

Fe ve As Elementleri ile Katkılı Tetrahedritlerin Karakterizasyonu ve Fiziksel Özellikleri

Cengiz OKAY¹, Cihat BOYRAZ*², Dmitriy A. SHULGIN³, Georgy MOZZHUKHIN⁴, Bulat RAMEEV^{4, 5}

¹Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 34722, İstanbul

²Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul

³Kazan Ulusal Araştırma Teknik Üniversitesi, Elektronik Bölümü, 420111, Kazan, Rusya Federasyonu

⁴Gebze Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, Fizik Bölümü, 41400, Kocaeli

⁵E. K. Zavoisky Kazan Fizik-Teknik Enstitüsü, 420029, Kazan, Rusya Federasyonu

(Alınış / Received: 21.09.2017, Kabul / Accepted: 23.01.2018, Online Yayınlanma / Published Online: 04.06.2018)

Anahtar Kelimeler

Tetrahedrit/tennantit,
Sinterleme aşaması,
Yapısal ve manyetik özellikler

Özet: Birçok sülfat tuzu mineralleri arasında, tetrahedrit/tennantit grubu, termoelektrik ve fotovoltaik gibi ileri teknoloji uygulamalarında umut verici bir yere sahip olduğundan dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu çalışmada katıhal reaksiyon metodu hazırlanmış ve ayrı ayrı vakumlu kuartz tüplere kapatılmış ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) tetrahedrit ana malzemesi, %50Sb %50As tetrahedrit/tennantit bileşiği ($\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$) ve $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ana malzemesindeki Cu elementi yerine kısmi olarak Fe katılanan bileşiğinin ($\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) yapısal karakteristikleri X-ışını kırınımı tekniği (XRD) analiz edilmiştir. Oluşan bileşiklerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiş ve buna bağlı enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi (EDX) ile oluşan kompozisyonun element oranlarının analizleri yapılmıştır. Bu bileşiklerin ayrıca manyetik özellikleri, titreşimli örnek manyetik ölçüm tekniği (VSM) ile incelenerek belirlenmiştir. Tüm örnekler paramanyetik özellik göstermekte olup manyetik moment eğrilerinde Curie yasası ile uyumlu davranış gözlemlenmiştir.

Characterization and Physical Properties of Tetrahedrites Doped with Fe and As Elements

Keywords

Tetrahedrite/tennantite,
Sintering procedure,
Structural and magnetic properties

Abstract: Among the many sulfate salt minerals, the tetrahedrite/tennantite group has attracted attention of researchers due to its promising properties for many advanced technology applications, such as thermoelectricity and photovoltaics. In this work, the samples were sealed into the quartz tubes separately to be vacuumed and the reaction was provided into the vacuumed quartz tubes. Then the samples $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, 50% Sb and As doped $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$, and Cu sited Fe doped $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ synthesized by solid state reaction method and characterized by X-ray diffraction technique. The morphologies of the resulting compounds were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and elemental composition analyze was performed by energy dispersive X-ray spectrometry (EDX). The magnetic properties of these compounds were determined by a vibrating sample magnetic measurement technique (VSM). All samples show paramagnetic properties with the M-H curves decreasing in accordance with the Curie law.

1. Giriş

Doğada enerji kaynaklarındaki azalması bu konuda enerji dönüşüm sistemleri ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talebi gün geçtikçe arttırmaktadır. Bu durum küresel anlamda enerji politikaları üzerine

olan algıyı önemli derecede değiştirmektedir. Yenilenebilir enerji türleri arasında çevremizde oluşan atık ısının tekrar elektrik enerjisine çevrilmesi (termoelektrik etki) ve güneş ışığının elektrik enerjine çevrilmesi önemli yer tutmaktadır [1, 2]. Termoelektrik (TE) malzemeler üzerine yürütülen

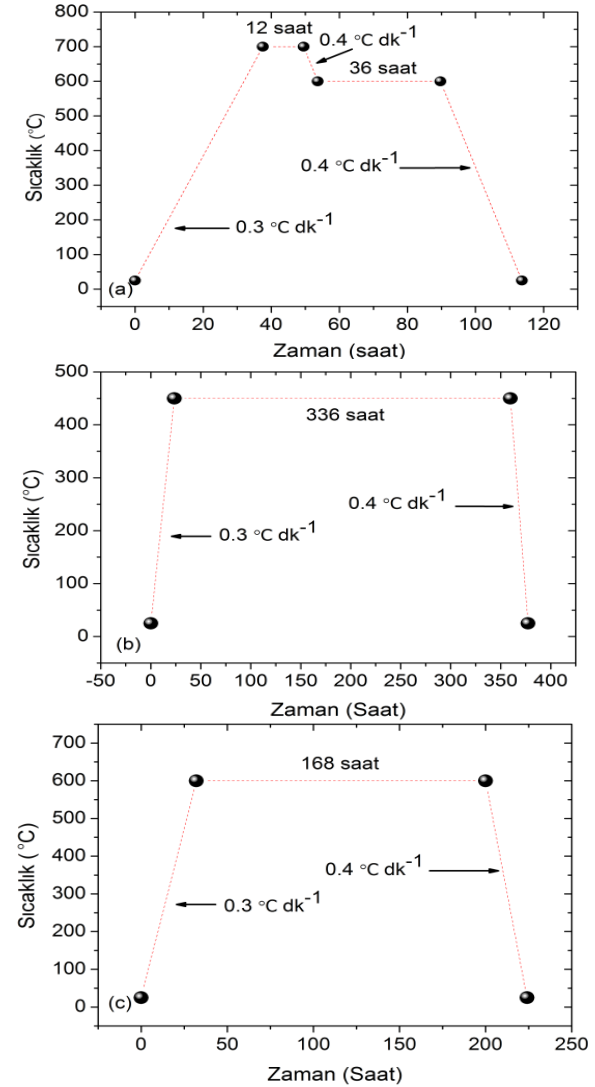
çalışmalarda, özellikle maliyetlerinin azaltılması bu teknolojinin geniş uygulamalarına yol açacaktır [3, 4]. Aynı zamanda TE teknolojilerinde kullanılacak malzemelerin çevre etkileri açısından risk faktörlerinin azaltılması, yer küresinde yaygın bulunan ve ucuz elementlerden sentezlenmesi, özellikle hacimli ve yüksek güç üreten TE aygıtların uygulamaları için önem arz etmektedir [5]. TE konusunda yapılan çalışmalarda diğer bir özellik ise kolay sentezlenebilme özelliğidir. Zehirli olmayan ve atık ısının yüksek hacim/güç geri kazanımı için uygun olan TE malzeme grubunda farklı katkı elementleri içeren tetrahedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) malzemesi bilimsel çalışmalarda önemli bir yere sahiptir [6]. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrit malzemesinin kristal yapısı kusurlu çinko blend örgüsü olup düşük ısı iletkenliğine ($700 \text{ K}'$ de $\kappa_L = 0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ dir) ve aynı zaman elektron iletimi için iyi bir kristal yolu korunduğundan dolayı çok iyi elektronik iletkenlik değerine sahiptir [7, 8]. Farklı katkılar ile elde edilmiş $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ malzemelerinin özellikle yüksek sıcaklıklarda sergilemiş olduğu iyi TE özellikleri bu alandaki çalışmalarda oldukça önem kazandırmaktadır [9-14]. Günümüz fiziğinin bazı alanlarında Fe, As elementleri ya da FeAs ikili sistemine katılan diğer elementlere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır [15-18].

Bu çalışmada katıhal reaksiyon metodu ile sentezlenmiş, katkısız, Fe ve As katkılı, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$ ve $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrit toz malzemelerinin elde edilme koşulları belirlenerek, yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Tüm örnekler paramanyetik özellik göstermekte olup sıcaklığa bağlı manyetik moment eğrileri Curie yasası ile uyumlu davranış sergilediği gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıkta $M(H)$ eğrilerinde ise baskın bir paramanyetik (lineer) davranış üzerinde çok zayıf bir histerezis eğrisinin görünmesi ise çok az miktarda ikincil ferromanyetik fazlarında bulunduğunu göstermektedir.

2. Materyal ve Metot

Sigma-Aldrich firmasından temin edilen % 99.999 saflıktaki farklı elementlerle katkılı $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ve $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$ bileşiklerini katıhal sinterleme metodu ile elde edildi. Her bir bileşiği oluşturarak elementler uygun stokiometrilere tartılarak havanın içine konuldu ve 30 dk boyunca ezilerek karıştırıldı. Oluşan bileşik çelik kalıplara konularak basınç işlemine tabi tutuldu. Elde edilen numunelerin her biri ayrı ayrı bir ucu kapalı kuvars tüplere konularak diğer ucundan 10 dk vakuma alındı ve 10 dk' nın sonunda şalama ile kuvars tüpün diğer ucu eritilerek kapatıldı. Kuvars tüpler içine vakum ortamında ($\sim 10^{-3}$ mbar) kapatılan karışım sinterleme işlemine tabi tutuldu. Şekil 1 (a) tüm bileşikler için oda sıcaklığından dakikada 0.3 °C artımla 700 °C' ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta 12 saat bekleterek dakikada 0.4 °C sıcaklık azalma hızıyla 600 °C' ye düşürülmüştür ve bu sıcaklıkta 36 saat bekletilmiştir. Son adımda 600 °C' den dakikada 0.4 °C azalımıla oda

sıcaklığına düşürülmüştür. İlk sentezlemede uygulanan sıcaklık artış ve azalış aşamaları istenilen malzemenin oluşmasında oldukça önemlidir. Örnekler soğuduktan sonra kuvars tüplerden çıkarılarak tekrar havada ezilip ve sonra tekrar pelet haline getirip kuvars tüplere vakum altında şalama ile her bir bileşik ayrı ayrı kapatılarak ikinci sinterleme işlemi uygulanmıştır. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ana bileşiği ile katkılı bileşiklerin sinterleme süreleri ve sıcaklıkları birbirinden farklı olarak Şekil 1' de detaylandırılmıştır. İkinci sinterleme işlemi Şekil 1(b)'de sadece katkısız tetrahedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ve Şekil 1(c)'de diğer katkılı $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ve $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$ bileşikleri için verilmiştir. Örnekler soğuduktan sonra kuvars tüplerden çıkarılarak tekrar havada ezilip ve sonra tekrar pelet haline getirip kuvars tüplere vakum altında şalama ile her bir bileşik ayrı ayrı kapatılarak ikinci ile aynı olarak üçüncü sinterleme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 1 (a) Tüm bileşiklerin zamana bağlı ilk sinterleme aşamalarının sıcaklıkları, (b) $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ana bileşiğinin zamana bağlı ikinci ve üçüncü sinterleme aşamaları ve (c) $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$ ve $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ bileşiklerinin zamana bağlı ikinci ve üçüncü sinterleme sıcaklık değişim grafikleri.

Örneklerin yüzey morfolojileri ve elemental analizleri Philips XL 30 marka taramalı elektron mikroskobu

(SEM) ve buna bağlı EDS ünitesi ile yapıldı. Yapısal fazların ölçümleri standart θ - 2θ Rigaku Smartlab X-ışını kırınımı aygıtı XRD (X-ray Diffraction) ile sağlandı. Ölçümlerde Cu K α kaynağı ile 40 kV ve 30mA kullanıldı. Manyetik ölçümler maksimum manyetik alanı 9T olan Kuantum Dizayn Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (Physical Property Measurement System, PPMS) bazında titreşimli örnek manyetometre (Vibration Sample Magnetometer, VSM) aygıtı kullanarak yapıldı. Sıcaklığa bağlı manyetik moment ölçümleri 10-300 K sıcaklık aralığında aşamalı olarak önce sıfır manyetik alan (zero field cooling, ZFC) ve sonra da manyetik alan etkisi altında soğutulmuş (field cooling, FC) 100 Oe'lik manyetik alanı içinde gerçekleştirildi. En son aşamada farklı sıcaklıklarda $\pm 1T$ aralığında manyetik alan bağlı manyetik moment (histerezis) eğrileri ölçüldü.

3. Bulgular

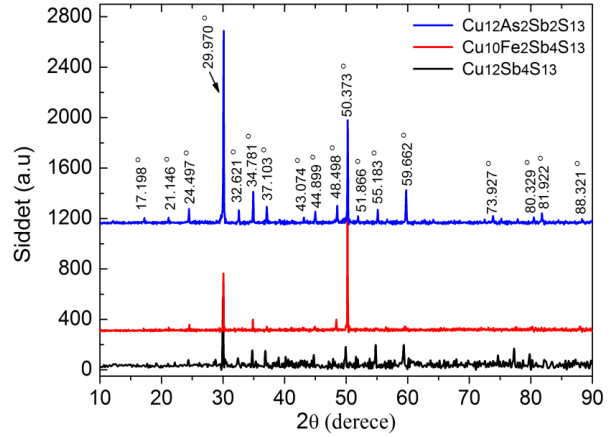
3.1. Yapısal özellikler

Katıhal sinterleme metodu ile elde edilmiş katkısız, Fe ve As katkılı tetrahedrit $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, $Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13}$ ve $Cu_{12}As_2Sb_2S_{13}$ malzemelerinin 2θ ölçümde X-ışını kırınım desenleri Şekil 2' de görülmektedir. Tekil faz elde etmek için 3 kere sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Katkısız tetrahedrit $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ ve As katkılı $Cu_{12}As_2Sb_2S_{13}$ örneklerinde en şiddetli pik $2\theta=29.970^\circ$ de verirken Fe katkısı en şiddetli pik $2\theta=50.373^\circ$ de vermektedir. Bu durum demir katkısının tetrahedrit kristal yapısında muhtemelen iki değerlikli bakır yerlerine oturmasına bağlanabilir. Hem Fe hem de As katkıları doğal olarak dengede olmayan saf tetrahedrit yapısını daha kararlı hale getirerek çok daha net piklerinin oluşumuna neden olmuştur.

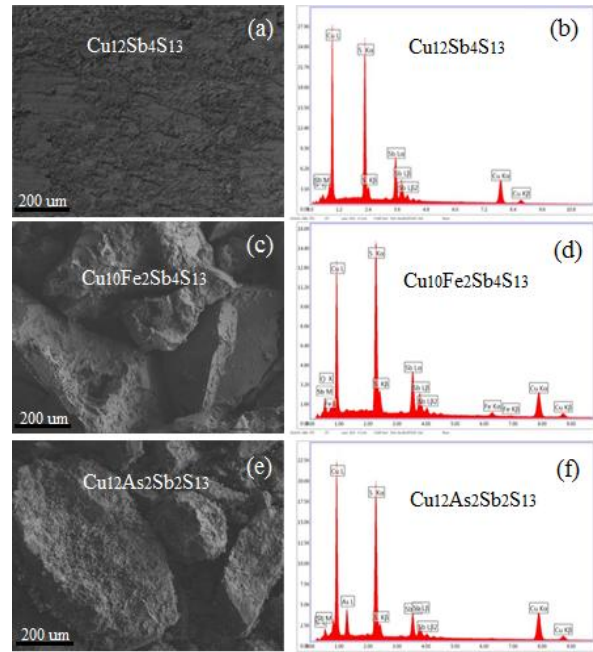
Özellikle saf tetrahedrit bileşiğin sinterleme aşamasında sıcaklık artış/azalış hızına çok duyarlı ve sinterleme süresine oldukça bağlı olduğu literatürde verilmiştir [19]. Bu yüzden birçok çalışmada sentezlene saf tetrahedritlerde ikincil faz gözlemlenmektedir [19]. Sonuç olarak, üçüncü sinterleme sonrası tek faza yakın bileşikler elde edilmiş olup sadece saf tetrahedrit içinde küçük ve ihmal edilebilir ikincil fazlar görülmüştür.

Şekil 3' te (a), (c) ve (e)' de, katıhal sinterleme metoduyla elde edilmiş katkısız, Fe ve As katkılı $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ bileşiklerinin pellet şeklindeki numunelerinin 200 μm büyütme altında SEM görüntüleri ve (b), (d) ve (f)' de bu numunelerin elemental katkısının ve oluşan kompozisyon oranlarının anlaşılması için EDS ölçümleri gösterilmiştir. Katkısız $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ bileşiğinin yüzeyi düzgün, basınç altında iyi sıkışmış ve tavlama sonrası yoğun bulk bir görüme sahip olmuştur. Fe ve As katkılı $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ bileşiklerinin SEM görüntüleri benzer ve büyük parçacıklı yoğun görünümündedir. EDS görüntülerinde ekstra pik katkıları yok denecek

kadar azdır bu durum istenilen kompozisyonun oluştuğunun bir göstergesi olarak görülebilir. $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ bileşiğinde Cu, Sb ve S atomik oranları sırasıyla 45.41, 12.25 ve 42.34' dir. $Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13}$ bileşiğinde Cu, Fe, Sb ve S atomik oranları sırasıyla 36.94, 3.07, 21.31 ve 38.68, $Cu_{12}As_2Sb_2S_{13}$ bileşiğinde Cu, As, Sb ve S oranları ise sırasıyla 40.51, 8.1, 9.83 ve 41.56 olarak ölçülmüştür.



Şekil 2. 10-90 derece arasında $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, $Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13}$ ve $Cu_{12}As_2Sb_2S_{13}$ bileşiklerinin üçüncü sinterleme sonrası X-ışını kırınım desenleri.



Şekil 3. $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, $Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13}$ ve $Cu_{12}As_2Sb_2S_{13}$ bileşiklerinin taramalı elektron mikroskobu ve elemental analiz sonuçları.

3.2. Manyetik özellikler

Katkısız $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ bileşiği, Fe ve As katkılı $Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13}$ ve $Cu_{12}As_2Sb_2S_{13}$ bileşiklerinin $\pm 1T$ manyetik alan altında, her bir ölçümü ayrı ayrı 10-300 K sıcaklık aralıklarında alınmış manyetik alan altında moment değişim (M-H) grafikleri Şekil 4'te verilmiştir. Katkısız $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ bileşiğinde, 10 ve 18 K sabit sıcaklık değerlerinde alınan M-H eğrilerinde ihmal edilebilir histerezis ve zorlayıcı alan

gözlemlenirken daha yüksek sıcaklık değerlerinde düzgün paramanyetik davranış elde edilmiştir (Şekil 4, a iç grafik ve b).

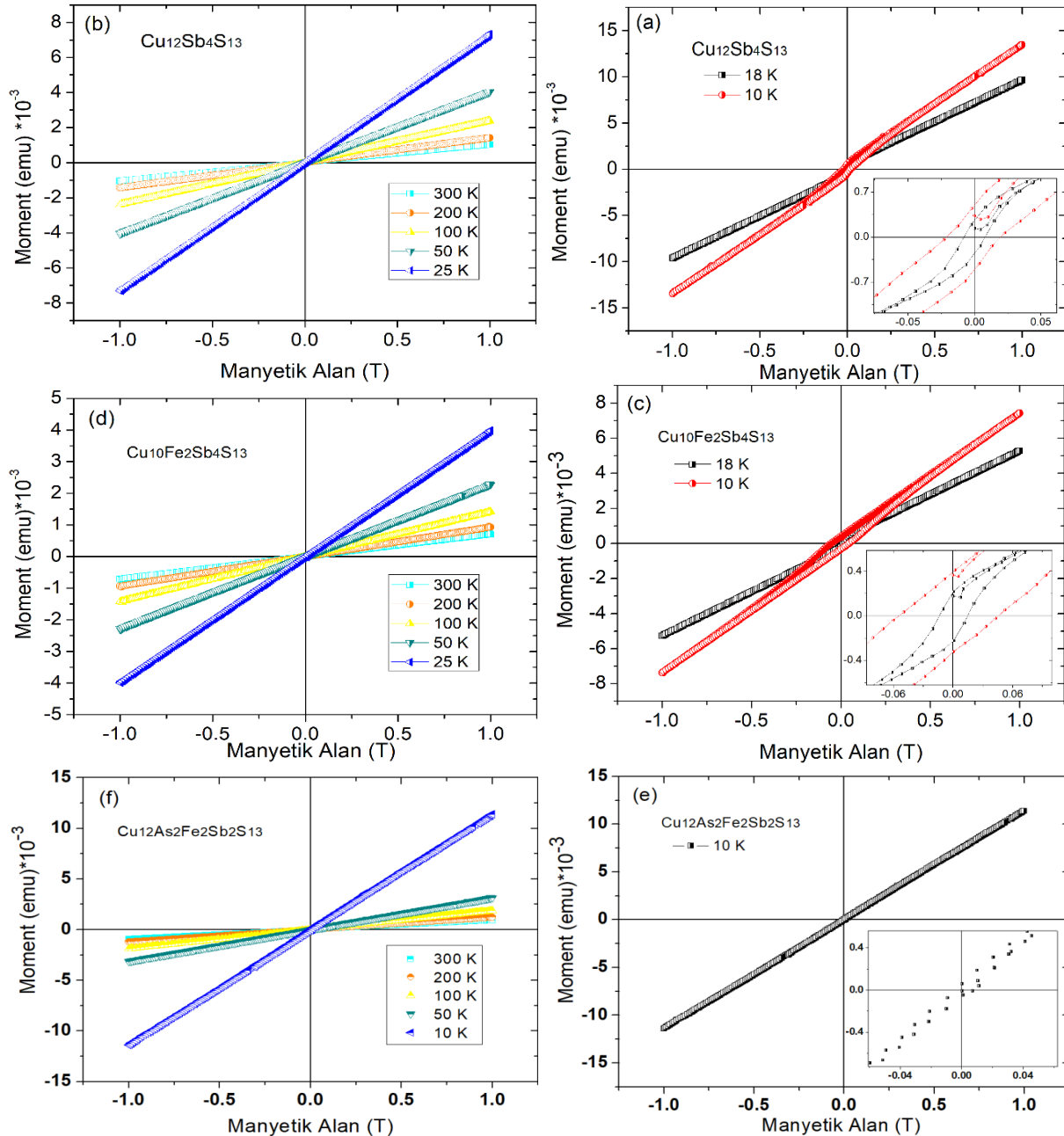
Benzer durum Şekil 4 c ve e' de Fe katkılı tetrahedrit örneğinde gözlemlenmiştir. En düşük sıcaklıklarda alınan M-H eğrilerinde çok küçük olsa da histerezis ve zorlayıcı alan gözlemlenmesi örneklerde çok az miktarda bulunan ikinci ferromanyetik fazlara işaret etmektedir.

Şekil 4 'te görüldüğü gibi daha yüksek sıcaklıklarda (25-300 K) $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ örneğinin histerezis eğriler paramanyetik davranış sergilemektedir ve ölçüm sıcaklığının artışı ile mıknatıslanma değerlerinde de düşüş gözlemlenmektedir. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ve $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ örneklerinin aksine As katkılı $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$ örnekte Şekil 4 e ve f' de görüldüğü gibi

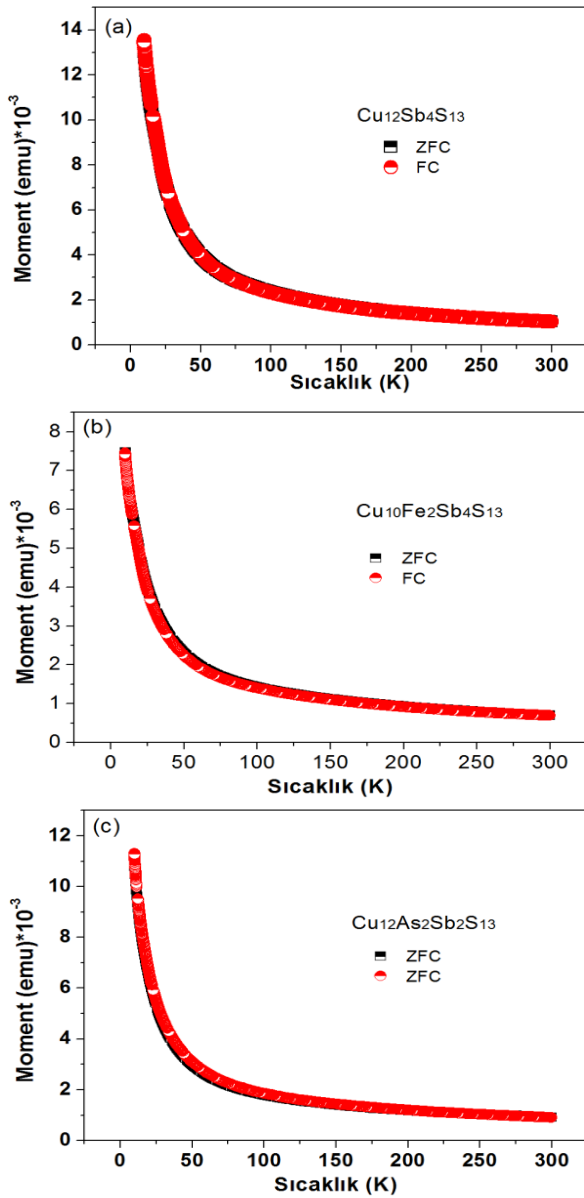
düşük ve yüksek sıcaklıklarda zayıf zorlayıcı alan etkisi görünmemektedir.

Şekil 5' te $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ve $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$ bileşiklerinin sıfır alanda soğutma (ZFC) ve alanda soğutma (FC) manyetik moment eğrilerinin karşılaştırılması verilmiştir. ZFC ve FC eğrilerinin 0-300 K sıcaklık aralığında Curie yasası ile uyumlu olduğu gözlemlenmektedir. Sıcaklığa bağlı ZFC ve FC manyetik moment eğrilerinin aynı davranış sergilemesi paramanyetik fazının baskın olduğu göstermektedir. Bu durum Şekil 4' te gözlemlenen paramanyetik M(H) eğrileriyle uyumludur.

Düşük sıcaklıkta M(H) eğrilerinde ise baskın bir paramanyetik (lineer) davranış üzerinde çok zayıf bir histerezis eğrisinin görünmesi ise çok az miktarda ikincil ferromanyetik fazlardan kaynaklandığını düşünüyoruz.



Şekil 4. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ve $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$ bileşiklerinin harici manyetik alan altında moment değişim grafikleri.



Şekil 5. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ve $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$ bileşiklerinin sıcaklık değişimi altında sıfır alanda soğutma ZFC ve alanda soğutma FC eğrilerinin karşılaştırılması.

4. Tartışma ve Sonuç

Farklı sinterleme aşamaları kullanarak $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ve $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$ bileşiklerini katıhal sinterleme metodu ile elde edilmiştir. Katkısız tetrahedrit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ve As katkılı $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$ örneklerinde en şiddetli pik $2\theta=29.970^\circ$ de verirken Fe katkısı en şiddetli pik pozisyonu $2\theta=50.373^\circ$ de vermektedir. As katkısı ise doğal olarak stabil olmayan saf tetrahedrit yapısını daha kararlı hale getirerek çok daha net piklerinin oluşumuna neden olmuştur. XRD ölçümlerinde üçüncü sinterleme sonrası tek faza yakın bileşikler elde edilmiş olup sadece saf tetrahedrit içinde küçük ve ihmal edilebilir ikincil fazlar görülmüştür.

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ve $\text{Cu}_{12}\text{As}_2\text{Sb}_2\text{S}_{13}$ bileşiklerinin elementel kompozisyon analizlerinden atomik oran olarak istenilen bileşiğin oranının bir miktar farklılaştığı anlaşılmıştır. Tüm örnekler

paramanyetik özellik göstermekte olup M-H eğrilerinin Curie yasası ile uyumlu davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıkta M(H) eğrilerinde ise baskın bir paramanyetik (lineer) davranış üzerinde çok zayıf bir histerezis eğrisinin görünmesi ise çok az miktarda ikincil ferromanyetik fazlarında bulunduğunu göstermektedir.

Teşekkür

Yazarlar laboratuvar desteğinden dolayı Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümüne ve çalışmada kullanılan tetrahedrit örneklerinin sentez yardımından dolayı Dr. Adil Güler'e teşekkür etmektedir.

Kaynakça

- [1] Matsubara, K. 2002. Development of a high efficient thermoelectric stack for a waste exhaust heat recovery of vehicles. *Thermoelectrics*, 7803, 418-423.
- [2] Allen, H., Chen, R., Diaz, D. R., Liang, W., Garnett, E. C., Mark, N., Majumdar, A., Peidong, Y. 2008. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451, 163-7.
- [3] Snyder, G.J., Toberer, E.S., 2008. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2), 105.
- [4] Rowe, D. M., Roton, B. 2005. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Macro to Nano Newyok Yayınları.
- [5] Ramasamy, K., Sims, H., Butler, W.H., Gupta, A., 2014. Selective nanocrystal synthesis and calculated electronic structure of all four phases of copper-antimony-sulfide. *Chemistry of Materials*, 26(9), 2891-2899.
- [6] Lu, X., Morelli, D.T., Xia, Y., Zhou, F., Ozolins, V., Chi, H., Zhou, X., Uher, C., 2013. High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites. *Advanced Energy Materials*, 3(3), 342-348.
- [7] Lu, X., Morelli, D.T., 2013. Natural mineral tetrahedrite as a direct source of thermoelectric materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(16), 5762-5766.
- [8] James, D.J., Lu, X., Morelli, D.T., Brock, S.L., 2015. Solvothermal synthesis of tetrahedrite: Speeding up the process of thermoelectric material generation. *ACS applied materials & interfaces*, 7(42), 23623-23632.
- [9] Johnson, N.E., Craig, J.R., Rimstidt, J.D., 1986. Compositional trends in tetrahedrite. *The Canadian Mineralogist*, 24(2), pp.385-397.
- [10] Seal, R.R., Essene, E.J., Kelly, W.C., 1990. Tetrahedrite and tennantite; evaluation of

- thermodynamic data and phase equilibria. *The Canadian Mineralogist*, 28(4), 725-738.
- [11] Barbier, T., Lemoine, P., Gascoin, S. 2015. Structural stability of the synthetic thermoelectric ternary and nickel-substituted tetrahedrite phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 634, 253-262.
- [12] Lu, X., Morelli, D. T. 2013. Natural mineral tetrahedrite as a direct source of thermoelectric materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 5762-5766 5 p.
- [13] Lai, W., Wang, Y., Morelli, D.T., Lu, X., 2015. From bonding asymmetry to anharmonic rattling in Cu₁₂Sb₄S₁₃ tetrahedrites: When lone-pair electrons are not so lonely. *Advanced Functional Materials*, 25(24), 3648-3657.
- [14] Lu, X., Morelli, D.T., Xia, Y., Zhou, F., Ozolins, V., Chi, H., Zhou, X., Uher, C., 2013. High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites. *Advanced Energy Materials*, 3(3), 342-348.
- [15] Guler, A., Boyraz, C., 2017. The Pt dopant effect on physical properties of Ba_{0.2}La_{0.8}Fe₂As₂. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30(11), 3285-3288.
- [16] Boyraz, C., Guler, A., Ozdemir, M., Oner, Y., 2017. Structural and superconductivity properties of BaFe_{2-x}Pt_xAs₂. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30(5), 1145-1151.
- [17] Boyraz, C., Guler, A., Oner, Y., 2018. Electronic, Transport, and Magnetic Properties of La-Doped Ba_{1-x}Fe_{1.9}Pt_{0.1}As₂ (x= 0, 0.4, 0.6, 0.8) Compounds. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31(1), 47-53.
- [18] Sertkol, M. Ballıkaya, S. Aydoğdu, F. Güler, A. Özdemir, M. Öner, Y. 2017. Thermoelectric and Magnetic Properties of Pt-Substituted BaFe_{4-x}Pt_xSb₁₂ Compounds. *Journal of Electronic Materials*, 46(1), 73-78.
- [19] Barbier, T., Lemoine, P., Gascoin, S., Lebedev, O.I., Kaltzoglou, A., Vaqueiro, P., Powell, A.V., Smith, R.I., Guilmeau, E., 2015. Structural stability of the synthetic thermoelectric ternary and nickel-substituted tetrahedrite phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 634, 253-262.