

Propiedades de transporte del CoSb₃ a temperaturas criogénicas

P. R. Realyvazquez-Guevara¹, F. J. Rivera-Gomez¹, C. R. Santillan-Rodríguez¹, J. A. Matutes Aquino¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Chihuahua, Chih., Mexico

Resumen

CoSb₃ policristalino se preparó mediante un proceso combinado de fundición en horno de arco eléctrico, enfriamiento ultrarrápido, prensado en frío y sinterizado. Las mediciones de resistividad mostraron un comportamiento típico de un semiconductor. Se midió el coeficiente Seebeck y las conductividades térmicas y eléctricas en un intervalo de temperatura comprendido entre 4 a 393 K. Se analizó el efecto de las variaciones no estequiométricas de la composición. A partir de las mediciones de coeficiente Seebeck, se determinó un valor de 0.5 eV para la brecha energética, E_g. Las curvas IV presentaron comportamientos no lineales e histéresis, atribuibles a la presencia de mecanismos de ionización dependientes del campo eléctrico y a cambios en la capacidad calorífica a temperaturas criogénicas. A partir de las mediciones de calor específico se determinó una θ_D = 357 K.

Introducción

La termoelectricidad es la capacidad de convertir la energía térmica en energía eléctrica.

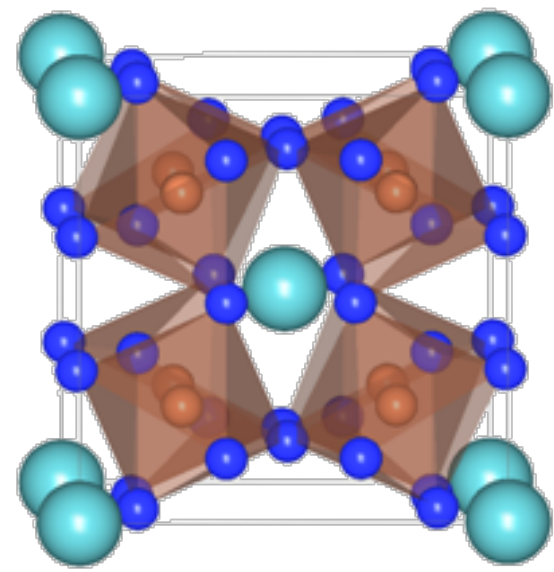
$$\eta (\%) = 100 \left(\frac{T_H - T_C}{T_H} \right) \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_H}{T_C}}$$

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 T}{\kappa \rho} = \frac{S^2 T}{(\kappa_e + \kappa_l) \rho}$$

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 m^* T}{3eh^2} \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad \sigma = n e \mu_e + p e \mu_h$$

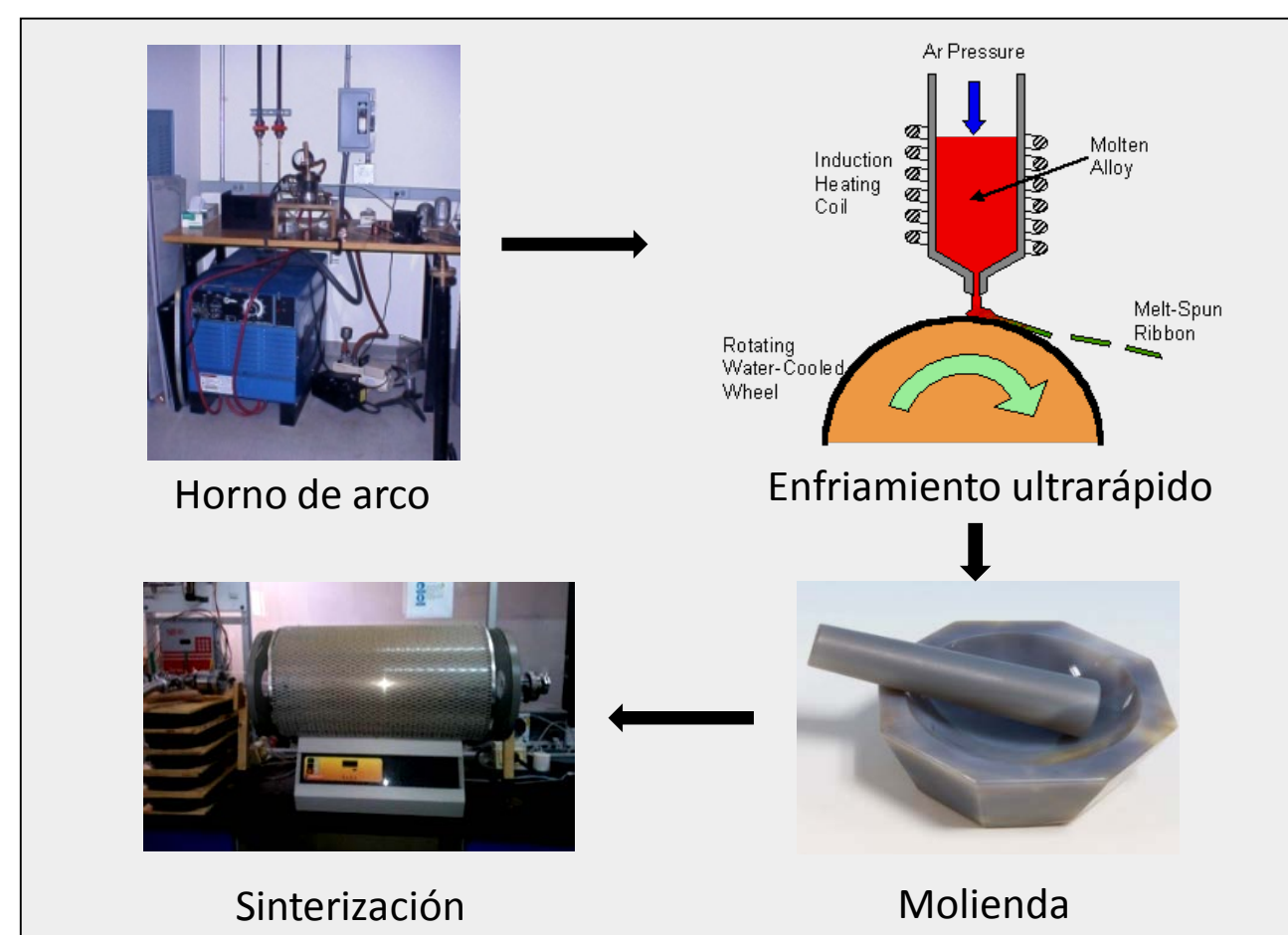
$$\kappa_e = L \sigma T \quad \kappa_l = \frac{1}{3} (C_v v_s \lambda_{ph})$$

Las skutteruditas son candidatos potenciales para la próxima generación de materiales termoelectricos, útiles para la generación de energía eléctrica en aplicaciones tales como celdas solares o de recuperación de calor residual^a.



Estructura tipo skutterudita^b.

Método

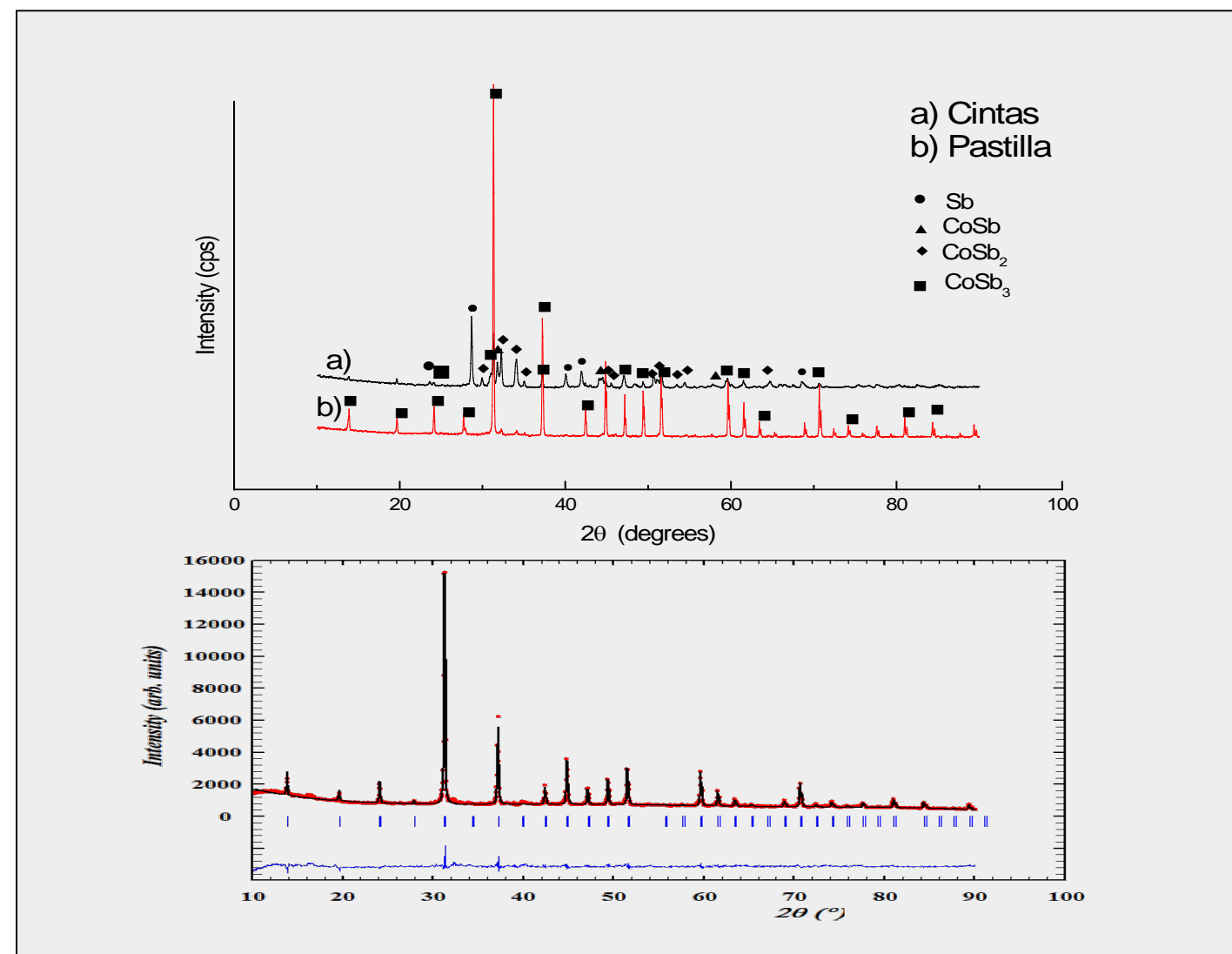


Secuencia de pasos para fabricar el termoelectrico CoSb₃.

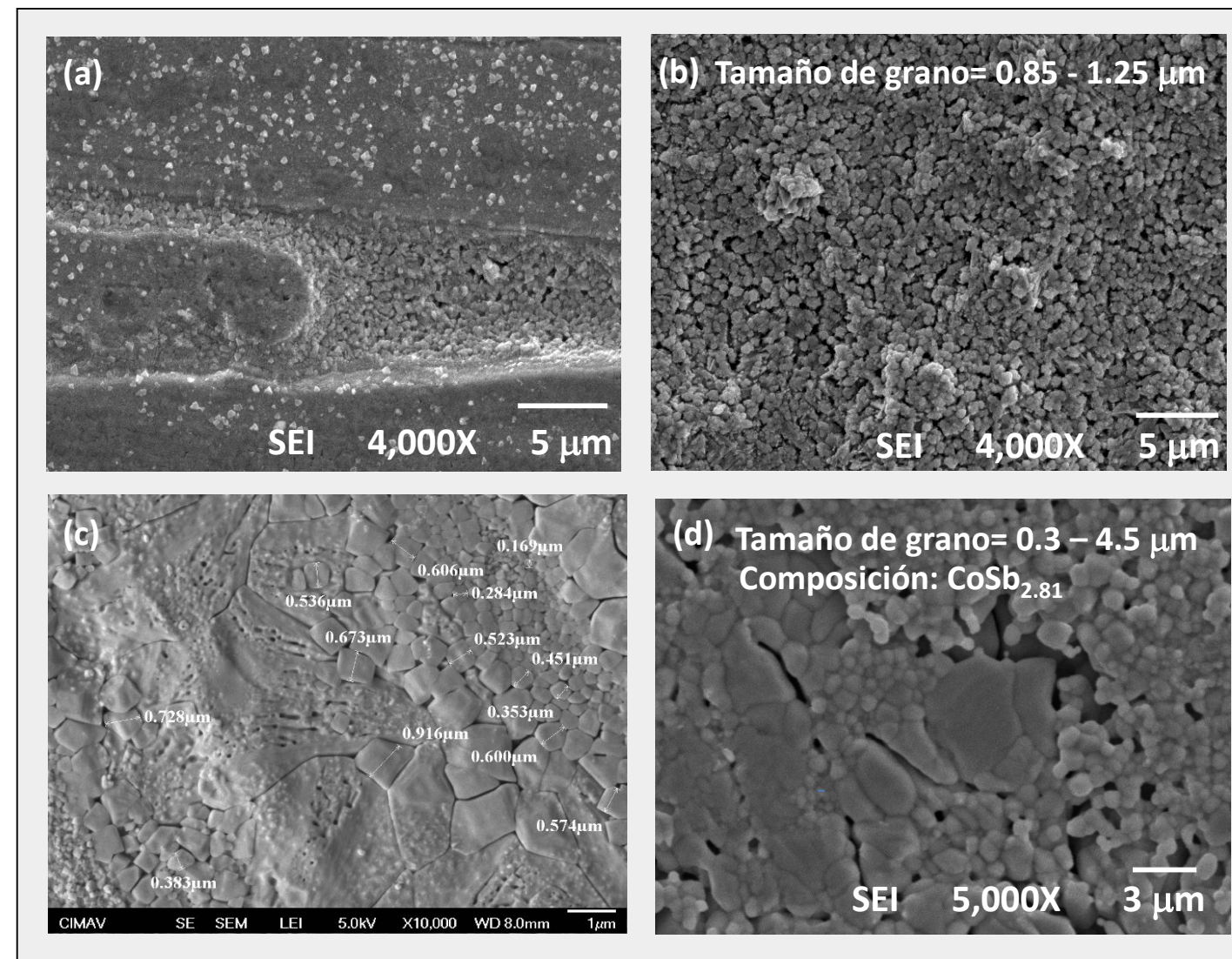


Physical Property Measurement System (PPMS) y las sondas de medición disponibles para medir las propiedades de transporte en el CoSb₃.

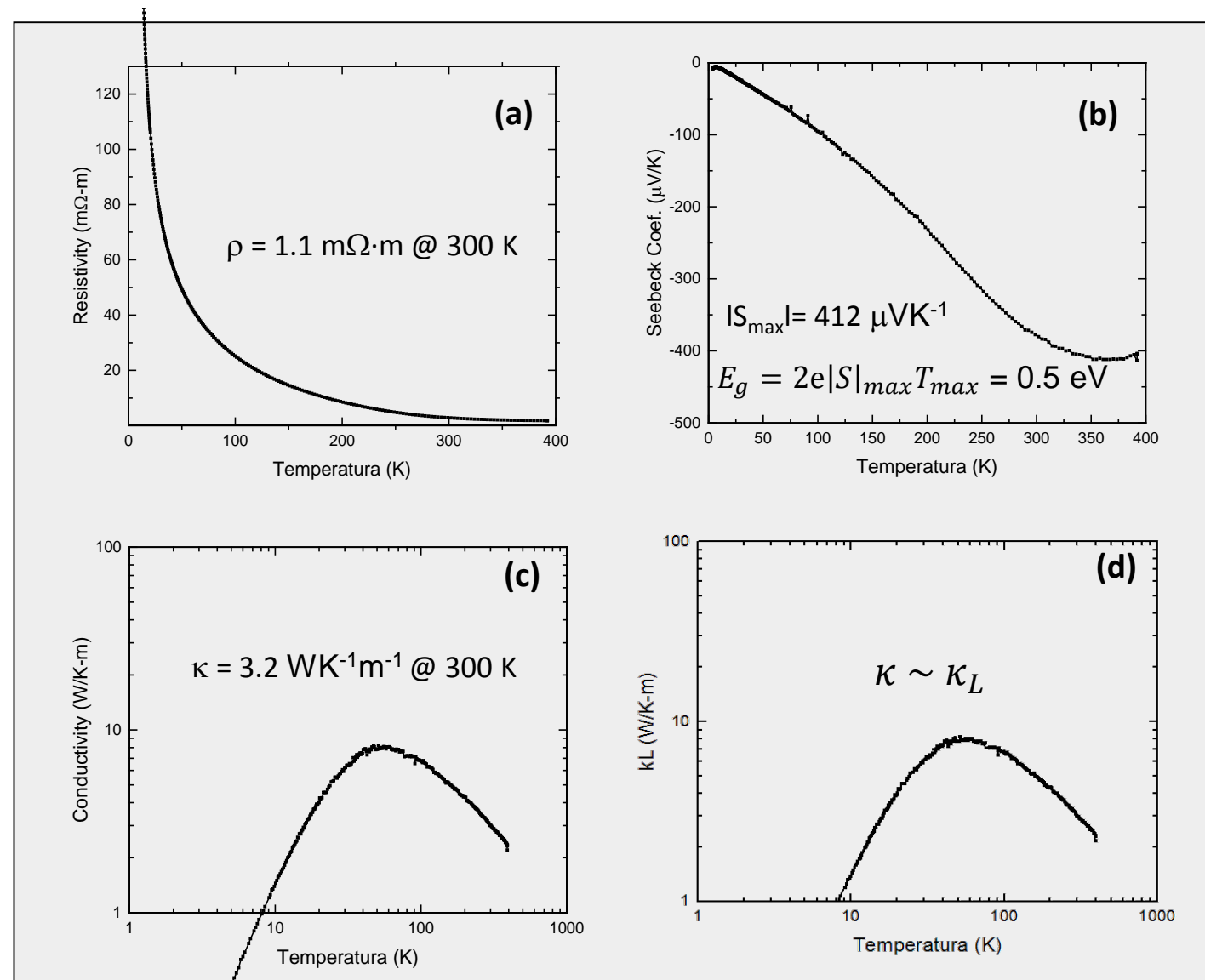
Resultados



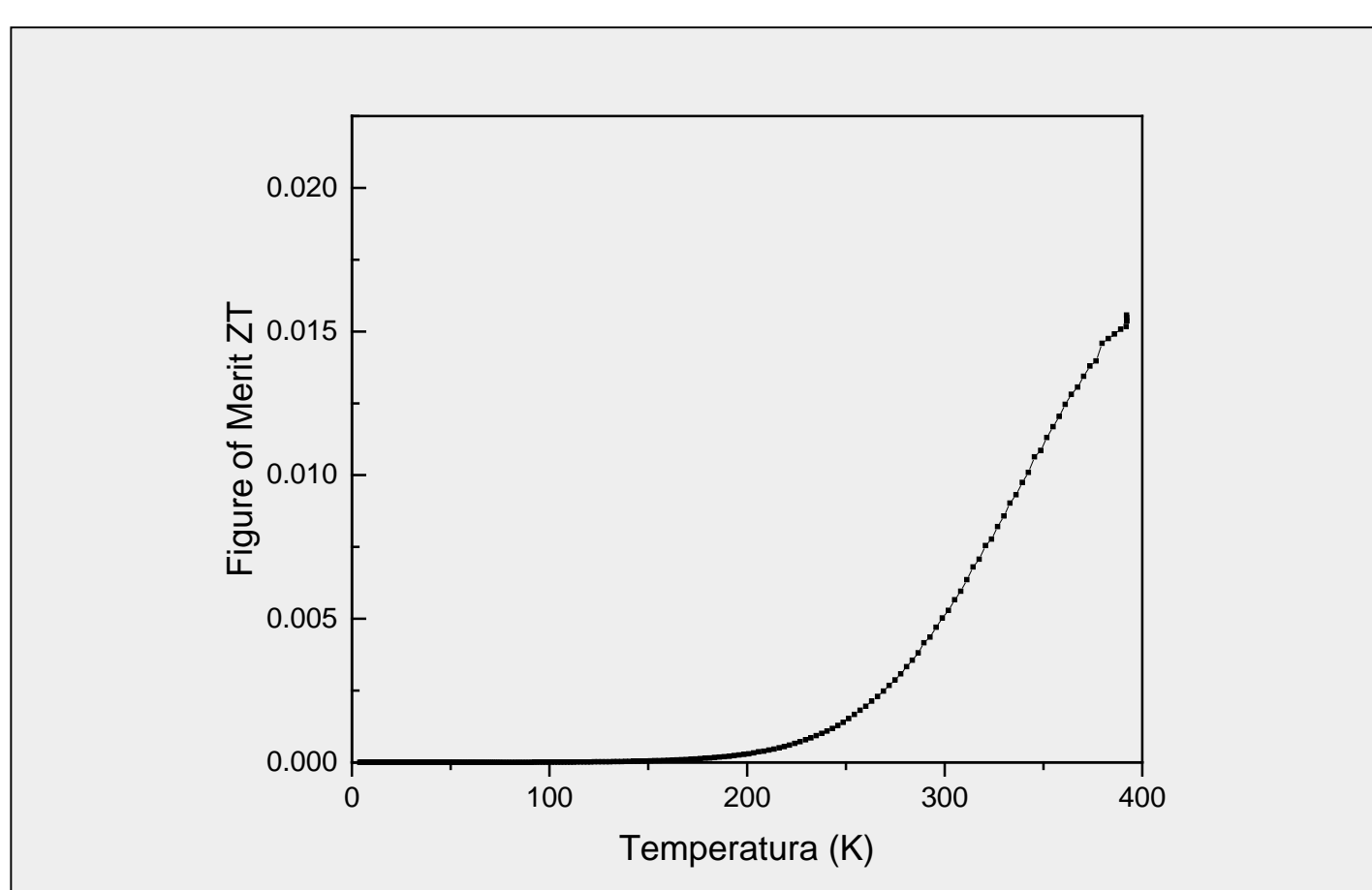
Patrón de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld realizado en FullProf. Se determinó un parámetro de red de 9.0302 Å.



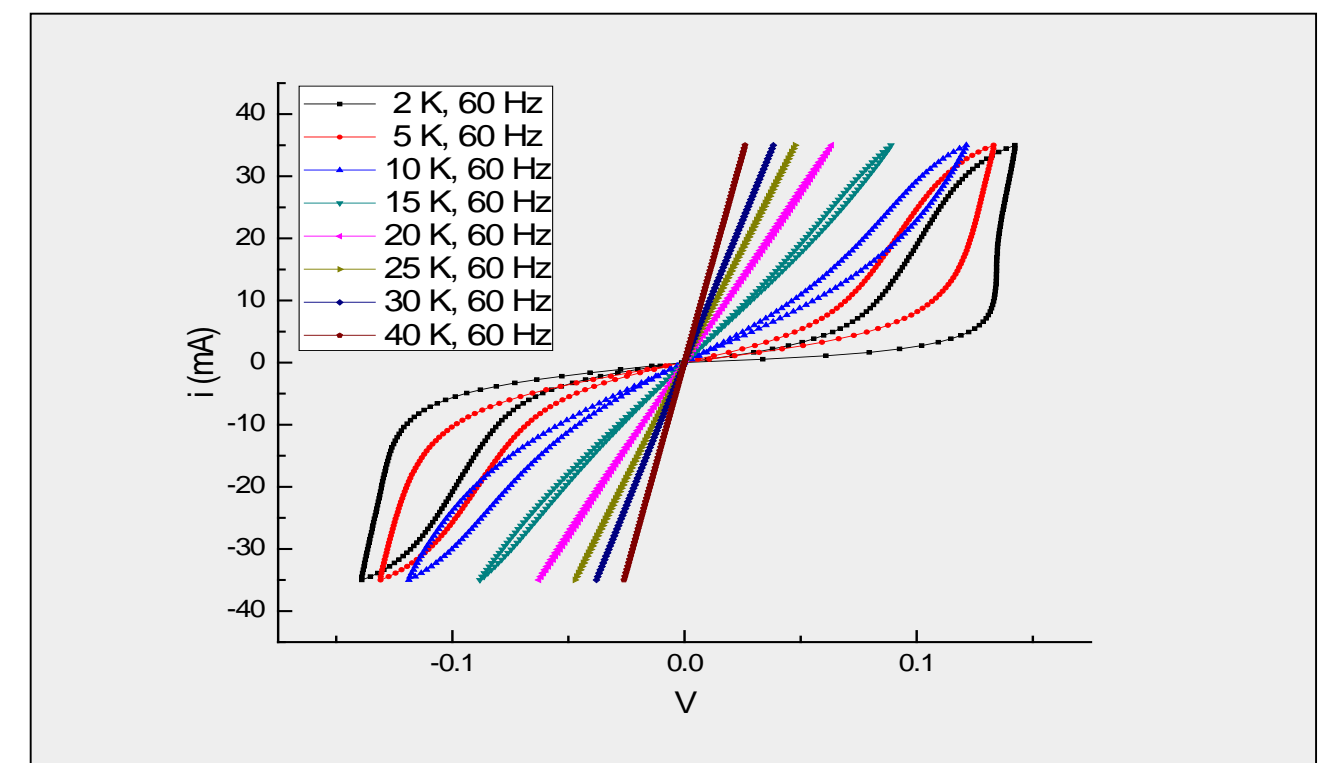
Micrografías SEM: (a) la superficie libre presenta una mezcla de regiones cristalinas con una distribución ancha de tamaño de grano, (b) la superficie de contacto presenta una área bien cristalizada con granos redondeados, (c) las cintas muestran zonas con tamaños de grano muy pequeños, (d) la microestructura final de la pastilla sinterizada.



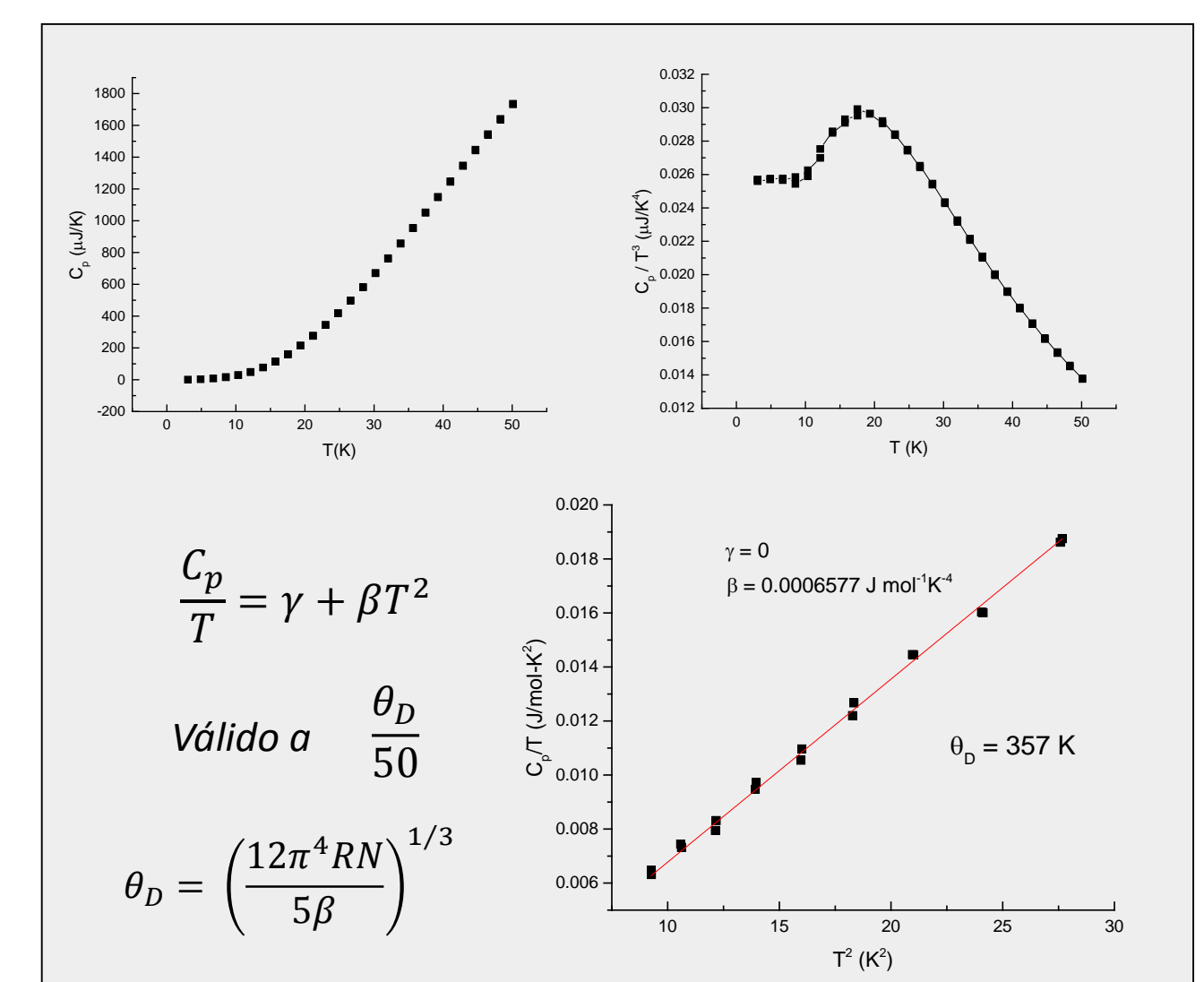
Propiedades de Transporte: (a) la resistividad eléctrica muestra un comportamiento típico de un semiconductor, (b) el coeficiente Seebeck obtenido mostró una conducción del tipo n, debido a la deficiencia de Sb, (c) la conductividad térmica obtenida a 300 K mostró valores menores a los obtenidos mediante métodos de preparación tradicionales, (d) la conductividad térmica debida a la red es la contribución dominante en la conductividad térmica total.



La figura de mérito alcanzó un máximo a la máxima temperatura de medición T = 400 K.



Curvas IV medidas en el intervalo de temperatura de 2 a 40 K. La presencia de los comportamientos no lineales se explica por la presencia de mecanismos de ionización dependientes del campo, mientras la histéresis se debe al cambio drástico en el calor específico a temperaturas criogénicas^c.



Mediciones de calor específico a baja temperatura. Mediante estas mediciones se demostró el origen de la histéresis en las curvas IV, además de que se determinó que no existe componente electrónica al calor específico y se determinó una temperatura de Debye de 357 K.

Conclusión

Se demostró que un proceso combinado de fundición en horno de arco eléctrico, enfriamiento ultrarrápido, molienda, prensado en frío y sinterización es un método viable para obtener skutteruditas. Se observó un crecimiento del tamaño de grano durante el proceso de sinterización de la pastilla comprimida, resultado en un tamaño de grano comprendido entre 0.3 and 4.5 μm. Se midieron las propiedades de transporte en un intervalo de temperatura comprendido entre 3 y 400 K. La muestra con deficiencia de Sb presentó un comportamiento de tipo n, observando el inicio del cambio de la conducción extrínseca a intrínseca a 364 K. Se determinó una brecha energética de 0.48 eV. Se observaron comportamientos no lineales e histéresis en las curvas I-V a temperaturas criogénicas. El comportamiento no lineal fue originado por la presencia de mecanismos de ionización dependientes del campo eléctrico. La histéresis fue atribuida a cambios en la capacidad calorífica que ocasionaron calentamiento Joule a temperaturas criogénicas.

Referencias

- LECTURES NOTES IN NANOSCALE AND TECHNOLOGY, "Nanoscale Thermoelectrics", Springer (2014).
- G. NOLAS, Novel Materials Laboratory, University of South Florida.
- E.A. GUTIERREZ-D, M.J. DEEN, C.L. CLAEYS, "Low temperature Electronics: Physics, Devices, Circuits and Applications", Academic Press (2001).



Contacto:

Centro de Investigación en Materiales Avanzados
Tel.: +52 (614) 439-1104
e-mail: jose.matutes@cimav.edu.mx
web site: www.cimav.edu.mx