



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**Análisis estructural, termoelectrico y fotoluminiscente de In_2Se_3
obtenido por síntesis mecánica.**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestro en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

***Josue Fernando Teoyotl Sosa
Matrícula 220470139***

Dirigida por:

***Dr. Javier Martínez Juárez
Director***

***Dra. María Josefina Robles Águila
Co-Director***

***Dr. Osvaldo López Hernández
Co-Director Externo***

©BUAP, marzo de 2022.

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT #1025239

Dedicatoria

A MIS PADRES

A MI FAMILIA

***A LAS PERSONAS QUE SIEMPRE ME
APOYARON***

EN MEMORIA DE MIS ABUELOS

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo para la realización de este proyecto además de mis estudios de maestría, mediante el programa de becas nacionales.

Agradezco al Dr. Javier Martínez Juárez por aceptarme como su tesista y por todas las facilidades brindadas para poder realizar esta tesis. De igual forma, a la Dra. Primavera López y al Dr. Gabriel Juárez por tener la paciencia y compartirme de su conocimiento.

A mi familia por brindarme su cariño y apoyarme durante este tiempo, dos años en los que pasaron muchas cosas, siempre preocupados por mi bienestar y mi futuro, en especial a mi madre por apoyarme y darme ánimos en los momentos difíciles. Los cuales fueron muchos.

Agradezco a la Dra. en C. Verónica Ramírez por darme la oportunidad de entrar al mundo de la investigación, creo que fue la que comenzó todo este camino, siendo una gran mentora y consejera, siempre compartiendo su conocimiento y su sabiduría.

A mis compañeros de generación de la maestría, que a la larga espero seguir manteniendo su amistad, Grecia, Omar, Nayeli y Mauricio, muchas gracias por su apoyo en lo académico durante el tiempo que compartimos, además llegamos a compartir momentos y anécdotas que siempre recordare. Les deseo éxito en sus proyectos presentes y futuros.

Mi sincero agradecimiento a los doctores que me impartieron clase, agradezco su comprensión y paciencia con algunos temas que fueron difíciles, gracias por compartir su conocimiento y apoyo.

A mis amigos que son las personas que hacen más emocionante la vida, siempre generando momentos inolvidables y únicos, deseándoles a todos ellos éxito en todo lo que se propongan y en sus vidas. Nombrarlos a todos sería imposible. Pero nunca me olvidare de cada uno de ustedes.

Contenido

Contenido.....	4
Índice de figuras.....	6
Índice de tablas	7
Resumen.....	8
Introducción	9
Justificación	10
Objetivos.....	11
Objetivo general.....	11
Objetivos específicos	11
Capítulo 1 : Marco Teórico.....	13
1.1 Materiales termoeléctricos	13
1.1.1 Clasificación de los materiales termoeléctricos.....	17
1.1.2 Síntesis de materiales termoeléctricos	18
1.2 Semiconductores tipo III-VI	19
1.3 Seleniuro de indio	19
1.3.1 Características estructurales.....	20
1.3.2 Estructura electrónica de In_2Se_3	21
1.3.3 Aplicaciones.....	22
1.4 Síntesis por aleación mecánica	22
1.4.1 Historia.....	22
1.4.2 El proceso.....	22
1.4.3 Factores que afectan el proceso	25
1.5 Resultados reportados en la literatura.....	28
Capítulo 2 : Técnicas de Caracterización.....	30

2.1 Difracción de Rayos X.....	30
2.2 Fotoluminiscencia.....	32
2.3 Transmisión.....	34
2.1.1 Calculo de ancho de banda	34
2.4 Refinamiento de estructura	35
2.4.1 Criterios de ajuste	39
2.5 Mediciones Termoeléctricas	40
Capítulo 3 : Metodología	42
3.1 Síntesis del material de estudio.....	42
3.1.1 Purga de la cámara de guantes	43
3.1.2 Pesado de reactivos y premolienda.....	43
3.1.3 Aleación mecánica.....	44
3.2 Caracterizaciones de las muestras obtenidas	45
Capítulo 4 : Resultados y análisis de resultados	48
4.1 Difracción de rayos X.....	48
4.2 Fotoluminiscencia.....	50
4.3 Refinamiento de Rietveld	51
4.4 Transmitancia.....	53
4.5 Calculo del ancho de banda prohibida	54
4.6 Termoeléctricos.....	55
Conclusiones.....	60
Bibliografía	61

Índice de figuras

Figura 1-1. Un par termoelectrico que funciona a través de una diferencia de temperatura y genera energía eléctrica (Gayner & Kar, 2016).....	14
Figura 1-2. Estructura de bandas calculada de In_2Se_3 α y β usando la celda primitiva, e incluyendo los efectos de acoplamiento orbital- espín (Li et al., 2018).	21
Figura 1-3. Características de deformación de los componentes representativos de los polvos de partida utilizados en la aleación mecánica (Suryanarayana, 2001).....	20
Figura 1-4. Colisión bola-polvo-bola de la mezcla de polvo durante la aleación mecánica (Suryanarayana, 2001).....	24
Figura 1-5. Colisión bola-polvo-bola de la mezcla de polvo durante la aleación mecánica (Suryanarayana, 2001).....	24
Figura 1-6. . Modelo de la estructura cristalina de la fase $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	29
Figura 1-7. Modelo de la estructura cristalina de la fase $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$	29
Figura 2-1. Difracción de los rayos X por un cristal (Suryanarayana & Norton, 2013).	30
Figura 2-2. Difracción de los rayos X por un cristal (Suryanarayana & Norton, 2013).....	30
Figura 2-3. Medición de transmisión (Schroder, 2005).....	34
Figura 2-4. Las tres geometrías comunes para las mediciones termoelectricas en vista transversal: 2 puntos (a), 4 puntos fuera del eje (b) y 4 puntos uniaxiales (c). Los calentadores superior e inferior se muestran en rojo y azul, y la muestra entre los dos calentadores en amarillo. El gradiente térmico puede aplicarse en ambas direcciones (Borup et al., 2015).	41
Figura 3-1. a) Imagen de la cámara de guantes de fabricación casera. b) Diagrama de conexiones de la cámara de guantes.	42
Figura 3-2. a) Reactivos iniciales polvos elementales de selenio y perlas de indio, b) Deformación de las perlas de indio y la adhesión del polvo de selenio, c) Doblamiento y fractura de las láminas de indio con selenio, d) Polvo homogéneo del compuesto Se-In....	44
Figura 3-3. a) Vial de acero inoxidable con los dos tamaños de medios moledores, b) Polvo de la premoliendo y medios moledores introducidos al vial.....	45

Figura 3-4 a) Vial de acero inoxidable acoplado al molino de alta energía, b) Molino de alta energía donde se realiza la aleación mecánica.....	45
Figura 3-5. Muestras preparadas por sonicación en agua destilada.....	46
Figura 3-6. Circuito diseñado para realizar la medición Termoeléctrica.....	47
Figura 4-1. Patrones de difracción de la primera síntesis identificando la fase β -In ₂ Se ₃ con sus respectivos índices de Miller.....	48
Figura 4-2. Patrones de difracción de la segunda síntesis donde se observa la evolución del compuesto e identificando la fase β -In ₂ Se ₃ con sus respectivos índices de Miller.	49
Figura 4-3. Patrones de difracción de la tercera síntesis donde se observa la evolución del compuesto e identificando las fases α y β -In ₂ Se ₃	50
Figura 4-4. Espectro de fotoluminiscencia de In ₂ Se ₃ a 30 y 45 horas de molienda.	51
Figura 4-5. Patrón de difracción refinado, línea negra patrón experimental, línea roja calculado, línea azul diferencia entre el calculado y el experimental.	53
Figura 4-6. Espectro de transmitancia de In ₂ Se ₃ a 30 y 45 horas de molienda.	54
Figura 4-7. Ancho de banda prohibida de In ₂ Se ₃ a 30 y 45 horas de molienda.	55
Figura 4-8. Grafica del cambio de resistencia contra la temperatura.	56
Figura 4-9. Grafica aplicando log x al eje de la resistencia donde se muestra el cambio de resistencia contra la temperatura.	57
Figura 4-10. Grafica del aumento de la corriente eléctrica medida contra la temperatura.	58
Figura 4-11. Patrones de difracción de la muestra a 45 horas de molienda recocidas a 90 y a 230°C donde se observa la recristalización de las muestras y la oxidación del indio.	59

Índice de tablas

Tabla 1-1. Propiedades físicas de In ₂ Se ₃	20
Tabla 1-2. Datos cristalográficos de las diferentes fases de In ₂ Se ₃	20
Tabla 4-1. Parámetros de red y análisis semicuantitativo reactivos iniciales.	52
Tabla 4-2. . Parámetros de red y análisis semicuantitativo reactivos iniciales.	52

Resumen

En el presente trabajo se sintetizó y analizaron las propiedades estructurales, termoeléctricas y fotoluminiscentes de seleniuro de indio con estequiometría In_2Se_3 , obtenido por el método de aleación mecánica variando el tiempo de molienda, utilizando un vial y medios molidores de acero inoxidable. La molienda se realizó en atmósfera inerte de argón y como reactivos precursores polvo elemental de selenio y perlas de indio.

La caracterización se realizó utilizando las técnicas de; difracción de rayos X para obtener la estructura cristalina de los materiales obtenidos, fotoluminiscencia para correlacionar la estructura electrónica reportada en la literatura y la luminiscencia que presentaron las muestras, transmitancia para calcular el ancho de banda prohibido óptico, el refinamiento de estructura de las muestras cristalinas para obtener los datos cristalográficos, y por último mediciones termoeléctricas a temperatura ambiente para verificar la generación de corriente al someter al material a un gradiente de temperatura.

Los principales resultados son la obtención del material In_2Se_3 con la presencia de dos fases cristalinas α y β cristalizando en la estructura romboédrica, siendo la fase β la predominante. Que las muestras con 45 horas de molienda presentan un pico de fotoluminiscencia en la posición a 713 nm (1.7 eV) que corresponde a la transición banda-banda de la fase β y otro en 980 nm (1.26 eV) correspondiente a la transición banda-banda de la fase α . El ancho de banda prohibido calculado utilizando los espectros de transmitancia es de 1.25 eV el cual es menor al reportado por la literatura, el cual varía en un rango de 1.3 -1.5 eV. El refinamiento de Rietveld de los materiales precursores permite calcular el porcentaje peso de los reactivos precursores siendo de 14.95% para indio y 85.05% para selenio. Las mediciones termoeléctricas muestran una resistencia mínima de 50.8 Ω y una generación de corriente máxima de 74.7 μA a una temperatura de 230°C respectivamente.

Introducción

Los materiales termoeléctricos son usados para generar electricidad a partir de calor, estos materiales pueden usar cualquier fuente térmica incluidas la solar y el calor residual, por lo tanto, los materiales termoeléctricos juegan un rol principal en el desarrollo de tecnologías energéticamente sostenibles y alternativas. Los materiales termoeléctricos han sido capaces de trabajar como refrigeración de estado sólido, sin necesidad de usar fluidos perjudiciales para el medio ambiente, y en la generación de energía debido a sus excepcionales características; ausencia de piezas móviles, alta fiabilidad y larga vida útil (DiSalvo, 1999)(J.-F. Li et al., 2010)(Tritt, 1999) (Gayner & Kar, 2016). En los materiales termoeléctricos la figura de mérito termoeléctrico (ZT) puede ser definido como:

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

donde σ es la conductividad eléctrica, α es el coeficiente de Seebeck, κ la conductividad térmica del material y T la temperatura absoluta.

La ZT también es un indicador muy conveniente para evaluar la eficiencia potencial de los dispositivos termoeléctricos. Por lo general, los buenos materiales termoeléctricos tienen un valor en su ZT cercano a la unidad. Sin embargo, valores ZT de hasta tres se consideran esenciales para los convertidores de energía termoeléctricos que pueden competir en eficiencia con la generación de energía mecánica y la refrigeración activa (J.-F. Li et al., 2010)(Tritt, 1999)(Minnich et al., 2009).

Recientemente se ha demostrado que los semiconductores calcogenuros metálicos pueden actuar como materiales termoeléctricos de alta eficiencia. El seleniuro de indio con la estequiometría In_2Se_3 se considera el compuesto más complejo de los seleniuros de indio debido a que presenta en coexistencia cinco diferentes fases y tres diferentes estructuras cristalinas, designadas como; α , β , γ , δ y κ , y como hexagonal, ortorrómbica y romboédrica, respectivamente (Minnich et al., 2009)(Tritt, 1999). La presencia de las cinco fases y de las tres estructuras cristalina conlleva a que se tengan al menos dos tipos diferentes de enlaces; covalentes y van der Waals, lo cual dificulta la interpretación de las propiedades electrónicas y termoeléctricas, por lo tanto, se hace indispensable desarrollar compuestos

de In-Se con estructuras cristalinas estables si se desean materiales termoeléctricos prácticos y de uso masivo.

Para aplicaciones termoeléctricas es importante la obtención de los compuestos en bulto o en polvo, lo cual se logra con el método de síntesis convencional de fusión y enfriamiento, el cual involucra altas presiones a altas temperaturas y un largo tiempo de procesado (López et al., 2017)(Ornelas Acostar et al., 2012). Una alternativa para la producción de materiales termoeléctricos a la síntesis de fusión-enfriamiento es la aleación mecánica, debido a su bajo coste y la capacidad de sintetizar polvos uniformes de escala nanométrica lo que mejora las propiedades termoeléctricas debido al aumento de la dispersión de fonones en los límites de grano (Yim et al., 2012).

En este trabajo se sintetizó el compuesto seleniuro de indio con estequiometría In_2Se_3 usando la técnica de síntesis por aleación mecánica variando el tiempo de molienda, con el manejo de los reactivos en una cámara de guantes en atmósfera de Argón, utilizando viales y medios molidores de acero inoxidable y con una velocidad de molienda constante.

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas; mediante la técnica de difracción de rayos X y el posterior refinamiento de su estructura cristalina se hizo por el método de Rietveld para identificar sus valores estructurales y cristalográficos, así como las técnicas termoeléctricas para determinar su capacidad de generación de corriente eléctrica y finalmente mediante fotoluminiscencia y transmitancia para conocer sus propiedades ópticas

Justificación

Este trabajo de investigación se contextualiza en la necesidad de obtener fuentes de energía alternativas y sustentables, recientemente los semiconductores de calcogenuros metálicos como el seleniuro de indio han demostrado una alta eficiencia como materiales termoeléctricos para la generación de electricidad a partir de calor. El seleniuro de indio con estequiometría In_2Se_3 es un material con propiedades termoeléctricas que puede cristalizar en 5 diferentes fases cristalinas; las cuales determinan sus propiedades. El estudio tiene como antecedente la síntesis de compuestos semiconductores de la familia III-VI por aleación mecánica, línea de investigación que el doctor Osvaldo López Hernández en colaboración con el Laboratorio de Aplicaciones de Rayos X del Centro de Investigaciones

en Dispositivos Semiconductores (LARX-CIDS), del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP), se propone realizar abarcando el análisis cristalográfico, termoeléctrico y fotoluminiscente de la síntesis In_2Se_3 por aleación mecánica variando sus parámetros del proceso.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar seleniuro de indio (In_2Se_3) por aleación mecánica y correlacionar sus propiedades estructurales, termoeléctricas y luminiscentes con las condiciones de síntesis del compuesto.

Objetivos específicos

- Sintetizar por el método de aleación mecánica al compuesto Seleniuro de indio (In_2Se_3) variando el tiempo de molienda durante el proceso.
- Identificar la fase cristalina por la técnica de difracción de rayos X del material sintetizado por aleación mecánica.
- Determinar la estructura cristalina de los compuestos obtenidos usando la técnica de difracción de rayos X y refinamiento por el método de Rietvelt.
- Obtener y analizar los espectros de luminiscencia usando la técnica de fotoluminiscencia (FL).
- Calcular el ancho de banda prohibida del material sintetizado usando la técnica de medición óptica de transmitancia

La tesis se estructura en cuatro capítulos y un texto a modo de conclusiones. En el primer capítulo se presenta el marco teórico de los materiales termoeléctricos, su clasificación, técnicas de sintetizado, características estructurales y termoeléctricas, además un resumen de lo reportado en la literatura científica sobre el tema.

En el capítulo dos se presentan las técnicas de caracterización utilizadas, así como la información que proporcionan. En este capítulo se presenta el método de Rietvelt como una herramienta para refinar los difractogramas y obtener los datos cristalográficos de los

materiales, así como la técnica utilizada para determinar la generación de portadores de carga.

En el capítulo tres se presenta la metodología seguida para la síntesis del material haciendo énfasis en la importancia del ambiente inerte. En el capítulo cuatro, se exhiben los resultados obtenidos y la discusión de ellos, lo cual nos lleva de manera natural a las conclusiones que se listan en un párrafo independiente fuera de los capítulos.

Consideramos que la aportación más importante de este trabajo es la confirmación de que se puede obtener el seleniuro de indio con la estequiometría In_2Se_3 con β como fase predominante, que el material presenta un pico de fotoluminiscencia en 713 y 739 nm, con un ancho de banda prohibida de 1.25 eV, que mejora su cristalinidad a partir de 90°C, que empieza a generar una corriente de micro amperios a partir de una temperatura de 140°C, alcanzando un máximo de 74.7 μA a 230°C.

Capítulo 1 : Marco Teórico

1.1 Materiales termoeléctricos

Los materiales termoeléctricos son usados en la conversión del calor en electricidad, estos dispositivos pueden usar cualquier fuente térmica incluidas la solar y el calor residual, por lo tanto, los materiales termoeléctricos juegan un rol principal en el desarrollo de tecnologías energéticamente sostenibles. Los materiales termoeléctricos actuales presentan una eficiencia de conversión de 5-20% (Gayner & Kar, 2016).

Los compuestos de calcogenuros comprende una gran clase de materiales que son predominantemente semiconductores. Por lo general, son estables en al aire, se funden congruentemente y tienen altos puntos de fusión. Los compuestos tienen muchos de los atributos deseables para los materiales termoeléctricos prometedores. Debido a su versatilidad en combinación con otros elementos y la pequeña variación en la electronegatividad entre azufre, selenio, y telurio, es posible obtener semiconductores con brechas de energía apropiadas las aplicaciones termoeléctricas (por ejemplo, de 0.1 – 0,8 eV) en un amplio intervalo de temperatura. La clase de materiales calcogenuros ha tenido una posición destacada en el campo de la termoelectricidad desde sus inicios. Los materiales termoeléctricos basados en PbTe, el cual está reconocido como un compuesto muy prometedor para la generación de energía y ha servido con éxito en varias misiones espaciales de las NASA. 17 en la década de 1960 (Sootsman et al., 2009) (Xiao & Zhao, 2018).

La física de los termoeléctricos está fundamentada por tres efectos termodinámicos, el efecto Seebeck, Peltier, y Thomson. Estos tienen un origen físico común y están relacionados a través del coeficiente de Seebeck. El efecto Seebeck genera un gradiente de potencial eléctrico cuando un gradiente de temperatura es aplicado (usado para generación de energía), mientras que el efecto Peltier bombea calor reversible, por lo tanto, puede establecerse un gradiente de temperatura cuando una corriente se hace pasar a través del material (usado para enfriar). El calor de Thomson es liberado o absorbido internamente en un material si el coeficiente de Seebeck depende de la temperatura, equilibrando el calor Peltier que fluye. Todos los efectos están relacionados con el calor transportado por los portadores de carga (Borup et al., 2015).

Los efectos termoeléctricos son generados debido a que los portadores de carga de los metales y los semiconductores se mueven libremente como las moléculas de los gases, transportando carga y calor. Cuando se aplica un gradiente de temperatura a un material, los portadores de carga móviles del extremo caliente tienden a difundirse hacia el extremo frío en un dispositivo

termoeléctrico, los portadores de carga son transportados mediante la formación de uniones $p-n$ por materiales de tipo p y n , actuando los electrones/huecos como un "fluido" de trabajo (Fig. 1-1). El gradiente de temperatura aplicado genera gradientes de portadores de carga que se difunden desde el lado caliente hacia el lado frío, produciendo a su vez un potencial electrostático (ΔV). Este potencial termoeléctrico es directamente proporcional a la diferencia de temperatura, ΔT ($\Delta V = \alpha \cdot \Delta T$), donde α es el coeficiente Seebeck. La difusión de los portadores de carga y el flujo de los mismos (movilidad) son los parámetros que determinan el transporte termoeléctrico (Gayner & Kar, 2016)(Snyder & Toberer, 2010).

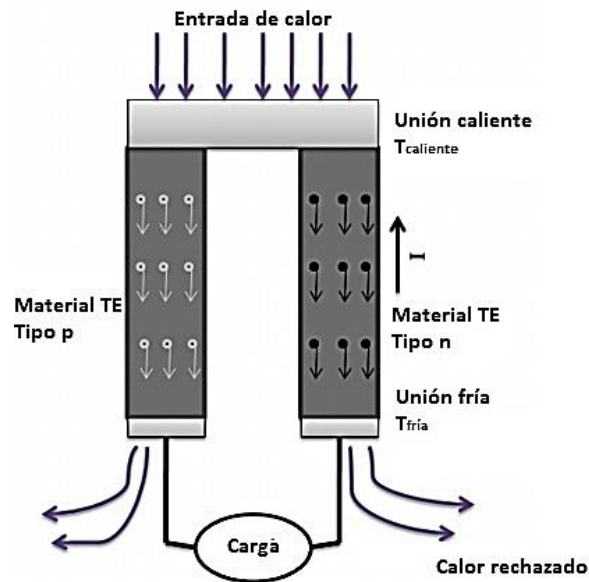


Figura 1-1. Un par termoeléctrico que funciona a través de una diferencia de temperatura y genera energía eléctrica (Gayner & Kar, 2016).

Para evaluar las propiedades de transporte termoeléctrico de un material se utiliza un parámetro adimensional, la figura de mérito ZT , definido por la Ec. (1).

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, α es el coeficiente de Seebeck, κ la conductividad térmica del material $k = k_e + k_{red} + k_{bi}$ (k_e es la conductividad térmica debido al transporte de electrones, k_r es la conductividad térmica debido a los fonones de la red, y la conductividad térmica también tiene contribuciones por el efecto bipolar k_{bi}) y T la temperatura absoluta.

El coeficiente de Seebeck

Un material termoeléctrico ideal debe tener un alto coeficiente de Seebeck ($> 200 \mu\text{V/K}$), indicando una alta capacidad de generación de voltaje. El coeficiente de Seebeck depende del ancho de banda prohibida y de la concentración de portadores, y varía como una función no lineal de la

temperatura. El coeficiente de Seebeck depende de la temperatura absoluta, composición, concentración de portadores de carga y la estructura cristalina del semiconductor.

En materiales termoeléctricos la masa efectiva (m^*) refleja la curvatura de la banda y se ha encontrado que el dopado afecta a la masa efectiva. Las propiedades electrónicas de los materiales termoeléctricos se evalúan con modelos de bandas parabólicas, en los que la masa efectiva determina la estructura electrónica y el transporte. Los semiconductores no parabólicos de brecha infinita se clasifican por su masa dependiente de la energía y/o la temperatura. En este contexto, el transporte en los materiales termoeléctricos es claramente entendida con la variación de la masa efectiva. En particular, en los semiconductores altamente dopados, a una concentración de portadores y temperatura determinadas, la potencia térmica aumenta con la masa efectiva, por lo tanto, el coeficiente de Seebeck puede expresarse utilizando la aproximación del tiempo de dispersión constante (ATDC)

$$\alpha = \frac{4\pi^2 k_B^2}{eh^2} m^* T \left(\frac{4\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, e es la carga del electrón, m^* la masa efectiva, n la concentración de portadores y h la constante de Planck

Conductividad eléctrica

La dependencia de la conductividad eléctrica (σ) de un semiconductor a la concentración de portadores y la movilidad está dada por

$$\sigma = e(\mu_e \cdot n + \mu_h \cdot p) \quad (3)$$

donde μ_e , μ_h , n y p denotan la movilidad de electrones, movilidad de huecos, numero de densidad de electrones y numero de densidad de huecos respectivamente.

La dispersión de la red e impurezas determinan la movilidad tanto de electrones como de huecos. Las vibraciones de la red aumentan con un incremento en la temperatura, lo cual conlleva a una disminución en la movilidad. En semiconductores, las impurezas afectan la movilidad de cargas, y las impurezas ionizadas también pueden producir defectos cristalinos. La dispersión de impurezas aumenta con la disminución de la temperatura, lo que en última instancia conduce a una disminución de la movilidad que es inversa a la dispersión de la red. El tipo de material, el dopaje, impurezas y la temperatura afectan la conductividad térmica en un material termoeléctrico

Conductividad térmica

En semiconductores, la conductividad térmica neta es la suma de dos contribuciones; una de los portadores de carga y otra de los fonones. En los sólidos el calor se transporta a través de los portadores de carga (electrones o huecos), fonones, ondas electromagnéticas u otras excitaciones. La conductividad térmica de los portadores de carga se ve afectada por la difusión bipolar k_{bi} cuando las concentraciones de portadores y las movilidades de los electrones son comparables a las de los huecos

La ley de Wiedemann-Frenz establece que la contribución electrónica a la contribución térmica es proporcional a la conductividad eléctrica de los materiales, y la relación es

$$k_e / \sigma = LT \quad (4)$$

donde L es el factor de Lorenz $2.4 \times 10^{-8} \text{ J}^2/\text{K}^2\text{C}^2$ para electrones libres y este puede variar particularmente con la concentración de portadores.

La resistividad eléctrica (ρ) está relacionada con la concentración de portadores “n”, la carga del electrón “e” y la movilidad de portadores “ μ ” como

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = \mu n e \quad (5)$$

La conductividad térmica electrónica puede ser expresada como

$$k_e = \sigma LT = \mu n e LT \quad (6)$$

Esta relación muestra que una baja concentración de portadores resultara en una baja conductividad eléctrica disminuyendo ZT .

La excitación térmica del portador de la banda de valencia a la banda de conducción crea huecos y electrones en el caso del semiconductor estrecho. Sin embargo, la concentración de los portadores mayoritarios no varía mucho, efectos bipolares tienen lugar cuando dos tipos de cargas están presentes y esto es notorio para lograr una termoelectricidad efectiva. El efecto importante es la conducción de calor del lado caliente al lado frío incluso durante la ausencia de una corriente neta. Lo siguiente es la supresión del coeficiente de Seebeck por la presencia de ambos portadores con signos opuesto de carga electrónica. El k_{bi} para un material tipo n puede ser expresado como

$$k_{bipolar} = \sigma e T \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left(\frac{(2r+5+\eta_g)^2}{1+e^{\eta_f} e^{\eta_g} \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right)^{3/2} (\mu_e/\mu_h)^{3/2}} \right) \quad (7)$$

donde k_B , e , η_f , η_g , son la constante de Boltzmann, la carga del electrón, la energía de Fermi reducida $E_f/k_B T$, y la energía de banda prohibida reducida $E_g/k_B T$, respectivamente. Los subíndices e y h significan electrones y huecos respectivamente.

La conductividad térmica de materiales está fuertemente afectada por fonones, los cuales son generados por la vibración de la red. La conductividad térmica de la red depende de la estructura cristalina y los parámetros de red del material. Varios factores como son los parámetros de red, la densidad del material, y las vibraciones anarmónicas de las vibraciones de la red determinan la conductividad térmica de acuerdo a

$$k_{red} = \frac{k_B^3 a^4 \rho \theta_D^3}{h^3 \gamma^2 T} \quad (8)$$

donde k_B , h , a , ρ , θ_D , y γ , denotan la constante de Boltzmann, la constante de Planck, parámetros de red, densidad del material, temperatura de Debye, y el parámetro de Grüneisen de los fonones acústicos (que es una medida de la naturaleza anarmónica de la vibración de la red) respectivamente.

Un material termoeléctrico ideal presenta; $ZT \geq 1$ para obtener una conversión de eficiencia de $> 10\%$, alta conductividad eléctrica (lo que corresponde a un bajo calentamiento Joule), gran coeficiente de Seebeck (correspondiente a gran diferencia de potencial) y baja conductividad térmica (debido a una gran diferencia de temperatura). El control adecuado de estos parámetros para un solo material es una tarea difícil, sin embargo, reduciendo la conductividad térmica de red y optimizando la conductividad térmica electrónica, se puede obtener una baja conductividad térmica.

Parámetros como son la conductividad eléctrica, el coeficiente de Seebeck y la conductividad térmica dentro de un solo material pueden ser controlados con varias estrategias como son; cristal de electrones de vidrio fonónico (CEVF), dopaje, filtrado de energía, estados resonantes, mecanismo de conducción de bandas múltiples y convergencia de bandas electrónicas, dispersión desde la precipitación endotaxial a nanoescala y límites de grano a mesoescala, dispersión de aleaciones a escala atómica, nanoestructuración, confinamiento cuántico, superredes y nanocompuestos (J.-F. Li et al., 2010) (Gayner & Kar, 2016)(Alam & Ramakrishna, 2013)(Nian et al., 2021).

1.1.1 Clasificación de los materiales termoeléctricos

Los materiales termoeléctricos son clasificados ampliamente como intermetálicos, skutteruditas, caltratos, HH (aleación de Heusler), óxidos, calcogenuros de tierras raras, materiales en fase Zintl, pnícógenos, nitruros y arquitectura de superredes. Siendo estos materiales semiconductores degenerados, cada uno presenta una estructura de bandas compleja. Nanomateriales de carbono, como son los nanotubos de carbono (NTC) y grafeno, también polímeros de conducción electrónica como la polianilina (PANI) y poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), han demostrado ser útiles en los dispositivos termoeléctricos (Gayner & Kar, 2016).

1.1.2 Síntesis de materiales termoeléctricos

Actualmente se conocen y usan cinco diferentes métodos para realizar la síntesis de los materiales termoeléctricos, ellos son; por fusión, a base de polvos (síntesis mecánica usando un molino de bolas), fusión por rotación, síntesis auto-propagable a altas temperaturas y reacciones químicas suaves. A continuación, se expone en qué consiste cada método, haciendo énfasis en indicar que en este trabajo de tesis el método utilizado fue el de molienda de bolas.

1.1.2.1 Fusión

El método de síntesis de fusión es convencional para producir materiales termoeléctricos. En general el proceso de fusión consiste en calentar los reactivos por encima del punto más alto de fusión de ellos mismos o de los compuestos resultantes, a menudo se realiza en un horno con calentamiento por resistencia eléctrica.

El método de fusión es diferenciado por las fuentes de calentamiento (incluidas arco voltaico, corrientes de Foucault o resistencia eléctrica), atmosferas (aire, gas protector o vacío), o circunstancias (por ejemplo, bajo un campo magnético o no). Para investigaciones termoeléctricas algunos métodos muy extendidos son seleccionados intencionalmente de acuerdo a las peculiaridades de los reactivos iniciales y los compuestos resultantes, incluyendo la fusión por arco, fusión por inducción y fusión por levitación.

1.1.2.2 Procesamiento a base de polvos

La síntesis mecánica usando un molino de bolas es un proceso simple, en el cual se incluye la molienda mecánica y la aleación mecánica. Usualmente la aleación mecánica se realiza en una forma de molienda en seco, donde la energía de colisión entre las bolas se pueda transferir eficazmente al polvo molido. La inercia de las bolas moledoras produce un impacto de alta energía en las partículas, lo cual implica soldaduras en frío, fracturas y re-soldaduras, lo que produce una mayor pulverización. La característica de este método es un bajo costo y alta eficiencia, mientras que las tres principales aplicaciones son; la producción de polvos de grano fino o nanoestructurados, la síntesis de compuestos y la mezcla de compuestos.

1.1.2.3 Fusión por rotación

La fusión por rotación es un método eficaz para el enfriado rápido de líquidos fundidos. El principio de funcionamiento es inyectar una fina corriente de aleación fundida en una rueda (rollo, tambor, etc.) que se hace girar y se enfría internamente. El calor de la masa fundida es rápidamente transferido a la rueda, la cual incurre en una rápida solidificación e incluso amorfización del líquido produciendo continuamente cintas delgadas o cintas.

1.1.2.4 Síntesis auto-propagable a alta temperatura

La síntesis auto-propagable de alta temperatura es un proceso de auto-onda análogo a la propagación de una onda de combustión, en el cual la síntesis se inicia calentando puntualmente una pequeña parte de la muestra. En este proceso, se localiza una reacción química en la zona de combustión que se propaga espontáneamente sobre un medio químicamente activo, a medida que la onda de combustión pasa a través de la muestra, purifica los materiales y mantiene su estequiometría.

1.1.2.5 Reacciones químicas suaves

Los métodos de reacciones químicas suaves, o también llamadas procesos húmedos, han sido empleados cada vez más a pesar de su complejidad en comparación con los métodos físicos anteriormente mencionados. Las nanoestructuras de compuestos termoeléctricos con morfología controlada pueden sintetizarse mediante procesos húmedo con la ventaja de la baja temperatura de síntesis y tamaños de grano finos en comparación con los de altas temperaturas como el proceso de fusión. Los métodos de química suave más utilizados incluyen el método hidrotermal/solvotermal, la técnica sol-gel y la solución asistida por microondas (J. Li et al., 2017)(Gayner & Kar, 2016).

1.2 Semiconductores tipo III-VI

Los compuestos de calcogenuros son semiconductores tipo III-VI ampliamente usados para aplicaciones fotoconductoras. También han sido investigados como celdas solares de capa delgada y recientemente han mostrado que actúan como materiales semiconductores de alta eficiencia (López et al., 2017). Los cristales tipo III-VI se caracterizan generalmente por su arreglo atómico similar dentro de cada capa fundamental, donde el átomo metálico (indio, galio o aluminio) está intercalado entre dos láminas de átomos de calcógeno (azufre, selenio, telurio). Estos compuestos son los tipos más simples de estructuras defectuosas en las cuales algunos de los sitios cristalográficamente equivalente están ocupados solo parcialmente y la red tiene sitios vacíos (Julien et al., 1986).

1.3 Seleniuro de indio

Las mezclas de indio-selenio originan una gran variedad de fases semiconductoras con diferente composición y estructura cristalina. Las propiedades físicas de seleniuros de indio están determinadas por sus características estructurales intrínsecas, incluyendo las composicionales, fases,

estructuras cristalinas e imperfecciones estructurales. En la tabla 1-1 se citan algunas propiedades físicas conocidas de este compuesto (López et al., 2017) (Küpers et al., 2018)(Julien et al., 1986).

Tabla 1-1. Propiedades físicas de In_2Se_3

Fórmula molecular	In_2Se_3
Peso molecular	466.5 g/mol
Densidad	5.67 g/ml
Punto de fusión	890° C
Solubilidad	Insoluble en agua
Material semiconductor	Tipo n
Figura de mérito (ZT)	≈ 0.2 a 650 K
Banda prohibida	1.2 – 1.7 eV
Tipo de transición	Directa

1.3.1 Características estructurales

El seleniuro de indio (In_2Se_3) se considera el compuesto más complejo debido a que presenta la coexistencia de diferentes fases y estructuras cristalinas, las cuales son fases α/β romboédrica/hexagonal, fases γ y δ hexagonales, y una fase κ , en la tabla 1-2 se presentan los parámetros cristalográficos de las fases existentes (Han et al., 2014)(Küpers et al., 2018)(Raval et al., 2020).

Tabla 1-2. Datos cristalográficos de las diferentes fases de In_2Se_3

	$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$		$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$		$\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$	$\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$	$\kappa\text{-In}_2\text{Se}_3$
Sistema cristalino	Romboédrico	Hexagonal	Romboédrico	Hexagonal	Hexagonal	Trigonal	Hexagonal
Grupo espacial	$R\bar{3}m$	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}m$	$P6_3/mmc$	$P6_1$ o $P6_5$	$P\bar{3}m1$	Nd
<i>a</i>	4.05 Å	4.025 Å	4.05 Å	4.0157 Å	7.17 Å	4.014 Å	8.09 Å
<i>c</i>	28.77 Å	19.235 Å	29.41 Å	19.222 Å	19.41 Å	9.64 Å	19.85 Å
ICDD	04-007-1688	34-1279	00-045-1041	40-1408	51-1157	34-1313	55-0226

Nd= No determinado

1.3.2 Estructura electrónica de In_2Se_3

Estudios previos han reportado que los primeros cálculos del ancho de banda prohibida de In_2Se_3 varían en un amplio intervalo. Existen pocos reportes de la estructura de bandas de In_2Se_3 en bulto son incompletas por las siguientes razones. En primer lugar, los cálculos fueron realizados utilizando celdas unitarias hexagonales, en lugar de celdas primitivas. Esto impide realizar un análisis adecuado de la naturaleza directa frente a la indirecta del ancho de banda prohibida, debido a que la zona de Brillouin de la celda unitaria hexagonal esta plegada en la de la celda primitiva romboédrica. Una brecha directa en la zona de Brillouin de la celda hexagonal puede implicar distintos puntos k en la zona de Brillouin de la celda romboédrica primitiva

La estructura de bandas calculada de In_2Se_3 α y β usando la celda primitiva, e incluyendo los efectos de acoplamiento orbital- espín, se muestran en la figura 1-2. Para α - In_2Se_3 el máximo de la banda de valencia (MBV) se produce en la dirección Γ -L, mientras el mínimo de la banda de conducción (MBC) está localizado en Γ , el ancho de banda prohibida en Γ es 1.32 eV. Para β - In_2Se_3 , el (MBV) se produce a lo largo de la dirección Γ -X, mientras el (MBC) se localiza en el punto L con un ancho de banda prohibido indirecto de 0.46 eV. La brecha directa mínima se produce en L, sin embargo, el elemento de la matriz de transición correspondiente, es cero (transición prohibida). Así que el ancho de banda prohibida en Γ es 1.76 eV (Li et al., 2018).

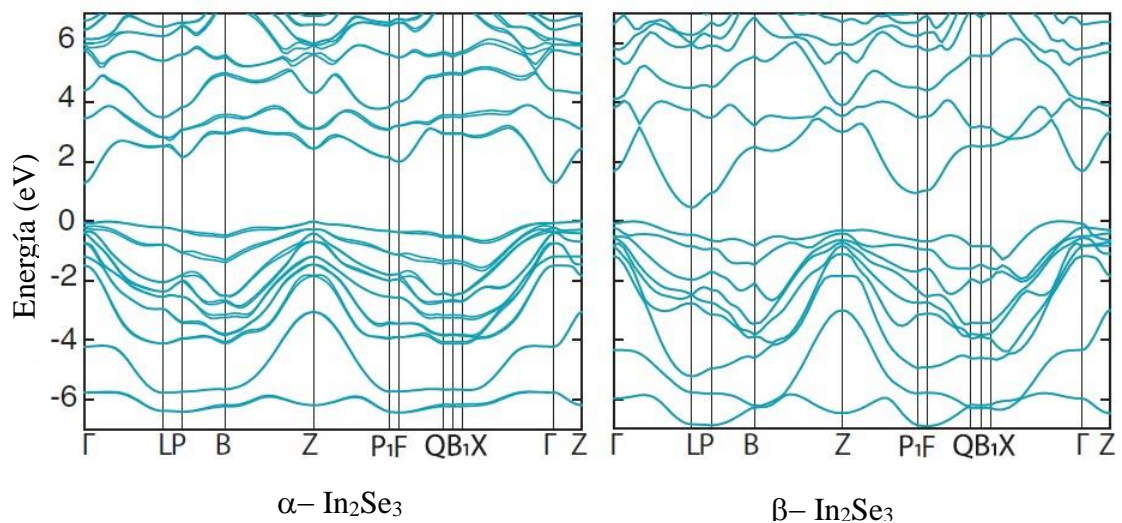


Figura 1-2. Estructura de bandas calculada de In_2Se_3 α y β usando la celda primitiva, e incluyendo los efectos de acoplamiento orbital- espín (Li et al., 2018).

1.3.3 Aplicaciones

La fase arquetípica In_2Se_3 es conocida por sus excelentes propiedades fotoeléctricas y por sus posibles aplicaciones en celdas solares o en fotodiodos. El coeficiente de absorción del In_2Se_3 es de 10^5 cm^{-1} en la región visible del espectro solar. Por lo tanto, el In_2Se_3 es un candidato potencial para la capa de absorción de una celda solar de película fina, ya que puede absorber la mayor parte del espectro solar. Además, el In_2Se_3 muestra una plétora de otras propiedades prometedoras como la termo y la ferroelectricidad (Küpers et al., 2018)(Raval et al., 2020).

1.4 Síntesis por aleación mecánica

1.4.1 Historia

La aleación mecánica (AM) es una técnica de procesamiento de polvos que permite la producción de materiales homogéneos iniciando con mezclas de polvos elementales. John Benjamin y sus colegas en el Laboratorio de Investigación Paul D. Merica de la International Nickel Company (INCO) desarrollaron el proceso alrededor de 1966. La técnica fue el resultado de una larga búsqueda para producir una superaleación a base de níquel, para aplicaciones de turbinas de gas, que se esperaba que combinara la alta resistencia a la alta temperatura de la dispersión de óxido y la resistencia a la temperatura intermedia del precipitado γ .

A partir de la década de 1980, las investigaciones llevadas a cabo han sido para sintetizar una variedad de fases estables y metaestables incluyendo soluciones sólidas supersaturadas, fases intermedias cristalinas y cuasi-cristalinas, así como aleaciones amorfas. Adicionalmente, se ha reconocido que las mezclas de polvos pueden activarse mecánicamente para inducir reacciones químicas, es decir, reacciones mecano-químicas a temperatura ambiente o mucho menor que las temperaturas normalmente requeridas para producir metales puros, nanocompuestos y una variedad de materiales usados comercialmente.

1.4.2 El proceso

La aleación mecánica es un método de molienda con bolas seca, de alta energía y ha sido empleado para producir una variedad de materiales interesantes usados comercial y científicamente. Es un proceso donde dos (o más) polvos elementales son mezclados, trabajados en frío, soldado y fragmentados repetitivamente, resultando en polvos con una distribución atómica uniforme, en fase estable o metaestable con una microestructura más fina (Fig. 1-3).

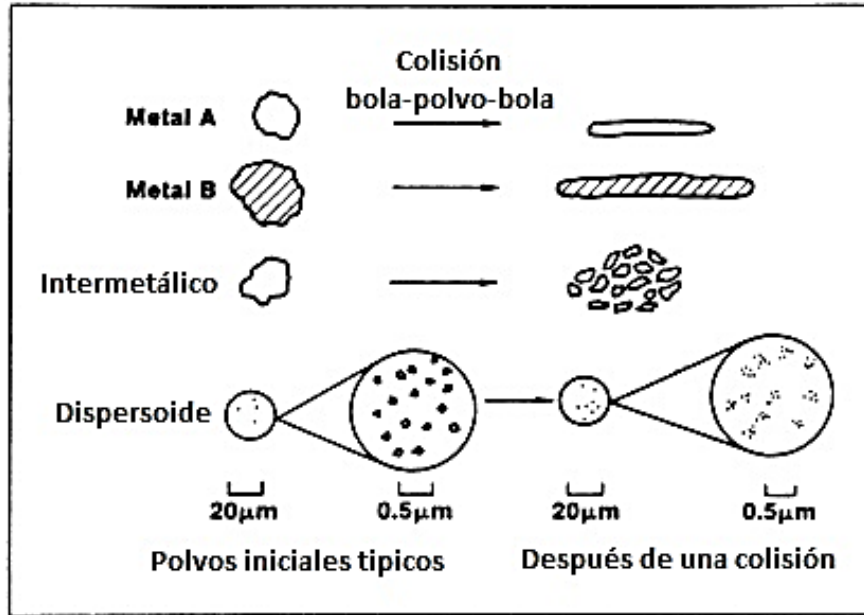


Figura 1-3. Características de deformación de los componentes representativos de los polvos de partida utilizados en la aleación mecánica (Suryanarayana, 2001).

Cada vez que las dos bolas de molienda colisionan atrapan partículas entre ellas. La fuerza del impacto deforma las partículas creando nuevas superficies atómicamente limpias. Cuando las superficies limpias se ponen en contacto, se sueldan entre sí. Dado que dichas superficies rápidamente se oxidan, la molienda se lleva a cabo en una atmósfera inerte o en vacío. Para facilitar el soldado entre partículas, debe haber una energía de compresión adecuada (de ahí la molienda de alta energía) y normalmente la presencia de un constituyente maleable que podría actuar como aglutinante para el otro constituyente y también adherirse a las bolas (Fig. 1-4). Los otros componentes pueden incluir metales dúctiles, metales quebradizos, intermetales o no metales como carbono, óxidos y nitruros. Esto hace necesario que la molienda se realice en atmósfera seca, especialmente para metales de alto punto de fusión para promover la soldadura en frío.

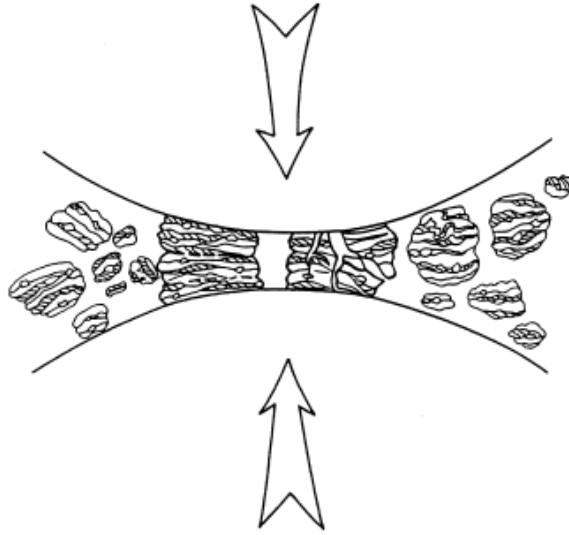


Figura 1-4. Colisión bola-polvo-bola de la mezcla de polvo durante la aleación mecánica (Suryanarayana, 2001).

En los primeros pasos del proceso, los polvos de metal son todavía bastante blandos y predomina su tendencia para soldarse en partículas más grandes y es por ese hecho que se desarrolla una amplia gama de partículas, alguna de las cuales tienen un diámetro de dos o tres veces mayor que las originales. A medida que el proceso sigue en marcha, las partículas se vuelven más fuertes y disminuye su capacidad para resistir deformaciones sin fracturarse. Las partículas más pequeñas tienden a soldarse en partículas más grandes. Por otra parte, es más probable que las partículas más grandes incorporen defectos y se rompan cuando son golpeadas por las bolas. Con el tiempo, la tendencia a soldar y la tendencia a fracturar se balancean, y el tamaño de las partículas se vuelve continuo dentro de un rango estrecho como se muestra en la Fig. 1-5.

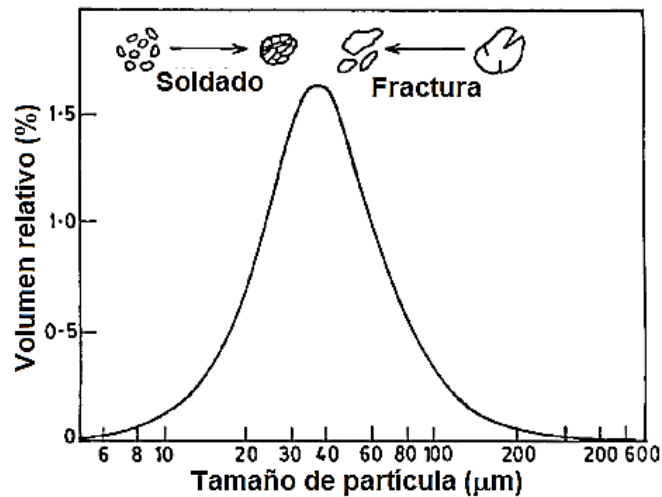


Figura 1-5. Colisión bola-polvo-bola de la mezcla de polvo durante la aleación mecánica (Suryanarayana, 2001).

Los principales factores que contribuyen a este límite de molienda son:

- Incremento en la resistencia de fractura.
- Aumento de la cohesión entre partículas con el tamaño de partícula decreciendo causando aglomeración.
- Exceso de holgura entre superficies de impacto, que se minimiza a medida que disminuye el diámetro de la bola.
- Recubrimiento de partículas finas sobre un medio molidor que amortigua a las partículas del impacto.
- Rugosidad de la superficie del medio molidor (los medios duros y altamente pulidos que retienen una rugosidad de superficie mínima cuadrática durante el fresado son más eficientes).
- Puenteo de partículas grandes para proteger partículas más pequeñas en la microcama.

Generalmente, a medida que la aleación avanza durante un tiempo prolongado, la tensión media aplicada para la rotura de las partículas aumenta, mientras que la magnitud de las tensiones locales disponibles para iniciar la fractura disminuye.

Aunque existan pocos cambios en el tamaño de las partículas después de que se alcanza el equilibrio, la estructura de las partículas se refina constantemente. La aleación alcanza un punto significativo en el que las capas soldadas de una partícula ya no pueden resolverse ópticamente, en esta etapa dos metales se mezclan estrechamente a nivel atómico, han formado una solución sólida en lugar de una mezcla de fragmentos finos, en este punto el polvo se considera adecuadamente procesado. Se encuentra que la tasa de refinamiento de la estructura interna de las partículas es aproximadamente logarítmica respecto al tiempo de procesado.

Cuando un metal es deformado plásticamente por el trabajo en frío. La mayoría de la energía mecánica de la deformación se convierte en calor (alrededor del 5% es guardado en el metal aumentando su energía interna). El calor es también generado por la deformación elástica de las bolas molidoras metálicas y las paredes de la cámara del molino. La energía gastada para superar la fricción entre las partículas también se convierte en calor. Por lo tanto, si la temperatura del polvo se eleva por encima de cierto punto, las partículas del metal trabajadas en frío se pueden recuperar y recrystalizar.

1.4.3 Factores que afectan el proceso

El progreso y el producto final de la AM es afectada enormemente por cinco parámetros de procesamiento, como son; los parámetros de molienda (energía de impacto, relación bola-polvo (RBP), velocidad de molienda, número y tamaño de distribución de las bolas, recipientes de molienda), materiales crudos, temperatura, atmosfera y contaminación.

1.4.3.1 Parámetros de molienda

Cinco son los parámetros más importantes de la molienda; energía de impacto, tamaño del medio molidor, relación bola-polvo, velocidad de molienda y el recipiente de molienda.

1.4.3.1.1 Energía de impacto

Esta depende específicamente del molido, de la densidad y el tamaño de las bolas. Ha sido observado que la microdureza desarrollada en la microestructura de la AM es dependiente de la energía de impacto, también ha sido observado que a altas energías de molienda el grado de cristalización aumenta y a bajas energías ocurre la amorfización.

1.4.3.1.2 Tamaño del medio molidor

El tamaño de la bola afecta la dimensión, morfología, temperatura de recristalización y entalpía del polvo producido. En la práctica se usan bolas de acero endurecido con alto contenido de cromo y carbono (de 4 a 12 mm de diámetro) normalmente especificadas para el uso en baleros industriales. Aunque también como los materiales más comúnmente usados para medios molidores son las bolas de acero endurecido, acero para herramienta, acero templado, acero inoxidable y aleaciones de carburo de tungsteno con cobalto (WC-Co).

1.4.3.1.3 Relación bola-polvo (RBP)

Teóricamente se ha encontrado que esta relación influye fuertemente sobre la cristalización del material. La RBP se da en gramos (bola-polvo 5:1 se refiere a 5 gramos de las bolas por un gramo de polvo). Un aumento en la relación bola-polvo (RBP) reduce el camino libre medio del movimiento, mientras que una RBP baja minimiza la frecuencia de colisión. Por lo tanto, la frecuencia de impacto y el consumo total de energía por segundo aumentan al aumentar la RBP, mientras que la energía de impacto promedio por colisión disminuye al aumentar la RBP y minimiza la frecuencia de colisión. En general se ha encontrado que la RBP efectiva está en el rango de 5:1 a 30:1.

1.4.3.1.4 Velocidad

La velocidad de molienda es una de las variables más importantes a considerarse. Las velocidades de rotación muy bajas dan lugar a periodos de molienda muy largos (> 100 horas) y una gran falta de homogeneidad en la aleación debido a un aporte de energía cinética inadecuada, resultando en un aporte de calor localizado insuficiente para la aleación. Por lo tanto, un tiempo extremadamente prolongado de molienda será necesario para una aleación homogénea. Para velocidades mayores a la óptima, el tiempo de molienda se reduce para el mismo número de revoluciones y por lo tanto la eficacia de la aleación vuelve a disminuir debido a la disminución del

tiempo disponible para la difusión del soluto. Velocidades muy altas podrían provocar un calentamiento excesivo, un alto desgaste de las bolas y provocaría la contaminación desde el medio de molienda.

1.4.3.1.5 Recipientes de molienda

El material utilizado como recipiente de molienda (recipiente de molienda, frasco, tarro o cuenco son algunos de los otros términos utilizados) es importante, ya que, debido al impacto del medio de molienda en las paredes interiores del recipiente, parte del material se desprenderá y se incorporará al polvo. El acero endurecido, el acero para herramientas, el acero cromo endurecido, el acero templado, el acero inoxidable, el acero WC-Co, el acero revestido de WC y el acero para rodamientos son los tipos de materiales más comunes que se utilizan para los recipientes de molienda.

1.4.3.2 Materiales crudos

Las materias primas utilizadas para la AM son polvos puros comercialmente disponibles que tienen tamaños de partícula en el rango de 1-200 μm . Sin embargo, el tamaño de las partículas de polvo no es muy crítico, salvo que debe ser menor que el tamaño de la bola de molienda. Esto se debe a que el tamaño de las partículas de polvo disminuye exponencialmente con el tiempo y alcanza un pequeño valor, de unas pocas micras, sólo después de unos minutos de molienda. Los polvos brutos se clasifican en las amplias categorías de metales puros, aleaciones maestras, polvos prealeados y compuestos refractarios. Los materiales reforzados por dispersión suelen contener adiciones de carburos, nitruros y óxidos. Los óxidos son los más comunes y estas aleaciones se conocen como materiales reforzados por dispersión de óxidos (ODS).

1.4.3.3 Temperatura

La temperatura ambiente de AM es un parámetro importante que puede influir en la estructura final. La amorfización del sistema, para el cual el calor de la mezcla es negativo ($\Delta H_{\text{min}} < 0$), el aumento en la temperatura ambiente aumenta la amorfización debido a la rápida velocidad de difusión de los elementos constituyentes. Para el sistema, con calor de mezcla positivo ($\Delta H_{\text{min}} > 0$) el efecto de la temperatura ambiente comienza después de un periodo específico de AM. Durante este periodo, la aleación principalmente provoca la reducción del tamaño de grano ($\approx 100 \text{ \AA}$) y la acumulación de deformaciones. Por lo tanto, la inter-difusión comienza a actuar eficazmente cuando el tamaño de grano medio se reduce a un cierto mínimo. Por lo tanto, el efecto retardado de la

temperatura será una característica única observada en un sistema caracterizado por un ΔH_{\min} positivo.

1.4.3.4 *Atmósfera*

La mayoría de los procesos de AM son realizados en una atmósfera inerte, ya que una pequeña cantidad de O_2 o H_2O podría tener una gran influencia en el producto final. Por ello, los polvos se muelen en recipientes que han sido evacuados o llenados con un gas inerte como el argón o el helio. (Se ha comprobado que el nitrógeno reacciona con los polvos metálicos y, por tanto, no puede utilizarse para evitar la contaminación durante la molienda, a menos que uno esté interesado en producir nitruros). El argón de alta pureza es el ambiente más común para evitar la oxidación y/o la contaminación del polvo. Normalmente, la carga y descarga de los polvos en el vial se realiza dentro de cajas de guantes con atmósfera controlada. Estas cajas de guantes se suelen evacuar y rellenar repetidamente con el gas argón.

1.4.3.5 *Contaminaciones*

El tipo y el nivel de contaminación del desgaste de la cámara del molino y las bolas de molienda influyen en la ruta de transformación de amorfización, por ejemplo, un pequeño nivel de contaminación (ppm) puede contaminar el polvo o alterar su composición química. Si el material del recipiente de molienda o las bolas de molienda es diferente al del polvo, el polvo puede contaminarse con el material del recipiente de molienda. Por otro lado, si los dos materiales son iguales, la química puede verse alterada a menos que se tomen las precauciones adecuadas para compensar la cantidad adicional del elemento incorporado al polvo (Suryanarayana, 2001)(Soni, 2000).

1.5 Resultados reportados en la literatura

Yim et al. (2012) reportan que la síntesis por aleación mecánica del compuesto In_2Se_3 , presenta dos fases cristalográficas (fases α y β) identificadas con las fichas de la JCPDS 04-007-1688 y 00-045-1041 respectivamente cristalizando en el sistema cristalino común romboédrico. La síntesis se hizo bajo las siguientes condiciones; una relación de medios moledores/peso de los polvos de 5:1, atmósfera de Ar, un procesamiento en un molino a 1200 rpm durante 3 horas. Mientras que Osvaldo et al. (2017) después de una síntesis por aleación mecánica del compuesto In_2Se_3 , con las siguientes condiciones; relación de medios moledores/peso de los polvos de 9:1, atmósfera de Ar, procesamiento en un molino a 550 rpm durante 30 horas, obtuvieron la formación de la fase β

reportada con numero de ficha 00-045-1041, coincidiendo en la fase encontrada por Yim et al. (2012).

El sistema romboédrico de la fase α - In_2Se_3 está dispuesto en placas con dos capas por celda unitaria a lo largo del eje c. Cada capa está formada por bolsas de dos subcapas de In y tres de Se en la secuencia de Se-In-Se-In-Se (Fig. 1-6). El enlace entre el In y el Se es fuertemente covalente, mientras que la interacción entre capas (Se-Se) es del tipo Van der Waals (VDW), que representa un tercio de los sitios vacíos de indio. El modelo de la estructura cristalina romboédrica de las capas β - In_2Se_3 tiene una composición de capas de Se-In-Se-In-Se (Fig. 1-7). La diferencia estructural básica entre α y β es que los átomos de In en β se encuentran en jaulas octaédricas formadas por el empaquetamiento de Se, mientras que los átomos de In en α se encuentran en jaulas tetraédricas.

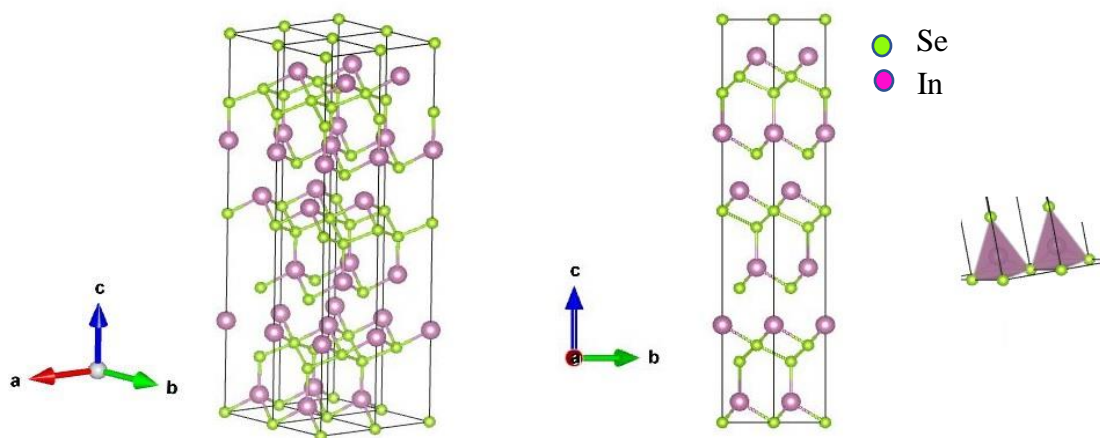


Figura 1-6. . Modelo de la estructura cristalina de la fase α - In_2Se_3 .

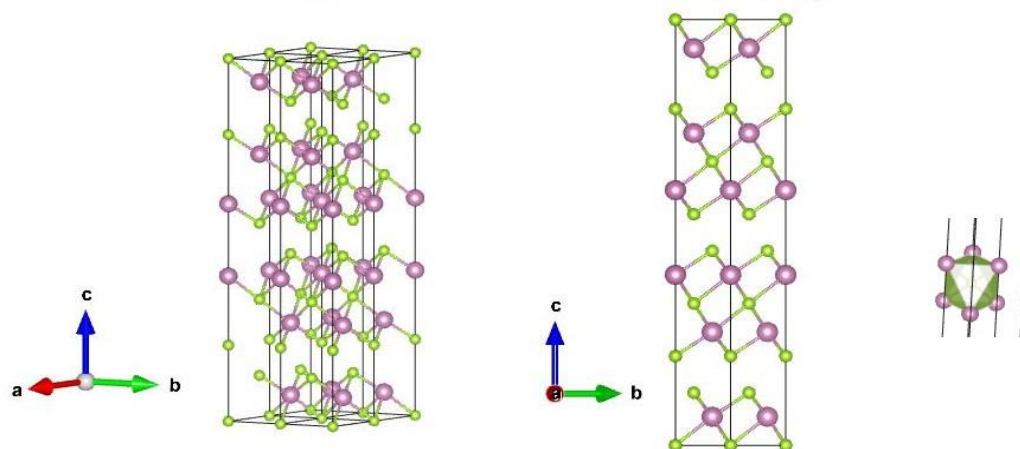


Figura 1-7. Modelo de la estructura cristalina de la fase β - In_2Se_3 .

Capítulo 2 : Técnicas de Caracterización

2.1 Difracción de Rayos X

La difracción es una característica general de las ondas, ocurriendo al modificarse el comportamiento de la luz u otras ondas por su interacción con un objeto, y es esencialmente la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. Si las ondas dispersas están en fase (coherentes), interfieren de forma constructiva y obtenemos haces difractados en direcciones específicas. Estas direcciones se rigen por la longitud de onda (λ) de la radiación incidente y la naturaleza de la muestra cristalina. Un haz difractado puede definirse como un haz compuesto por un gran número de rayos dispersos que se refuerzan mutuamente. por lo tanto, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión y no uno que implique ningún tipo de interacción "nueva" entre los rayos X y los átomos. Las diferencias en la longitud de la trayectoria de los distintos rayos surgen de forma natural cuando consideramos cómo difracta los rayos X un cristal. La figura 2-1 muestra una sección de un cristal, con sus átomos dispuestos en un conjunto de planos paralelos A, B, C, . . . , normales al plano del dibujo y separados por una distancia d' . Supongamos que un haz de rayos perfectamente paralelos y perfectamente monocromático de longitud de onda λ incide sobre este cristal con un ángulo θ , llamado ángulo de Bragg, donde θ se mide entre el haz incidente y los planos particulares del cristal considerados.

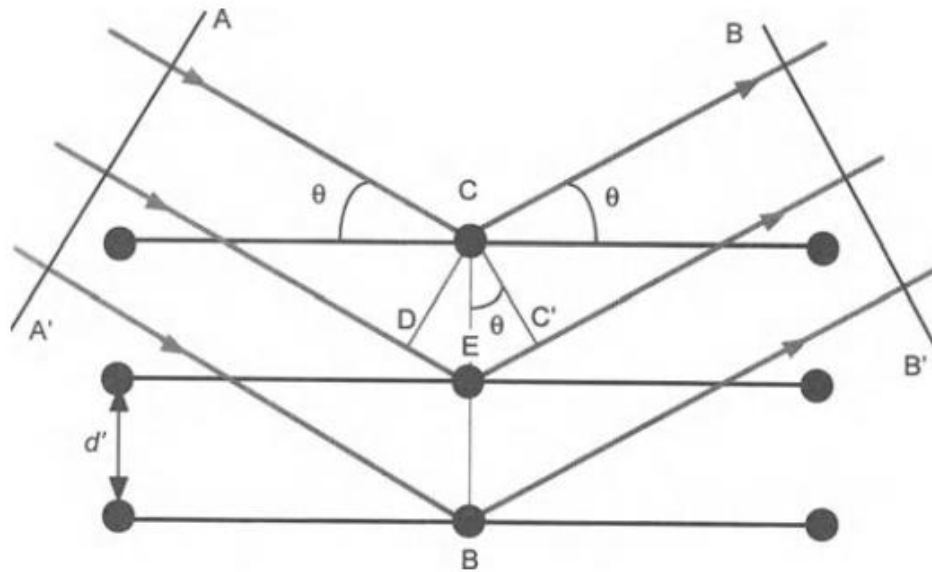


Figura 2-1. Difracción de los rayos X por un cristal (Suryanarayana & Norton, 2013).

El criterio para la existencia de la onda difractada es que los rayos X dispersados (Reflejados") deben estar todos en fase a través de un frente de onda como BB'. Para que esto sea así, las longitudes de trayectoria entre los frentes de onda AA' y BB' para los rayos mostrados deben diferir exactamente en un número entero (n) de longitudes de onda λ . Por lo tanto, la diferencia de trayectoria, δ , debe ser Ec. (1)

$$\delta = n\lambda \quad (1)$$

donde n es un número entero.

Ahora bien, como las líneas CC' y CD de la Fig. 1 son también frentes de onda, podemos escribir Ec. (2)

$$\delta = DE + EC' = 2EC' \quad (2)$$

De la trigonometría elemental, Ec. (3)

$$\delta = 2CE \text{ sen } \theta \quad (3)$$

y como CE es el espacio interplanar d' podemos escribir Ec. (4)

$$\delta = 2d' \text{ sen } \theta \quad (4)$$

Combinando las ecuaciones (1) y (4), obtenemos Ec. (5)

$$n\lambda = 2d' \text{ sen } \theta \quad (5)$$

La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos-X con la separación de los planos atómicos y es extremadamente importante para indexar patrones de difracción de rayos X.

El parámetro n se conoce como el orden de reflexión y es la diferencia de camino, en términos de número de longitudes de onda, entre las ondas dispersadas por planos adyacentes de átomos, como se indica en la Ec. (1). Una reflexión de primer orden se produce cuando $n = 1$ y las ondas dispersadas e incidentes tienen una diferencia de trayectoria de una longitud de onda. Cuando $n > 1$, las reflexiones se llaman de orden superior.

Podemos reescribir la Ec. (5) como la Ec. (6)

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \text{ sen } \theta \quad (6)$$

donde, como se define en la Fig. 1, d' corresponde al espaciado entre planos (hkl) y el parámetro d'/n corresponde al espaciado entre planos ($nhkn$).

Así, podemos considerar una reflexión de orden superior como una reflexión de primer orden a partir de planos espaciados a una distancia de $1/n$ del espaciado anterior. Fijando $d = d'/n$ y sustituyendo en la Ec. (6), podemos escribir la ley de Bragg de la forma habitual como

$$\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (7)$$

Se concluye que, sin conocer el material, teniendo la longitud de onda de un tubo de rayos X definido, teniendo el ángulo de incidencia se puede conocer la distancia interplanar de un material. Precisamente para determinar este parámetro y otros es que se usa la difracción de rayos X, con lo cual se caracteriza estructuralmente a los materiales cristalinos (Cullity et al., 2001)(Suryanarayana & Norton, 2013).

2.2 Fotoluminiscencia

La luminiscencia se refiere a la emisión de luz por parte de un material a través de cualquier proceso que no sea la radiación del cuerpo negro. El término fotoluminiscencia (FL) lo reduce a cualquier emisión de luz que resulte de la estimulación óptica. La fotoluminiscencia es evidente en la vida cotidiana, por ejemplo, en el brillo del papel o las camisas blancas (a menudo tratadas con blanqueadores fluorescentes para hacerlas brillar literalmente) o en la luz del revestimiento de una lámpara fluorescente.

En la FL, un material gana energía al absorber la luz en alguna longitud de onda promoviendo un electrón de un nivel de energía bajo a uno más alto. Esto puede describirse como una transición del estado básico a un estado excitado de un átomo o molécula, o de la banda de valencia a la banda de conducción de un cristal semiconductor (creación de pares electrón-hueco). A continuación, el sistema se somete a una relajación interna no radiativa que implica la interacción con los modos vibracionales y rotacionales cristalinos o moleculares, y el electrón excitado pasa a un nivel de excitación más estable, como el fondo de la banda de conducción o el estado vibracional molecular más bajo. (Fig. 2-2) Si el acoplamiento cruzado es lo suficientemente fuerte, esto puede incluir una transición a un nivel electrónico inferior, como un estado de triplete excitado, una banda de conducción indirecta de menor energía o un nivel de impureza localizado. En los aislantes y semiconductores es frecuente la formación de un estado ligado entre un electrón y un hueco (llamado excitón) o que implica un defecto o impureza (electrón ligado a un aceptor, excitón ligado a una vacante, etc.). Después de un tiempo de vida característico dependiente del sistema en el estado excitado, que puede durar desde picosegundos hasta muchos segundos, el sistema electrónico volverá al estado fundamental. En los materiales luminiscentes, una parte o la totalidad de la energía liberada durante esta transición final es en forma de luz, en cuyo caso se dice que la relajación es radiativa. La longitud de onda de esta emisión es mayor que la de la luz incidente. Esta luz emitida se detecta como fotoluminiscencia, y la dependencia espectral de su intensidad se analiza para proporcionar información sobre las propiedades del material. La dependencia temporal de la emisión

también puede medirse para proporcionar información sobre el acoplamiento de los niveles de energía y los tiempos de vida.



Figura 2-2. Difracción de los rayos X por un cristal (Suryanarayana & Norton, 2013).

La luz que interviene en la excitación y emisión de la FL suele estar en el rango de 0,6 a 6 eV (aproximadamente 200-2000 nm). Muchas transiciones electrónicas de interés se encuentran en este rango, y existen fuentes y detectores eficientes para estas longitudes de onda. Dado que la distribución electrónica excitada se aproxima al equilibrio térmico con la red antes de recombinarse, en un espectro de emisión FL típico sólo se observan características dentro de un rango de energía de $\sim kT$ del nivel excitado más bajo (el borde de banda en los semiconductores). Sin embargo, es posible controlar la intensidad de la FL como una función de la longitud de onda de la luz incidente. De este modo, la emisión se utiliza como una sonda de la absorción, mostrando niveles de energía adicionales por encima del band gap.

Las aplicaciones de la FL son muy variadas. Incluyen el análisis de la composición, la detección de trazas de impurezas, el mapeo espacial, la determinación estructural (cristalinidad, enlace, estratificación) y el estudio de los mecanismos de transferencia de energía. Los ejemplos hacen hincapié en las aplicaciones en semiconductores y aislantes, en parte porque estas áreas han recibido la mayor atención con respecto a las propiedades relacionadas con la superficie (es decir, películas delgadas, rugosidad, tratamiento de la superficie, interfaces), en contraposición a las propiedades principales en bulto (Colvard, 1992).

2.3 Transmisión

Las mediciones ópticas de transmisión o absorbancia son usadas para determinar los coeficientes de absorción y ciertas impurezas. Ciertas impurezas poseen líneas de absorción características debido a modos vibracionales. Los fotones absorbidos en un semiconductor pueden cambiar el entorno inmediato alrededor de ciertas impurezas que producen modos vibracionales locales.

Durante las mediciones de transmisión la luz incide en la muestra y la luz transmitida se mide en función de la longitud de onda (Fig. 2-3). La muestra se caracteriza por el coeficiente de reflexión R , coeficiente de absorción α , índice de refracción complejo $(n_1 - jk_1)$, y espesor d . La luz de intensidad I_i incide desde la izquierda. El coeficiente de absorción α está relacionado con el coeficiente de extinción k_1 por $\alpha = 4\pi k_1/\lambda$. Los coeficientes de absorción y los índices de refracción se indican en tablas para determinados semiconductores (Schroder, 2005).

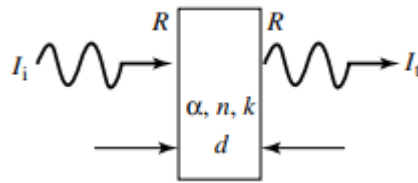


Figura 2-3. Medición de transmisión (Schroder, 2005).

La luz transmitida se puede medir absolutamente o se puede formar la relación entre la luz transmitida y la luz incidente. La transmitancia T de una muestra con idéntico coeficiente de reflexión frontal y posterior y una luz incidente normal a la superficie de la muestra es

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 + R^2 e^{-2\alpha d} - 2R e^{-\alpha d} \cos \phi} \quad (8)$$

donde $\phi = 4\pi n_1 d/\lambda$ y la reflectancia R está dada por

$$R = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (9)$$

2.1.1 Cálculo de ancho de banda

La energía de banda prohibida (band gap) de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Una determinación precisa de la energía de banda prohibida es crucial en la predicción de las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los semiconductores. En 1966 Tauc propuso un método de estimar la energía de banda prohibida de semiconductores amorfos usando un espectro de absorción óptica.

El método de Tauc está basado en la suposición de que la energía dependiente del coeficiente de absorción α puede ser expresada por la siguiente ecuación.

$$(\alpha \cdot hv)^{\frac{1}{\gamma}} = B(hv - E_g) \quad (10)$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de fotón, E_g es la energía de banda prohibida, y B es una constante.

El factor γ depende de la naturaleza de la transición electrónica y es igual a 1/2 o 2 para las transiciones de banda prohibida directa e indirecta respectivamente. Se grafica $\alpha^{1/\gamma}$ contra $h\nu$, el intercepto extrapolado en el eje $h\nu$ da como resultado la brecha de banda del semiconductor. Este gráfico se denomina a veces gráfico de Tauc (Schroder, 2005)(Makuła et al., 2018).

2.4 Refinamiento de estructura

En el método de Rietveld, los refinamientos por mínimos cuadrados se llevan a cabo hasta que se obtiene el mejor ajuste entre el patrón de difracción de polvo observado completo tomado en su conjunto y el patrón calculado completo basado en los modelos refinados simultáneamente para las estructuras cristalinas, efectos en la óptica de difracción, factores instrumentales y otras características de la muestra (por ejemplo, parámetros de la red) según se desee y se pueda modelar. Una característica clave es la retroalimentación, durante el refinamiento, entre mejorar el conocimiento de la estructura y mejorar la asignación de la intensidad observada a las reflexiones de Bragg individuales que se superponen parcialmente.

Dado que el patrón de difracción se registra de forma digital como un valor numérico de intensidad y_i , en cada uno de varios miles de incrementos (pasos) iguales, i , en el patrón.

La cantidad mínima en el refinamiento de mínimos cuadrados es el residual, S

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (11)$$

donde $w_i = 1/y_i$, y_i = intensidad observada (bruta) en el i -ésimo paso, y_{ci} = intensidad calculada en el i -ésimo paso y la suma son puntos de datos generales.

Un patrón de difracción de un material cristalino se considera una colección de perfiles de reflexión individuales, cada uno tiene una altura de pico, una posición de pico, una amplitud, colas que decaen gradualmente con la distancia desde la posición de pico y un área integrada que es proporcional a la intensidad de Bragg, I_K , donde K representa los índices de Miller, h, k, l . I_K es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura, $|F_K|^2$. En todos los patrones

de difracción de polvos, pero en aquellos tan simples que el método de Rietveld no es necesario en primer lugar, estos perfiles no se resuelven todos, sino que se superponen parcialmente entre sí en un grado sustancial.

Una característica crucial del método de Rietveld es que no se hace ningún esfuerzo por adelantado para asignar la intensidad observada a reflexiones de Bragg particulares ni para resolver las reflexiones superpuestas. En consecuencia, se necesita un modelo de partida razonablemente bueno. El método es un método de refinamiento de la estructura. No es un método de solución de estructura en sí mismo, aunque es una herramienta útil para resolver la estructura cristalina.

Normalmente, diversas reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad, observada en cualquier punto elegido arbitrariamente, i , en el patrón. Las intensidades calculadas y_{ci} se determinan a partir de los valores de $|F_k|^2$ calculados a partir del modelo estructural sumando las contribuciones calculadas de las reflexiones de Bragg vecinas (es decir, dentro de un rango especificado) más el fondo:

$$y_{ci} = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (12)$$

donde S es el factor de escala, K representa a los índices de Miller $h k l$, para una reflexión de Bragg, L_K contiene la polarización de Lorentz y factores de multiplicidad, ϕ es la función del perfil de la reflexión, $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_K$, P_K es la función de la orientación preferencia, A es el factor de absorción, F_K es el factor de estructura para la reflexión K -ésima de Bragg y y_{bi} es la intensidad del fondo en el i -ésimo paso.

La intensidad de fondo en el i -ésimo paso, puede obtenerse de (I) una tabla de intensidades de fondo proporcionada por el operador, o (II) interpolación lineal entre puntos seleccionados por el operador en el patrón, o (III) una función de fondo especificada. Si el fondo se va a refinar, debe obtenerse de una función de fondo refinable que puede ser fenomenológica o, mejor, basada en la realidad física. Una función fenomenológica simple que ha sido útil en ausencia de una mejor es un polinomio de quinto orden provisto con un origen que puede especificar el operador para permitir una mayor flexibilidad en el ajuste amplias jorobas en la curva de fondo.

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^2 \quad (13)$$

donde $BKPOS$ es el origen que debe especificar el usuario en el archivo de control de entrada.

La función del perfil de reflexión, ϕ , se aproxima a los efectos de ambas características instrumentales (incluida la asimetría del perfil de reflexión) y, posiblemente, características de la

muestra como aberraciones debidas a la absorción (transparencia), desplazamiento de la muestra y ensanchamiento causado por la muestra (por ejemplo, por tamaño de cristalito y efectos de microesfuerzo) de los perfiles de reflexión. Las funciones de perfil de reflexión analítica disponibles en algunos de los programas más utilizados incluyen dos funciones pseudo-Voigt diferentes, la función de Pearson VII y la función Gaussiana, funciones lorentzianas y lorentzianas modificadas. Usualmente se ajusta el perfil del pico de difracción a una Pseudo – Voigt (Ec. 16) que considera una mezcla de función gaussiana y lorentziana, debido a que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de grano de los pequeños cristales en la disposición aleatoria de la muestra en polvo es mejor descrito por una función lorentziana mientras que las contribuciones a la forma del pico debido a factores instrumentales pueden serlo mediante una función Gaussiana.

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (14)$$

Para datos de dispersión de ángulo, la dependencia de la amplitud H de los perfiles de reflexión medidos como ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) se ha modelado típicamente como

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan \theta + W \quad (15)$$

donde U , V y W son los parámetros refinables.

Desarrollado inicialmente para difractómetros de polvo de neutrones de resolución media (o menor), funcionó de manera bastante satisfactoria para ellos, al igual que las funciones simples de perfil de reflexión gaussiana. Aunque los perfiles de difracción instrumental de los difractómetros de polvo de rayos X típicos que operan en tubos de rayos X sellados generalmente no son gaussianos ni simétricos. La relación se ha utilizado ampliamente a falta de algo mejor que sea suficientemente simple.

La orientación preferida surge cuando hay una tendencia más fuerte a que los cristalitos de una muestra se orienten más de una forma, o de un conjunto de formas, que todas las demás. Un caso de orientación preferida que se puede visualizar fácilmente es el que se produce cuando un material con un fuerte hábito de hendidura o crecimiento se empaqueta en un porta-muestras plano respaldado por un porta-objetos de vidrio. Las caras de escisión (o crecimiento), todas del mismo tipo cristalográfico, tienden a alinearse paralelas a la superficie de respaldo plana. Debido a que la orientación preferida produce distorsiones sistemáticas de las intensidades de reflexión, se pueden realizar correcciones posteriores al hecho, por ejemplo. las distorsiones se pueden modelar matemáticamente con 'funciones de orientación preferidas', P_K se implementó en los primeros programas de Rietveld y, hasta hace relativamente poco, en la mayoría de los demás, como

$$P_K = e^{(-G_1 \alpha_K^2)} \quad (16)$$

O

$$P_K = \left(G_2 + (1 - G_2) e^{(-G_1 \alpha_K^2)} \right) \quad (17)$$

donde G_1 y G_2 son parámetros refinables y α_K es el ángulo entre \mathbf{d}^*_K la dirección del eje de la fibra.

Si aún no está presente la simetría axial supuesta sobre el vector de difracción se puede proporcionar girando la muestra. Esta P_K es útil si el grado de orientación preferida no es grande. Cuando esta función se usa en refinamientos de Rietveld con datos de un difractómetro de rayos X estándar θ -2 θ , el parámetro refinado cambia de signo con un cambio de hábito plaquetario a acicular, pero aún mejora el ajuste.

El factor de estructura F_K , está dado por

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (18)$$

dónde h , k y l son los índices de Miller, x , y y z , son los parámetros de posición del átomo j en la celda unitaria.

$$M_j = 8\pi^2 u_s^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (19)$$

u_s^2 es el desplazamiento térmico cuadrático medio (y estático aleatorio) del j -ésimo átomo paralelo al vector de difracción, y N_j es el multiplicador de ocupación del sitio para el sitio del j -ésimo átomo. N_j es la ocupación real del sitio dividida por la multiplicidad del sitio.

Se debe tener en cuenta que, si los factores de escala de 2 o más fases se van a utilizar para el análisis de fase cuantitativo, las multiplicidades de sitios deben especificarse correctamente sobre la misma base en cada fase, preferiblemente en una base absoluta. No es suficiente que sean correctos sobre una base relativa separada dentro de cada fase.

Los procedimientos de minimización de mínimos cuadrados conducen a un conjunto de ecuaciones normales que involucran derivadas de todas las intensidades calculadas y_{ci} , sin embargo, con respecto a cada parámetro ajustable y son solubles por inversión de la matriz normal con elementos M_{jk} formalmente dados por

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (20)$$

Donde los parámetros x_j , x_k son los (mismo conjunto de) parámetros ajustables. En el uso de este algoritmo, es una práctica común aproximar estos elementos de la matriz eliminando el primer término, que en $(y_i - y_{ci})$.

Por tanto, se trata de la creación e inversión de una matriz m por m , donde m es el número de parámetros que se están refinando. Debido a que la función residual no es lineal, la solución debe encontrarse con un procedimiento iterativo en el que los cambios, Δx_k , son

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (21)$$

Los cambios calculados se aplican a los parámetros iniciales para producir un modelo supuestamente mejorado y luego se repite todo el procedimiento. Debido a que las relaciones entre los parámetros ajustables y las intenciones no son lineales, el modelo inicial debe estar cerca del modelo correcto o el procedimiento de mínimos cuadrados no lineales no conducirá al mínimo global. Más bien, el procedimiento divergirá o conducirá a un mínimo falso si el punto de partida está en su dominio. (Esto es cierto para todos los refinamientos de mínimos cuadrados no lineales, no solo los refinamientos de Rietveld). La selección de diferentes algoritmos de mínimos cuadrados en diferentes etapas de refinamiento puede aliviar el problema de falso mínimo en algunos casos.

2.4.1 Criterios de ajuste

El proceso de refinamiento de Rietveld ajustara los parámetros refinables hasta que el residuo (Ec. 13) se minimice en algún sentido. Esto es, se obtendrá un “mejor ajuste” del patrón calculado completo al patrón observado completo. Pero el “mejor ajuste” obtenido dependerá de la idoneidad del modelo (es decir, ¿contiene los parámetros necesarios para modelar la estructura real y las condiciones de difracción son las adecuadas?) y de si se ha alcanzado un mínimo global, en lugar de un mínimo local (falso). Se necesitan varios criterios de ajuste para hacer estos juicios. También es importante tener algún tipo de indicadores reportados en cada ciclo para que se pueda juzgar si el refinamiento se está realizando satisfactoriamente y cuando el refinamiento se ha acercado a su finalización para poder detenerlo. Tomando prestada una hoja de los cristalógrafos de monocristal y adaptándola a sus necesidades, los usuarios del método de Rietveld han desarrollado varios valores de R .

$$R_F = \frac{\sum |(I_K('obs'))^{1/2} - (I_K(calc))^{1/2}|}{\sum (I_K('obs'))^{1/2}} \quad (22)$$

$$R_B = \frac{\sum |I_K('obs') - I_K(calc)|}{\sum I_K('obs')} \quad (23)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (24)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{1/2} \quad (25)$$

donde I_K es la intensidad asignada a la K -ésima reflexión de Bragg al final de los ciclos de refinamiento. En las expresiones para R_F y R_B el 'obs' (de observado) es resaltado porque la intensidad de Bragg, I_K , es raramente observada directamente; más bien los valores de I_K son obtenidos del total de intensidades observadas en una mezcla de reflexiones superpuestas de las individuales, de acuerdo a las razones de éstas en el patrón calculado.

Desde un punto de vista puramente matemático, R_{wp} es la más significativas de estas R 's ya que el numerador es la función residuo que está siendo minimizada.

Otro criterio numérico usado es la "bondad de ajuste", S (Ec. 29, no debe ser confundido con el residual, S_y). Un valor S de 1.3 o menos es considerado usualmente satisfactorio (Young & Young, 1995).

$$S = [S_y / (N - P)]^{1/2} = R_{wp} / R_e \quad (26)$$

donde

$$R_e = "R - esperada" = [(N - P) / \sum w_i y_{oi}^2]^{1/2} \quad (27)$$

2.5 Mediciones Termoeléctricas

La disposición de los contactos es importante. Generalmente existen tres geometrías diferentes: 2 puntos (figura 2-4a), 4 puntos fuera del eje (figura 2-4b) y 4 puntos uniaxiales (figura 2-4c). Es importante minimizar las resistencias de contacto eléctricas y térmicas y asegurarse de que la temperatura y la tensión se miden en el mismo punto del espacio. La geometría de 2 puntos también se utiliza a menudo cuando son importantes otras consideraciones además de la precisión, como en los sistemas de exploración (Borup et al., 2015).

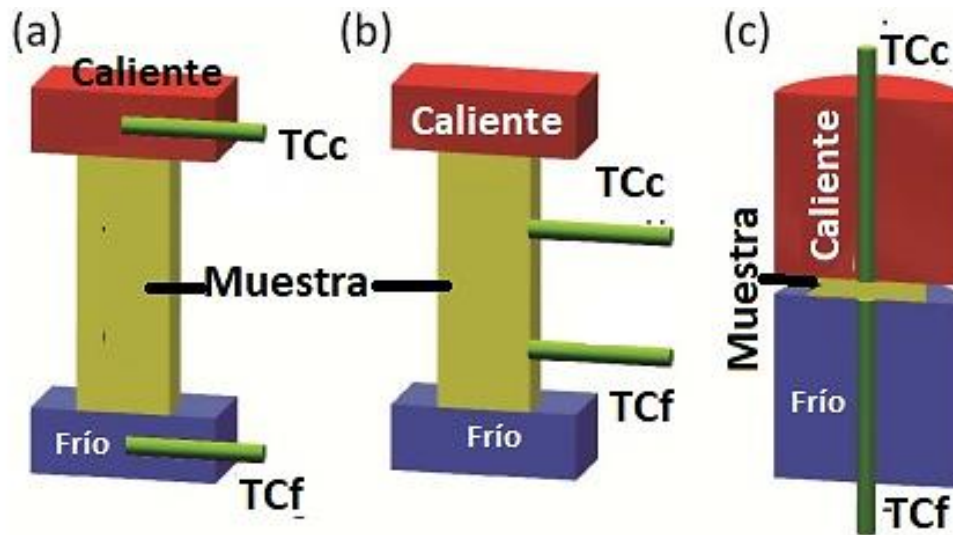


Figura 2-4. Las tres geometrías comunes para las mediciones termoeléctricas en vista transversal: 2 puntos (a), 4 puntos fuera del eje (b) y 4 puntos uniaxiales (c). Los calentadores superior e inferior se muestran en rojo y azul, y la muestra entre los dos calentadores en amarillo. El gradiente térmico puede aplicarse en ambas direcciones (Borup et al., 2015).

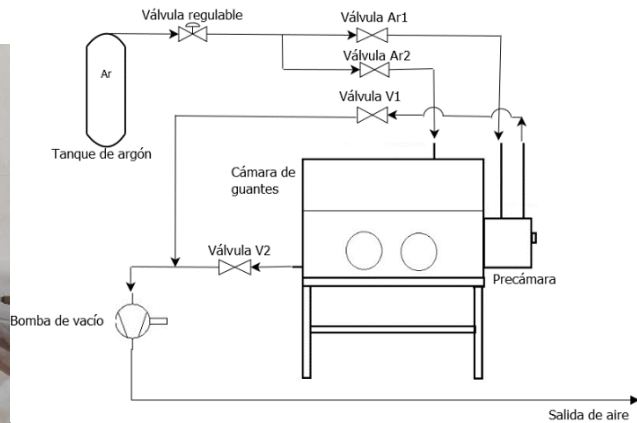
Capítulo 3 : Metodología

3.1 Síntesis de In_2Se_3

Para todas las síntesis del compuesto de seleniuro de indio (In_2Se_3), se utilizó el método de Aleación Mecánica, realizando previamente una breve premolienda utilizando un mortero de ónix. El proceso es llevado a cabo dentro de una cámara de guantes portátil de fabricación casera, la cual se mantuvo con una atmósfera inerte de gas argón con el fin de impedir la presencia de oxígeno durante la premolienda y carga del vial. El sistema de conexiones de la cámara de guantes se presenta en la figura 3-1. Una conexión neumática pertenece al flujo de aire que sale de la cámara y precámara terminado en la bomba de vacío, esta conexión cuenta con dos válvulas nombradas V1 y V2, las cuales controlan el flujo de aire que sale del sistema para poder generar el vacío tanto en la cámara principal como en la precámara. La segunda conexión es la alimentación de gas argón de alta pureza, la cual alimenta a la cámara principal y precámara a una presión que oscila entre los 5 y 10 PSI. La entrada del gas de argón se regula gracias a un flujómetro a la salida del tanque de gas y a la apertura o cerrado de tres válvulas, la válvula principal permite el paso del gas desde el tanque, mientras las válvulas Ar1 y Ar2 controlan el flujo que entra a la cámara principal y precámara. La precámara tiene la función de evitar una apertura total de la cámara de guantes y su posible contaminación puede ser usada para introducir y extraer materiales sin alterar la atmosfera de la cámara de guantes.



(a)



(b)

Figura 3-1. a) Imagen de la cámara de guantes de fabricación casera. b) Diagrama de conexiones de la cámara de guantes.

3.1.1 Purga de la cámara de guantes

Para utilizar la cámara de guantes y en su caso la precámara, primeramente, se realizó el intercambio de la atmosfera interna o purga de la misma por tres veces. El procedimiento se inicia abriendo las válvulas V1 (precámara) y V2 (cámara principal), posteriormente se activa la bomba de vacío durante aproximadamente dos minutos, se cierran las válvulas V1 y V2, después se abren las válvulas Ar1 (precámara) y Ar2 (cámara principal) permitiendo el flujo de gas argón al interior para que sea llenado el interior de la cámara de guantes por aproximadamente 1 minuto y se cierran las válvulas. Este proceso se repite por tres veces para garantizar una atmosfera inerte al interior de la cámara de guantes dejándola libre de gases contaminantes tales como oxígeno, carbón, etc.

3.1.2 Pesado de reactivos y premolienda

En atmosfera inerte de argón de alta pureza, con la finalidad de evitar la oxidación de los materiales, las perlas de indio elemental, de color gris metálico (99,9%, 2-5mm, Aldrich) y el polvo de selenio, presentando un color gris opaco (99,5%, -100 mesh, Aldrich), son pesados de acuerdo a la estequiometria In_2Se_3 . En la premolienda se realiza una deformación de las perlas de indio hasta generar una lámina del material, el cual se espolvoreó con el polvo de selenio, una vez cubierta de selenio la lámina de indio se dobla y se fractura disminuyendo su tamaño, se pulverizó mecánicamente con movimientos circulares y constantes durante algunos minutos hasta reducir los reactivos a un polvo fino de color gris, todo el proceso se empleó en un mortero de ónix (Fig. 3-2).

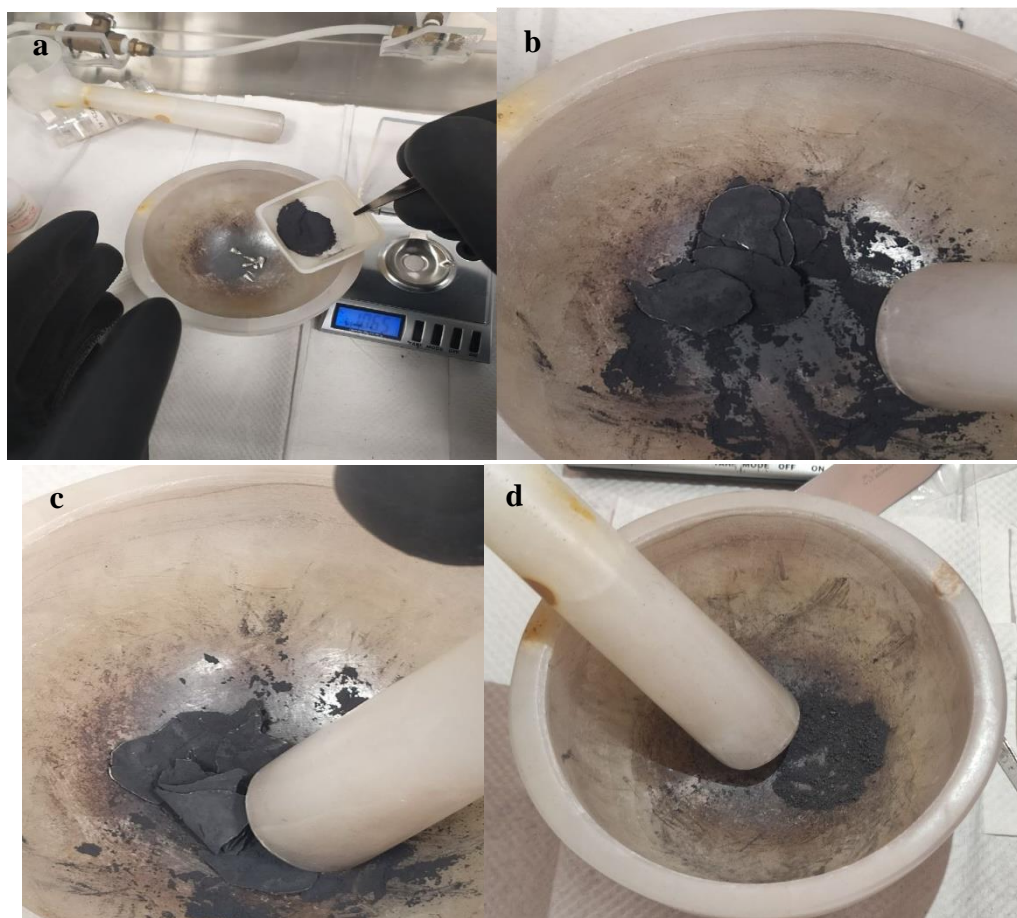


Figura 3-2. a) Reactivos iniciales polvos elementales de selenio y perlas de indio, b) Deformación de las perlas de indio y la adhesión del polvo de selenio, c) Doblamiento y fractura de las láminas de indio con selenio, d) Polvo homogéneo del compuesto Se-In

3.1.3 Aleación mecánica

Posteriormente a la premolienda, el polvo fino obtenido se introdujo a un vial de acero inoxidable junto con medios molidores del mismo material en una relación de peso bolas polvo de 10:1 (bolas grandes de 2.021 g, bolas pequeñas de 0.132 g), a continuación, el vial se cerró herméticamente conservando la atmosfera inerte en su interior (Fig. 3-3). La aleación mecánica se realizó en un molino de bolas de alta energía a una velocidad de 550 rpm aproximadamente (Fig. 3-4), recolectando muestras a las 0, 15 y 30 horas para monitorear el proceso de obtención del compuesto.

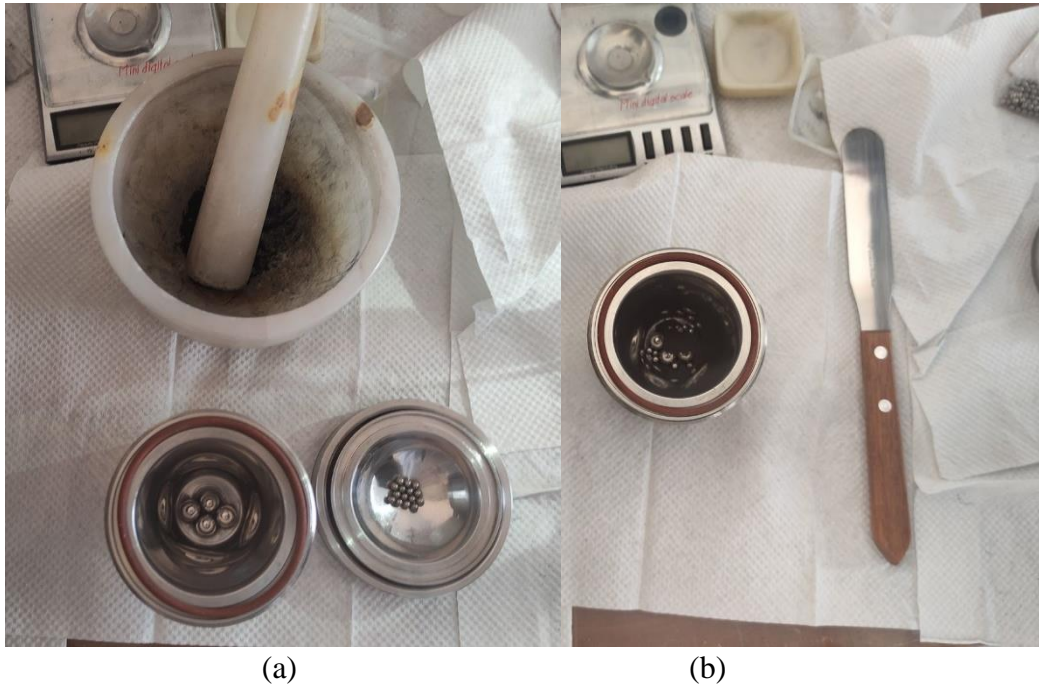


Figura 3-3. a) Vial de acero inoxidable con los dos tamaños de medios moledores, b) Polvo de la premoledo y medios moledores introducidos al vial.

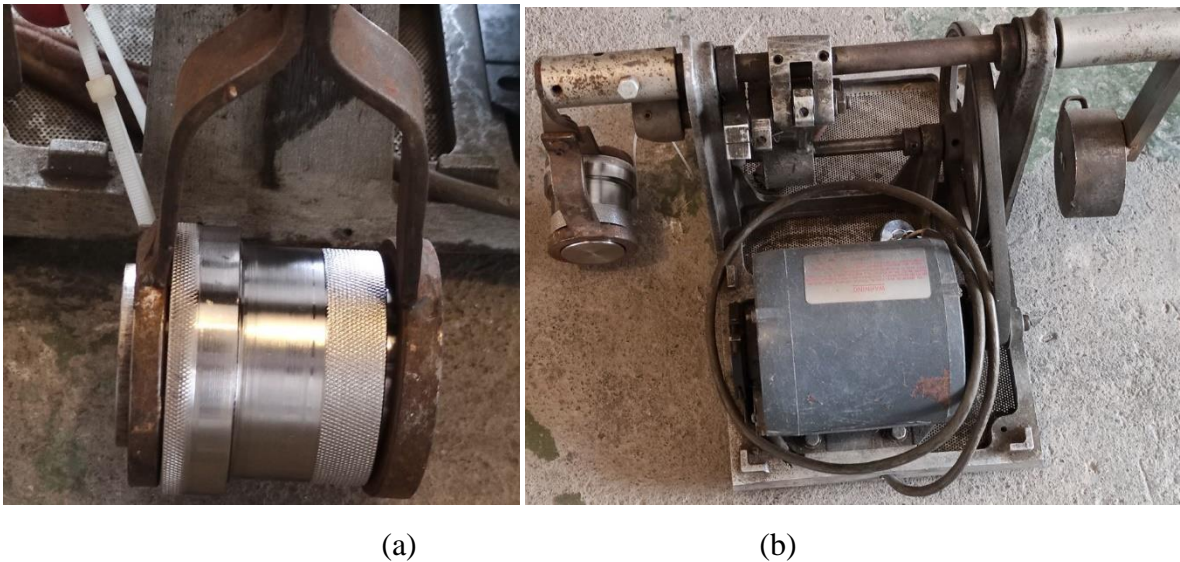


Figura 3-4 a) Vial de acero inoxidable acoplado al molino de alta energía, b) Molino de alta energía donde se realiza la aleación mecánica.

3.2 Caracterización

Las muestras obtenidas durante el primer ciclo de molienda con un tiempo de molienda de 15 y 30 horas respectivamente fueron caracterizadas por difracción de rayos X usando un difractómetro D8 Discover marca Bruker, perteneciente al Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT) de la BUAP, con radiación de Cu ($k_{\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$),

geometría de haz paralelo (espejo de Göbel) y detector LynxEye, realizando la recolección de datos en un rango de 10-80° en 2θ con un paso de 0.02°.

Las muestras obtenidas en el segundo ciclo de síntesis correspondiente a un tiempo de molienda: inicial, 15 horas y 30 horas respectivamente, fueron caracterizadas en un difractor EMPYREAN de la marca Panalytical, perteneciente al Instituto de Física de la BUAP (IFUAP) con radiación de Cu ($k_{\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$), geometría Bragg-Brentano y detector X-celerator, realizando la recolección de datos en un rango de 10-90° en 2θ con un paso de 0.01°.

El último ciclo de molienda correspondiendo a 45 horas fue analizado en un difractor D8 Discover marca Bruker perteneciente al Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores (CIDS) utilizando radiación de Cu ($k_{\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$) con geometría de haz paralelo y un detector de centelleo puntual, haciendo la recolección de datos en un rango de 10 -80° en 2θ con un paso de 0.02°.

Las muestras para fotoluminiscencia y transmitancia fueron preparadas por sonicación de los polvos en agua destilada durante 10 segundos (Fig. 3-5), para este propósito se eligieron las muestras que mostraron mayor cristalinidad, posteriormente antes de realizar las mediciones se homogenizaron debido a que con el tiempo y a la naturaleza insoluble en agua de las muestras están llegando a precipitar. Esta metodología fue siguiendo la propuesta por (Shi et al., 2013)



Figura 3-5. Muestras preparadas por sonicación en agua destilada.

Las señales de fotoluminiscencia se generaron por excitación con un láser UV de gas de Helio-Cadmio (He-Cd) con una longitud de onda de excitación de 325 nm, el cual emite una potencia de 100mW, con un barrido en el rango de 400 a 1100 nm, usando un paso de 1 nm, y fue realizado a temperatura ambiente. Las mediciones se realizaron utilizando una celda genérica para

espectrofotometría UV-Vis en el laboratorio de fotoluminiscencia del Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores (CIDS-ICUAP).

Las mediciones de transmitancia se realizaron utilizando una fuente de luz correspondiente a una lámpara de halógeno con filamento de tungsteno de la marca Stocker & Yale, serie Imigelite de 150 W, pudiendo alcanzar un espectro de radiación de banda ancha desde el ultravioleta hasta el Infrarrojo cercano, de igual manera las mediciones se realizaron utilizando una celda genérica para espectrofotometría UV-Vis en el laboratorio de fotoluminiscencia del Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores (CIDS-ICUAP)

Se realizó una medición termoeléctrica utilizando la geometría de dos puntos, ya que la muestra se encuentra en polvo se procedió a diseñar un tipo de sándwich entre dos láminas de latón y la muestra. Una lámina de latón se colocó en una parrilla de calentamiento, sobre esta lamina se esparcieron alrededor de 10 mg y sobre estos polvos se colocó otra lamina. Con un termómetro de mercurio se fue regulando la temperatura. Con ayuda de caimanas eléctricas y con un multímetro digital se creó un circuito con el fin de medir la resistencia y la generación de corriente al aumentar la temperatura. El rango de temperatura fue desde la temperatura ambiente (22°C) hasta un máximo de 230°C (Fig. 3-6).

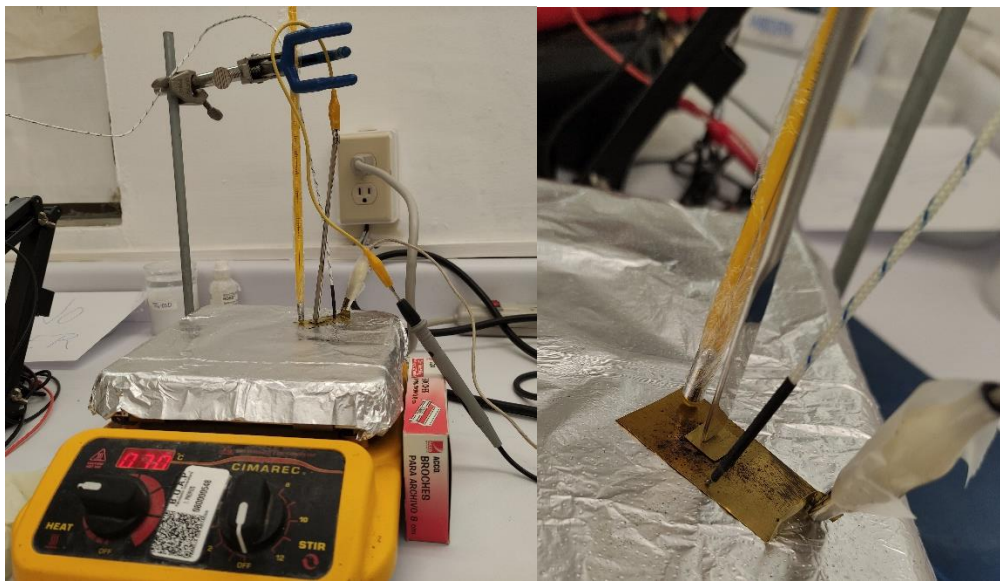


Figura 3-6. Circuito diseñado para realizar la medición Termoeléctrica.

Capítulo 4 : Resultados y análisis de resultados

4.1 Difracción de rayos X

Las muestras caracterizadas por difracción de rayos X permiten conocer la estructura cristalina de los compuestos sintetizados, así como, observar la evolución de la formación del seleniuro de indio. En las figuras 4-1 y 4-2 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras a diferente tiempo de molienda.

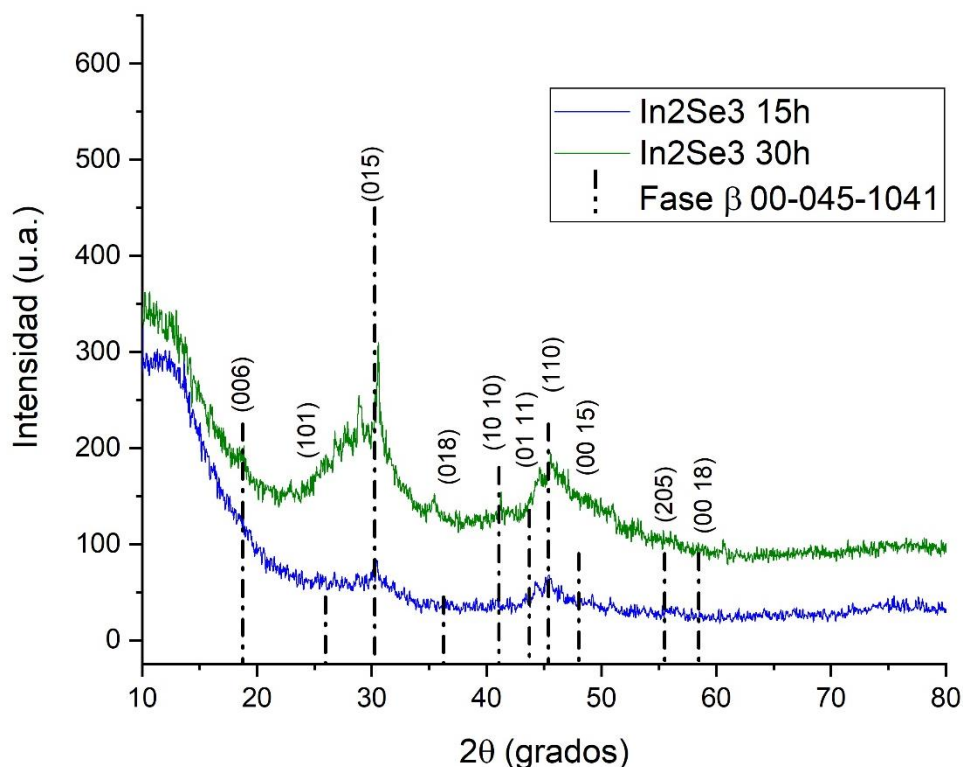


Figura 4-1. Patrones de difracción de la primera síntesis identificando la fase β - In_2Se_3 con sus respectivos índices de Miller.

Los patrones de difracción de la figura 4-1, sugieren la formación del compuesto deseado, presentando a las 15 horas de molienda mecánica una estructura mayormente amorfa y conforme alcanza las 30 horas de molienda se observan picos característicos de la fase β romboédrica del compuesto In_2Se_3 reportada por el International Centre for Diffraction Data (ICDD) con número de ficha 00-045-1041. Debido a la poca cristalinidad presentada por el material se decidió repetir la síntesis del compuesto para obtener datos que permitieran hacer el refinamiento de estructura por el método de Rietveld.

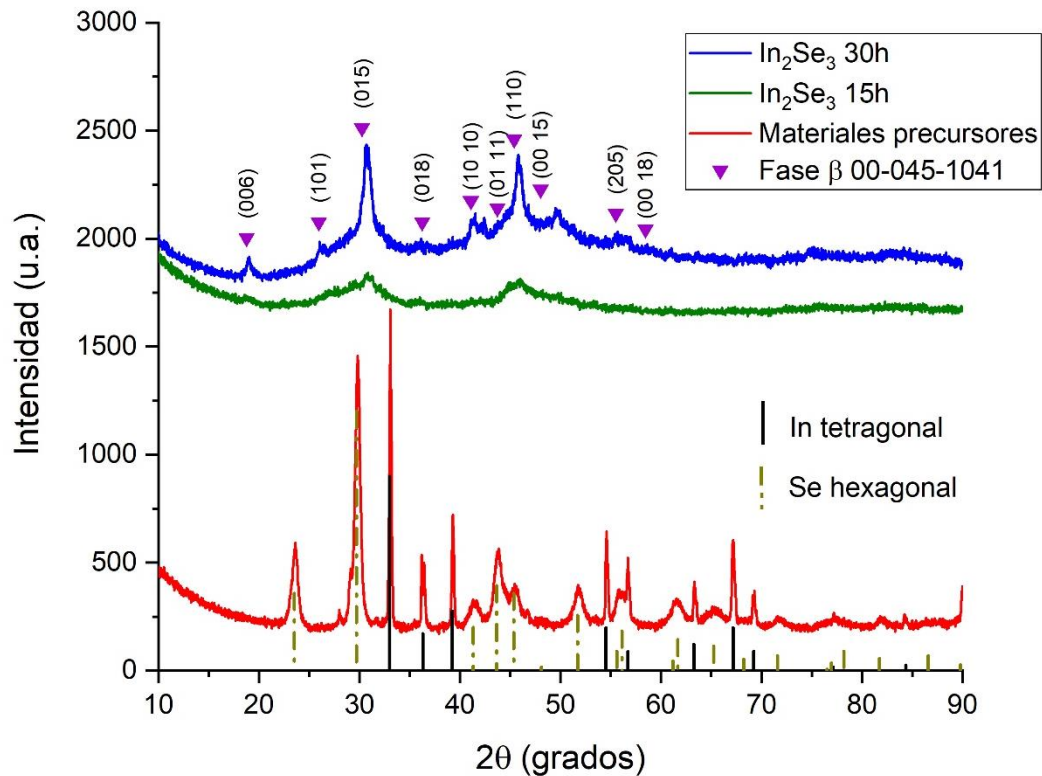


Figura 4-2. Patrones de difracción de la segunda síntesis donde se observa la evolución del compuesto e identificando la fase β - In_2Se_3 con sus respectivos índices de Miller.

Los patrones de difracción de la figura 4-2, presentan la evolución del compuesto conforme varía el tiempo de molienda, se repite el desarrollo de la formación de una fase amorfa a las 15 horas de molienda mecánica, alcanzando a las 30 horas de molienda los picos de difracción característicos de la fase β romboédrica del compuesto In_2Se_3 reportada por el International Centre for Diffraction Data (ICDD) con numero de ficha 00-045-1041, otra característica de los picos de difracción es un ensanchamiento de los mismos, lo que sugiere la formación de nanopartículas

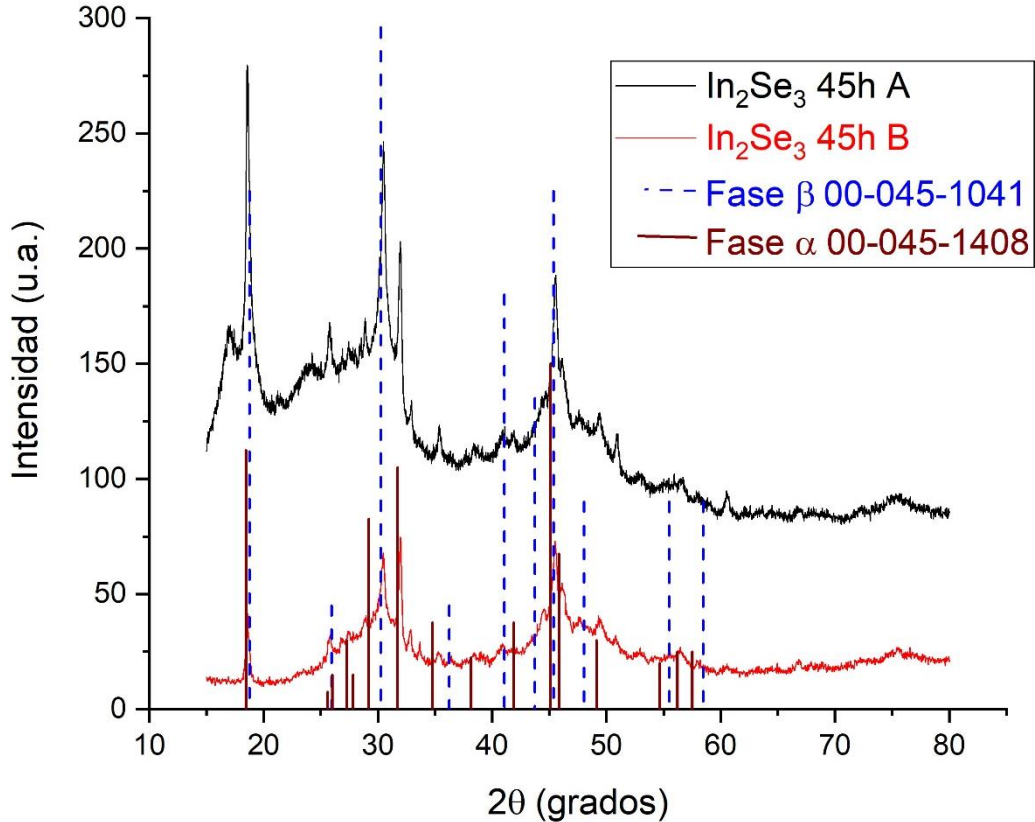


Figura 4-3. Patrones de difracción de la tercera síntesis donde se observa la evolución del compuesto e identificando las fases α y β - In_2Se_3

Los patrones de difracción de la figura 4-3 muestran que después de 45 horas de molienda se obtiene los picos de difracción característicos de la fase β romboédrica del compuesto In_2Se_3 reportada por el International Centre for Diffraction Data (ICDD) con número de ficha 00-045-1041, además de la presencia de una segunda fase reportada por el International Centre for Diffraction Data (ICDD) con número de ficha 00-045-1408 correspondiente a una fase hexagonal. Otra característica de estos patrones de difracción es la presencia de picos característicos a los compuestos iniciales.

4.2 Fotoluminiscencia

El espectro de fotoluminiscencia se muestra en la Figura 4-4, donde el pico que se encuentra a 435 nm corresponde a la celda utilizada para realizar la medición. Los picos secundarios del haz del láser (325nm) utilizado para excitar las muestras se pueden ver a 650 y 975 nm, respectivamente, siendo los más definidos. Observando que la muestra a 30 horas de molienda no presenta picos perceptibles de fotoluminiscencia, en cambio la muestra de 45 horas presenta un pico ancho con un máximo en la posición de 713 nm seguido de un pico de 734 nm, los cuales corresponden a transiciones de 1.73 y 1.69 eV, respectivamente. Valores que pueden ser relacionados con

transiciones banda-banda en la región Γ , con un ancho de banda prohibido de 1.76 eV relacionado a la fase β del material de acuerdo a los datos calculados acordes con Li et. al. (2018)

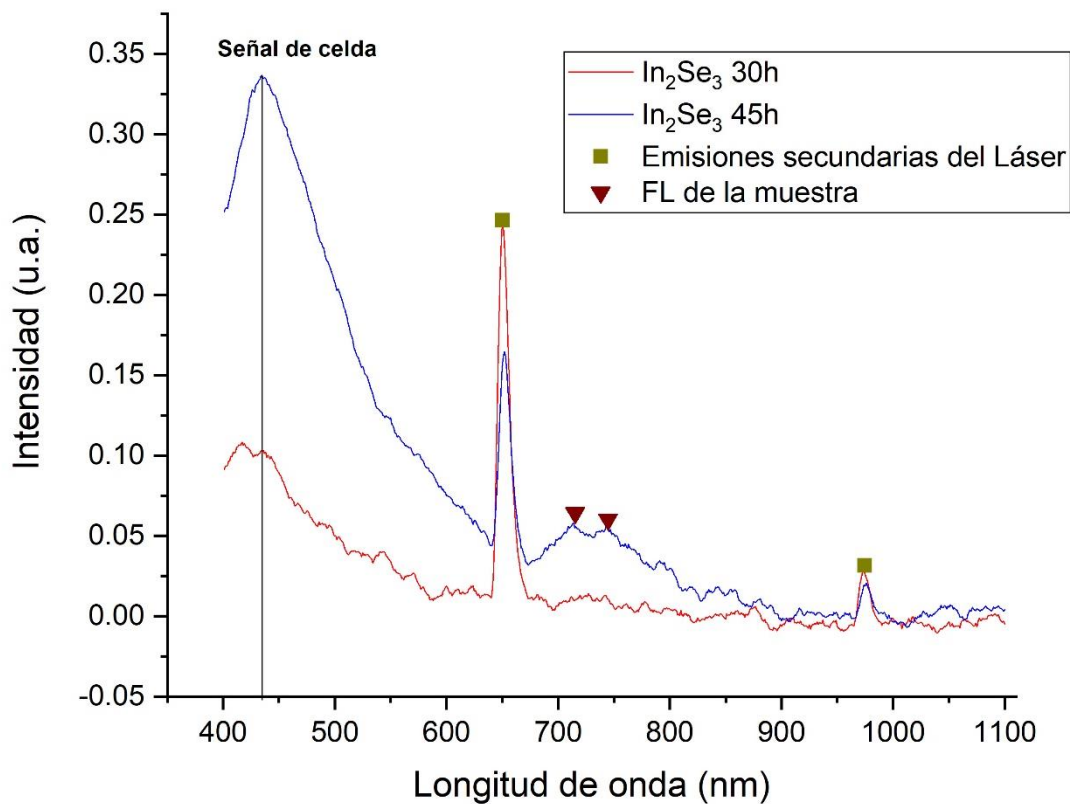


Figura 4-4. Espectro de fotoluminiscencia de In_2Se_3 a 30 y 45 horas de molienda.

4.3 Refinamiento de Rietveld

El difractograma de difracción de los reactivos iniciales, el cual corresponde a los materiales precursores después de pasado por la premolienda, muestra una gran cristalinidad, por lo que fue el elegido para realizar el Refinamiento de Rietveld, las fases presentes se identificaron usando el software HighScore, logrando identificar la fase hexagonal correspondiente al selenio y la fase tetragonal del indio. El software permite realizar un análisis semicuantitativo el cual sirvió de base para comparar los resultados del análisis cuantitativo obtenido por el Refinamiento de Rietveld. En la tabla 4-1 se obtienen los parámetros de red de las fases identificadas y el porcentaje en peso de la mezcla de fases presente realizada por el análisis semicuantitativo.

Tabla 4-1. Parámetros de red y análisis semicuantitativo reactivos iniciales.

Composición	Estructura cristalina/ Grupo espacial	Parámetros de red	Volumen de celda (Å ³)	Análisis cuantitativo (%)
In	Tetragonal I 4/m difracto grama m	a =b =3.2450 Å c =4.942 Å a =b =g =90°	52.04	35
Se	Hexagonal P 3 ₁ 2 1	a =b =4.368 Å c =4.958 Å a =b =90°, g =120°	81.92	65

En la tabla 4-2 se presenta los parámetros de red refinados, además del análisis cuantitativo el cual es confiable debido a que se utiliza todo el difractograma y no solo los picos más intensos de cada fase como el análisis semicuantitativo realizado por el software HighScore. En la última columna se muestran los factores de ajuste de refinamiento logrando alcanzar un $\chi^2 = 1.88$ lo que se considera un buen refinamiento.

Tabla 4-2. Parámetros de red y análisis semicuantitativo reactivos iniciales.

Composición	Estructura cristalina/ Grupo espacial	Parámetros de red	Volumen de celda (Å ³)	Análisis cuantitativo (%)	Factores-R (%)
In	Tetragonal I 4/m m m	a =b =3.2453 Å c =4.9373 Å a =b =g =90°	51.9990	14.95	Rp =28.5 Rwp =25.4
Se	Hexagonal P 3 ₁ 2 1	a =b =4.3677 Å c =4.9381 Å a =b =90°, g =120	81.5808	85.05	Rexp =18.5 $\chi^2 = 1.88$

La figura 4-5 muestra el patrón de difracción refinado por el método de Rietveld, la línea roja representa el patrón calculado, la línea negra el patrón experimental y la línea azul la diferencia

entre el patrón calculado y el experimental. La diferencia entre el calculado y el experimental se debe a que las intensidades registradas son distintas, debido a la configuración del equipo y el tipo de detector, otro factor que afecta la intensidad es la cantidad de muestra a analizar.

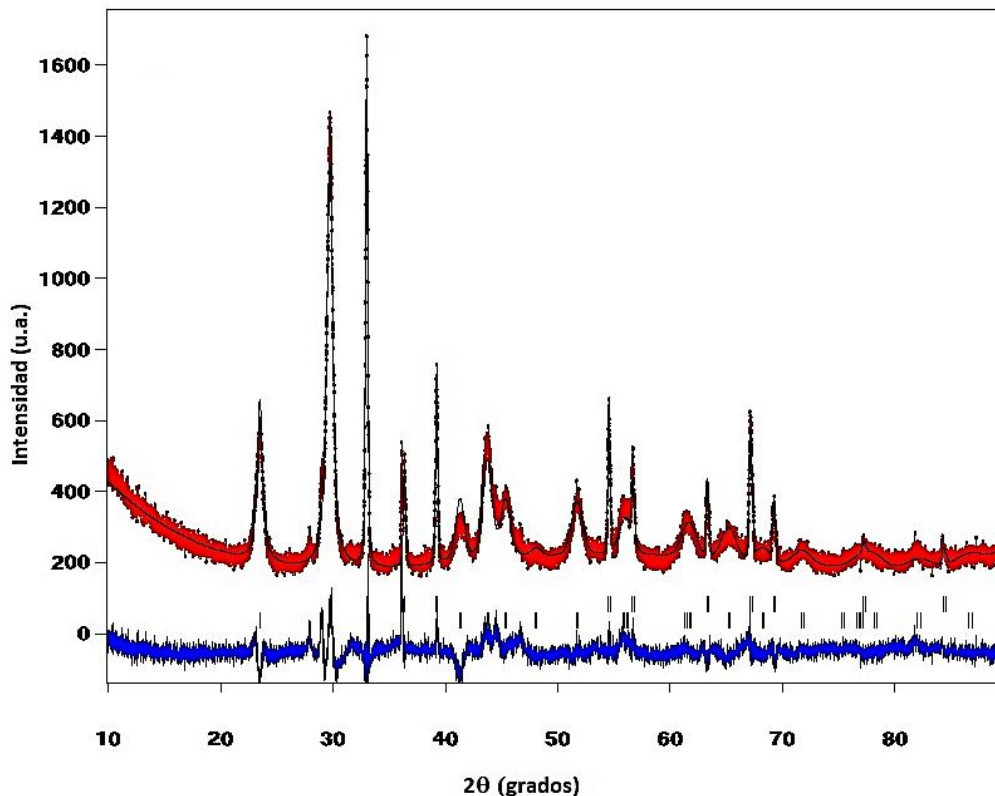


Figura 4-5. Patrón de difracción refinado, línea negra patrón experimental, línea roja calculado, línea azul diferencia entre el calculado y el experimental.

4.4 Transmitancia

El espectro de transmitancia de las muestras con 30 y 45 horas de molienda respectivamente muestra un pico de transmitancia en el infrarrojo a aproximadamente 1.28 eV (Fig. 4-6). Este pico se debe a que en esa región el material permite el paso del espectro a esa longitud de onda. La literatura reporta nanopartículas en forma de flor un pico amplio de absorción en las regiones del infrarrojo cercano, teniendo un valor máximo de absorción estimado en 705 nm. (Shi et al., 2013). Por su parte se reporta en nanopartículas de morfología similar se tiene un espectro de absorción con un aumento lento y continuo hacia la alta frecuencia en la región NIR y que se ve reforzada en el rango de longitudes de onda por debajo de 950 nm (T. Li et al., 2015)

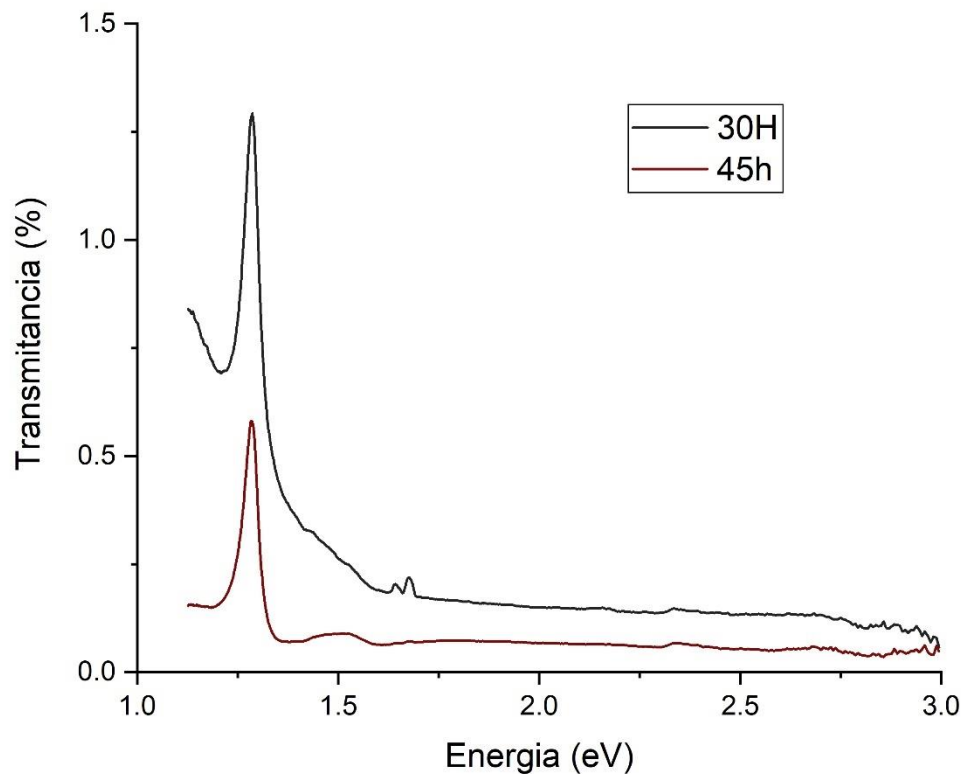


Figura 4-6. Espectro de transmitancia de In_2Se_3 a 30 y 45 horas de molienda.

4.5 Cálculo del ancho de banda prohibida

El ancho de banda prohibida se calculó utilizando la ecuación y la gráfica de Tauc como se muestra en la figura 4-7. Se muestra que independientemente del tiempo de molienda el valor es de 1.25 eV. Li et al. (2018) calcula el ancho de banda prohibida óptico para las dos fases (α y β) obteniendo el valor para la fase alfa de brecha de banda prohibida de 1.36 y 1.27 eV respectivamente. Lo reportado en un rango de 1.38 eV en nanopartículas con morfología en forma de flor correspondiendo a la fase α (T. Li et al., 2015). Sintetizando las fases α y β por crecimiento epitaxial se reportan valores muy cercanos de estas dos fases siendo de 1.39 y 1.43 respectivamente (Balakrishnan et al., 2018). El valor obtenido por la síntesis de aleación mecánica es menor al reportado por Li et al., (2018), el cual fue calculado utilizando el coeficiente de absorción.

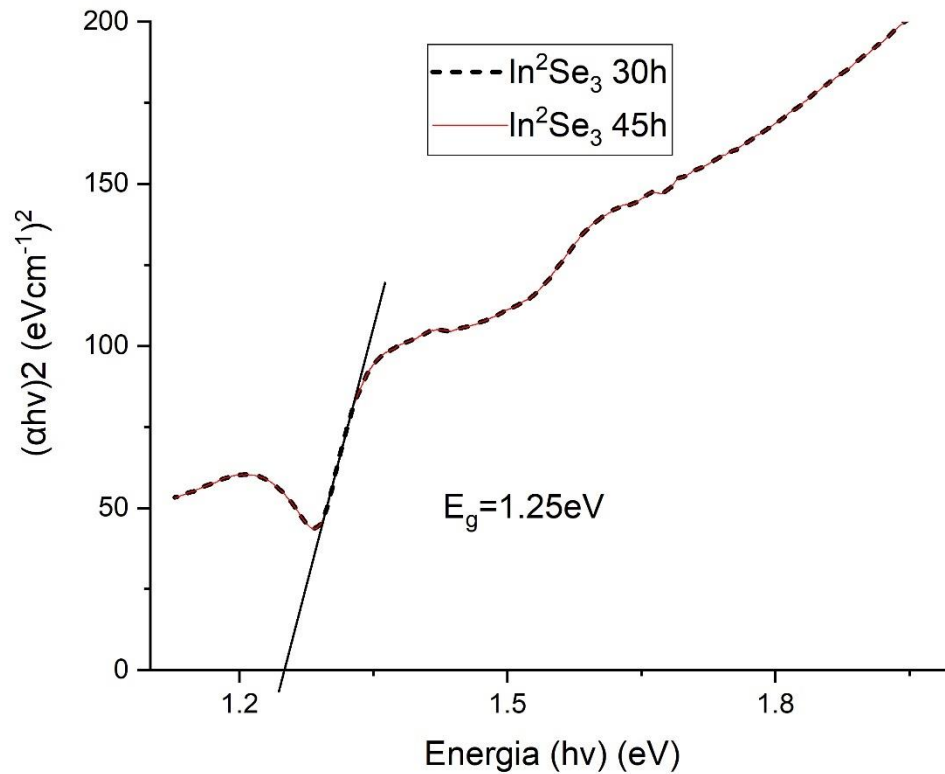


Figura 4-7. Ancho de banda prohibida de In_2Se_3 a 30 y 45 horas de molienda.

4.6 Termoeléctricos

Al realizar las mediciones termoeléctricas se registró el cambio de la resistividad con respecto a la temperatura midiendo la resistencia del circuito con el multímetro digital, en la Figura 4-8 se puede observar este cambio. La resistencia cambio a partir de los 53°C pasando de estar en circuito abierto con una resistencia por encima de los $60 \text{ M}\Omega$ hasta una resistencia medida de $57.5 \text{ M}\Omega$ respectivamente, los valores de la resistencia medida llegaron a un mínimo de 50.8Ω a los 230°C , temperatura a la que se suspendió el experimento.

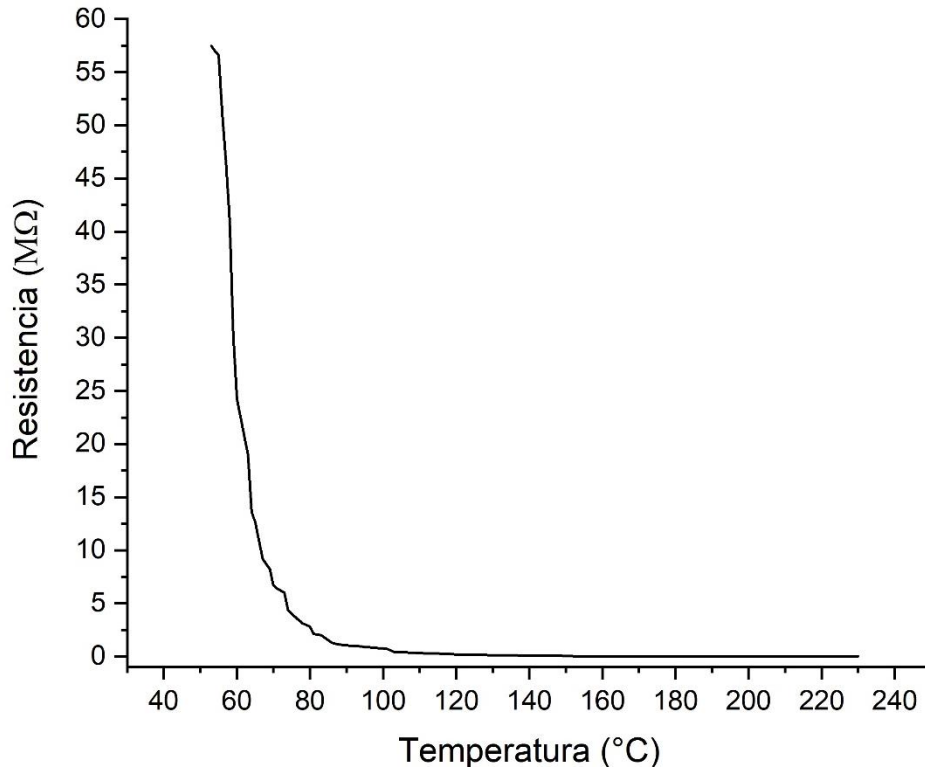


Figura 4-8. Gráfica del cambio de resistencia contra la temperatura.

Debido a que la figura 4-8 presenta un comportamiento exponencial, se aplicó un logaritmo en base 10 ($\log x$) al eje y, correspondiente a la resistencia, buscando visualizar la linealidad del comportamiento de la resistencia en función de la temperatura, comportamiento que se muestra en la figura 4-9, la cual tiene cambios de tipo lineal a temperaturas específicas siendo en el rango de 145 a 185°C donde se presenta la mayor disminución de la resistencia, valores donde el equipo de medición cambió de MΩ a KΩ y de KΩ a Ω, respectivamente.

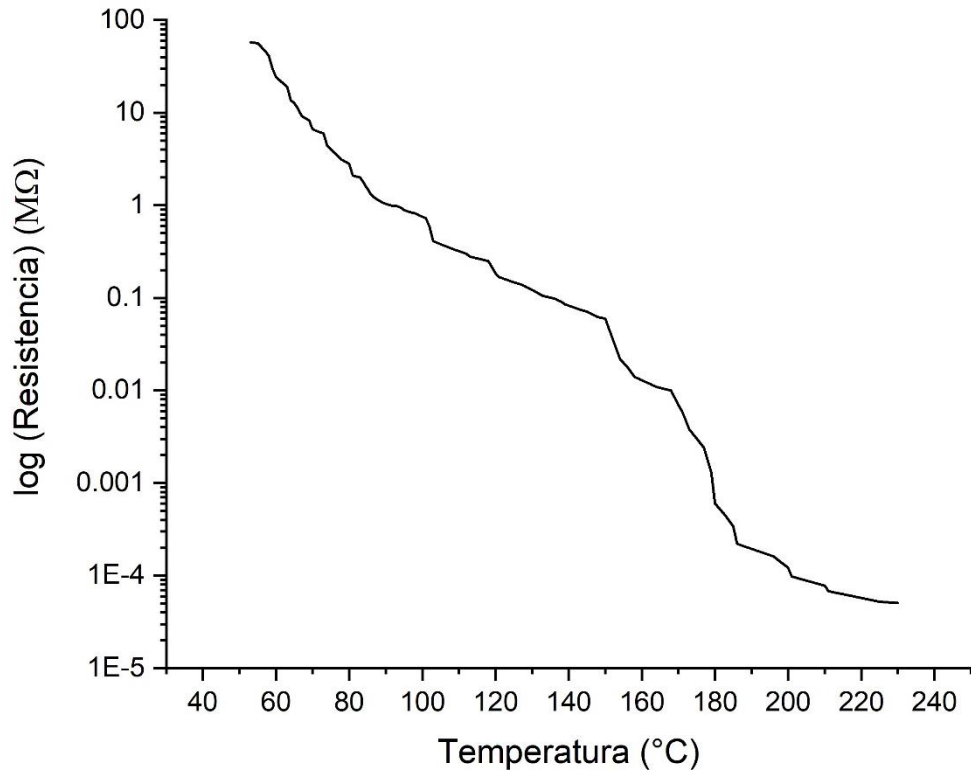


Figura 4-9. Gráfica aplicando $\log x$ al eje de la resistencia donde se muestra el cambio de resistencia contra la temperatura.

Otro parámetro que fue monitoreado fue la generación de corriente eléctrica con respecto a la temperatura; midiendo la corriente en μA con el multímetro digital, en la Figura 4-10 se puede observar los resultados. La corriente eléctrica comenzó a medirse alrededor de los 138°C pasando de $0.0 \mu\text{A}$ a una corriente de $0.5 \mu\text{A}$, a esa temperatura. La corriente máxima fue medida a los 230°C donde esta alcanzó un valor de $74.7 \mu\text{A}$.

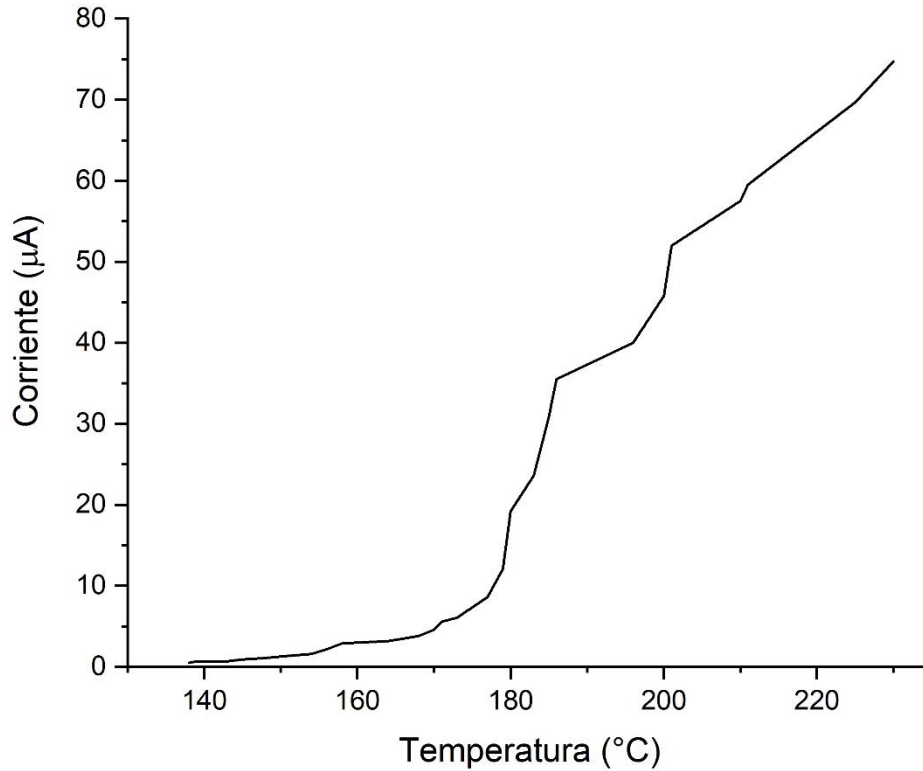


Figura 4-10. Grafica del aumento de la corriente eléctrica medida contra la temperatura.

Durante las mediciones termoeléctricas se notó un cambio de color en la muestra por lo que se procedió a analizar el material nuevamente por difracción de rayo X, se contaban con dos muestras calentadas, ambas, en atmosfera ambiente a 90 y a 230 °C. La figura 4-11 muestra el patrón de difracción obtenido donde se observa la recristalización de la fase β y la presencia de indio elemental en la muestra calentada a 90 °C, en cambio en la muestra calentada a 230°C se observa la oxidación de indio y una mejor cristalinidad de la fase β y la disminución de la fase α .

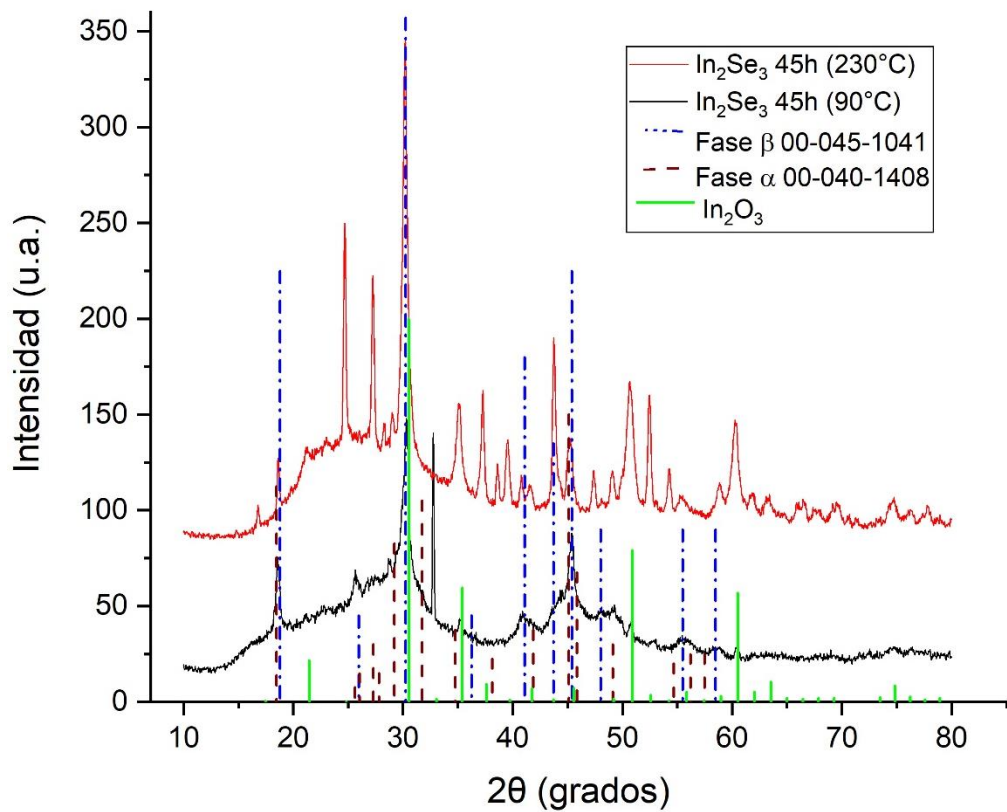


Figura 4-11. Patrones de difracción de la muestra a 45 horas de molienda recocidas a 90 y a 230°C donde se observa la recristalización de las muestras y la oxidación del indio.

Conclusiones

- La caracterización de difracción nos muestra que, utilizando el método de síntesis por aleación mecánica propuesta, donde se varía el tiempo de molienda y se utiliza viales con medios moledores de acero inoxidable, es posible sintetizar seleniuro de indio (In_2Se_3).
- Se confirmó mediante difracción de rayos X la presencia de dos fases; α y β , siendo la fase predominante esta última.
- Mediante refinamiento Rietvelt y un análisis cualitativo se determinó la relación de pesos de materiales precursores utilizados en premolienda siendo de 14.95% de indio y 85.05% de selenio.
- Los resultados de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de la muestra del tercer ciclo de molienda (a 45 horas) muestran dos picos en 713 y 740 nm, debido a la transición banda-banda correspondiente a un ancho de banda prohibida de 1.7 eV correspondiente a la fase β .
- Mediante Transmitancia y el método de Tauc se confirmó un ancho de banda prohibida para este material en formato de polvo de 1.25 eV, dato hasta ahora no reportado en la literatura.
- Las mediciones de termoelectricidad muestran que el material inicia su cambio de resistividad alrededor de 53°C, llegando a cambiar de circuito abierto al orden de ohms.
- Así mismo mediante estas mediciones se confirmó la generación de corriente eléctrica a partir de 138°C, alcanzando un máximo de 74.7 μA a 230°C.

Bibliografía

- Alam, H., & Ramakrishna, S. (2013). A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy*, 2(2), 190–212. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.005>
- Balakrishnan, N., Steer, E. D., Smith, E. F., Kudrynskiy, Z. R., Kovalyuk, Z. D., Eaves, L., Patanè, A., & Beton, P. H. (2018). Epitaxial growth of γ -InSe and α , β , and γ -In₂Se₃ on ϵ -GaSe. *2D Materials*, 5(3), 35026. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aac479>
- Borup, K. A., de Boor, J., Wang, H., Drymiotis, F., Gascoin, F., Shi, X., Chen, L., Fedorov, M. I., Müller, E., Iversen, B. B., & Snyder, G. J. (2015). Measuring thermoelectric transport properties of materials. *Energy & Environmental Science*, 8(2), 423–435. <https://doi.org/10.1039/C4EE01320D>
- Colvard, C. (1992). 7.1 - PL: Photoluminescence (C. R. Brundle, C. A. Evans, & S. B. T.-E. of M. C. Wilson (eds.); pp. 373–384). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-052360-6.50037-0>
- Cullity, B. D., Stock, S. R., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice Hall. <https://books.google.com.mx/books?id=liXwAAAAMAAJ>
- DiSalvo, F. J. (1999). Thermoelectric Cooling and Power Generation. *Science*, 285(5428), 703 LP – 706. <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.703>
- Gayner, C., & Kar, K. K. (2016). Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science*, 83, 330–382. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.002>
- Han, G., Chen, Z.-G., Drennan, J., & Zou, J. (2014). Indium Selenides: Structural Characteristics, Synthesis and Their Thermoelectric Performances. *Small*, 10(14), 2747–2765. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.201400104>
- Julien, C., Eddrief, M., Kambas, K., & Balkanski, M. (1986). Electrical and optical properties of In₂Se₃ thin films. *Thin Solid Films*, 137(1), 27–37. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90191-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90191-4)
- Küpers, M., Konze, P. M., Meledin, A., Mayer, J., Englert, U., Wuttig, M., & Dronskowski, R. (2018). Controlled Crystal Growth of Indium Selenide, In₂Se₃, and the Crystal Structures of α -In₂Se₃. *Inorganic Chemistry*, 57(18), 11775–11781. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01950>
- Li, J.-F., Liu, W.-S., Zhao, L.-D., & Zhou, M. (2010). High-performance nanostructured thermoelectric materials. *NPG Asia Materials*, 2(4), 152–158. <https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.138>
- Li, J., Pan, Y., Wu, C., Sun, F., & Wei, T. (2017). Processing of advanced thermoelectric materials. *SCIENCE CHINA Technological Sciences*, 60(9), 1347–1364. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11431-017-9058-8>
- Li, T., Wang, J., Lai, J., Zheng, X., Liu, W., Ji, J., Liu, H., & Jin, Z. (2015). Multi-morphological growth of nano-structured In₂Se₃ by ambient pressure triethylene glycol based solution syntheses. *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 603–611. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.193>
- Li, W., Sabino, F. P., Crasto de Lima, F., Wang, T., Miwa, R. H., & Janotti, A. (2018). Large disparity between optical and fundamental band gaps in layered In₂Se₃. *Physical Review B*, 98(16), 165134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.165134>
- López, O., Ortega-López, M., Jiménez, S., Vivaldo, I., Pérez-Luna, J. G., & Juárez-Díaz, G. (2017). Synthesis of indium selenide (In₂Se₃) by prior mechanical pulverization and mechanical alloying for thermoelectric applications. *Materials Research Express*, 4(3), 35004. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa5ecb>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical*

- Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
- Minnich, A. J., Dresselhaus, M. S., Ren, Z. F., & Chen, G. (2009). Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy & Environmental Science*, 2(5), 466–479. <https://doi.org/10.1039/B822664B>
- Nian, T., Wang, Z., & Dong, B. (2021). Thermoelectric properties of α -In₂Se₃ monolayer. *Applied Physics Letters*, 118(3), 33103. <https://doi.org/10.1063/5.0036316>
- Ornelas Acostar, E., Shaji, S., Avellaneda Avellaneda, D., Castillo, G. A., Das Roy, T. K., & Krishnan, B. (2012). Preparación y caracterización de películas delgadas de seleniuro de indio para aplicaciones fotovoltaicas. *Química Hoy*, 1(4).
- Raval, A. V., Saini, L. K., Shah, D. V., & Patel, S. K. (2020). Synthesis and characterization of indium selenide thin films for solar cell application. *AIP Conference Proceedings*, 2220(1), 90029. <https://doi.org/10.1063/5.0001309>
- Schroder, D. . (2005). Optical Characterization. In *Semiconductor Material and Device Characterization* (pp. 563–626). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471749095.ch10>
- Shi, W., Yu, S., Liu, P., Fan, W., Luo, H., & Song, S. (2013). Near-infrared photoluminescent flowerlike α -In₂Se₃ nanostructures from a solvothermal treatment. *Chemical Engineering Journal*, 225, 474–480. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.066>
- Snyder, G. J., & Toberer, E. S. (2010). Complex thermoelectric materials. In *Materials for Sustainable Energy* (pp. 101–110). Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK. https://doi.org/doi:10.1142/9789814317665_0016
- Soni, P. R. (2000). *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*. Cambridge International Science Publishing. <https://books.google.com.mx/books?id=25M6AcDumycC>
- Sootsman, J. R., Chung, D. Y., & Kanatzidis, M. G. (2009). New and Old Concepts in Thermoelectric Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(46), 8616–8639. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.200900598>
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1), 1–184. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- Suryanarayana, C., & Norton, M. G. (2013). *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Springer US. <https://books.google.es/books?id=RRfrBwAAQBAJ>
- Tritt, T. M. (1999). Holey and Unholey Semiconductors. *Science*, 283(5403), 804 LP – 805. <https://doi.org/10.1126/science.283.5403.804>
- Xiao, Y., & Zhao, L.-D. (2018). Charge and phonon transport in PbTe-based thermoelectric materials. *Npj Quantum Materials*, 3(1), 55. <https://doi.org/10.1038/s41535-018-0127-y>
- Yim, J.-H., Park, H.-H., Jang, H. W., Yoo, M.-J., Paik, D.-S., Baek, S., & Kim, J.-S. (2012). Thermoelectric Properties of Indium-Selenium Nanocomposites Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. *Journal of Electronic Materials*, 41(6), 1354–1359. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-1940-x>
- Young, R. A., & Young, R. A. (1995). *The Rietveld Method*. Oxford University Press. <https://books.google.com.mx/books?id=k4EvAQAAIAAJ>