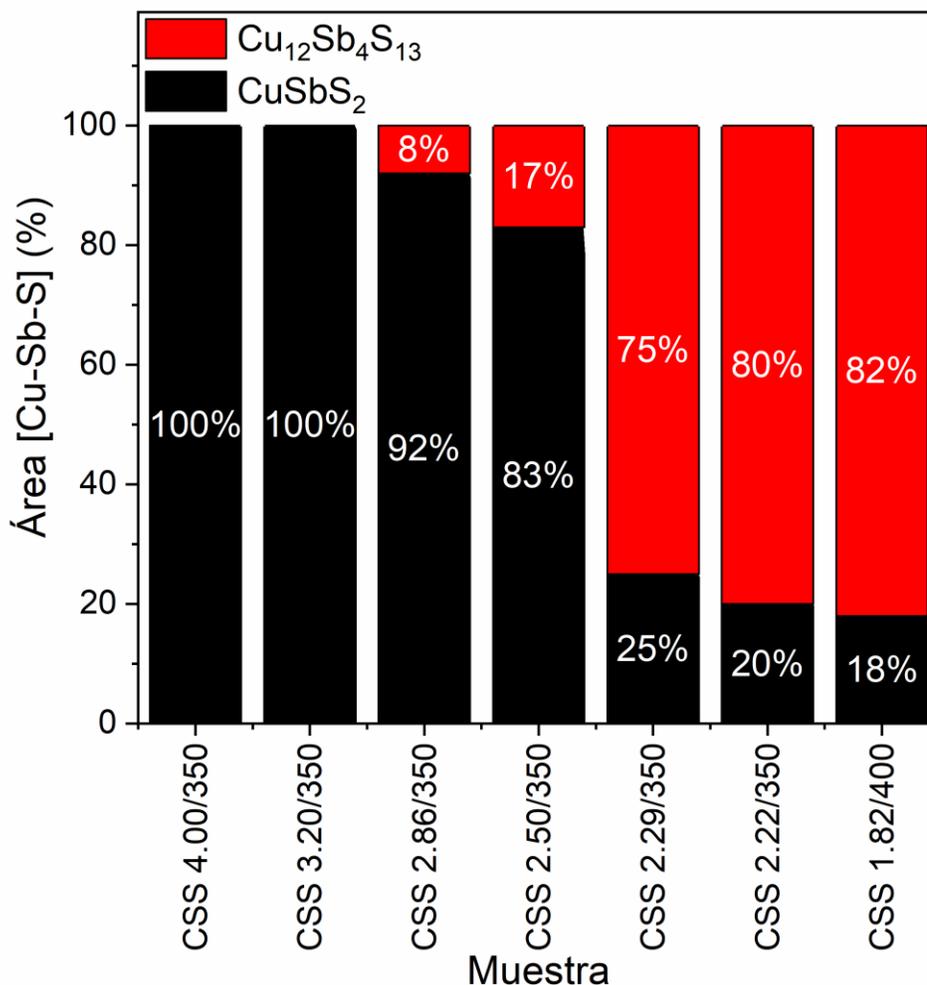
**Figura 29.** Espectros Raman de las películas CSS, a) con tratamiento térmico a 350 °C y b) a 400 °C.

En la Figura 29 se puede observar los espectros de las películas recocidas a 350 °C y 400 °C. En todos los espectros se observan dos modos vibracionales con centros marcados a 335 cm⁻¹ y 358 cm⁻¹, los cuales de acuerdo con la literatura son atribuibles a los compuestos CuSbS₂ y Cu₁₂Sb₄S₁₃ respectivamente (Baker et al., 2015; Rath et al., 2015; Du et al., 2017; Medina-Montes et al., 2018). La banda a 335 cm⁻¹ se encuentra cercana a los 329 cm⁻¹ y pertenece al compuesto CuSbS₂ de

acuerdo con la literatura (Du et al., 2017). Por otro lado, la banda Raman a  $358\text{ cm}^{-1}$  está cercana los  $355\text{ cm}^{-1}$  y se relaciona con el compuesto  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (Kharbish et al., 2009). En la Figura 29a) se puede observar el cambio de fases cuando la relación entre las capas de sulfuros disminuye. En este sentido, el espesor de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es de  $400\text{ nm}$  y el  $\text{CuS}$  se incrementó de espesor desde  $100\text{ nm}$  (CSS 4.00) hasta  $220\text{ nm}$  (CSS 2.22). Se puede observar que se va obteniendo una cantidad mayor de tetraedrita una vez que se tiene una mayor cantidad de  $\text{CuS}$  y manteniendo la temperatura de recocido constante. La única muestra recocida a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se observa en su mayoría la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . En las muestras CSS 2.86, CSS 2.50 y CSS 2.29 se puede observar que las fases de calcostibita y tetraedrita coexisten en mayor cantidad que en las muestras restantes. Se puede observar señales debajo de  $300\text{ cm}^{-1}$  que pudieran deberse a materiales precursores como  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (Medina-Montes et al., 2017). Esto se observa sobre todo en la muestra CSS 1.82/400. Las muestras CSS 4.00 y CSS 3.20 presentan solo una señal con centro a los  $335\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la fase  $\text{CuSbS}_2$ . No se observan señales que correspondan a fases binarias secundarias que pudiera deberse a presencia de los sulfuros precursores, como el  $\text{CuS}$  que puede presentar una señal a los  $470\text{ cm}^{-1}$  (Medina-Montes et al., 2018). Otro aspecto que se puede observar, son las intensidades, en este sentido, se puede ver una reducción de intensidades cuando las muestras presentan una mezcla de fases. Esto pudiera deberse a que existe una menor cantidad de material y a una calidad poco cristalina con relación a las muestras que presentan una de las dos fases en una mayor proporción. La muestra CSS 1.82, presenta una menor intensidad en sus señales, esto pudiera deberse a la temperatura a la que fue recocida, por lo que una mayor parte de material (sulfuros) pudo haberse evaporado y por tal razón la calidad cristalina disminuyó y además se obtuvo una menor cantidad de material. En las demás muestras, se puede ver una ligera presencia de las calcostibita, sobre todo en las muestras CSS 2.22/350 y CSS 1.86/400. Para determinar el porcentaje de fases coexistiendo en las muestras se empleó la ecuación de Medina-Montes y colaboradores (Medina-Montes et al., 2018). En esta ecuación fue necesario excluir la parte de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  que no reacciono. Basado en ello, la ecuación empleada fue la ecuación 24:

$$\text{Área}_{\text{Cu-sb-s}}(\%) = \frac{\text{Área}_{\text{Cu-sb-s}}}{\text{Área}_{\text{CuSbS}_2} + \text{Área}_{\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}}} \times 100 \quad (24)$$

donde  $\text{Área}_{\text{Cu-sb-s}}$  es el área de la banda Raman a  $335 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Área}_{\text{CuSbS}_2}$ ) o a  $358 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Área}_{\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}}$ ). De esta manera se pudo estimar la cantidad de fases presentes. Los resultados se muestran en la Figura 30.



**Figura 30.** Porcentaje de fases encontradas en las muestras CSS.

En la Figura 30 se confirma lo visto en los espectros Raman, donde se puede observar que al incrementar la cantidad de CuS, se favorece la formación de tetraedrita. Esto concuerda con investigaciones, donde se describió que al tener un

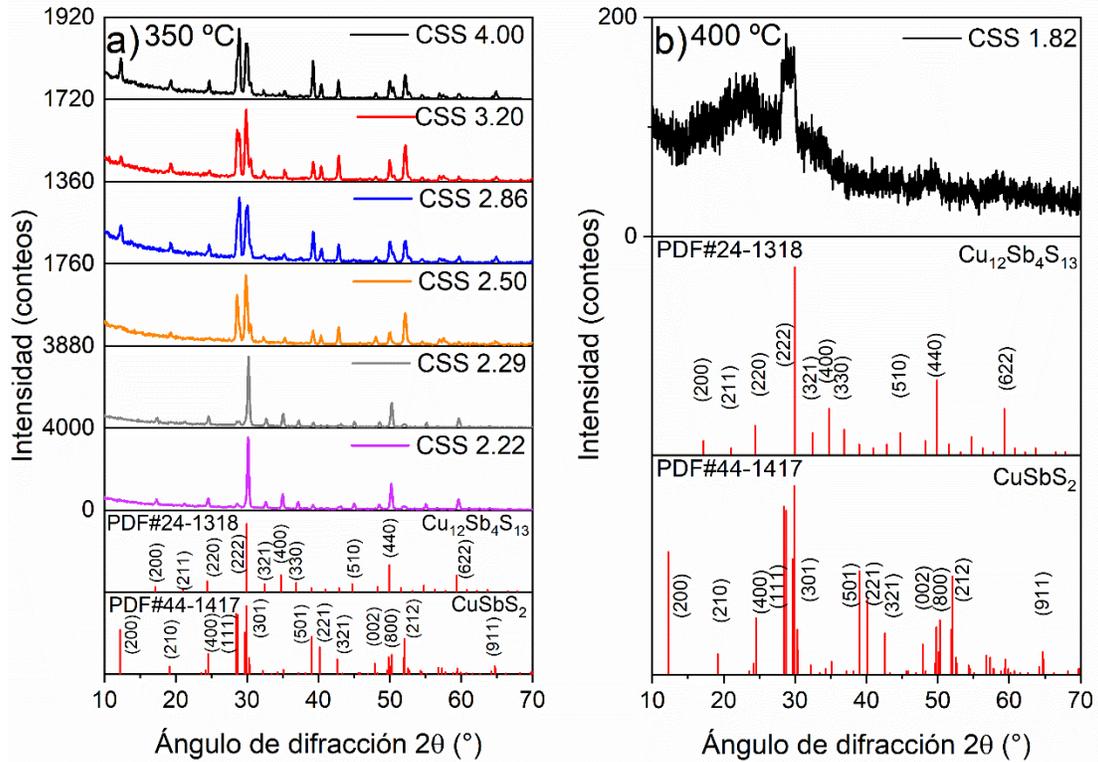
ambiente con Cu en exceso se favorece la formación de la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (Wan et al., 2016).

Esto resulta interesante, ya que las muestras con mezcla de fases pudieran tener algunas propiedades de menor calidad que en comparación a la fase pura. Esto no implica que las propiedades sean malas. Por ejemplo, la presencia de fases secundarias puede favorecer la formación de fronteras de grano o grietas que pudieran afectar la conductividad eléctrica y térmica del material (Borup et al., 2015). En este caso, pudiera ser que la mezcla de fases ocasione que se tengan muestras con un mayor coeficiente de Seebeck, menor conductividad térmica o mayor PF que respecto a que si se tuviera la fase pura. Estos resultados se muestran en las siguientes secciones.

### **6.3.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX) de las películas CSS**

La Figura 31 presenta los difractogramas de rayos X obtenidos para las muestras CSS. Los resultados de esta caracterización fueron comparados con las cartas PDF#44-1417 y PDF#24-1318 las cuales corresponden a  $\text{CuSbS}_2$  (ortorrómbico) y  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (cúbico). Esto debido al procedimiento empleado, ya que son las fases que se han reportado que se pueden obtener y que en Raman se pudieron observar.

Con ayuda de los difractogramas de rayos X se pudo llegar a la misma conclusión que por espectroscopia Raman. Esto es, que conforme aumenta la cantidad de CuS y se mantiene constante la cantidad de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se favorece la formación de la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Esto como ya se explicó, se debe al exceso de Cu. Las muestras CSS 2.29/350, CSS 2.22/350 y CSS 1.82/400 presentan una mezcla de fases, pero con la calcostibita en una menor proporción, lo cual concuerda con los resultados en Raman. Las relaciones entre espesores de capas de sulfuros iniciales concuerdan igual con trabajos anteriores, con relaciones altas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  que favorecen la formación de la calcostibita (Medina-Montes et al., 2018).



**Figura 31.** Difractogramas de rayos X de las películas CSS a) recocidas a 350 °C y b) a 400 °C.

Las muestras que solo presentan la formación de  $\text{CuSbS}_2$  muestran picos de difracción que son similares a la carta PDF#44-1417 perteneciente a la fase  $\text{CuSbS}_2$ . Estos picos con mayor intensidad y apreciables en los difractogramas se presentan en la Tabla 14.

Las muestras que presentan estos planos son las CSS 4.00/350 y CSS 3.20/350, que en Raman solo presentaron la fase de calcostibita. Se puede apreciar un ligero desplazamiento hacia la derecha en ambas muestras, que puede deberse a estrés en la red causado por las deficiencias estequiométricas en el material, debido a la evaporación durante el proceso de tratamiento térmico.

**Tabla 14.** Planos de difracción de rayos X de las muestras CSS 4.00/350 y CSS 3.20/350.

Planos	2(°) PDF#44-1417	2(°) CSS 4.00/350	2(°) CSS 3.20/350
(200)	12.201	12.3	12.4
(210)	19.141	19.3	19.3
(400)	24.537	24.7	24.6
(111)	28.447	28.8	28.6
(222)	29.950	29.9	29.9
(301)	29.909	30.1	30.2
(501)	39.050	39.2	39.3
(221)	40.166	40.3	40.4
(321)	42.613	42.8	42.8
(002)	47.863	48.0	48.0
(800)	50.275	50.1	50.0
(212)	52.033	52.2	52.2
(911)	64.677	64.8	64.9

Las muestras CSS 2.22/350 y CSS 1.82/400 muestran por espectroscopia Raman y por difracción de rayos X a la fase de tetraedrita en una mayor proporción, estas muestras revelan planos de Bragg de mayor intensidad similares a la carta PDF#24-1318 que corresponde a la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Algunas de las señales con mayor intensidad corresponden a los planos mostrados en la Tabla 15.

En ambos casos se observó un desplazamiento a la derecha, posiblemente por la deficiencia estequiométrica del material y debido al estrés causado por la coexistencia de ambas fases. En el caso de la muestra CSS 1.82/400 solo se pudieron visualizar dos planos de Bragg, los cuales fueron (222) y (440).

**Tabla 15.** Planos de difracción de rayos X de las muestras CSS 2.22/350 y CSS 1.82/350.

Planos	2(°) PDF#24-1318	2(°) CSS 2.22/350	2(°) CSS 1.82/400
(200)	17.170	17.3	--
(220)	24.366	24.5	--
(222)	29.950	30.1	30.0
(321)	32.411	32.6	--
(400)	34.714	35.0	--
(330)	36.899	37.1	--
(440)	49.902	50.2	49.9
(622)	59.303	59.6	--

Las muestras restantes presentan mezcla de fase de acuerdo con los resultados de Raman y lo mismo se observa por difracción de rayos X, donde se observó una combinación de señales correspondientes a ambas fases con un ligero desplazamiento hacia la derecha. En general se puede corroborar los resultados de Raman mediante difracción de rayos X.

Con los datos de los difractogramas fue posible calcular el tamaño promedio de los cristales que conforman al material depositado ( $D$ ). Para el cálculo se empleó la ecuación 22 y el promedio de las señales más intensas. Los resultados del cálculo se presentan en la Tabla 16. Los resultados son muy similares a los obtenidos en otras investigaciones (Medina-Montes et al., 2018). Con la observación que las muestras con tetraedrita disminuyen en su tamaño de cristal, esto pudiera deberse a lo complejo de la estructura, ya que al ser más compleja puede existir la probabilidad de fractura entre cristales. En la muestra CSS 1.82/400 el tamaño de cristal es menor, lo cual se ve reflejado en un mayor ancho del pico de difracción a la altura media máxima. Además de que da como resultado un difractograma con mayor relación ruido/señal con respecto a los otros patrones, esto debido a la temperatura de recocido. Una temperatura alta y con poca cantidad de CuS al inicio

pudo haber favorecido a la evaporación de los sulfuros lo que creo una película de baja calidad cristalina.

### 6.3.3. Análisis EDS de las películas CSS

La Tabla 16 muestra la composición elemental de las muestras CSS tratadas a una temperatura de 350 y 400 °C. Todas las muestras presentan una diferencia entre la composición ideal y la experimental. Las muestras CSS 4.00/350 y CSS 3.20/350 que presentaron solo la fase  $\text{CuSbS}_2$ , por espectroscopia Raman y difracción de rayos X, presentaron un exceso de Cu y deficiencias de S. Lo mismo sucedió con las muestras que presentaron mezcla de fases. Las muestras CSS 2.29/350, CSS 2.22/350 y CSS 1.82/400 presentaron un porcentaje elemental similar a otro trabajo, donde se depositaron las películas a partir de un blanco y por evaporación de haz de electrones (*e-beam* en inglés) aplicando una corriente de 40 mA. En este trabajo también se reportó mezcla de fases, sobre todo CuS,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  y siendo la fase mayoritaria  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (Prem Kumar et al., 2018). Los porcentajes elementales en este trabajo fueron 55.2 % atómico para el Cu, 7.6 % atómico para el Sb y 36.9 % atómico para el S.

**Tabla 16.** Resultados del análisis EDS de las películas CSS.

Muestra (CSS-relación de capas/temperatura)	(%) Atómico			Tamaño de cristal (nm)	Espesor de las películas (nm)
	Cu	Sb	S		
CSS 4.00/350	36.16	22.15	41.70	26	420
CSS 3.20/350	37.97	20.51	41.53	28	440
CSS 2.86/350	39.24	19.69	41.08	27	465
CSS 2.50/350	38.30	20.59	41.11	30	480
CSS 2.29/350	51.99	13.05	34.96	28	490
CSS 2.22/350	50.54	11.49	37.97	28	505
CSS 1.82/400	53.40	11.83	34.78	12	495
<b><math>\text{CuSbS}_2^*</math></b>	<b>25.0</b>	<b>25.0</b>	<b>50.0</b>		
<b><math>\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}^*</math></b>	<b>41.38</b>	<b>13.79</b>	<b>44.83</b>		

Debido a la variación del espesor de la capa de CuS se tienen las variaciones de Cu, cuando se incrementa la cantidad CuS inicial, se favorece la formación de  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  y por lo tanto se tiene un mayor porcentaje de Cu. Sin embargo, no se tiene en ninguna muestra los porcentajes atómicos que concuerden con la estequiometría ideal. Esto puede deberse también al proceso de recocido, mediante el cual, aunque se tenga una sola fase, se tiene pérdidas de S debido a que es un elemento que se puede evaporar más fácil de los tres que conforman al compuesto. Esto a su vez permite un mayor porcentaje de Cu al final en la muestra. Una forma de solucionar sería aplicando una atmósfera de S en la etapa de recocido o disminuyendo el tiempo del tratamiento, aunque esto último no podría favorecer que se difundan las capas de sulfuro y al final se tengan restos de los materiales precursores.

En una investigación anterior del grupo de trabajo, se encontró que las mejores condiciones que favorecen el crecimiento de la película de  $\text{CuSbS}_2$  y con estequiometría muy cercana a la ideal fueron una relación entre  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuS}$  de 2.50 y una temperatura de recocido de 350 °C por 2 h (Medina-Montes et al., 2018). Sin embargo, al repetir dichas condiciones no se obtuvo el mismo resultado, y las muestras que contiene solo  $\text{CuSbS}_2$  tienen deficiencias de S. Esta deficiencia podría afectar sobre todo las muestras que contiene a la calcostibita como fase pura, ya que, recordando, ambas fases son semiconductores tipo-*p*. Por lo tanto, los portadores mayoritarios son huecos aportados por el S, al disminuir este se reduce la conductividad eléctrica del material. En el caso de las muestras que presentan una mezcla de fase, donde la fase principal es  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  o esta fase se encuentra pura, no representaría un problema significativo en la conductividad eléctrica. Esto ya que, si se reduce la concentración de portadores de carga, pero se mantiene en el orden de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  se podría tener un material termoeléctrico con el mayor valor de *ZT* como se ve en la Figura 4.

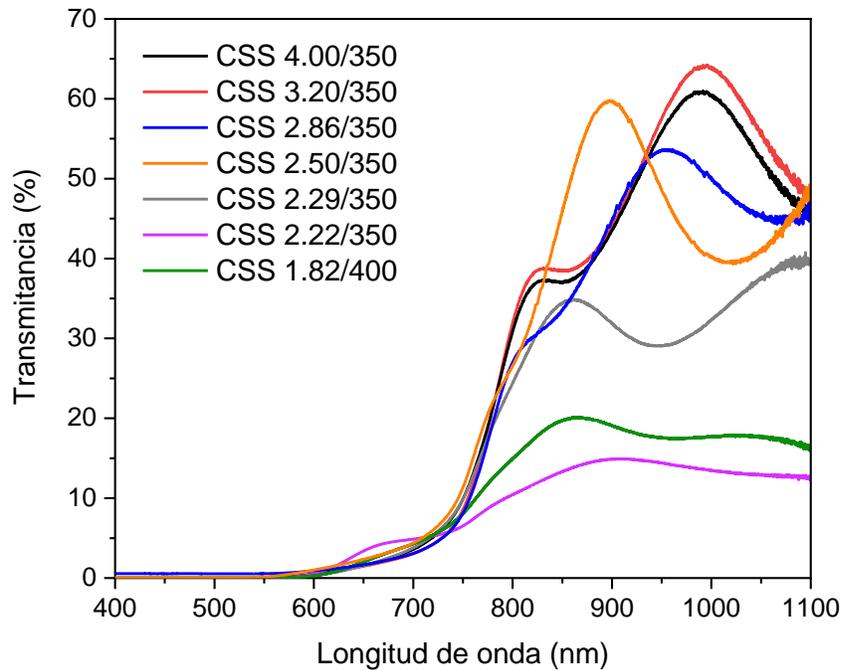
#### 6.3.4. Caracterización óptica

La Figura 32 presenta los espectros de transmitancia de las películas delgadas obtenidas. Las muestras CSS 4.00/350, CSS 3.20/350 y CSS 2.86/350 tienen un espectro muy parecido, con un borde de absorción cercano a una longitud de onda de 735 nm y una transmisión máxima cercana al 65 % para una longitud de onda aproximada de 900 nm. Las dos primeras muestras son las que presentan solo la fase  $\text{CuSbS}_2$  tanto en espectroscopia Raman y difracción de rayos X, mientras que la tercera muestra presenta un porcentaje de tetraedrita, aunque es pequeño, solo el 8%. Este resultado puede ayudar a concluir que existen ciertos porcentajes en los que la fase secundaria afecta muy poco en los espectros de transmisión de las muestras. Ya que como se puede observar, los bordes de absorción son muy similares y lo que se reduce es el porcentaje de transmitancia.

La muestra CSS 2.50/350 presentó un espectro diferente a las tres primeras muestras, ya que contiene mezcla de fases, pero en mayor porcentaje que la muestra CSS 2.86/350, alcanzando un 17%, más del doble que la muestra mencionada, el borde de absorción es similar a las otras muestras, pero el espectro presenta un máximo de transmitancia cerca de los 900 nm. La muestra CSS 2.29/350 tiene un borde de absorción muy cercano al de las muestras anteriores, pero el espectro es similar al de la muestra CSS 2.50/350, esto pudiera ser explicado por la mezcla de fases que tienen ambas muestras, por lo que el espectro empieza a ser similar al que presenta la tetraedrita. El espectro de esta muestra presentó una transmitancia menor y un cambio en el espectro, con el máximo de transmitancia cerca de los 900 nm de longitud de onda, lo que confirmaría la presencia de las dos fases coexistiendo.

La muestra CSS 2.22/350 tiene un espectro muy diferente a las demás muestras, esto se debe a que se encontró que esta muestra tiene una mayor cantidad de la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (80%). Tiene un borde de absorción cercano a los 600 nm de longitud de onda y una transmitancia por debajo del 15%, además de tener uno de

los mayores espesores. Además, el máximo de transmitancia muestra un desplazamiento a la izquierda.

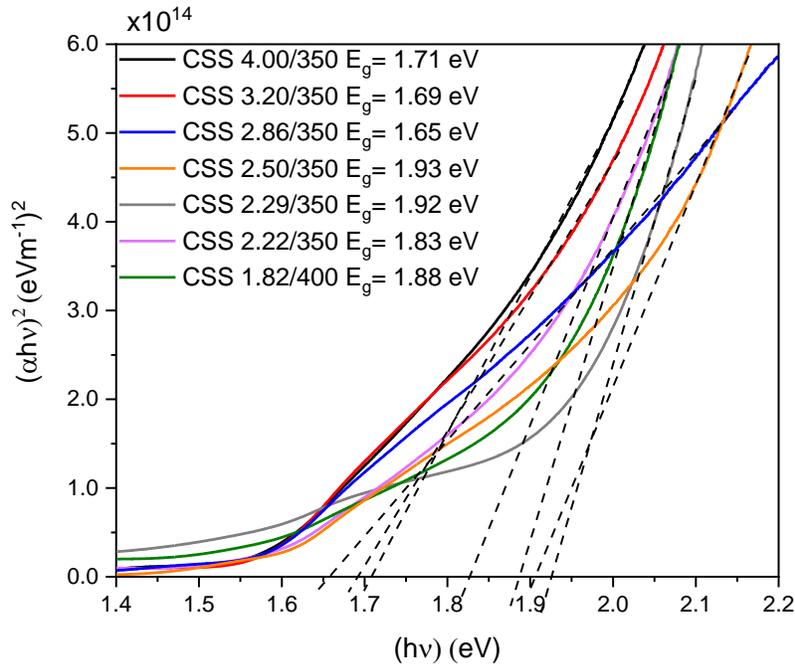


**Figura 32.** Espectros de transmitancia de las películas CSS.

Por último, la muestra CSS 1.82/400 tiene un espectro muy similar al de la muestra CSS 2.22/350. Esto se explica dado que ambas tienen porcentajes similares de ambas fases, la diferencia radica en que el espesor de la muestra CSS 1.82/400 es menor. La reducción del espesor se debe a la temperatura de recocido, ya que la temperatura en combinación con el arrastre provocado por el N<sub>2</sub> creó una película delgada y con una pobre calidad cristalina, como se pudo observar por difracción de rayos X.

La Figura 33 presenta el ancho de banda prohibida estimado para las muestras. Para esto se empleó la ley de Beer-Lambert para calcular la absorbancia y el coeficiente  $\alpha$ . Posteriormente, el ancho de banda prohibido fue estimado con ayuda del modelo de bandas parabólicas de Tauc. La Figura 33 muestra la extrapolación

de la región lineal de  $(\alpha hv)^2$  vs  $hv$  al eje de las x. Los espesores empleados, fueron los que se obtuvieron mediante perfilometría y reportados en la Tabla 16.



**Figura 33.** Anchos de banda prohibidos estimados para las muestras CSS.

Las muestras CSS 4.00/350 y CSS 3.20/350 tienen un ancho de banda prohibido muy similar con 1.71 eV y 1.69 eV respectivamente. Esto se debe a que ambas muestras tienen solo la presencia de  $\text{CuSbS}_2$  y por lo tanto el ancho de banda prohibido es muy similar al reportado en la literatura, el cual va de 1.4 eV a 1.6 eV (Yang et al., 2014; Welch et al., 2015; Riha et al., 2017; Medina-Montes et al., 2018). La diferencia puede deberse a las deficiencias estequiométricas que presentan ambas muestras con respecto al valor ideal. La muestra CSS 2.86/350, presentó un ancho de banda prohibido similar a las muestras anteriores, pero como se observa en los espectros de transmitancia y dado el poco contenido de calcostibita presente, el resultado no se ve afectado por la presencia de una fase secundaria. Las muestras que presentan mezclas de fases, con un porcentaje mayor al 8% tienen un ancho de banda mayor al de la calcostibita, como el caso de la muestra CSS

2.50/350 y CSS 2.29/350 que tienen un ancho de banda de 1.93 y 1.92 eV, respectivamente. En cuanto a las muestras CSS 2.22/350 y CSS 1.82/400 tienen un ancho de banda de 1.83 eV y 1.88 eV respectivamente. Estos valores son muy cercanos a los reportados para películas delgadas de  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  obtenidos por evaporación por haz de electrones (Prem Kumar et al., 2018). Es importante mencionar que, en el trabajo de referencia, las muestras también presentaron mezcla de fases por lo que los resultados son similares.

### **6.3.5. Caracterización eléctrica**

La Tabla 17 presenta los resultados de las mediciones eléctricas obtenidas mediante la medición por Efecto Hall. Para ello se emplearon muestras de 1x1 cm en la configuración de van der Pauw.

Los valores de las muestras que contienen solo calcostibita están muy alejados de los valores reportados en la literatura. La concentración de portadores de carga reportada es de ( $10^{15}$  a  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ ) (Yang et al., 2014; Welch et al., 2015; Riha et al., 2017; Medina-Montes et al., 2018). Por lo que se puede ver que es muy baja, esto se debe a que existe deficiencias de azufre. Recordando, que ambas fases son clasificadas como semiconductores tipo-*p*, por lo tanto los huecos son aportados por el elemento azufre dentro del compuesto. Al tener deficiencias con respecto a la estequiometría ideal, se reducen la concentración de huecos y por lo tanto decae la conductividad eléctrica. Esto concuerda con la teoría y explicado en otro trabajo de investigación, donde se explica que al haber un decremento de azufre la concentración de portadores de carga decae (Sun et al., 2017). La deficiencia de azufre, como ya se mencionó, provoca un decremento en la concentración de portadores de carga y por lo tanto una mayor resistividad eléctrica y una menor conductividad, este último valor es menor al reportado en trabajos previos (Wubet y Kuo, 2014; Medina-Montes et al., 2018). También, se pueden observar mobilities muy altas, debido a que las interacciones entre portadores de carga son bajas dado sus bajas concentraciones.

**Tabla 17.** Propiedades eléctricas de las muestras CSS.

Muestra	Concentración de portadores $n_h$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Movilidad $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistencia de cuadro ( $\Omega/\square$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	Conductividad $\sigma$ ( $1/\Omega\text{cm}$ )
CSS 4.00/350	$2.869 \times 10^{14}$	4.499	$2.324 \times 10^7$	$4.381 \times 10^2$	$3.296 \times 10^{-3}$
CSS 3.20/350	$6.388 \times 10^{13}$	3.259	$5.685 \times 10^7$	$2.587 \times 10^3$	$4.091 \times 10^{-4}$
CSS 2.86/350	$5.812 \times 10^{14}$	62.371	$3.919 \times 10^6$	$1.901 \times 10^2$	$5.696 \times 10^{-3}$
CSS 2.50/350	$1.853 \times 10^{15}$	31.122	$2.517 \times 10^5$	$3.804 \times 10^1$	$2.628 \times 10^{-2}$
CSS 2.29/350	$2.185 \times 10^{20}$	2.024	$3.795 \times 10^2$	$1.518 \times 10^{-2}$	$6.588 \times 10^1$
CSS 2.22/350	$3.725 \times 10^{22}$	0.026	$4.357 \times 10^2$	$1.915 \times 10^{-3}$	$5.223 \times 10^2$
CSS 1.82/400	$4.195 \times 10^{22}$	0.035	$4.323 \times 10^1$	$1.990 \times 10^{-3}$	$5.025 \times 10^2$

Por otro lado, las muestras CSS 2.86/350, CSS 2.50/350, CSS 2.29/350, como se puede observar en la tabla, sufrieron un incremento en la concentración de portadores. Este incremento va relacionado con un incremento en la formación de la fase de tetredrita. Por lo tanto, estas muestras presentan una conductividad mayor con respecto a las muestras anteriores y movilidades menores, ya que existe a parte de la interacción con la red por parte de los portadores de carga, una mayor interacción entre ellos. Aunque existen dos fases, la concentración de portadores de cargas y la conductividad tienen una tendencia hacia la fase prominente y siendo afectada por la fase secundaria. Este efecto ha sido descrito en algunos trabajos y en una revisión donde se explica que la fase secundaria afectará a la concentración de portadores de carga de la fase principal (Borup et al., 2015). Las muestras CSS 2.22/350 y CSS 1.82/400 presentaron las concentraciones de portadores más altas de esta serie de películas y las conductividades más altas. Con valores muy similares a trabajos previos (Medina-Montes et al., 2018; Prem Kumar et al., 2018). Las muestras contienen un mayor porcentaje de tetraedrita, aunque presentan una

deficiencia de azufre con respecto a la estequiometría ideal. Estos dos factores pudieron afectar aún más la conductividad y la concentración de portadores de carga, ya que probablemente en condiciones ideales, tengan valores mayores. En este mismo caso, la muestra CSS 1.82/400 tiene valores muy cercanos a la muestra CSS 2.22/350, ya que, aunque tiene un mayor porcentaje de tetraedrita presente, la diferencia no es muy significativa. Además, por el hecho de mostrar una menor calidad cristalina, esto pudo afectar que no tuviera mejores propiedades eléctricas dadas la imperfecciones que pudo haber presentado.

### **6.3.6. Coeficiente de Seebeck y Factor de Potencia**

La Tabla 18 presenta los resultados de coeficiente de Seebeck para las muestras CSS, así como los resultados para el factor de potencia. Este último se obtuvo multiplicando el coeficiente de Seebeck al cuadrado por la conductividad eléctrica.

Todas las muestras tienen coeficientes de Seebeck similares o mayores para con respecto a lo reportado en la literatura, dentro de los cuales destaca  $56.69 \mu\text{V/K}$  a  $340 \text{ K}$  y  $56.0 \mu\text{V/K}$  a temperatura ambiente, este último obtenido en una simulación computacional (Tablero, 2014; Heo et al., 2015). La muestra CSS 4.00/350 tiene el valor más grande de coeficiente de Seebeck. Esto se debe a su baja concentración de portadores lo que da como resultado una baja conductividad eléctrica y una probable conductividad térmica, lo que hace que la muestra sea prácticamente aislante. Como se pudo observar en la Figura 4, una muestra con baja concentración de portadores presentara un coeficiente de Seebeck mayor. Esto dado que existe una mayor diferencia de temperatura entre sus extremos y habrá una mayor diferencia de voltaje. Sin embargo, dada las condiciones aislantes no hay un flujo de este potencial generado. Lo consecuencia de esto es el PF muy pequeño que se obtiene, ya que la conductividad eléctrica es muy pequeña. El mismo efecto fue observado en la muestra CSS 3.20/350, la cual solo presenta calcostibita como fase principal. Para las muestras CSS 2.86, CSS 2.50 y CSS 2.29 tratadas a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , va en aumento mientras que el coeficiente de Seebeck disminuye.

**Tabla 18.** Resultados de coeficiente de Seebeck y Factor de potencia de las muestras CSS.

Muestra	Coeficiente de Seebeck S ( $\mu\text{V} / \text{K}$ )	Factor de potencia $S^2\sigma$ ( $\mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ ) Película: 2.30 a 495 K Volumen: 13.00 a 495 K (Prem Kumar et al., 2018)
CSS 4.00/350	147.0	$7.12 \times 10^{-5}$
CSS 3.20/350	55.0	$1.34 \times 10^{-6}$
CSS 2.86/350	605.0	$2.08 \times 10^{-3}$
CSS 2.50/350	181.0	$8.61 \times 10^{-4}$
CSS 2.29/350	71.7	0.34
CSS 2.22/350	54.3	1.54
CSS 1.82/400	75.6	2.87*

Lo cual es explicado por la presencia de tetraedrita en la muestra. Esta fase presenta una mayor concentración de portadores de carga y por lo tanto una mayor conductividad eléctrica y térmica.

Finalmente, las muestras CSS 2.22/350 y CSS 1.82/400 presentan un mayor porcentaje de tetraedrita, comprobado por Raman y difracción de rayos X. La primera con un valor de  $1.54 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$  y la segunda con  $2.87 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ . El segundo valor es superior al reportado en trabajos previos de  $2.30 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$  para películas delgadas, aunque este valor se obtuvo al medir el coeficiente de Seebeck a una temperatura de 495 K (Prem Kumar et al., 2018). En esta investigación la medición se realizó a  $60^\circ\text{C}$  ( $\sim 333\text{ K}$ ) por lo que probablemente se puedan tener incluso valores mayores. Incluso la película CSS 1.82/400 supera el valor reportado, aunque la muestra presenta deficiencias estructurales que se pueden ver a simple vista. Por otro lado, en comparación con trabajos previos, este proceso no requiere de fabricar un blanco por medio de reacción en estado sólido y posterior tratamiento

térmico y densificado. Por lo que se tienen ahorros en tiempos y energía, obteniendo resultados de propiedades termoeléctricas muy similares.

Sin embargo, las películas obtenidas mediante este proceso estuvieron lejos de los resultados esperados, sobre todo en la concentración de portadores de carga, ya que al presentar un gran porcentaje de calcostibita, se obtuvieron concentraciones bajas de portadores de carga, lo que provocó factores de potencia bajos.

Por esta razón se consideró disminuir la relación entre espesores de sulfuros, siendo dos opciones, la primera: el incremento del espesor de la capa de sulfuro de cobre y la segunda: la reducción del espesor de la capa de sulfuro de antimonio. Esta última fue la que se consideró más viable, por el hecho de que, si se aumenta el espesor de la capa de sulfuro de cobre, pudiera afectarse el proceso de difusión entre las capas de sulfuros. Lo que pudiera afectar los tiempos de recocido o las temperaturas de recocido, pudiendo aumentar en ambos casos. Sin embargo, como se pudo observar, a 400 °C se afecta las propiedades cristalinas del material en una mayor medida.

El espesor que se decidió trabajar fue de 320 nm para el sulfuro de antimonio, después de una serie de pruebas preliminares, además de que permite obtener películas delgadas, es decir menores a un micrómetro de espesor. Los espesores para la capa de sulfuro de cobre se ajustaron a 150, 180, 200 y 220 nm.

En la siguiente sección se describe los resultados de estas muestras.

Es importante mencionar que parte de esta sección fue presentada en la conferencia internacional del CEE en el año 2021 y fue publicada en IEEE Xplore. DOI: 10.1109/CCE53527.2021.9633034. Ver Anexo 1.

## **6.4. Películas del calcogenuro ternario de Cu-Sb-S con 320 nm de sulfuro de antimonio inicial**

### **6.4.1. Caracterización por espectroscopia Raman de las películas CuSbS**

La Figura 34 muestra los espectros Raman de las muestras llamadas CuSbS, en dicha figura se pueden apreciar las señales con centros en  $335$  y  $356\text{ cm}^{-1}$ , estas señales son atribuibles a los modos vibracionales de los compuestos calcostibita ( $\text{CuSbS}_2$ ) y tetraedrita ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) respectivamente (Baker et al., 2015; Rath et al., 2015; Du et al., 2017; Medina-Montes et al., 2018; Trejo-Zamudio et al., 2021). El modo vibracional representado por la señal con centro en  $335\text{ cm}^{-1}$  es atribuible al modo vibracional de estiramiento del enlace Sb-S en el compuesto  $\text{CuSbS}_2$  y se encuentra muy cercano a los reportado en la literatura, a los  $329\text{ cm}^{-1}$  (Du et al., 2017). La señal con centro a  $356\text{ cm}^{-1}$  ha sido reportada en la literatura con anterioridad y ha sido relacionada con modos vibracionales de estiramiento del enlace Sb-S en la estructura de la tetraedrita (Kharbish et al., 2009; Rath et al., 2015; Medina-Montes et al., 2018). Los espectros Raman muestran que las dos fases,  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  coexisten en las muestras con mayor o menor proporción, por lo que se puede atribuir que esto depende de la temperatura y la relación de espesores de los precursores empleados inicialmente, tal como sucedió con las películas con un espesor inicial de  $400\text{ nm}$  de sulfuro de antimonio. Sin embargo, como se puede apreciar, al disminuir el espesor del sulfuro de cobre y manteniendo espesores similares de sulfuro de cobre, se puede apreciar que el compuesto que se favorece es la tetraedrita ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ). En este caso, se ven beneficiadas las muestras debido a que este compuesto presenta mejores propiedades termoeléctricas.

Como fue analizado con las muestras CSS y como se puede apreciar en un primer momento al analizar los espectros de estas muestras. Se pudo llegar a la misma conclusión, y es que al incrementar la cantidad inicial de CuS, es decir teniendo una mayor cantidad de Cu inicial, se favorece la formación de  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Este mismo fenómeno se ha descrito con anterioridad en trabajos donde se sintetiza el material en volumen (polvos) y con temperaturas de tratamiento (recocido) mayores a los

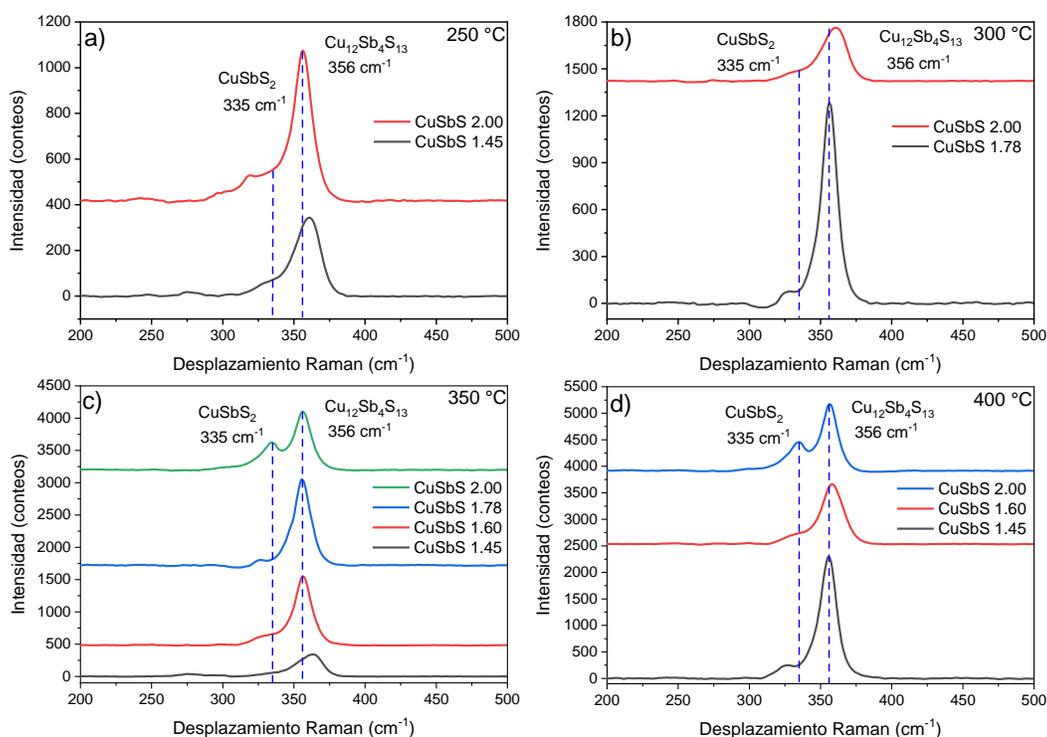
350 °C. Además, se puede apreciar que, al aumentar la cantidad de Cu, es decir mayor cantidad inicial de CuS y relaciones de sulfuros menores, se obtienen muestras que presentan señales con mayor intensidad a los 356  $\text{cm}^{-1}$ , como son las muestras CuSbS 1.78/300, CuSbS 1.78/350, CuSbS 1.60/350, CuSbS 1.60/400 y CuSbS 1.45/400.

Como se puede observar en la Figura 34, la muestra CuSbS 2.00, tratada a 350 °C y la muestra CuSbS 2.00 tratada a 400 °C presentan la fase CuSbS<sub>2</sub> en una mayor cantidad que las demás muestras. Mientras que la muestra CuSbS 2.00 tratada a 250 °C y CuSbS 2.00 tratada a 300 °C presentan en una menor proporción del compuesto CuSbS<sub>2</sub>.

Las otras muestras solo presentan una señal con centro en 356  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al modo vibracional Sb-S perteneciente a la fase Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, aunque con menor intensidad y casi imperceptible se encuentra la señal con centro a los 335  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la fase CuSbS<sub>2</sub>, por lo que se puede concluir que todas las muestras presentan la mezcla de fases. También se puede apreciar que algunas de las muestras tienen un ligero desplazamiento hacia la derecha, como las muestras CuSbS 1.45/250, CuSbS 2.00/300 y CuSbS 1.45/350. Este desplazamiento indica estrés en la red del material, debido a la mezcla de fases entre ellas y las diferencias estequiométricas que pudieran estar presentes en las muestras. Sin embargo, no se aprecian señales que correspondan a los precursores empleados a otras fases secundarias, como es la señal a los 470  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es asociada con la presencia de CuS (Hurma y Kose, 2016; Medina-Montes et al., 2018). Al observar el ancho a la altura media de las señales, (*FWHM*, por sus siglas en inglés), se puede apreciar que en las mismas muestras (CuSbS 1.45/250, CuSbS 2.00/300 y CuSbS 1.45/350), el ancho es mayor con respecto a las demás muestras, lo que indica una menor calidad cristalina en dichas muestras, lo cual puede deberse a la desviación estequiométrica de lo ideal.

En las muestras CuSbS 1.78/300 y CuSbS 1.78/350 se puede apreciar una banda con centro a los 326  $\text{cm}^{-1}$ , la cual se ha reportado pudiera deberse a la presencia

del compuesto  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , el cual, de acuerdo con la literatura presenta una señal con centro en  $330\text{ cm}^{-1}$  (Chalapathi et al., 2018; Prem Kumar et al., 2018). Sin embargo, como se puede ver más adelante, en rayos X no se apreció dicha fase, por lo que pudiera deberse a defectos cristalinos de la red, propiciados por defectos estequiométricos o a la misma presencia de la fase  $\text{CuSbS}_2$ .

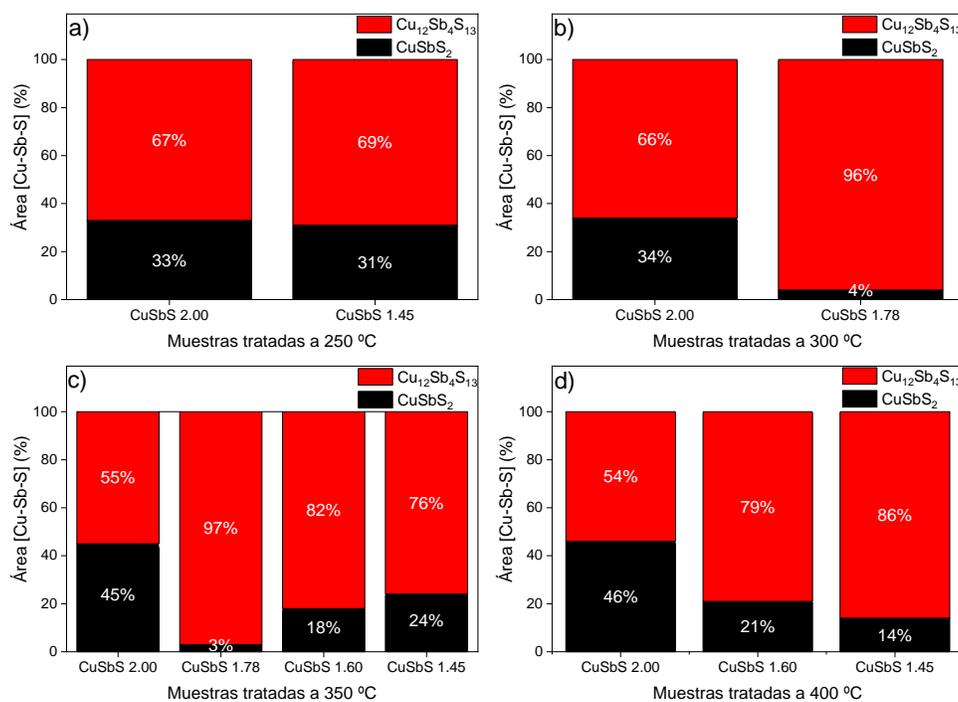


**Figura 34.** Espectros Raman de las muestras  $\text{CuSbS}$ , con  $320\text{ nm}$  de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  iniciales.

Al igual que las muestras CSS, se empleó la ecuación reportada por Medina-Montes y colaboradores para cuantificar el porcentaje de fases presentes en cada muestra, para lo cual fue necesario excluir las señales correspondientes a fases secundarias o precursores que no reaccionaron. La ecuación 24 fue nuevamente empleada y con ella se pudo determinar la cantidad de calcostibita ( $\text{CuSbS}_2$ ) y tetraedrita ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) presentes en las muestras. Los resultados se muestran en la Figura 35, en los cuales se emplearon las áreas debajo de las señales a  $335$  y  $356\text{ cm}^{-1}$ , por lo que se realizó la deconvolución de dichas señales.

De acuerdo con los resultados de la Figura 35, se puede observar de manera general lo descrito con anterioridad, al incrementar la cantidad de Cu inicial se favorece la formación de  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Esto se observa en la Figura 35a), 35b) y 35d), en dichos incisos se observa que el porcentaje de  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  incrementa y decrece la cantidad de  $\text{CuSbS}_2$  cuando la relación de sulfuros iniciales disminuye, es decir, incrementa el espesor de CuS inicial, esto mientras la temperatura de recocido es constante.

En la Figura 35c) se puede observar, en las muestras CuSbS 2.00/350 y CuSbS 1.78, que nuevamente, al disminuir la relación entre los espesores se favorece la formación de  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Sin embargo, en las muestras restantes CuSbS 1.60/350 y CuSbS 1.45/350 comienza a incrementar la cantidad de  $\text{CuSbS}_2$ . En la literatura no se encontró información respecto al fenómeno observado, aunque esto pudiera deberse a que parte de la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ya formada se descomponga en  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  e incluso en otros compuestos volátiles a estas temperaturas, por lo que no presentarían señales ni en el análisis Raman ni difracción de rayos X.



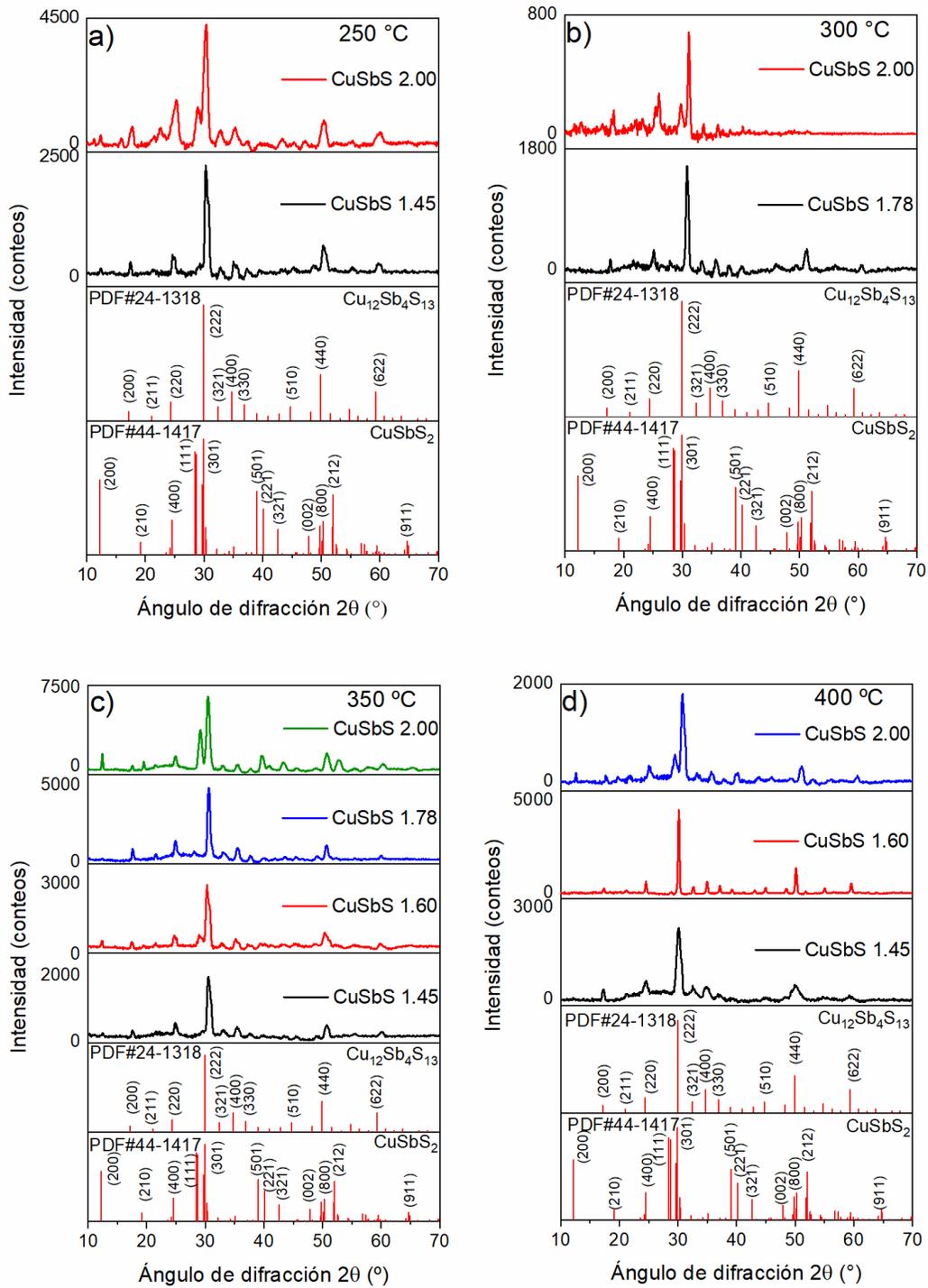
**Figura 35.** Porcentajes de fases presentes en las muestras CuSbS.

Por otro lado, se puede observar que, en algunos casos, como las muestras CuSbS 2.00 presentan una variabilidad de porcentajes de fases cuando se incrementa la temperatura. La fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  disminuye en cantidad una vez que se aumenta la temperatura. En estos casos se tiene una mayor cantidad de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  inicial por lo que se espera se favorezca la formación de  $\text{CuSbS}_2$ , y se pudo observar que, al aumentar la temperatura, se aumenta la cantidad de dicha fase. Esto puede deberse al hecho de que parte de la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  formada, reaccione con  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  el cual se encuentra en exceso, obteniéndose como producto  $\text{CuSbS}_2$  (Medina-Montes et al., 2018).

#### **6.4.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX) de las películas CuSbS**

La Figura 36 muestra los patrones de difracción (DRX) de las películas delgadas recocidas (tratadas a temperaturas de 250°C, 300 °C, 350 °C y 400 °C). Los patrones de difracción de las muestras fueron comparados con las cartas correspondientes, PDF#44-1417 y PDF# 24-1318 para el compuestos  $\text{CuSbS}_2$  (estructura ortorrómbica) y  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (estructura cúbica) respectivamente. Esto debido a que son las únicas fases detectadas en DRX y espectroscopia Raman y que, de acuerdo con la literatura, son las fases que se pueden obtener por el procedimiento empleado.

La Figura 36a) permite observar que, al aumentar el espesor inicial de sulfuro de cobre, el compuesto  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  se ve favorecido y se obtiene en mayor cantidad que el compuesto  $\text{CuSbS}_2$ , esto es cuando la temperatura permanece constante, lo mismo observado por espectroscopia Raman. Lo mismo se pudo observar en las muestras obtenidas a 300 y 400 °C. En dichas muestras al aumentar la cantidad de sulfuro de cobre inicial, se obtiene la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  en mayor cantidad y las señales correspondientes a los planos de la fase  $\text{CuSbS}_2$  disminuyen en intensidad e incluso desaparecen en algunas muestras, como es la muestra CuSbS 1.78/300.



**Figura 36.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras CuSbS.

Las muestras con una relación de 1.78 entre el sulfuro de antimonio y sulfuro de cobre, cuando son tratadas a 300 y 350 °C presentan prácticamente la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , desapareciendo en ellas, planos correspondientes a la fase  $\text{CuSbS}_2$ , como lo es el plano (111). Estos resultados concuerdan con los observado por espectroscopia Raman. Las muestras con una mayor cantidad de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  inicial, sobre todo las muestras con una relación de 2.00, presentan ambas fases coexistiendo a las diferentes temperaturas, lo que coincide con algunos trabajos previos como el de Medina-Montes y colaboradores (Medina-Montes et al., 2018). Las muestras  $\text{CuSbS}$  1.60 y  $\text{CuSbS}$  1.45 tratadas a diferentes temperaturas, también presentan las dos fases coexistiendo.

En los patrones de difracción de la Figura 36 también se puede observar que existe un ligero desplazamiento hacia la derecha con respecto a las cartas de referencia. Esto se debe a estrés dentro de la red del material, debido prácticamente a diferencias estequiométricas con respecto al material de referencia, así como la misma presencia de ambas fases.

Las muestras presentan, de manera general, los planos correspondientes a la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , entre los que se encuentran los planos de la Tabla 19.

Por otro lado, en las muestras que presentan ambas fases coexistiendo, se pueden observar señales que corresponden a los planos de la fase  $\text{CuSbS}_2$ . Entre los planos se encuentran los descritos en la Tabla 19 que corresponde a la carta PDF#44-1417, los cuales se observan con menor intensidad conforme se aumenta la cantidad de  $\text{CuS}$  inicial en las muestras, mientras que otros planos no se apreciaron. También es importante mencionar que se distingue un desplazamiento en todas las muestras hacia la derecha, en algunos casos superior a  $0.5^\circ$ . Lo cual como se ha mencionado con anterioridad puede deberse a las deficiencias estequiométricas o a la combinación de las mismas fases.

**Tabla 19.** Planos de difracción de rayos X para algunas muestras CuSbS.

<b>Planos</b>	<b>PDF#24-1318</b>	<b>CuSbS 1.78/300</b>	<b>CuSbS 1.78/350</b>	<b>CuSbS 2.00/300</b>
	<b>2(°)</b>	<b>2(°)</b>	<b>2(°)</b>	<b>2(°)</b>
(200)	17.170	17.7	17.6	18.0
(220)	24.366	24.9	24.8	25.2
(222)	29.950	30.5	30.4	30.9
(321)	32.411	32.9	32.9	33.3
(400)	34.714	35.2	35.4	35.9
(330)	36.899	37.5	37.4	37.9
(440)	49.902	50.4	50.5	--
(622)	59.303	59.9	60.0	--
<b>Planos</b>	<b>PDF#44-1417</b>			
	<b>2(°)</b>			
(200)	12.102	--	--	12.7
(400)	24.537	--	--	25.6
(111)	28.447	--	--	29.0
(410)	28.728	--	--	29.6
(301)	29.909	--	--	30.5
(501)	39.050	--	--	--
(212)	52.033	--	--	--
(321)	42.613	--	--	--
(800)	50.275	--	--	--
(212)	52.033	--	--	--

Con ayuda de la información proporcionada por los difractogramas de rayos X de la Figura 36, se calculó el tamaño promedio de los cristales ( $D$ ). Para ello se empleó la ecuación 22 de Debye-Sherrer. Los resultados de la estimación se presentan en la Tabla 20.

Como se puede observar en la Tabla 20, los resultados para el tamaño de cristal son muy similares entre ellos. Esto se debe a que las muestras se obtuvieron con condiciones similares, es decir, la cantidad de sulfuro de antimonio es igual para todas y solo varió la cantidad de sulfuro de cobre. Además, todas las muestras

contienen mezcla de fases, aunque en diferentes proporciones, lo que estaría regulando el método de crecimiento de casi igual manera en las películas obtenidas. Comprados los resultados con respecto a la literatura, estos son menores, y se debe, debido a la baja calidad cristalina observada en Raman y difracción de rayos X, lo que indica que se obtuvieron esos tamaños de cristal menores. Otra razón, es el hecho que, generalmente, la fase  $\text{CuSbS}_2$  se obtiene en cristales más grandes con respecto a la  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . A su vez que, comparado con otro trabajo similar, los espesores empleados en este trabajo fueron menores, por lo que, al tener menos material y temperaturas de tratamiento similares, una mayor cantidad de material pudo haberse evaporado en el proceso de recocido, afectando el crecimiento de los cristales, debido a desviación estequiométrica con respecto a la ideal.

#### **6.4.3. Análisis EDS de las películas CuSbS**

La Tabla 20 muestra la composición elemental de las muestras, esto determinado mediante análisis EDS. Todas las muestras fueron medidas en dos puntos diferentes para determinar si estas eran homogéneas. Así, en la Tabla 20, se presenta el promedio de las dos mediciones con su respectiva desviación estándar. Como se puede observar, el estadístico que corresponde a la desviación estándar es pequeño, lo cual son indicios de homogeneidad en las películas obtenidas.

En la Tabla 20 se puede observar que las películas presentan un exceso del elemento Cu, con respecto a la composición ideal tanto de la fase  $\text{CuSbS}_2$  como de  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . En este caso, las muestras  $\text{CuSbS } 1.78/300$  y  $\text{CuSbS } 1.78/350$  presentaron la mayor cantidad de  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , y ambas presentan más del 10% de Cu con respecto a lo ideal. Sin embargo, este resultado es beneficioso para este estudio, ya que el exceso de Cu afecta las propiedades eléctricas de las muestras obtenidas. Para ello hay que recordar, que ambos materiales poseen una conductividad tipo- $p$ , lo que indica que al aumentar la cantidad del elemento S, la conductividad aumentara dado que se tiene una mayor cantidad de portadores de carga (huecos).

**Tabla 20.** Composición elemental, tamaño de cristal y espesor de las películas CuSbS.

Muestra (CuSbS-relación de capas/temperatura)	(% ) Atómico $\pm$ D.E			Tamaño de cristal (nm)	Espesor de las películas (nm)
	Cu	Sb	S		
CuSbS 2.00/250	54.62 $\pm$ 0.30	11.17 $\pm$ 0.32	34.21 $\pm$ 0.01	21	430
CuSbS 1.45/250	53.13 $\pm$ 0.16	11.01 $\pm$ 0.32	35.86 $\pm$ 0.16	22	480
CuSbS 2.00/300	55.81 $\pm$ 1.66	11.10 $\pm$ 0.41	33.09 $\pm$ 1.26	28	420
CuSbS 1.78/300	59.36 $\pm$ 0.25	8.23 $\pm$ 0.29	32.42 $\pm$ 0.04	25	430
CuSbS 2.00/350	49.55 $\pm$ 0.46	13.90 $\pm$ 0.92	36.55 $\pm$ 0.46	22	400
CuSbS 1.78/350	58.99 $\pm$ 0.69	8.46 $\pm$ 0.19	32.55 $\pm$ 0.49	28	410
CuSbS 1.60/350	52.15 $\pm$ 1.05	11.49 $\pm$ 0.84	36.36 $\pm$ 0.21	29	440
CuSbS 1.45/350	54.09 $\pm$ 0.17	10.85 $\pm$ 0.16	35.06 $\pm$ 0.33	18	450
CuSbS 2.00/400	47.93 $\pm$ 0.42	13.88 $\pm$ 0.01	38.19 $\pm$ 0.44	18	400
CuSbS 1.60/400	54.00 $\pm$ 0.28	11.84 $\pm$ 0.71	34.16 $\pm$ 0.42	26	430
CuSbS 1.45/400	55.87 $\pm$ 0.81	9.44 $\pm$ 0.23	34.69 $\pm$ 0.58	18	440
<b>Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>*</b>	<b>41.38</b>	<b>13.79</b>	<b>44.83</b>		
<b>CuSbS<sub>2</sub>*</b>	<b>25.00</b>	<b>25.00</b>	<b>50.00</b>		

\* Composición ideal

Sin embargo, como las muestras presentan un exceso de Cu y una deficiencia de S, manteniéndose casi constante la cantidad de Sb, las muestras obtenidas presentaran una cantidad ideal de portadores de carga, lo que beneficiara sus propiedades termoeléctricas como lo observado en la Figura 4.

La deficiencia de S se debe al tratamiento de recocido, ya que las temperaturas estudiadas favorecen la evaporación de este elemento, seguido del Sb y finalmente el Cu. Esto se observa en todas las muestras.

En ningún caso, ni en las muestras CSS y CuSbS se pudo obtener películas con una composición ideal, dado lo difícil que es encontrar la relación de espesores, la temperatura y tiempos de tratamientos térmicos, lo que requeriría una optimización

de dicho proceso. Sin embargo, con este estudio de exploración fue posible encontrar muestras que, aunque presenten combinación de fases y desviaciones estequiométricas con respecto a lo ideal, presentan buenas propiedades termoeléctricas, incluso con respecto a muestras obtenidas en otros estudios y que presentaron la estequiometría casi ideal.

En el caso de las muestras CuSbS 2.00/350 y CuSbS 2.00/400, estas presentaron una composición elemental muy cercana a la ideal, aunque son las muestras que presentan una mayor cantidad CuSbS<sub>2</sub>. Por lo tanto, esta combinación permite obtener muestras con una composición muy cercana a la que tendría la tetraedrita.

Como recomendación para trabajos posteriores, en caso de buscar la composición elemental del compuesto en película delgada por medio de este método. Se encuentra reducir los tiempos de tratamiento térmico para evitar la pérdida de S. También, llevar a cabo un tratamiento empleando un sistema cerrado o a alta presión que evite las pérdidas de S y Sb. Y finalmente, probar con una atmósfera de azufre que permita aumentar la cantidad de este elemento en las películas.

#### **6.4.4. Caracterización óptica**

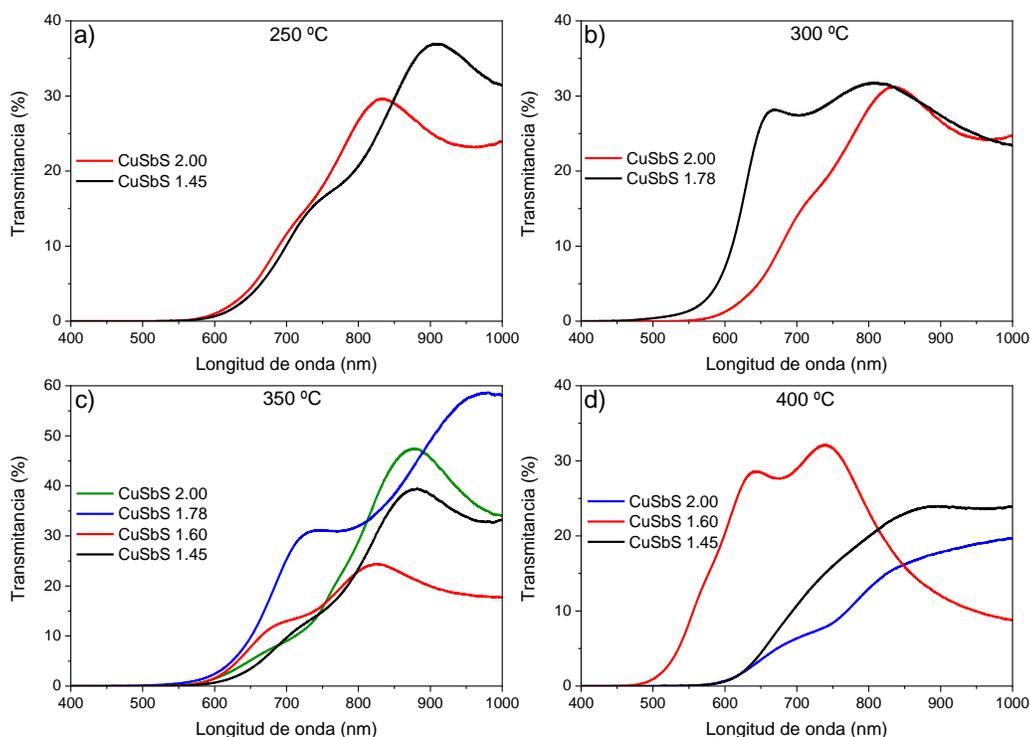
La Figura 37 presenta los espectros de transmitancia de las muestras CuSbS obtenidas con un espesor inicial de 320 nm de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. La muestra CuSbS 1.78/350 es la que presenta la mayor transmitancia en la región de 800 a 1000 nm, por otro lado, la muestra CuSbS 2.00/400 es la que presenta una menor transmitancia en la misma región. La muestra CuSbS 1.78/350 presenta solo un 3% de CuSbS<sub>2</sub> mientras que la muestra CuSbS 2.00/400 presenta un 54% de dicha fase. Esto explica la diferencia de transmitancias y las regiones donde presentan su borde de absorción. De acuerdo con la literatura, el borde de absorción fundamental para la fase CuSbS<sub>2</sub> es a ~900 nm (Ornelas-Acosta et al., 2014; Wang et al., 2018), aunque puede presentarse desde los 750 nm. Para el compuesto Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> se ha reportado su borde a los ~600 nm (Prem Kumar et al., 2018). Las muestras CuSbS 2.00/250 y CuSbS 1.45/250 presentan unas curvas de transmitancia similares, con bordes de absorción cercanos a los 600-650 nm y la segunda muestra cercana a

los 700 nm. Estas muestras contienen un porcentaje muy similar de  $\text{CuSbS}_2$ , pero la segunda muestra a través del análisis Raman se encontró que tiene un desplazamiento en su señal hacia la derecha, lo que puede indicar estrés, pobre calidad cristalina o alguna otra fase secundaria coexistiendo (aunque no fue detectada por DRX). Estas diferencias pueden causar que el borde de absorción se desplace a la derecha y tenga una mayor transmitancia con respecto a la muestra  $\text{CuSbS}$  2.00/250. Sin embargo, de acuerdo con la literatura, un espectro con una mayor onda puede indicar una buena cristalinidad y crecimiento de grano homogéneo de las películas (Chalapathi et al., 2018). Por lo tanto, el efecto observado en Raman puede deberse a estrés en la red.

Las muestras tratadas a 300 °C presentaron mayores diferencias en sus curvas de transmisión. Las muestras  $\text{CuSbS}$  1.78 presentan un borde entre ~550-600 nm lo cual es atribuible a la presencia de tetraedrita con una interferencia cercana a los 700 nm atribuible al espesor de las películas (Heavens, 1991). Por otro lado, la muestra  $\text{CuSbS}$  2.00 presenta un borde a los ~600 nm y otro cercano a los 650 nm, ya que contiene un 456% de calcostibita. Esta última muestra tiene un espectro de transmitancia similar a la muestra tratada a 250 °C que contiene 30% de  $\text{CuSbS}_2$ . La muestra  $\text{CuSbS}$  1.78/350 tiene un espectro similar a la muestra  $\text{CuSbS}$  1.78/300 ya que contienen un porcentaje similar de tetraedrita. Además, la muestra  $\text{CuSbS}$  1.78/350 es una película con un espesor delgado, lo que se ve reflejado en un mayor porcentaje de transmitancia. La muestra  $\text{CuSbS}$  1.78/300 tiene un tamaño de cristal más grande al igual que una onda mayor en su espectro, lo que confirma la buena cristalinidad y homogeneidad del tamaño de grano en las películas (Chalapathi et al., 2018).

Las muestras  $\text{CuSbS}$  2.00 y 1.45 tratadas a 350 °C tienen un borde de absorción cercano a los 600 nm y otro con menor intensidad entre los 650-750 nm, ya que contienen calcostibita en un gran porcentaje. Las muestras  $\text{CuSbS}$  2.00 y 1.45 tienen espectros muy similares dado que contienen una mayor cantidad de  $\text{CuSbS}_2$  con respecto a la muestra  $\text{CuSbS}$  1.60. Además, la muestra  $\text{CuSbS}$  2.00 tiene una onda con mayor altura debido a que el tamaño de cristal es mayor con respecto a

las otras muestras, lo que produce menos interferencias a través del material y se exhibe una mayor transmitancia.



**Figura 37.** Espectros de transmitancia de las muestras CuSbS.

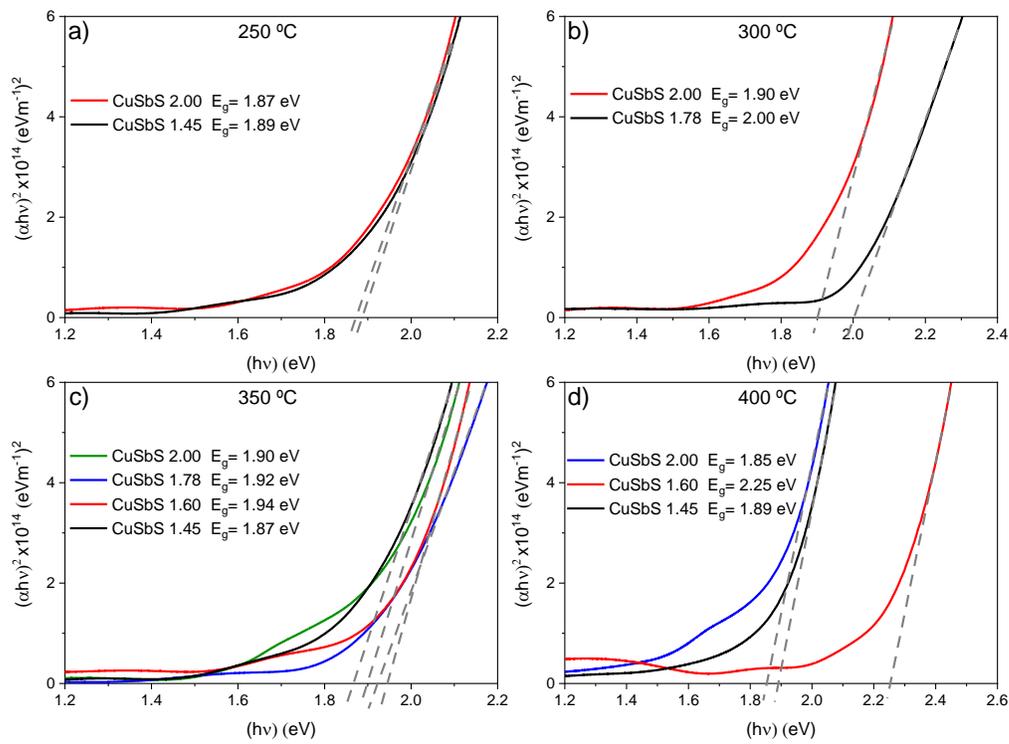
Finalmente, la Figura 37d) presentan los espectros de transmitancia de las muestras recocidas a 400 °C. La muestra CuSbS 1.60 tiene un espectro muy similar a las muestras CuSbS 1.78/300 y CuSbS 1.78/350, aunque su borde de absorción se encuentra cerca de los 500 nm. Esta muestra tiene 21% de  $\text{CuSbS}_2$  y de acuerdo con el análisis DRX, este muestra a la tetraedrita como fase principal y un tamaño de cristal más grande, lo cual explica una mayor transmitancia con respecto a las otras películas tratadas a 400 °C. El espectro de las muestras CuSbS 2.00 y 1.45 son similares, pero contienen  $\text{CuSbS}_2$  en un porcentaje mayor al 10%. Esta es la razón por la que las muestras presentan un borde cerca de los 600 nm. La muestra CuSbS 2.00 exhibe una menor intensidad en su espectro en la región de los 700 nm, lo cual confirma la presencia de  $\text{CuSbS}_2$ . Su espectro es similar a otras muestras con la

misma relación de  $\text{CuS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$  y tratadas a otras temperaturas, pero con una menor transmitancia. Esto puede deberse a que el tamaño de cristal es menor y a una menor homogeneidad en la muestra con respecto al crecimiento de sus granos.

La Figura 38 muestra el ancho de banda prohibido directo de las muestras  $\text{CuSbS}$ . Para ello se calculó la absorbancia y el coeficiente de absorción por medio de la ley de Beer-Lambert. Posteriormente, se empleó el modelo de bandas parabólicas de Tauc para estimar el ancho de banda prohibido. De acuerdo con los resultados de la Figura 38, el ancho de banda prohibido para las muestras se encuentra en el intervalo de 1.85 a 2.25 eV, muy cercano a lo reportado en la literatura (van Embden et al., 2013; Rath et al., 2015; Prem Kumar et al., 2018). De acuerdo con algunos reportes, el ancho prohibido del  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (Prem Kumar et al., 2018).

El ancho de banda prohibido puede verse afectado por el decremento del tamaño de partícula y este puede aumentar (van Embden et al., 2013). En otros casos, se ha reportado que el ancho de banda incrementa cuando las muestras son ricas en Cu, en estos casos se ha reportado valores hasta de 1.9 eV (Tablero, 2014). Mientras que en trabajos, como el de Prem Kumar y colaboradores, se reportado valores de 1.84 eV para muestras con mezclas de fases ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  y  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ) y ricas en Cu (~55% Cu y ~37% S) y valores de 1.93 eV para una muestra rica en S (~42% S) (Prem Kumar et al., 2018). En este trabajo, las muestras que contienen un alto porcentaje de tetraedrita son las muestras  $\text{CuSbS}$  1.78/300 y  $\text{CuSbS}$  1.78/350, las cuales también contienen un alto porcentaje de Cu, por lo que presentan valores altos de ancho de banda, siendo estos de 2.00 eV y 1.92 eV respectivamente. Estos valores concuerdan con los valores reportados. También, la muestra con el valor más pequeño de ancho de banda prohibido es la muestra  $\text{CuSbS}$  2.00/400, pero es la muestra que tiene la mayor cantidad de S con respecto a las demás muestras y la que contiene el mayor porcentaje de  $\text{CuSbS}_2$ , siendo este compuesto el que tiene un ancho de banda prohibido menor de los dos que coexisten en las muestras, por ello decae el ancho de banda en esta muestra. El valor obtenido es similar a otras muestras con relaciones iniciales similares de  $\text{CuS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La muestra que presento el valor más grande fue la muestra  $\text{CuSbS}$

1.60/400, con un valor de 2.25 eV. Esta muestra contiene un porcentaje de 79% de tetraedrita, es rica en Cu y tiene un tamaño de cristal pequeño, lo que en combinación puede explicar el incremento en el ancho de banda prohibida. Esto en contraste con las muestras que tienen una relación inicial similar se sulfuros (CuSbS 1.45/350 y CuSbS 1.45/250), estas muestras tienen un ancho de banda prohibido más pequeños dado que contienen un mayor porcentaje de calcostibita. Finalmente, las muestras CuSbS 1.60/350 y CuSbS 1.45/400 tienen anchos de banda prohibido de 1.94 eV y 1.89 eV respectivamente, los cuales con muy similares. Ambas muestras tienen un porcentaje similar de  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , Cu y S. Sin embargo, la muestra CuSbS 1.60/350 tiene un tamaño de cristal mayor, lo que explica el ancho de banda más grande.



**Figura 38.** Anchos de banda prohibido estimados para las muestras CuSbS.

Es importante mencionar que, de acuerdo con la hipótesis formulada en este trabajo, se esperaba modificar la estructura de bandas del material para estudiar sus efectos en las propiedades termoeléctricas del material. Ahora, como se puede observar, tanto con las muestras CSS y CuSbS, existe un cambio en la estructura de bandas derivado de la cantidad de Cu y al porcentaje de fases presentes. En el caso de la fase CuSbS<sub>2</sub> que se pudo obtener pura en las muestras CSS existe una tendencia a aumentar el ancho de banda al incrementar el porcentaje de Cu, al igual que cuando existe la combinación de fases, al incrementar la cantidad de Cu y la cantidad de tetraedrita, el ancho de banda tiende a aumentar.

#### **6.4.5. Caracterización eléctrica**

La Tabla 21 muestra los resultados de las mediciones eléctricas llevadas a cabo empleando el equipo de efecto Hall. Como ya se mencionó con anterioridad, las muestras fueron cortadas en dimensiones de 1×1 cm con la configuración de van der Pauw. Los espesores empleados para las mediciones son mostrados en las Tabla 20. De acuerdo con los resultados de las Tabla 21, se puede corroborar que las dos fases coexisten. Esto se es posible analizar, ya que la concentración de portadores de carga es mayor que la esperada para la fase CuSbS<sub>2</sub>, pero menor que para la fase Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>. La concentración de portadores de carga reportadas para CuSbS<sub>2</sub> es de 10<sup>15</sup> a 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> (Yang et al., 2014; Welch et al., 2015; Riha et al., 2017; Medina-Montes et al., 2018) y para Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> ha sido mayor a 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>. Como se puede observar y como se ha reportado con anterioridad, la presencia de una fase secundaria afecta la concentración de portadores de carga de la fase principal (Borup et al., 2015). En este caso, este parámetro no se vio tan afectado por el porcentaje de fases presentes, pero si por la cantidad de Cu y S. En algunas de las muestras la concentración de portadores de carga decae hasta 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> (CuSbS 1.78/350, 1.45/250, 1.45/350, 1.45/400) las cuales son muestras que contienen altas cantidades de Cu y bajas cantidades de S; además, todas ellas tienen tamaños de cristal menores a 20 nm. Esto concuerda con otros estudios donde se ha explicado que teóricamente al disminuir la cantidad del elemento azufre, la concentración de portadores de carga decae (Sun et al., 2017). Estas

mismas muestras tienen una baja conductividad con respecto a las demás. La muestra CuSbS 2.00/300 tiene la más baja concentración de portadores de carga, pero es, a su vez, la muestra que tiene la mayor concentración de Cu. Este efecto no se observó en las muestras CuSbS 2.00/250, CuSbS 1.78/300 y CuSbS 1.60/400. Las muestras con una mayor cantidad de S y bajo porcentaje de Cu tienen una alta concentración de portadores de carga (huecos), ya que son compuestos con una conductividad tipo- $p$ , y recordando que los huecos son aportados por el elemento S.

**Tabla 21.** Propiedades eléctricas de las muestras CuSbS.

Muestra/Temperatura de recocido	Concentración de portadores de carga $n_h$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Movilidad $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistividad $\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	Conductividad $\sigma$ ( $1/\Omega\text{cm}$ )
CuSbS 2.00/250	$2.143 \times 10^{22}$	$3.610 \times 10^{-2}$	$9.438 \times 10^{-3}$	$1.060 \times 10^2$
CuSbS 1.45/250	$3.777 \times 10^{20}$	$5.438 \times 10^{-1}$	$1.857 \times 10^{-2}$	$5.385 \times 10^1$
CuSbS 2.00/300	$1.849 \times 10^{21}$	1.513	$2.285 \times 10^{-3}$	$4.378 \times 10^2$
CuSbS 1.78/300	$4.390 \times 10^{22}$	$3.435 \times 10^{-2}$	$4.256 \times 10^{-3}$	$2.340 \times 10^2$
CuSbS 2.00/350	$2.755 \times 10^{22}$	$5.557 \times 10^{-2}$	$4.319 \times 10^{-3}$	$2.316 \times 10^2$
CuSbS 1.78/350	$3.522 \times 10^{20}$	$7.071 \times 10^{-1}$	$2.131 \times 10^{-2}$	$4.693 \times 10^1$
CuSbS 1.60/350	$1.974 \times 10^{22}$	$5.539 \times 10^{-2}$	$6.258 \times 10^{-3}$	$1.598 \times 10^2$
CuSbS 1.45/350	$3.536 \times 10^{20}$	$5.810 \times 10^{-1}$	$1.855 \times 10^{-2}$	$5.391 \times 10^1$
CuSbS 2.00/400	$2.029 \times 10^{22}$	$2.123 \times 10^{-2}$	$1.600 \times 10^{-3}$	$2.340 \times 10^2$
CuSbS 1.60/400	$3.056 \times 10^{22}$	$2.896 \times 10^{-2}$	$8.344 \times 10^{-3}$	$1.199 \times 10^2$
CuSbS 1.45/400	$1.397 \times 10^{20}$	2.918	$1.885 \times 10^{-2}$	$5.320 \times 10^1$

Referente a la movilidad de los portadores de carga de las muestras, estas se encuentran en concordancia con la concentración de portadores. Entre mayor es la concentración de portadores de carga, la movilidad decrece; esto debido a las interacciones entre los portadores de carga, la red del material y la misma

interacción entre ellos. Una mayor concentración de portadores promueve una mayor interacción entre ellos y la movilidad decae. Por otro lado, una alta concentración de portadores de carga refleja, en las muestras, una baja resistividad eléctrica y una alta conductividad eléctrica, tal como se ha reportado para la tetraedrita.

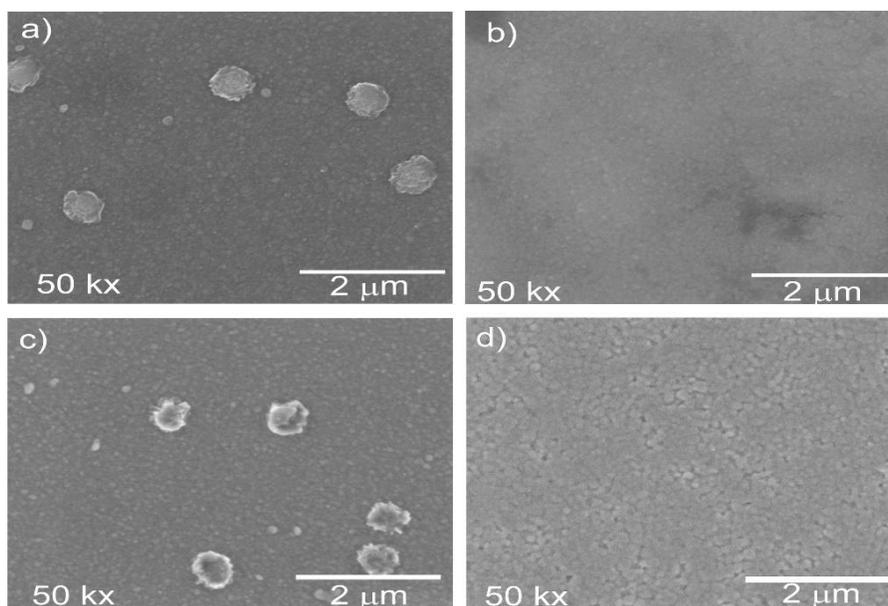
La conductividad más grande fue de  $4.378 \times 10^2$  ( $1/\Omega\text{cm}$ ) para la muestra CuSbS 2.00/300, la cual contiene un porcentaje considerable de calcostibita. Sin embargo, este valor se encuentra en el mismo orden que varias de las otras muestras. Además, la concentración de portadores de carga también es similar para todas las muestras, por lo que todas las muestras se encuentran en el intervalo ideal para alcanzar el valor máximo de figura de mérito  $ZT$  en semiconductores, el cual está en el intervalo de  $10^{19}$  a  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  (Snyder y Toberer, 2008; Hamid Elsheikh et al., 2014).

#### **6.4.6. Caracterización morfológica (análisis SEM)**

La morfología de las muestras con mejores valores de Factor de potencia (CuSbS 2.00/300 y CuSbS 1.78/300) y las muestras con el coeficiente de Seebeck más grandes (CuSbS 1.78/350 y CuSbS 1.45/350) fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (*SEM*, por sus siglas en inglés). Las imágenes obtenidas mediante esta técnica de caracterización se muestran en la Figura 39. Como se puede observar en la Figura 39, las muestras exhiben una superficie compacta y continua y presentan una distribución poco homogénea de granos en algunas regiones de las muestras. Este tipo de morfología se ha reportado para películas de Cu-Sb-S obtenidas mediante PVD (Medina-Montes et al., 2018), evaporación por haz de electrones (*E-beam evaporation*, en inglés) (Prem Kumar et al., 2018) y depósito por baño químico (Loranca-Ramos et al., 2018).

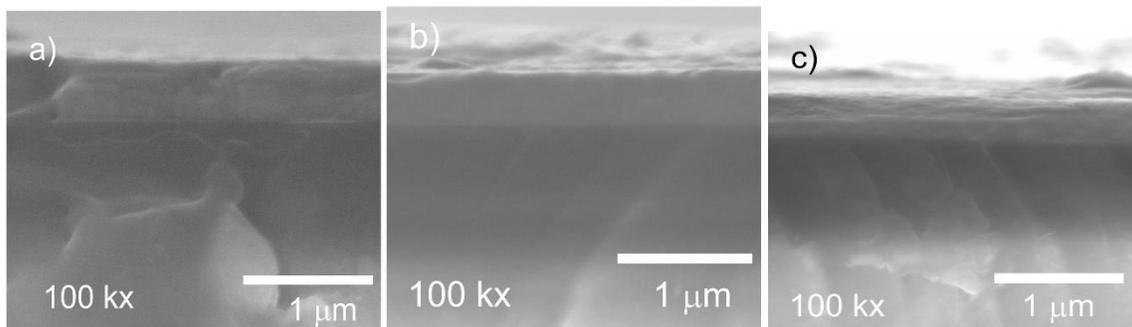
Con ayuda del software ImageJ se midieron algunas regiones de las muestras para determinar el tamaño de grano obtenido. La muestra CuSbS 1.78/300 presentó un tamaño de grano que va en el intervalo de 20 a 144 nm, con la formación de agregados. Los agregados presentaron tamaños desde los 526 nm hasta los 628

nm aproximadamente. Para la muestra CuSbS 2.00/300 la morfología es similar a la muestra anterior. El tamaño de grano es menos variado, con dimensiones que van de los 28 a los 86 nm aproximadamente, sin la formación de agregados. Por otra parte, sobre la muestra CuSbS 1.45/350 se midieron granos con tamaños que van de los 33 a los 115 nm y presento agregados con dimensiones de 395 a 580 nm aproximadamente. Finalmente, la muestra CuSbS 1.78/350 presento granos de 48 a 116 nm sin agregados. El tamaño de grano es similar a lo obtenido mediante la técnica de evaporación por haz de electrones (Prem Kumar et al., 2018); aunque es menor al obtenido mediante procesos de evaporación y difusión por capas (Garza et al., 2011; Chalapathi et al., 2018; Medina-Montes et al., 2018; Vinayakumar et al., 2018). Esto se debe a que el espesor de  $Sb_2S_3$  es menor con respecto a los trabajos comparados, por lo que puede haber una evaporación de material durante el tratamiento, lo que impide el crecimiento de los granos. Además, la fase que se encuentra en mayor proporción es la tetraedrita y como se puede observar, en los trabajos con los que se compara, tienen en mayor cantidad calcostibita y este tiene un crecimiento de grano mayor a la otra fase mencionada.



**Figura 39.** Imágenes SEM superficiales de las películas CuSbS; a) CuSbS 1.78/300, CuSbS 2.00/300, c) CuSbS 1.45/350 y d) CuSbS 1.78/350.

La variación en los tamaños de grano sobre las muestras indica que el crecimiento no fue muy uniforme a través de las películas. Pero el tamaño de grano es similar para las cuatro muestras analizadas, lo que es consistente con DRX, donde se obtuvo que el tamaño de cristal es similar para todas las muestras. A su vez, no se observaron efectos significativos por el efecto de la relación de espesores de sulfuros iniciales, por efecto de la temperatura. En algunos casos, se ha descrito que existen algunos efectos sobre la morfología cuando la temperatura incrementa, ya que los granos crecen en mayor proporción, debido al efecto de coalescencia (Ahmadipour et al., 2017; Medina-Montes et al., 2018). En este caso, lo que sucede es que, gracias al incrementar la temperatura, los granos de menor tamaño se combinan con otros y aparecen pequeños espacios vacíos. Esto se puede ver en la Figura 39d), los granos pequeños se combinan y espacios vacíos pueden observarse, en relación con la Figura 39a). Estas muestras tienen la misma relación de sulfuros, pero diferentes temperaturas de tratamiento, siendo mayor en la muestra de la figura 39d).



**Figura 40.** Imagen SEM transversal de las muestras CuSbS: a) CuSbS 2.00/300, b) CuSbS 1.45/350 y c) CuSbS 1.78/350.

La Figura 40 muestra las imágenes de corte transversal de las muestras CuSbS 2.00/300, CuSbS 1.45/350 y CuSbS 1.78/350. Las tres muestras presentan crecimiento en una sola capa. Esto indica que hubo una buena difusión de los sulfuros precursores y por lo tanto no se observan remantes de ellos, lo que se hubiera presentado en al menos dos capas visibles en el análisis. La muestra

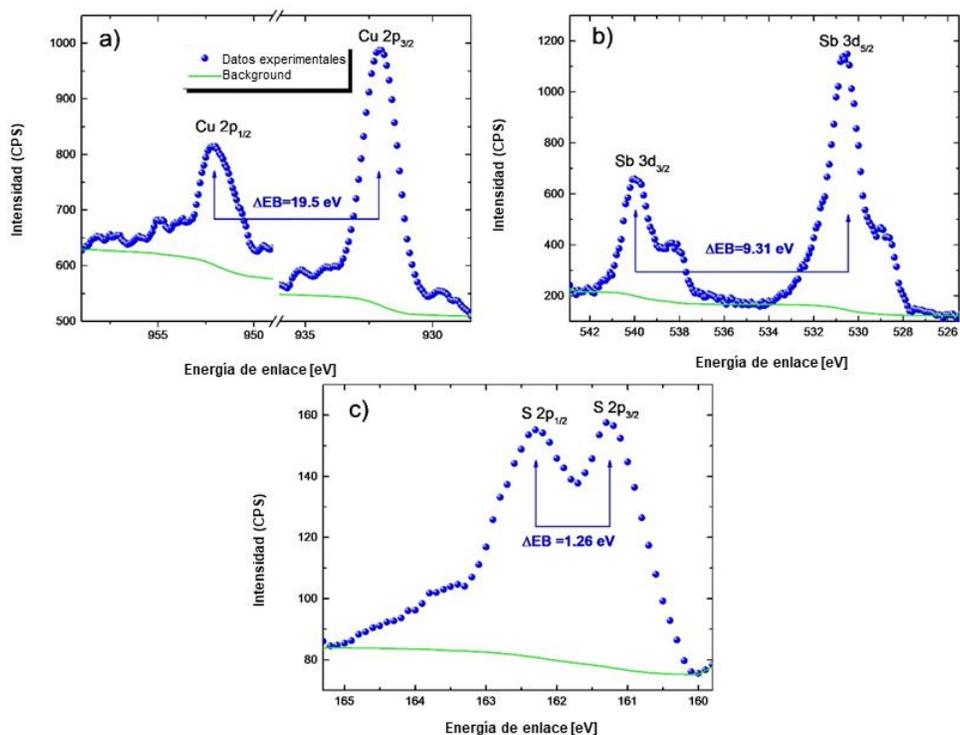
CuSbS 2.00/300 exhibe una morfología compacta y una buena adherencia con el sustrato. El espesor de la película es de 440 nm aproximadamente y es un valor cercano al reportado en este mismo trabajo por perfilometría (420 nm). La diferencia pudiera deberse a la calibración de equipo. Para la muestra CuSbS 1.45/350 se observa un crecimiento en una sola capa y una buena adherencia. El espesor de esta muestra se determinó en 430 nm aproximadamente muy cercano al valor obtenido por perfilometría (450 nm). Finalmente, la muestra CuSbS 1.78/350 presenta crecimiento en una sola capa y con un espesor de 390 nm, en perfilometría se determinó de 410 nm.

#### **6.4.7. Análisis de espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)**

La Figura 41 muestra los resultados del análisis XPS para la muestra CuSbS 1.78/350, la cual contiene el mayor porcentaje de  $\text{Cu}_{12}\text{S}_4\text{S}_{13}$ . Para el análisis XPS, todas las señales se ajustaron a C1s el cual es asociado con el hidrocarburo adventicio, el cual es una capa delgada de material carbónico que se encuentra sobre la superficie de las muestras expuestas al aire. La señal de este se encuentra con un centro a los 284.6 eV (Morales-Luna et al., 2019). También, es importante mencionar que se empleó el método de Shirley para sustraer el fondo de las señales (*Background*).

Para las mediciones se empleó una fuente Al  $K\alpha$ , un paso de energía de tamaño de 0.100 eV, una energía de paso de 20.0 eV y un tamaño de spot de 650  $\mu\text{m}$ .

La Figura 41a) muestra la señal en alta resolución (*HR-XPS*) para la órbita Cu 2p. Por otro lado, es importante mencionar que uno de los aspectos más importantes para el método de deconvolución en el análisis XPS es el cálculo de la diferencia en la energía de enlace ( $\Delta\text{BE}_{\text{elemento}}$ ). En este sentido, la figura muestra dos señales a 951.56 y 932.06 eV que corresponden al desdoblamiento espín-órbita de Cu  $2p_{1/2}$  y Cu  $2p_{3/2}$ , respectivamente. Por lo tanto,  $\Delta\text{BE}_{\text{Cu}} = 19.5$  eV, valor que concuerda con un trabajo previo (Medina-Montes et al., 2018). Las señales corresponden al estado de valencia del  $\text{Cu}^+$  (Amri et al., 2013).



**Figura 41.** Espectros HR-XPS de la muestra CuSbS 1.78/350: a) Cu 2p, b) Sb 3d y c) S 2p.

En la Figura 41b) se puede observar las señales XPS para las especies Sb 3d. el espectro presenta dos señales con máxima intensidad a 530.37 y 539.68 eV que corresponde a las señales de Sb 3d<sub>5/2</sub> y Sb 3d<sub>3/2</sub> (Wang et al., 2016; Vinayakumar et al., 2017; Medina-Montes et al., 2018) y es asociado con una diferencia de energía de enlace de  $\Delta BE_{Sb} = 9.31$  eV cercano al valor reportado por Medina-Montes y colaboradores (Medina-Montes et al., 2018). Este es uno de los dos pares que se pueden observar y de acuerdo con la literatura corresponde a Sb<sup>5+</sup> mientras que el segundo par, con intensidades máximas en 538.23 y 528.92 eV, corresponde a Sb<sup>3+</sup>, con un  $\Delta BE_{Sb} = 9.31$  eV (Wang et al., 2016). Finalmente, la Figura 41c) muestra los espectros para las especies S 2p. En este caso, se pueden observar dos señales con máxima intensidad en 162.43 y 161.17 eV, obteniendo de ellos un  $\Delta BE_S = 1.26$  eV que con cuerda con nuestro grupo de trabajo (Medina-Montes et al., 2022). Estas señales corresponden a S 2p<sub>1/2</sub> y S 2p<sub>3/2</sub> respectivamente y

corresponden a  $S^2$  (Wang et al., 2016). Por lo tanto, en nuestro material existe una combinación de elementos, algunos de ellos con diferentes valores de valencia, que concuerda con los trabajos previos y sobre todo en aquellos donde se ha sintetizado al compuesto  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ .

#### **6.4.8. Coeficiente de Seebeck y Factor de Potencia**

La Tabla 22 presenta los resultados de la caracterización termoeléctrica que pudo llevarse a cabo. Desgraciadamente, debido al espesor de las muestras, no fue posible llevar a cabo la medición de la conductividad térmica y por lo tanto no fue posible determinar la figura de mérito  $ZT$  para ninguna de las muestras. Las caracterizaciones de estas propiedades son representadas solo por el coeficiente de Seebeck y el factor de potencia (FP).

Como se puede observar en la Tabla 22, todas las muestras tienen valores de coeficiente de Seebeck mayores a los  $50 \mu V/K$  e incluso son más grandes que los valores reportados para películas delgadas de materiales similares determinados a una temperatura de 340 K (Prem Kumar et al., 2018). La muestra  $CuSbS$  1.78/350 alcanzó un valor de  $139 \mu V/K$ , lo cual concuerda con la literatura, ya que se ha reportado que al tener una alta concentración de portadores de carga el valor de  $S$  disminuye (Snyder y Toberer, 2008; Hamid Elsheikh et al., 2014). En este caso la concentración de portadores de esta muestra se encuentra en la región ideal para el máximo de  $ZT$ , lo que concuerda con un valor alto de  $S$ . Esto mismo se corrobora con otra de las muestras,  $CuSbS$  2.00/400, la cual tiene una concentración de portadores de carga de  $2.029 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  y exhibe el valor más pequeño de coeficiente de Seebeck.

Por otro lado, la Tabla 22 presenta también los valores para el FP. El valor más grande se encontró para la muestra  $CuSbS$  2.00/300 ( $2.30 \mu W/\text{cm} \cdot K^2$ ) con una concentración de portadores de carga de  $1.849 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Este valor es similar a lo reportado en un trabajo previo, con la diferencia que en el presente trabajo se determinó a una temperatura menor, por lo que posiblemente se pueda alcanzar valores mayores. También, en ese trabajo se encontró que el valor máximo de FP

fue para una muestra con combinación de fases ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  and  $\text{Cu}_3\text{Sb}_4\text{S}_4$ ) (Prem Kumar et al., 2018), muy similar a lo obtenido en este trabajo, solo que la fase secundaria es diferente. De la misma manera, si se compara el resultado con material en polvo, es muy pequeño el obtenido, ya que se ha alcanzado un valor de hasta  $\sim 13.0 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$  a 495 K. Sin embargo, en el mismo trabajo tomado como referencia, se menciona que no se puede realizar una comparación directa ya que es necesario estudiar los diferentes métodos de crecimiento y la estequiometría dependiente de estas dinámicas de crecimiento (Prem Kumar et al., 2018).

**Tabla 22.** Propiedades termoeléctricas de las muestras CuSbS.

<b>Muestra/Temperatura de recocido</b>	<b>Coeficiente de Seebeck a 60 °C (~333 K) S (<math>\mu\text{V}/\text{K}</math>) Película delgada: 56.69 a 340 K (Prem Kumar et al., 2018)</b>	<b>Factor de potencia a 60 °C (~333 K) <math>S^2\sigma</math> (<math>\mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2</math>) Película delgada: 2.30 a 495 K (Prem Kumar et al., 2018)</b>
CuSbS 2.00/250	76.0	0.61
CuSbS 1.45/250	97.0	0.51
CuSbS 2.00/300	72.5	2.30
CuSbS 1.78/300	86.9	1.77
CuSbS 2.00/350	63.0	0.92
CuSbS 1.78/350	139.0	0.91
CuSbS 1.60/350	72.7	0.85
CuSbS 1.45/350	125.0	0.84
CuSbS 2.00/400	59.4	0.83
CuSbS 1.60/400	73.0	0.64
CuSbS 1.45/400	121.4	0.78

## 6.5. Construcción de un prototipo termoelectrico

Finalmente, en esta seccion se presentan los resultados de la construccion de un prototipo de modulo termoelectrico de pelicula delgada. Es importante mencionar que, muchos de los modulos termoelectricos de pelicula delgada son considerados modulos flexibles, sin embargo, dado que en esta investigacion se trabajó con sustratos de vidrio, no puede ser considerado como flexible.

Para la construccion del prototipo, se emplearon las peliculas que presentaron el mayor factor de potencia, tanto para el material tipo-*p*, como para el material tipo-*n*.

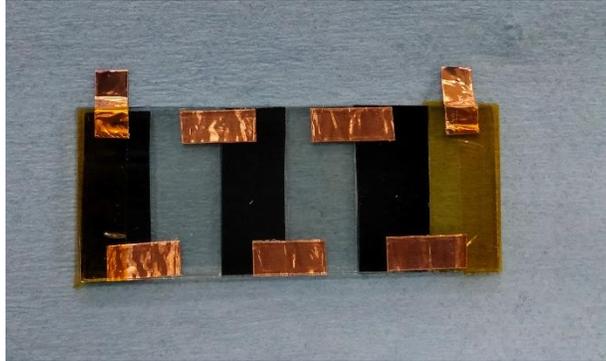
De esta manera, las peliculas seleccionadas fueron:

- Material tipo-*p*: pelicula CuSbS 2.00/300 con un coeficiente de Seebeck de 72.5  $\mu\text{V/K}$  y un factor de potencia de 2.30  $\mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$ .
- Material tipo-*n*: pelicula SO\_0.0Bi con un coeficiente de Seebeck de -91.0  $\mu\text{V/K}$  y un factor de potencia de 0.51  $\mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$ .

La diferencia entre los coeficientes de Seebeck de los dos tipos de materiales da un  $S_{\text{promedio}}$  teórico de 163.5  $\mu\text{V/K}$  para cada termopar, que multiplicado por 3 da como resultado un  $S_{\text{modulo}}$  de 490.5  $\mu\text{V/K}$ .

Posteriormente, las peliculas fueron cortadas a lo ancho del sustrato, dando dimensiones finales de 1.0 cm x 2.5 cm, esto para tener una suficiente distancia entre el lado frío y el lado caliente del modulo final. Se cortaron en total tres piezas para cada tipo de material, con la finalidad de formar tres pares o termopares. Los termopares fueron unidos con cinta comercial de cobre, uniendo por la mitad a cada parte de las peliculas, la finalidad de emplear cobre en cinta fue reducir al mínimo la resistencia que puede presentar el metal calentarse por efecto de Joule. También se empleó cinta de cobre para construir los contactos del modulo. Posteriormente se protegieron los termopares con un sustrato de vidrio, para evitar el contacto directo con las superficies y evitar su deterioro, lo conveniente hubiera sido usar alguna cerámica para favorecer la conduccion de calor, pero no fue posible por las

dimensiones. La Figura 42 muestra la unión final de los termopares con cinta de cobre y protegidos con el sustrato de vidrio, lo que da como resultado el módulo final. Para mantener fijo el módulo se empleó cinta tipo Kapton.



**Figura 42.** Prototipo de módulo termoeléctrico de película delgada.

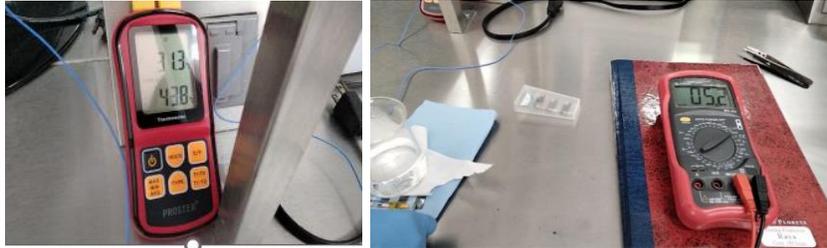
El prototipo se puso a prueba con las temperaturas del lado y frío iguales, es decir con un  $\Delta T = 0$  K. esto con el objetivo de demostrar que el potencial generado es 0, tal como lo muestra la Figura 43.



**Figura 43.** Prueba con  $\Delta T = 0$  K.

Finalmente, el prototipo se puso a prueba con un vaso de agua caliente, el cual alcanzo una temperatura de  $43.8$  °C mientras que el lado frío alcanzo la temperatura

de 31.3 °C dando una diferencia entre extremos de 12.5 K. Tal como se observa en la Figura 44.



**Figura 44.** Prueba del módulo termoelectrico de película delgada.

Dado el coeficiente de Seebeck del módulo teórico, se debió alcanzar el voltaje generado por la diferencia de temperatura=  $(490.5 \mu\text{V/K})(12.5 \text{ K})= 6131.25 \mu\text{V}$  o 6.131 mV. De acuerdo con la Figura 44, se alcanzó 5.2 mV, dando una eficiencia del 84.81 % sobre lo teórico.

Es importante mencionar que se hizo otro modulo similar, cambiando el material tipo-*p* por una película de la muestra CSS 1.82/400 con un coeficiente de Seebeck de  $75.6 \mu\text{V/K}$  y factor de potencia de  $2.87 \mu\text{W/cm}\cdot\text{K}^2$ . Este alcanzo a generar 5.8mV, con una diferencia de temperatura de 16.1 °C. Alcanzando una eficiencia de 72.09 % sobre lo teórico. Aunque la variabilidad que presento durante la prueba fue mayor y pudo deberse a los defectos de la película empleada. Los resultados de este fueron presentados en el 1er Simposio de Sustentabilidad y Energías Renovables de la Facultad de Química. El módulo termoelectrico se presenta en la Figura 45.

Finalmente, en comparación con otros módulos de película delgada, y tomando como referencia el trabajo de revisión de Du y colaboradores (Du et al., 2018) podemos comparar los resultados de esta investigación con respecto a otros. La Tabla 23 muestra la comparación del módulo con otros de recientes años, en los que se describe el nombre del dispositivo, año, autores, materiales empleados,

números (pares o termopares), la diferencia de temperatura y el potencial. Se puede observar que el módulo es competitivo con respecto a otros, los cuales están basado en polímeros como el PEDOT. Por otro lado, los resultados están muy alejados de los módulos obtenidos a partir de compuestos de  $\text{LiClO}_4$  así como de películas orgánicas híbridas. Una de las diferencias radica en el hecho de que son módulos flexibles ya que emplean sustratos flexibles y en este trabajo de investigación se emplearon sustratos rígidos.



**Figura 45.** Módulo termoelectrico de película delgada número 2.

Por último, solo queda hacer mención que, en futuras investigaciones, el módulo puede mejorarse empleando una cubierta de cerámica o de otro material que conduzca el calor. Además, mejorar la eficiencia mediante la adecuación del espesor de la película de  $\text{SnO}_2$ , haciendo que este sea mayor y con ello equilibrar la concentración de los portadores de carga de cada termopar. Ya que, con el espesor actual, el ancho del sustrato que soporta al material tipo- $p$  debe ser muy angosto con relación al tipo- $n$ , razón por lo que no se pudo llevar a la práctica.

**Tabla 23.** Comparativa del módulo termoelectrico con respecto a otros trabajos.

Nombre de dispositivo, métodos y sustratos	Año y autores	Materiales		Números	$\Delta T$	Potencial
		Tipo- <i>p</i>	Tipo- <i>n</i>			
TEG Flexible (sustrato de poliamida)	2018, Luo et al.	LiClO <sub>4</sub> impurificado poli(eter-b-amide12)/CNT	LiClO <sub>4</sub> impurificado poli(eter-b-amide12)/CNT	3 pares	60 K	120 mV
TEG Flexible (sustrato de PET)	2017, Tian et al.	PEDOT:PSS	TiS <sub>2</sub> /películas orgánicas híbridas	5 parejas	70 K	33 mV
TEG Flexible (método de inmersión, sustrato de tereftalato de polietileno)	2017, Zhou et al.	SWCNTs	SWCNTs	3 pares	27.5 K	11.3 mV
Prototipo TEG (evaporación térmica y rocío, sustrato de vidrio)	2022, Trejo et al.	Mezcla de fases CuSbS <sub>2</sub> Cu <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	SnO <sub>2</sub>	3 termopares	16.1 K	5.8 mV
TEG Flexible (impresión en sustrato de poliamida)	2017, Beretta et al.	PEDOT:PSS/Ag		8 termopares	5 K	50 $\mu$ V
TEG de tela a base de algodón (recubrimiento, sustrato de algodón)	2017, Du et al.	PEDOT: PSS		5	74.3 K	18.7 mV
TEG fabricado a base de poliéster (revestimiento de solución, sustrato de poliéster)	2015, Du et al.	PEDOT: PSS recubierto con poliéster conectados con cables de plata		5	75.2 K	4.3 mV

\*Tabla con datos del trabajo de revisión de Du y colaboradores (Du et al., 2018).

## 7. CONCLUSIONES

Para SnO<sub>2</sub>

La síntesis y estudio de las propiedades termoeléctricas del semiconductor SnO<sub>2</sub>, así como su impurificación con Bi, fueron realizados exitosamente.

Para este óxido se encontró que, al aumentar la concentración de Bi en la red del material, la tendencia del coeficiente de Seebeck es aumentar. Esto se debe a que existe un decremento en la concentración de portadores de carga, así como en la conductividad eléctrica del material.

La impurificación del material con átomos de Bi causa una reducción en el tamaño de cristal, así como una reducción en el ancho de banda del material.

La reducción del tamaño cristal en conjunto con la disminución en la conductividad eléctrica podría indicar una probable disminución en la conductividad térmica; sin embargo, no fue posible cuantificar dicha variable.

Las mejores propiedades termoeléctricas para el SnO<sub>2</sub> se obtuvieron cuando se encuentra sin impurificar, dado que presenta una mayor conductividad eléctrica y un moderado coeficiente de Seebeck, lo que resulta en el mayor factor de potencia. En estas condiciones puede ser empleado en aplicaciones termoeléctricas.

Para el ZnO

La síntesis y estudio de las propiedades termoeléctricas del semiconductor ZnO, así como su impurificación con Bi, no se realizó satisfactoriamente. Esto pudo deberse a la síntesis o al precursor del ion Bi empleadas en este estudio. Lo que pudo ocasionar una solución poco estable.

Para este material no se apreciaron cambios significativos en el ancho de banda y se determinó que existe una ligera tendencia a disminuir el tamaño de cristal cuando se incrementa la cantidad de Bi.

Al incrementar la cantidad de Bi se presenta un decremento considerable en la conductividad eléctrica. Por tal motivo, no fue posible cuantificar el coeficiente de Seebeck ni el factor de potencia en muestras impurificadas.

En cuanto a la impurificación del ZnO con Al para mejorar sus propiedades, se encontró que al aumentar la cantidad de Al el coeficiente de Seebeck aumenta, así como la conductividad eléctrica y el factor de potencia. Esto se debe a la incorporación del ion  $Al^{3+}$ . El ancho de banda disminuye ligeramente y no se aprecian cambios significativos en el tamaño de cristal.

Dado los bajos valores de factor de potencia obtenidos en este trabajo, no se recomienda el uso de ZnO impurificado con Bi o Al en aplicaciones termoeléctricas.

Para el ternario Cu-Sb-S

Para el compuesto de Cu-Sb-S se determinó que siguiendo el procedimiento de evaporación secuencial de  $Sb_2S_3$  y CuS seguido de tratamiento térmico se puede favorecer la obtención de tetraedrita cuando se tienen condiciones ricas en Cu. Mientras que se favorece la obtención de calcostibita cuando existe una deficiencia de dicho elemento.

Las mejores propiedades termoeléctricas se obtienen cuando existe mezcla de fases, en este caso tetraedrita y calcostibita. Esto se logró cuando se creció una capa inicial de 320 nm de  $Sb_2S_3$  seguido de una capa de CuS de 160 nm y tratada a 300 °C.

El material presenta una modificación en el ancho de banda prohibida. Sin embargo, la modificación no se debe a la incorporación de un elemento en la red del material huésped (CuS), si no a la combinación de fases. Mostrando una tendencia hacia el valor correspondiente de la fase secundaria.

La tetraedrita presenta una mayor conductividad eléctrica y una mayor concentración de portadores de carga con respecto a la calcostibita. Sin embargo, en combinación permiten obtener concentraciones de portadores de carga ideales

para aplicaciones termoeléctricas y mayores valores de factor de potencia. Por lo que pueden ser empleado en aplicaciones termoeléctricas.

Para el prototipo de modulo termoeléctrico

La construcción y prueba de un módulo prototipo con los materiales que presentaron mejores resultados se realizó exitosamente. Alcanzando un potencial de 5.2 mV, y una eficiencia del 84.81 % sobre lo teórico.

La eficiencia debajo del 100 % puede deberse al sustrato de vidrio empleado por lo que se recomienda emplear sustratos y cubiertas de tipo cerámico o que sean buenos conductores de calor, pero no así de electricidad para aumentar la eficiencia de este tipo de módulos.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmadipour, M., M. F. Ain, y Z. A. Ahmad. 2017. Effects of annealing temperature on the structural, morphology, optical properties and resistivity of sputtered CCTO thin film. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28:12458–12466. doi:10.1007/s10854-017-7067-3.
- Altenkirch, E. 1911. Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung. *Phys. Zeitschrift.* 12:920–924.
- Ammari, A., B. Bellal, N. Zebbar, B. Benrabah, y M. Trari. 2017. Thermal-frequency dependence study of the sub-band localized states effect in Sb-doped SnO<sub>2</sub> based sol-gel thin films. *Thin Solid Films.* 632:66–72. doi:10.1016/j.tsf.2017.02.060.
- Amri, A., X. Duan, C.-Y. Yin, Z.-T. Jiang, M. M. Rahman, y T. Pryor. 2013. Solar absorptance of copper–cobalt oxide thin film coatings with nano-size, grain-like morphology: Optimization and synchrotron radiation XPS studies. *Appl. Surf. Sci.* 275:127–135. doi:10.1016/j.apsusc.2013.01.081.
- Aragón, F. H., J. A. H. Coaquira, P. Hidalgo, S. W. da Silva, S. L. M. Brito, D. Gouvêa, y P. C. Morais. 2011. Evidences of the evolution from solid solution to surface segregation in Ni-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles using Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 42:1081–1086. doi:10.1002/jrs.2802.
- Ardyanian, M., M. Moeini, y H. Azimi Juybari. 2014. Thermoelectric and photoconductivity properties of zinc oxide-tin oxide binary systems prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films.* 552:39–45. doi:10.1016/j.tsf.2013.12.010.
- Baker, J., R. S. Kumar, D. Sneed, A. Connolly, Y. Zhang, N. Velisavljevic, J. Paladugu, M. Pravica, C. Chen, A. Cornelius, y Y. Zhao. 2015. Pressure induced structural transitions in CuSbS<sub>2</sub> and CuSbSe<sub>2</sub> thermoelectric compounds. *J. Alloys Compd.* 643:186–194. doi:10.1016/j.jallcom.2015.04.138.
- Batal, M. A., G. Nashed, y F. H. Jneed. 2013. Conductivity and thermoelectric properties of nanostructure tin oxide thin films. *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl.*

- Sci. 15:15–20. doi:10.1016/j.jaubas.2012.09.005.
- Batzill, M., y U. Diebold. 2005. The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.* 79:47–154. doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
- Beltran, J. J., L. C. Sánchez, J. Osorio, L. Tirado, E. M. Baggio-Saitovitch, y C. A. Barrero. 2010. Crystallographic and magnetic properties of Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanopowders obtained by a sol–gel method. *J. Mater. Sci.* 45:5002–5011. doi:10.1007/s10853-010-4454-z.
- Bian, Z., y A. Shakouri. 2006. Enhanced solid-state thermionic emission in nonplanar heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* 88:3–6. doi:10.1063/1.2159574.
- Borges, P. D., D. E. S. Silva, N. S. Castro, C. R. Ferreira, F. G. Pinto, J. Tronto, y L. Scolfaro. 2015. Ab initio study of thermoelectric properties of doped SnO<sub>2</sub> superlattices. *J. Solid State Chem.* 231:123–131. doi:10.1016/j.jssc.2015.08.024.
- Borup, K. A., J. de Boor, H. Wang, F. Drymiotis, F. Gascoin, X. Shi, L. Chen, M. I. Fedorov, E. Müller, B. B. Iversen, y G. J. Snyder. 2015. Measuring thermoelectric transport properties of materials. *Energy Environ. Sci.* 8:423–435. doi:10.1039/C4EE01320D.
- Chalapathi, U., B. Poornaprakash, C. H. Ahn, y S. H. Park. 2018. Two-stage processed CuSbS<sub>2</sub> thin films for photovoltaics: Effect of Cu/Sb ratio. *Ceram. Int.* 44:14844–14849. doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.117.
- Chen, C. Z., S. W. Zhu, W. Q. Zhang, Y. Li, y C. B. Cai. 2017. Microstructural properties and carrier transport mechanism in Bi-doped nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films. *Results Phys.* 7:2588–2593. doi:10.1016/j.rinp.2017.07.039.
- Chen, Z., D. Pan, Z. Li, Z. Jiao, M. Wu, C. H. Shek, C. M. L. Wu, y J. K. L. Lai. 2014. Recent advances in tin dioxide materials: Some developments in thin films, nanowires, and nanorods. *Chem. Rev.* 114:7442–7486. doi:10.1021/cr4007335.
- Choi, Y., Y. Kim, S.-G. Park, Y.-G. Kim, B. J. Sung, S.-Y. Jang, y W. Kim. 2011. Effect of the carbon nanotube type on the thermoelectric properties of

CNT/Nafion nanocomposites. *Org. Electron.* 12:2120–2125. doi:10.1016/j.orgel.2011.08.025.

- Choudhury, S. P., S. D. Gunjal, N. Kumari, K. D. Diwate, K. C. Mohite, y A. Bhattacharjee. 2016. Facile synthesis of SnO<sub>2</sub> thin film by spray pyrolysis technique and investigation of the structural, optical and electrical properties. *Mater. Today Proc.* 3:1609–1619. doi:10.1016/j.matpr.2016.04.050.
- Cornaglia, P. S. 2018. En busca del calor perdido: Efecto Seebeck y materiales termoeléctricos. *Ciencia Hoy.* 160. Disponible en: <https://cienciahoy.org.ar/en-busca-del-calor-perdido-efecto-seebeck-y-materiales-termoelectricos/>
- Costa, J. M. 2005. Diccionario de química física. En: Ediciones Díaz de Santos, España. p. 424.
- Dinnebier, R. E., y S. J. L. Billinge. 2008. *Powder Diffraction: Theory and Practice.* 1a Edición. RSC Publishing, Reino Unido.
- Djamil, R., K. Aicha, A. Souifi, y D. Fayçal. 2017. Effect of annealing time on the performance of tin oxide thin films ultraviolet photodetectors. *Thin Solid Films.* 623:1–7. doi:10.1016/j.tsf.2016.12.035.
- Dresselhaus, M. 2013. Overview of thermoelectrics for thermal to electrical energy conversion. *AIP Conference Proceedings.* Vol. 1519. p. 36–39. Disponible en: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/1519/1/36-39/877371>
- Du, B., R. Zhang, K. Chen, A. Mahajan, y M. J. Reece. 2017. The impact of lone-pair electrons on the lattice thermal conductivity of the thermoelectric compound CuSbS<sub>2</sub>. *J. Mater. Chem. A.* 5:3249–3259. doi:10.1039/C6TA10420G.
- Du, Y., J. Xu, B. Paul, y P. Eklund. 2018. Flexible thermoelectric materials and devices. *Appl. Mater. Today.* 12:366–388. doi:10.1016/j.apmt.2018.07.004.
- van Embden, J., K. Latham, N. W. Duffy, y Y. Tachibana. 2013. Near-Infrared Absorbing Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> and Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 135:11562–11571. doi:10.1021/ja402702x.

- Fattah-alhosseini, A., M. K. Keshavarz, y F. Attarzadeh. 2020. A study on the electrochemical responses of *p*-type bismuth telluride-based thermoelectric materials in a 0.1 M NaCl solution: Comparing a nanocomposite with dispersed MoS<sub>2</sub> nanoparticles and a single-phase alloy. *J. Alloys Compd.* 815:152371. doi:10.1016/j.jallcom.2019.152371.
- Fitriani, R. Ovik, B. D. Long, M. C. Barma, M. Riaz, M. F. M. Sabri, S. M. Said, y R. Saidur. 2016. A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 64:635–659. doi:10.1016/j.rser.2016.06.035.
- Garza, C., S. Shaji, A. Arato, E. Perez Tijerina, G. Alan Castillo, T. K. Das Roy, y B. Krishnan. 2011. *p*-Type CuSbS<sub>2</sub> thin films by thermal diffusion of copper into Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95:2001–2005. doi:10.1016/j.solmat.2010.06.011.
- Goldsmid, J. H. 2010. *Introduction to Thermoelectricity.* (R. Hull, R. M. Osgood, Jr, J. Parisi, y H. Warlimont, editores.). SPRINGER SERIES IN MATERIALS SCIENCE.
- González Velasco, J. 2012. *Fotoelectroquímica de semiconductores. Su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar.* 1a edición. Editorial Reverté, España.
- Guan, W., L. Zhang, C. Wang, y Y. Wang. 2017. Theoretical and experimental investigations of the thermoelectric properties of Al-, Bi- and Sn-doped ZnO. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 66:247–252. doi:10.1016/j.mssp.2017.03.027.
- Habeeb Sabeeh, S., y R. Jassam Hashim. 2018. The effect of annealing temperature and Al dopant on characterization of ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Results Phys.* 10:212–216. doi:10.1016/j.rinp.2018.05.033.
- Hakki, H. K., S. Allahyari, N. Rahemi, y M. Tasbihi. 2019. Surface properties, adherence, and photocatalytic activity of sol-gel dip-coated TiO<sub>2</sub>-ZnO films on glass plates. *Comptes Rendus Chim.* 22:393–405. doi:10.1016/j.crci.2019.05.007.

- Hamid Elsheikh, M., D. A. Shnawah, M. F. M. Sabri, S. B. M. Said, M. Haji Hassan, M. B. Ali Bashir, y M. Mohamad. 2014. A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30:337–355. doi:10.1016/j.rser.2013.10.027.
- Heavens, O. S. 1991. *Optical properties of thin films*. 1a Edición. Dover Publications, Nueva York.
- Heo, J., R. Ravichandran, C. F. Reidy, J. Tate, J. F. Wager, y D. A. Keszler. 2015. Design Meets Nature: Tetrahedrite Solar Absorbers. *Adv. Energy Mater.* 5:1401506. doi:10.1002/aenm.201401506.
- Heremans, J. P., V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, y G. J. Snyder. 2008. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science (80-. )*. 321:554–557. doi:10.1126/science.1159725.
- Hsu, K. F., S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, y M. G. Kanatzidis. 2004. Cubic  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science (80-. )*. 303:818–821. doi:10.1126/science.1092963.
- Hurma, T., y S. Kose. 2016. XRD Raman analysis and optical properties of CuS nanostructured film. *Optik (Stuttg)*. 127:6000–6006. doi:10.1016/j.ijleo.2016.04.019.
- Hussain, A., R. Ahmed, N. Ali, A. Shaari, J.-T. Luo, y Y. Q. Fu. 2017. Characterization of  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  thin films grown by thermally diffusing  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  layers. *Surf. Coatings Technol.* 319:294–300. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.04.021.
- Jood, P., R. J. Mehta, Y. Zhang, T. Borca-Tasciuc, S. X. Dou, D. J. Singh, y G. Ramanath. 2014. Heavy element doping for enhancing thermoelectric properties of nanostructured zinc oxide. *RSC Adv.* 4:6363–6368. doi:10.1039/c3ra46813e.
- Joshi, B. N., H. Yoon, y S. S. Yoon. 2013. Structural, optical and electrical properties

- of tin oxide thin films by electrostatic spray deposition. *J. Electrostat.* 71:48–52.
- Kanatzidis, M. G. 2010. Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm? *Chem. Mater.* 22:648–659. doi:10.1021/cm902195j.
- Kasap, S. 2001. Thermoelectric Effects in Metals: Thermocouples. Canada Dep. Electr. Eng. Univ. Saskatchewan. 1.0:1–11.
- Keshavarz, M. K., y A. Fattah-alhosseini. 2020. Electrochemical response of n-type bismuth telluride based thermoelectric materials in NaCl solutions: A comparison between a single-phase alloy and a nanocomposite containing MoS<sub>2</sub> nano-particles. *Arab. J. Chem.* 13:1858–1865. doi:10.1016/j.arabjc.2018.01.021.
- Keshavarz, M. K., y A. Fattah-Alhosseini. 2018. Effect of Immersion Time on Corrosion Behavior of Single-Phase Alloy and Nanocomposite Bismuth Telluride-Based Thermoelectrics in NaCl Solution. *J. Mater. Eng. Perform.* 27:3386–3393. doi:10.1007/s11665-018-3442-3.
- Kharbish, S., E. Libowitzky, y A. Beran. 2009. Raman spectra of isolated and interconnected pyramidal XS<sub>3</sub> groups (X = Sb,Bi) in stibnite, bismuthinite, kermesite, stephanite and bournonite. *Eur. J. Mineral.* 21:325–333. doi:10.1127/0935-1221/2009/0021-1914.
- Kim, D., J. Park, J. H. Kim, Y. C. Kang, y H. S. Kim. 2018. Thermoelectric properties of solution-processed antimony-doped tin oxide thin films. *Thin Solid Films.* 646:92–97. doi:10.1016/j.tsf.2017.11.036.
- Kittel, C. 2012. Introducción a la física del estado sólido. 3a edición. Editorial Reverté, España.
- Köse, H., Ş. Karaal, A. O. Aydin, y H. Akbulut. 2015. Structural properties of size-controlled SnO<sub>2</sub> nanopowders produced by sol-gel method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 38:404–412. doi:10.1016/j.mssp.2015.03.028.
- LaLonde, A. D., Y. Pei, H. Wang, y G. Jeffrey Snyder. 2011. Lead telluride alloy thermoelectrics. *Mater. Today.* 14:526–532. doi:10.1016/S1369-7021(11)70278-4.

- Lawrence Berkeley National Laboratory. 2022. Materials Explorer. Mater. Proj. Available from: <https://materialsproject.org/>
- LeBlanc, S. 2014. Thermoelectric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications. *Sustain. Mater. Technol.* 1:26–35. doi:10.1016/j.susmat.2014.11.002.
- Lee, K. E., M. Wang, E. J. Kim, y S. H. Hahn. 2009. Structural , electrical and optical properties of sol – gel AZO thin films. *Curr. Appl. Phys.* 9:683–687. doi:10.1016/j.cap.2008.06.006.
- Linseis. 2021. Propiedades. El coeficiente Seebeck. Available from: <https://www.linseis.com/es/propiedades/coeficiente-de-seebeck/>
- Liu, W., Q. Jie, H. S. Kim, y Z. Ren. 2015. Current progress and future challenges in thermoelectric power generation: From materials to devices. *Acta Mater.* 87:357–376. doi:10.1016/j.actamat.2014.12.042.
- López Patiño, E. A. 2012. Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10 %. Universidad Nacional de Colombia. Colombia.
- Loranca-Ramos, F. E., C. J. Diliegros-Godines, R. Silva González, y M. Pal. 2018. Structural, optical and electrical properties of copper antimony sulfide thin films grown by a citrate-assisted single chemical bath deposition. *Appl. Surf. Sci.* 427:1099–1106. doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.027.
- Majumdar, A. 2004. Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures. *Science.* 303:777–778. doi:10.1126/science.1093164.
- Marsh, B. 2008. Wasted Energy. Fuente: Lawrence Livermore National Laboratory. New York Times.
- Medina-Montes, M. I., L. A. Baldenegro-Pérez, M. Morales-Luna, T. G. Sánchez, D. Santos-Cruz, S. A. Mayén-Hernández, y J. Santos-Cruz. 2022. Physical properties of photoconductive Ag-Sb-S thin films prepared by thermal evaporation. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 137:106167. doi:10.1016/j.mssp.2021.106167.

- Medina-Montes, M. I., E. Campos-González, M. Morales-Luna, T. G. Sánchez, M. Becerril-Silva, S. A. Mayén-Hernández, F. de Moure-Flores, y J. Santos-Cruz. 2018. Development of phase-pure CuSbS<sub>2</sub> thin films by annealing thermally evaporated CuS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> stacking layer for solar cell applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 80:74–84. doi:10.1016/j.mssp.2018.02.029.
- Medina-Montes, M. I., Z. Montiel-González, N. R. Mathews, y X. Mathew. 2017. The influence of film deposition temperature on the subsequent post-annealing and crystallization of sputtered Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films. *J. Phys. Chem. Solids.* 111:182–189. doi:10.1016/j.jpccs.2017.07.035.
- Mele, P., H. Kamei, H. Yasumune, K. Matsumoto, y K. Miyazaki. 2014. Development of thermoelectric module based on dense Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>O Legs. *Met. Mater. Int.* 20:389–397.
- Mirjolet, M., F. Rivadulla, P. Marsik, V. Borisov, R. Valentí, y J. Fontcuberta. 2021. Electron–Phonon Coupling and Electron–Phonon Scattering in SrVO<sub>3</sub>. *Adv. Sci.* 8:1–12. doi:10.1002/adv.202004207.
- Montes Martos, J. M., J. Cintas Físico, y F. Gómez Cuevas. 2014. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Primera edición. Ediciones Paraninfo, S.A.
- Morales-Luna, M., M. A. Arvizu, M. Pérez-González, y S. A. Tomás. 2019. Effect of a CdSe Layer on the Thermo- and Photochromic Properties of MoO<sub>3</sub> Thin Films Deposited by Physical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. C.* 123:17083–17091. doi:10.1021/acs.jpcc.9b02895.
- Mosalagae, K., D. M. Murape, y L. M. Lepodise. 2020. Effects of growth conditions on properties of CBD synthesized ZnO nanorods grown on ultrasonic spray pyrolysis deposited ZnO seed layers. *Heliyon.* 6:e04458. doi:10.1016/j.heliyon.2020.e04458.
- Nájera Carpio, J. E. 2011. *Optimización Del Desempeño De Materiales Termoelectricos*. Instituto Politecnico Nacional. México.
- Ng, Z.-N., K.-Y. Chan, y T. Tohsophon. 2012. Effects of annealing temperature on ZnO and AZO films prepared by sol-gel technique. *Appl. Surf. Sci.* 258:9604–

9609. doi:10.1016/j.apsusc.2012.05.156.

- Nieto, E., J. F. Fernandez, P. Duran, y C. Moure. 1994. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. Boletín la Soc. Española Ceram. y Vidr. 33:245–258.
- Nuñez, C., A. Roca, y J. Jorba. 2012. Comportamiento mecánico de los materiales. Volumen I. Conceptos fundamentales. Segunda Edición. Edicions Universitat Barcelona.
- Ornelas-Acosta, R. E., D. Avellaneda, S. Shaji, G. A. Castillo, T. K. Das Roy, y B. Krishnan. 2014. CuSbS<sub>2</sub> thin films by heating Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Cu layers for PV applications. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 25:4356–4362. doi:10.1007/s10854-014-2173-y.
- Palacios, M. D., E. Blasco, E. Zumaquero, y S. Mestre. 2014. Recubrimientos nanoestructurados sobre vidriados por pirólisis de aerosol. Qualicer. Castellón. p. 1–11. Disponible en: [www.qualicer.org](http://www.qualicer.org)
- Park, K., J. W. Choi, S. J. Kim, G. H. Kim, y Y. S. Cho. 2009. Zn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O (0 ≤ x ≤ 0.02) for thermoelectric power generations. J. Alloys Compd. 485:532–537. doi:10.1016/j.jallcom.2009.06.021.
- Pereira Gonçalves, A., E. Branco Lopes, O. Rouleau, y C. Godart. 2010. Conducting glasses as new potential thermoelectric materials: the Cu–Ge–Te case. J. Mater. Chem. 20:1516–1521. doi:10.1039/B908579C.
- Prem Kumar, D. S., M. Ren, T. Osipowicz, R. C. Mallik, y P. Malar. 2018. Tetrahedrite (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) thin films for photovoltaic and thermoelectric applications. Sol. Energy. 174:422–430. doi:10.1016/j.solener.2018.08.080.
- Purcell, E. M. 2001. Electricidad y magnetismo. 2a edición. Editorial Reverté, España.
- Rath, T., A. J. MacLachlan, M. D. Brown, y S. A. Haque. 2015. Structural, optical and charge generation properties of chalcostibite and tetrahedrite copper antimony sulfide thin films prepared from metal xanthates. J. Mater. Chem. A. 3:24155–24162. doi:10.1039/C5TA05777A.

- El Rhaleb, H., E. Benamar, M. Rami, J. P. Roger, A. Hakam, y A. Ennaoui. 2002. Spectroscopic ellipsometry studies of index profile of indium tin oxide films prepared by spray pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* 201:138–145. doi:10.1016/S0169-4332(02)00656-6.
- Ribeiro, J. M., F. C. Correia, P. B. Salvador, L. Rebouta, L. C. Alves, E. Alves, N. P. Barradas, A. Mendes, y C. J. Tavares. 2019. Compositional analysis by RBS, XPS and EDX of ZnO:Al,Bi and ZnO:Ga,Bi thin films deposited by d.c. magnetron sputtering. *Vacuum.* 161:268–275. doi:10.1016/j.vacuum.2018.12.038.
- Riha, S. C., A. A. Koegel, J. D. Emery, M. J. Pellin, y A. B. F. Martinson. 2017. Low-Temperature Atomic Layer Deposition of CuSbS<sub>2</sub> for Thin-Film Photovoltaics. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9:4667–4673. doi:10.1021/acsami.6b13033.
- Rodil, S. E., O. Garcia-Zarco, E. Camps, H. Estrada, M. Lejeune, L. Bourja, y A. Zeinert. 2017. Preferential orientation in bismuth thin films as a function of growth conditions. *Thin Solid Films.* 636:384–391. doi:10.1016/j.tsf.2017.06.048.
- Rolle, K. C. 2006. *Termodinámica*. 6a edición. Pearson, México.
- Roy, A., T. K. Chini, y B. Satpati. 2020. A simple method of growing endotaxial silver nanostructures on silicon for applications in surface enhanced Raman scattering (SERS). *Appl. Surf. Sci.* 501:144225. doi:10.1016/j.apsusc.2019.144225.
- Shi, Y., C. Sturm, y H. Kleinke. 2019. Chalcogenides as thermoelectric materials. *J. Solid State Chem.* 270:273–279. doi:10.1016/j.jssc.2018.10.049.
- Snyder, G. J., y E. S. Toberer. 2008. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* 7:105–114. doi:10.1038/nmat2090.
- Sun, F.-H., C.-F. Wu, Z. Li, Y. Pan, A. Asfandiyar, J. Dong, y J.-F. Li. 2017. Powder metallurgically synthesized Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> tetrahedrites: phase transition and high thermoelectricity. *RSC Adv.* 7:18909–18916. doi:10.1039/C7RA02564E.
- Tablero, C. 2014. *Electronic and Optical Property Analysis of the Cu–Sb–S*

- Tetrahedrites for High-Efficiency Absorption Devices. *J. Phys. Chem. C*. 118:15122–15127. doi:10.1021/jp502045w.
- Tang, C., D. Liang, H. Li, K. Luo, y B. Zhang. 2019. Preparation and thermoelectric properties of  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}/\text{CuSbS}_2$  composites. *J. Adv. Ceram.* 8:209–217. doi:10.1007/s40145-018-0306-0.
- Tipler, P. A., y G. Mosca. 2004. Física para la ciencia y la tecnología. II. 5a Edición. Editorial Reverté, España.
- Tomeda, A., T. Ishibe, T. Taniguchi, R. Okuhata, K. Watanabe, y Y. Nakamura. 2018. Enhanced thermoelectric performance of Ga-doped ZnO film by controlling crystal quality for transparent thermoelectric films. *Thin Solid Films*. 666:185–190. doi:10.1016/j.tsf.2018.09.045.
- Trejo-Zamudio, D., S. A. Mayen-Hernandez, J. G. Quinones-Galvan, F. J. De Moure-Flores, M. L. Gomez-Herrera, y J. Santos-Cruz. 2021. Optoelectrothermoelectric properties of ternary chalcogenides thin films of  $\text{CuSbS}_2$  and  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . En: 2021 18th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE). IEEE. p. 1–5.
- Trejo-Zamudio, D., y J. Santos-Cruz. 2021. Materiales termoeléctricos: clave para la cogeneración energética. *ciencia*. 70–76.
- Ungula, J., B. F. Dejene, y H. C. Swart. 2017. Effect of annealing on the structural, morphological and optical properties of Ga-doped ZnO nanoparticles by reflux precipitation method. *Results Phys.* 7:2022–2027. doi:10.1016/j.rinp.2017.06.019.
- Vinayakumar, V., S. Shaji, D. Avellaneda, J. A. Aguilar-Martínez, y B. Krishnan. 2018. Copper antimony sulfide thin films for visible to near infrared photodetector applications. *RSC Adv.* 8:31055–31065. doi:10.1039/C8RA05662E.
- Vinayakumar, V., S. Shaji, D. Avellaneda, T. K. Das Roy, G. A. Castillo, J. A. A. Martinez, y B. Krishnan. 2017.  $\text{CuSbS}_2$  thin films by rapid thermal processing of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Cu stack layers for photovoltaic application. *Sol. Energy Mater. Sol.*

- Cells. 164:19–27. doi:10.1016/j.solmat.2017.02.005.
- Wan, L., C. Ma, K. Hu, R. Zhou, X. Mao, S. Pan, L. H. Wong, y J. Xu. 2016. Two-stage co-evaporated CuSbS<sub>2</sub> thin films for solar cells. J. Alloys Compd. 680:182–190. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.193.
- Wang, H. C., C. Wang, W. Su, J. Liu, Y. Zhao, H. Peng, J. L. Zhang, M. L. Zhao, J. C. Li, N. Yin, y L. M. Mei. 2010. Enhancement of thermoelectric figure of merit by doping Dy in La<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic. Mater. Res. Bull. 45:809–812. doi:10.1016/j.materresbull.2010.03.018.
- Wang, L., B. Yang, Z. Xia, M. Leng, Y. Zhou, D.-J. Xue, J. Zhong, L. Gao, H. Song, y J. Tang. 2016. Synthesis and characterization of hydrazine solution processed Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> film. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 144:33–39. doi:10.1016/j.solmat.2015.08.016.
- Wang, W., L. Hao, W. Zhang, Q. Lin, X. Zhang, y Z. Tang. 2018. Preparation of CuSbS<sub>2</sub> thin films by a facile and low-cost chemical solution method. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29:4075–4079. doi:10.1007/s10854-017-8351-y.
- Wang, Y. F., K. H. Lee, H. Ohta, y K. Koumoto. 2008. Fabrication and thermoelectric properties of heavily rare-earth metal-doped SrO(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 1, 2) ceramics. Ceram. Int. 34:849–852. doi:10.1016/j.ceramint.2007.09.034.
- Welch, A. W., P. P. Zawadzki, S. Lany, C. A. Wolden, y A. Zakutayev. 2015. Self-regulated growth and tunable properties of CuSbS<sub>2</sub> solar absorbers. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 132:499–506. doi:10.1016/j.solmat.2014.09.041.
- Wubet, W., y D.-H. Kuo. 2014. Process limitation for *p*-type CuSbS<sub>2</sub> semiconductor with high electrical mobility of 20cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Mater. Res. Bull. 53:290–294. doi:10.1016/j.materresbull.2014.02.028.
- Yang, B., L. Wang, J. Han, Y. Zhou, H. Song, S. Chen, J. Zhong, L. Lv, D. Niu, y J. Tang. 2014. CuSbS<sub>2</sub> as a Promising Earth-Abundant Photovoltaic Absorber Material: A Combined Theoretical and Experimental Study. Chem. Mater. 26:3135–3143. doi:10.1021/cm500516v.
- Yi-Si, F., Y. Ri-Sheng, y Z. Li-De. 2004. Preparation and Optical Properties of

- SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite. *Chinese Phys. Lett.* 21:1374–1376. doi:10.1088/0256-307X/21/7/053.
- Yin, Y., B. Tudu, y A. Tiwari. 2017. Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules. *Vacuum.* 146:356–374. doi:10.1016/j.vacuum.2017.04.015.
- Zhang, Q., B. Liao, Y. Lan, K. Lukas, W. Liu, K. Esfarjani, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, y Z. Ren. 2013. High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110:13261–13266. doi:10.1073/pnas.1305735110.
- Zhang, X., y L. Zhao. 2015. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. *J. Mater.* 1:92–105. doi:10.1016/j.jmat.2015.01.001.
- Zhang, Y. 2016. First-principles Debye–Callaway approach to lattice thermal conductivity. *J. Mater.* 2:237–247. doi:10.1016/j.jmat.2016.06.004.
- Zhao, L. D., V. P. Dravid, y M. G. Kanatzidis. 2014. The panoscopic approach to high performance thermoelectrics. *Energy Environ. Sci.* 7:251–268. doi:10.1039/C3EE43099E.
- Zhao, L. D., S. H. Lo, J. He, H. Li, K. Biswas, J. Androulakis, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D.-Y. Chung, V. P. Dravid, y M. G. Kanatzidis. 2011. High Performance Thermoelectrics from Earth-Abundant Materials: Enhanced Figure of Merit in PbS by Second Phase Nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* 133:20476–20487. doi:10.1021/ja208658w.
- Zhao, L. D., H. J. Wu, S. Q. Hao, C. I. Wu, X. Y. Zhou, K. Biswas, J. Q. He, T. P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, y M. G. Kanatzidis. 2013. All-scale hierarchical thermoelectrics: MgTe in PbTe facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance. *Energy Environ. Sci.* 6:3346. doi:10.1039/c3ee42187b.
- Zhu, H., T. Su, H. Li, Q. Hu, S. Li, y M. Hu. 2018. Thermoelectric properties of BiCuSO doped with Pb. *Solid State Commun.* 278:1–5. doi:10.1016/j.ssc.2018.04.013.

## **9. ANEXOS**

# Anexo 1. Optoelectrothermoelectric properties of ternary chalcogenides thin films of $\text{CuSbS}_2$ and $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

2021 18th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)  
Mexico City, Mexico, November 10-12, 2021

## Optoelectrothermoelectric properties of ternary chalcogenides thin films of $\text{CuSbS}_2$ and $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

D. Trejo-Zamudio  
Facultad de Química  
UAQ

Santiago de Querétaro, Qro. México  
daniel.trejo@uaq.edu.mx

S.A. Mayén-Hernández  
Facultad de Química  
UAQ

Santiago de Querétaro, Qro. México  
sandra.mayen@uaq.edu.mx

J.G. Quiñones-Galván  
Departamento de Física  
UDG

Guadalajara, Jalisco, México  
jose.quinones@academicos.udg.mx

F.J. de Moure-Flores  
Facultad de Química  
UAQ

Santiago de Querétaro, Qro. México  
fcomoure@hotmail.com

M.L. Gómez-Herrera  
Facultad de Ingeniería  
UAQ

Santiago de Querétaro, Qro. México  
lucero.gomez@uaq.mx

J. Santos-Cruz  
Facultad de Química  
UAQ

Santiago de Querétaro, Qro. México  
jsantos@uaq.edu.mx

**Abstract**—In this work, the preparation and study of two-phases as a thin film of  $\text{CuSbS}_2$  and  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  respectively is reported. These samples were obtained through a two-stage process: the sequential deposition of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{CuS}$ , varying the thickness, on glass substrates and annealing at  $350^\circ\text{C}$  in a nitrogen atmosphere. Subsequently, the films were characterized by Raman spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, EDS analysis, Hall effect and Seebeck coefficient. The objective was to study the properties of films for thermoelectric applications. The best sample was obtained with an initial thickness of 400 nm of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and 180 nm of  $\text{CuS}$  (ratio of 2.22). This sample, called CSS 2.22, shows some compounds rich in Cu. The band gap of the sample was 1.83 eV. Its charge carrier concentration was  $3.725 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  with a p-type conductivity. The conductivity value was  $5.223 \times 10^2 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  and the Seebeck coefficient was of 54.3  $\mu\text{V/K}$ . Finally, the power factor value was 1.54  $\mu\text{W/cm}^2\text{K}$  at  $60^\circ\text{C}$ .

**Keywords**— $\text{CuSbS}_2$  chalcocite,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  tetrahedrite, chalcogenide, thermoelectric material

### I. INTRODUCTION

Currently there are technologies to produce heat, mechanical and electrical energy from renewable and clean energy sources, such as solar, wind, hydro, and bioenergy. However, the energy produced is not used 100 % and statistical results show that more than 60 % of this is wasted throughout the world, especially in form of heat [1].

One way to take advantage of this wasted energy in form of heat is using thermoelectric materials, which are materials with the capacity to convert heat into electricity. In turn, systems that use thermoelectric materials offer the advantages of being friendly to the environment, since they do not produce  $\text{CO}_2$  emissions on site, they are small, can work in a wide temperature range, are reliable and have a long period of life [1], [2].

Currently there is a great variety of thermoelectric materials, there are materials based on metals, ceramics, polymers and semiconductors [2]. Metal-based materials have the advantage of having high electrical conductivities but high thermal conductivities as well, which translates into low efficiency. Remembering that the thermoelectric efficiency,  $ZT$ , is given by the equation:

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / K \quad (1)$$

where  $\alpha$  is the Seebeck coefficient, sometimes denoted by  $S$ ,  $\sigma$  is the electrical conductivity and  $K$  is the thermal conductivity [2].

In addition, many of them are made on basis of heavy metals such as Pb and Te, with the disadvantage of high toxicity and instability at high temperatures ( $\sim 1000 \text{ K}$ ) [3]. New alternatives to these materials have been studied, such as the use of copper and sulfur materials. Cu-Sb-S based materials have some advantages such as the elements that compose it are abundant in the earth, are low-toxic and economics [4].

Some ternary compounds of copper, antimony and sulfur have been investigated for use in photovoltaic and some thermoelectric applications. Of these the  $\text{CuSbS}_2$  and  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  are of interest to obtain thin films by means of the Physical Vapor Deposition (PVD) technique. This type of deposit has been used to obtain these phases by means of sequential evaporation and using a subsequent annealing [4]. In the case of  $\text{CuSbS}_2$ , it has been studied more for photovoltaic applications [4], [5]. This compound is a semiconductor with a direct optical band gap of 1.4 to 1.6 eV, with a moderate hole density of  $10^{15}$  to  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [4], [6]–[8]. While tetrahedrite ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), it has been investigated to greater extent for thermoelectric applications given its complex structure and low thermal conductivity. In an investigation, thin films of this compound were obtained by the e-beam evaporation technique, with a reported band gap of  $\sim 1.8 \text{ eV}$  and a power factor ( $S^2\sigma$ ) of up to 2.3  $\mu\text{W/cm}^2\text{K}^2$  [9]. A high concentration of charge carriers of up to  $(10^{20} \text{ cm}^{-3})$  has been reported [10].

In this paper we report the synthesis of thin films by a sequential thermal evaporation of antimony and copper sulfide powders on glass substrates. This process was followed by annealing of the thin films in a nitrogen atmosphere. The samples obtained were characterized by Raman spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, EDS, Hall effect and Seebeck coefficient.

## Anexo 2. Structural and thermoelectric properties of SnO<sub>2</sub>:Bi thin films

2022 19th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)  
Mexico City, Mexico, November 9-11, 2022

# Structural and thermoelectric properties of SnO<sub>2</sub>:Bi thin films

D. Trejo-Zamudio  
Facultad de Química  
UAQ  
Santiago de Querétaro, Qro. México  
daniel.trejo@uaq.edu.mx

J.G. Quiñones-Galván  
Departamento de Física  
UDG  
Guadalajara, Jalisco, México  
jose.quinones@academicos.udg.mx

F.J. de Moure-Flores  
Facultad de Química  
UAQ  
Santiago de Querétaro, Qro. México  
fcomoure@hotmail.com

M.L. Gómez-Herrera  
Facultad de Ingeniería  
UAQ  
Santiago de Querétaro, Qro. México  
lucero.gomez@uaq.mx

J. Santos-Cruz  
Facultad de Química  
UAQ  
Santiago de Querétaro, Qro. México  
jsantos@uaq.edu.mx

**Abstract**—In this work, the preparation and study of structural and thermoelectric properties of thin films of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:Bi are reported. Undoped and doped films were deposited by spray pyrolysis technique at 400 °C. The XRD characterization shows deterioration in the crystalline quality of the samples when the amount of dopant increases. The crystallite size in the samples decreases when the amount of dopant (Bi) increases. Sn<sup>4+</sup> ion was replaced by Bi<sup>3+</sup> ion in the lattice of the material. This reduces the concentration of charge carriers but maintains n-type conductivity. The reduction in the concentration of charge carriers and the defects present in the lattice increase the electric resistivity of the material from 2.41x10<sup>-2</sup> Ω-cm to 1.886x10<sup>2</sup> Ω-cm. The Seebeck coefficient increases up to -200 μV/K. However, the sample undoped presented the highest power factor, with a value of 0.51 μW/cm·K<sup>2</sup>. This is because the element Bi creates an insulating effect on the samples both thermally and electrically.

**Keywords**—Tin dioxide SnO<sub>2</sub>, Bismuth Bi, Thermoelectric material

### I. INTRODUCTION

Currently, there are technologies to produce heat, mechanical and electrical energy from renewable and clean energy sources, such as solar, wind, hydro, and bioenergy. However, the energy produced is not used 100 % and statistical results show that more than 60 % of this is wasted throughout the world, especially in form of heat [1].

One way to take advantage of this wasted energy in form of heat is using thermoelectric materials, which are materials with the capacity to convert heat into electricity. In turn, systems that use thermoelectric materials offer the advantages of being friendly to the environment, since they do not produce CO<sub>2</sub> emissions on site, they are small, can work in a wide temperature range, are reliable, and have a long period of life [1, 2].

Currently, there is a great variety of thermoelectric materials, there are materials based on metals, ceramics, polymers, and semiconductors. The variety of materials is due to the search for increasingly efficient materials. The efficiency of the thermoelectric material is based on its figure of merit  $ZT$ . The figure of merit  $ZT$  is given by the equation:

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / K \quad (1)$$

where  $\alpha$  is the Seebeck coefficient, sometimes denoted by  $S$ ,  $\sigma$  is the electrical conductivity and  $K$  is the thermal conductivity. And the result of the multiplication of  $\alpha^2$  y  $\sigma$  is known as power factor (PF). A good thermoelectric material has a high electric conductivity and low thermal conductivity.

Semiconductors materials have interesting properties, such as an optimal concentration of charge carriers for thermoelectric applications [3]. For this and other reasons, semiconductors have been investigated for refrigeration and electrical power generation applications since 1950 [2].

Semiconductor materials cover a wide variety of materials, including metal oxides. These, compared to metals, have a good thermoelectric performance, since they have good electrical conductivity and low thermal conductivity. In addition, oxides are friendly to the environment, and they are stable at high temperatures [4].

Among the metal oxides, is tin dioxide (SnO<sub>2</sub>). Tin dioxide is considered a member of the transparent conducting oxides (TCO). TCOs include a wide variety of materials that share characteristics that make them attractive for applications in optoelectronic devices, and gas sensors, among others [5]. This particular oxide has been used in solar cells, gas sensors, transparent conductive electrodes, and catalytic supports, due to its chemical advantages and physical properties, such as its mechanical resistance [5, 6].

Tin dioxide has been used in powder form, but for some years it has been of interest to study its nanostructured compounds, such as nanowires, thin films, and nanorods because they present good optical and electrical properties and that could be improved [6]. Its oxide crystallizes in the tetragonal rutile structure (cassiterite) as has been reported in some works [7]. It is generally considered an oxygen deficient n-type semiconductor. It has a bandgap greater than 3 eV, typically ~3.6 eV [6, 8, 9]. It has a concentration of charge carriers (electrons) greater than the order of 10<sup>-19</sup> and which can be improved by doping [5, 9].

As mentioned, low thermal conductivity in semiconductors is desirable for thermoelectric applications. One way to do this is by creating amorphous or less