

**PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS
DE $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$**

O. Arnache¹, D. Giratá¹, W. Lopera¹, F. Pérez², J. Osorio

¹ Grupo de Estado Sólido, Instituto de Física,
Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín, Colombia

² Departamento de Física, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia

RESUMEN

El $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ es un material termoeléctrico que pertenece a la familia de las skutteruditas completamente llenas, las cuales presentan valores de la figura de mérito alrededor de 1.2, a temperaturas cercanas a los 900 K. Debido a sus buenas propiedades termoeléctricas, estos materiales prometen ser útiles para el desarrollo de dispositivos con aplicaciones tecnológicas en la industria de la refrigeración y en los generadores de potencia eléctrica.

En el presente trabajo se fabricaron películas delgadas de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ sobre diferentes sustratos a temperaturas de deposición entre 350 y 450°C. Las capas fueron crecidas con un sistema de pulverización catódica (sputtering), usando un cañón con magnetrón y una fuente de voltaje R.F. Las propiedades termoeléctricas de las películas se caracterizaron con medidas de resistencia y termopotencia en rangos de temperatura entre 50 y 350 K. Los resultados son comparables con las medidas reportadas para este mismo material en bulk. Además se hace un estudio comparativo con películas previamente caracterizadas de $\text{Ce}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$.

INTRODUCCIÓN

La definición de un buen material termoeléctrico es determinada por una cantidad adimensional llamada *figura de mérito* (FOM), ZT , dada por la siguiente ecuación:

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

donde S es el coeficiente Seebeck, σ es la conductividad eléctrica, T es la temperatura y $\kappa = \kappa_{\text{Fonón}} + \kappa_{\text{Electrón}}$ es la conductividad térmica total [1].

Actualmente la figura de mérito para los materiales convencionales empleados en la industria de la refrigeración y generación de potencia eléctrica en estado sólido es aproximadamente de $ZT \cong 1$ [1,2]. El progreso para mejorar las propiedades termoeléctricas de estos materiales ha sido lenta, pero recientes investigaciones han encontrado nuevos materiales que pueden ser utilizados para aplicaciones en sistemas termoeléctricos. Estos materiales son llamados “*skutteruditas llenas*” y poseen propiedades de transportes atractivas con las cuales se pueden alcanzar valores de ZT mayores que los materiales convencionales [3]. Las skutteruditas llenas fueron descubiertas por Jeitschko y Braun en 1977 [4] y tienen como fórmula general RM_4X_{12} ; donde X son átomos de P, As, o Sb; M es Fe, Ru u Os y R es La, Ce, Pr, Nd o Eu. Estos compuestos tienen estructura (*bcc*) con 34 átomos en la celda unitaria convencional. La estructura de estos compuestos puede ser descrita por medio de anillos cuadrados de 4 átomos X (Pnicogen o del grupo VA) orientados en las direcciones cristalográficas (100), (010) y (001). Los átomos M forman una subred cúbica simple (*sc*) y

los átomos R se encuentran en los dos “huecos” u octantes vacíos de la celda unitaria [5], Fig. 1.

Los Compuestos de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ pertenecen a esta familia y se caracterizan porque tienen un comportamiento semimetálico con excelentes propiedades electrónicas, $ZT > 1$ en bulk a temperaturas por encima de 700 K [5,6].

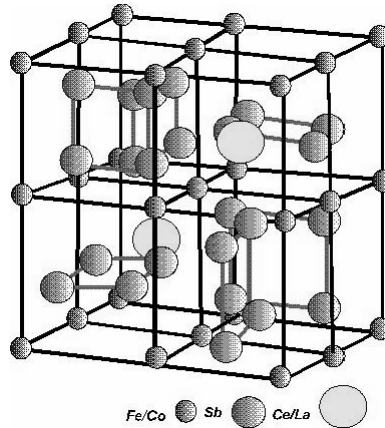


Fig. 1. Celda unitaria de skutteruditas llenas

El propósito de hacer películas delgadas con estos materiales es obtener capas epitaxiales, para que de esta manera puedan ser usados en la fabricación de dispositivos electrónicos. Además, permitan hacer un estudio más sencillo de sus propiedades y puedan dar información sobre fenómenos que no han sido muy claros en estudios efectuados sobre estos materiales en bulk.

En este trabajo se hicieron películas delgadas de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ sobre sustratos de SrTiO_3 y Silicio (Si), usando un sistema de magnetrón sputtering R.F. Se presentan la morfología y las propiedades termoeléctricas de estas películas, de las cuales hasta el momento se desconocen reportes en la literatura.

EXPERIMENTACIÓN

Las películas fueron crecidas con un sistema de pulverización catódica, fuente R.F y cátodo tipo magnetrón. Se usó un blanco fabricado por la compañía *Goodfellow* con estequiometría $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$. Las películas fueron depositadas sobre sustratos monocristalinos de SrTiO_3 y Si a temperaturas de sustrato (T_s) entre 350 y 450 °C. Como gas de sputtering se utilizó argón (Ar) a una presión aproximada de 4.5×10^{-2} mbar y flujo constante de $20 \text{ cm}^3/\text{s}$. La potencia suministrada a la fuente R.F fue de (90 ± 1) Watts. La distancia blanco-sustrato fue de 4.5 cm y el tiempo de deposición fue de 120 minutos para todas las muestras. Con el tiempo y la rata de deposición se calculó un espesor aproximado de 105 nm para todas las películas.

El análisis de la morfología de las películas se hizo por medio de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Las imágenes fueron obtenidas en modo contacto (1-10 nN). Las medidas de resistencia como función de la temperatura se hicieron desde 50 hasta 350 K en un crióstato de ciclo cerrado de helio para controlar y modificar la temperatura de la muestra, utilizando la técnica de cuatro puntas y conservando la misma geometría para todas las muestras. Para las medidas de termopotencia se utilizó el método diferencial propuesto por P.M. Chaikin et al. [7] en un rango de temperatura entre 50 y 350 K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 2 se observa que la superficie del material tiene una morfología de granos circulares, con un diámetro de 102 nm aproximadamente. La medida de la rugosidad de la superficie de la película presentó un valor RMS de 4.21 nm, lo que indica que el crecimiento de los granos es homogéneo.

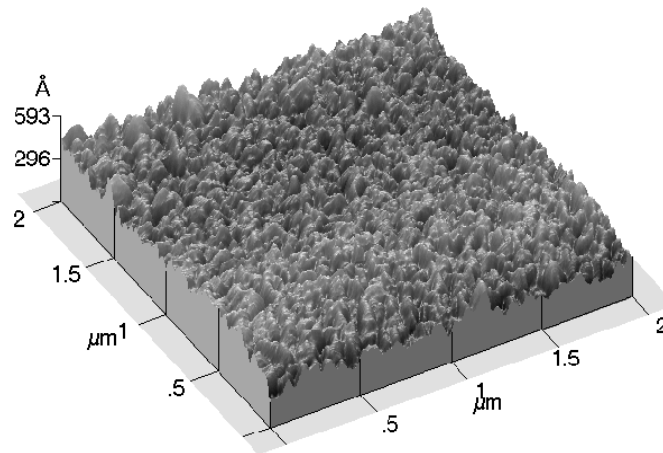


Fig. 2. Imagen AFM de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}/\text{SrTiO}_3$ crecida con una temperatura del sustrato (T_s) de 400 °C.

En la Fig. 3a, se muestran las medidas de la resistencia en función de la temperatura de películas delgadas de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ crecidas sobre sustratos de SrTiO_3 a T_s de 400 °C; y en la Fig. 3b sobre Si a T_s de 350-450 °C. Todas las curvas tienen un comportamiento similar a las medidas realizadas sobre estos materiales en bulk [5,8]. La forma de las curvas tienen un carácter lineal que corresponde a un comportamiento de material semimetálico como lo son las skutteruditas llenas enriquecidas con hierro [8,9]. Este comportamiento semimetálico es explicado por medio de cálculos de estructuras de banda en skutteruditas llenas con lantano, usando el método de Densidad Funcional dentro de la Aproximación de Densidad Local (LDA) [10]. La resistencia más baja se presentó en películas crecidas sobre SrTiO_3 .

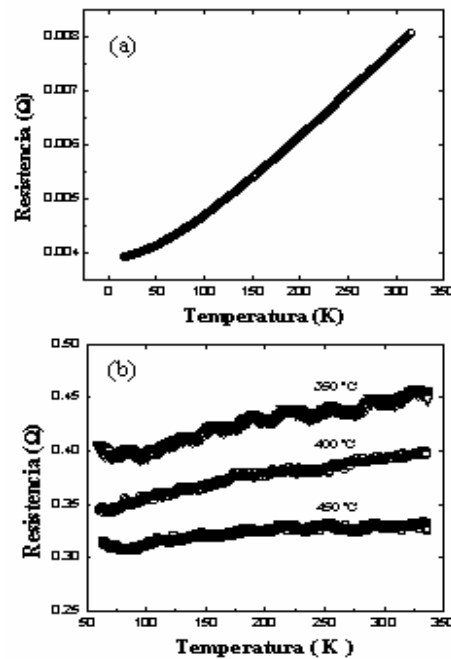


Fig. 3. Resistencia vs. Temperatura de películas delgadas de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ sobre (a) SrTiO_3 (b) Si.

En la Fig. 4a se presentan las medidas de termopotencia para las películas delgadas de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ sobre sustratos de SrTiO_3 y en la Fig. 4b sobre Si, a T_S de 350, 400 y 450 °C. Las curvas tienen un comportamiento muy similar a las medidas reportadas sobre el mismo material en bulk [5,8]. El coeficiente Seebeck (S) del $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ en bulk a 300 K es aproximadamente de 100 $\mu\text{V/K}$ [9]. La termopotencia para nuestras películas delgadas del mismo material tienen valores de 14.53, 22.41 y 16.98 $\mu\text{V/K}$ sobre sustratos de SrTiO_3 ; y para sustratos de Si valores de 3.0, 3.5 y 3.94 $\mu\text{V/K}$, a T_S de 350, 400 y 450 °C, respectivamente. La termopotencia para las muestras crecidas sobre SrTiO_3 aumenta al igual que en Si a T_S de 400 °C, mientras que para el resto de T_S el comportamiento es diferente. Comparando estos valores con las medidas de termopotencia en películas delgadas de $\text{Ce}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ sobre sustratos de zafiro (Al_2O_3) y Si a T_S entre 250 y 450 °C [12], el comportamiento de la termopotencia de las películas de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ sobre Si es menor a T_S de 250°C que las de $\text{Ce}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$. Para el resto de T_S el comportamiento fue mejor en las de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$. Los mayores valores de termopotencia en películas delgadas de estos dos materiales fueron registrados en el $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ sobre sustratos de SrTiO_3 . Esto indica que la termopotencia de estos compuestos no sólo depende de la temperatura de deposición sino también de la clase de sustrato utilizado.

Los valores de la termopotencia en películas delgadas de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ es un orden de magnitud menor que el valor del mismo material en bulk. Este comportamiento es parecido a las medidas reportadas de termopotencia sobre películas delgadas de CoSb_3 (skutterudita binaria) en comparación con los valores del mismo material en bulk [11].

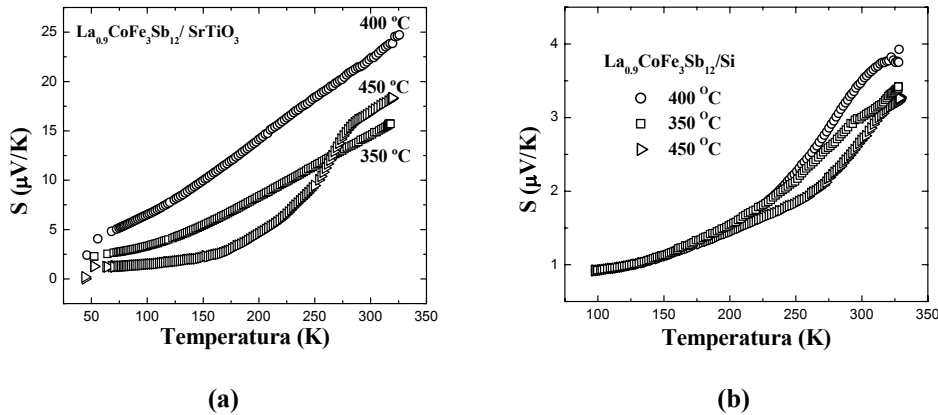


Fig. 4. Termopotencia vs. Temperatura en películas delgadas de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ sobre (a) SrTiO_3 y (b) Si.

CONCLUSIONES

Las películas de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ tienen un comportamiento semimetálico como lo muestran las medidas de resistencia y termopotencia. Los valores del coeficiente Seebeck para películas delgadas de $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ presentaron un orden de magnitud menos que los valores reportados para el mismo material en bulk. La termopotencia depende de la temperatura de crecimiento y de la clase de sustrato utilizado.

Las características de estos materiales en películas pueden ser promisorios para hacer un estudio completo de futuras aplicaciones en microelectrónica, teniendo en cuenta otras medidas como la conductividad térmica y la figura de mérito de estas muestras.

AGRADECIMIENTOS

A Jaime Osorio por sus valiosas contribuciones y a la Universidad de Antioquia por la financiación de este trabajo bajo el marco del proyecto CODI No. IN322CE.

REFERENCIAS

- [1] D.M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed., Chemical Rubber, Boca Raton, Fl. (1995), chap. 34.
- [2] T.M. Tritt, *Science* 272 (1996) 1276.
- [3] G. Mahan, B. Sales, and J. Sharp, *Physics Today*, March 1997, p. 42.
- [4] W. Jeitschko, and D. Braun, *Acta. Crystallogr. Sec. B* 33 (1977) 3401.
- [5] B.C. Sales, D. Mandrus, B.C. Chakoumakos, et al., *Phys. Rev. B* 56 (23) (1997) 15081.
- [6] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, *Science* 272 (1996) 1325.
- [7] P.M. Chaikin and J.F. Kwak, *Review Scientific Instrument* 46 (2) (1975) 218.
- [8] B. Chen, J. Xu, C. Uher, D.T. Morelli, et al., *Phys. Rev. B* 55 (3) (1997) 1476.
- [9] J.P. Fleurial, T. Caillat, A. Borschevsky, in *Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics*, Dresden, Germany, August 26-29, 1997.
- [10] L. Nordström, D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 53 (3) (1996) 1103.
- [11] H. Christea, D.G. Mandrus, D.P. Norton, L.A. Boatner, B.C. Sales, *MRS Symp.Proc.* 478 (1997) 217.
- [12] O. Arnache, "Preparación y caracterización de películas delgadas de $\text{Ce}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ ", Trabajo de Grado, Universidad de Antioquia, Medellín, 2000.