



Propiedades Termoeléctricas De Muestras Policristalinas De CaCoO-Sr

Thermoelectric Properties Of CaCoO-Sr Polycrystalline Samples

N. L. Gallo^{* a}, J. E. Rodríguez^a, J. I. Villa^a

^a Grupo de Materiales Termoeléctricos, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá.

Recibido 05.10.10; Aceptado 15.03.10; Publicado en línea 04.09.11.

Resumen

Utilizando el método de reacción sólida se prepararon muestras policristalinas de $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (CaCoO-Sr) con $0 \leq x \leq 0,15$, las cuales presentan una estructura cristalina de carácter ortorrómbico, cuyos parámetros de red no cambian significativamente con el contenido de estroncio. Sus propiedades de transporte se estudiaron a partir de mediciones de coeficiente Seebeck $S(T)$ y resistividad eléctrica $\rho(T)$ en función de la temperatura y el contenido de Sr en el rango de temperatura entre 100 y 290 K. El coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango de temperatura estudiado, indicando una conducción a través de portadores de carga positivos; su magnitud decrece con el contenido de Sr, mostrando un comportamiento aproximadamente independiente con la temperatura. La resistividad eléctrica muestra un débil comportamiento semiconductor: su magnitud decrece hasta alcanzar valores cercanos a $5 \text{ m}\Omega\text{-cm}$. A partir de las medidas de $S(T)$ y $\rho(T)$ se calculó el factor de potencia termoeléctrico PF, el cual alcanza valores máximos cercanos a $45 \mu \text{ W/K}^2\text{-cm}$. Estos valores permiten considerar este tipo de cerámicas como materiales útiles para el desarrollo de dispositivos termoeléctricos.

Palabras Clave: Compuestos de CaCoO-Sr; Termoelectricidad; Propiedades de transporte.

Abstract

We have used the solid state reaction method to prepare $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (CaCoO-Sr) polycrystalline samples ($0 \leq x \leq 0,15$), the obtained compound has an orthorhombic crystalline structure, where the lattice parameters do not change significantly with the Sr content. Their transport properties were studied from Seebeck coefficient $S(T)$ and electrical resistivity $\rho(T)$ measurements as a function of the temperature and Sr content, in the temperature range between 100 and 290 K. The Seebeck coefficient is positive over the measured temperature range, which suggests a conduction given by positive charge carriers, its magnitude decreases with the Sr content being temperature independent. The electrical resistivity exhibits a semiconducting behavior: its magnitude decreases with the Sr level up to reach values close to $5 \text{ m}\Omega\text{-cm}$. The thermoelectric power factor PF was obtained from measurements of $S(T)$ and $\rho(T)$; it reaches maximum values close to $45 \mu \text{ W/K}^2\text{-cm}$. These results let us consider these kind of ceramics as promising thermoelectric compounds.

Keywords: CaCoO-Sr compounds; Thermoelectricity; Transport properties .

PACS: 72.20.Pa; 72.80.-r.

©2011. Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

La principal aplicación de la termoelectricidad por más de un siglo se limitó a la fabricación de sensores de temperatura; sin embargo, la creciente búsqueda de fuentes de

energía no convencionales, el entendimiento de los materiales semiconductores y la exploración de nuevos métodos de preparación permitieron el desarrollo de la termoelectricidad tanto para implementar dispositivos capaces de convertir energía térmica en eléctrica, como para ser aprovechados

*nlgallom@unal.edu.co

en la refrigeración de estado sólido. Actualmente estos materiales se utilizan en la refrigeración de dispositivos microelectrónicos, en la generación de energía en naves espaciales y en membranas permeables de oxígeno, con la ventaja de ser altamente confiables, silenciosos, no poseer elementos móviles ni necesitar mantenimiento [1- 4].

Dentro de los materiales termoeléctricos actualmente en estudio se encuentran los óxidos tipo perovskita los cuales presentan alta estabilidad térmica y química, bajo costo y mínima toxicidad [4]. De estos materiales, atraen especialmente la atención gracias a sus potenciales propiedades termoeléctricas los óxidos de cobalto, como el NaCo_2O_4 y las series de La y Ca, los cuales son hoy motivo de investigaciones teóricas y experimentales [3].

El compuesto de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ posee una estructura constituida por capas conductoras y aislantes ubicadas alternativamente. Los esfuerzos encaminados a mejorar las propiedades termoeléctricas de este compuesto se han orientado hacia la alteración de su estructura química y de la optimización de sus métodos de preparación. Mostrando que al sustituir Ca por Bi, Na o elementos de tierras raras y Co por metales de transición (Fe, Mn, Ni, Cu) se logra aumentar su rendimiento termoeléctrico, otros estudios han conseguido un mejoramiento en las propiedades termoeléctricas al adicionar un metal pulverizado de baja resistividad (Ag ó Au) a fin de disminuir la resistividad eléctrica del compuesto debido a que las partículas del metal funcionan como conexiones eléctricas entre los granos del compuesto [5- 8]. Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado un estudio sistemático a temperaturas cercanas a la del ambiente que permita determinar la incidencia de la sustitución y el método de preparación del compuesto sobre el incremento en su figura de mérito y su factor de potencia, por lo que esto constituye un tema abierto que puede conducir al desarrollo de un material con notables aplicaciones en la conversión de energía.

Teniendo en cuenta esto, en este trabajo se presenta un estudio de las propiedades termoeléctricas del compuesto $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_9$, en función de la temperatura y el contenido de estroncio, el cual pretende determinar los efectos que la sustitución de calcio por átomos de estroncio tienen sobre las propiedades de transporte del compuesto.

2. Experimental

Muestras policristalinas con composición nominal $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) fueron preparadas empleando el método de reacción de estado sólido a partir de una mezcla estequiométrica de los reactivos CaCoO_3 , SrO , Co_3O_4 . La resistividad eléctrica fue medida empleando el método estándar de cuatro puntas, mientras que el coefi-

ciente Seebeck fue medido utilizando una combinación de los métodos integral y diferencial, en la cual la muestra toma diferentes valores de temperatura a lo largo del intervalo temperatura medido, como en el método diferencial (100K – 290K). En cada uno de los puntos se genera un pequeño gradiente térmico ($\Delta T \approx 0.1$ K), se mide el termovoltaje generado en función de la variación de temperatura a través de la muestra. A partir de la relación lineal existente entre ΔV y ΔT fue posible encontrar el coeficiente Seebeck absoluto de la muestra, a partir de la determinación de la respectiva pendiente [9].

3. Resultados y Análisis

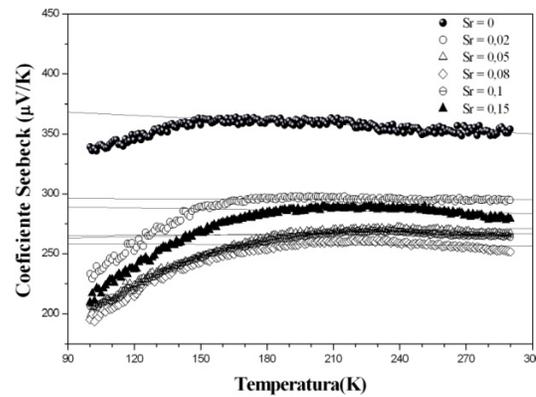


Fig. 1: Comportamiento del coeficiente Seebeck con respecto a la temperatura para diferentes niveles de Sr.

La fig. 1 presenta el comportamiento del coeficiente Seebeck con la temperatura para diferentes concentraciones de estroncio presentes en el compuesto $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. $S(T)$ es positivo en todo el rango de temperatura estudiado, lo cual permite sugerir una conducción eléctrica mediante portadores de carga positivos. La adición de estroncio conduce a una disminución en la magnitud del coeficiente Seebeck: este toma a temperatura ambiente valores en el rango entre 200 y 370 $\mu\text{V/K}$.

A partir de 160 K el coeficiente Seebeck presenta un comportamiento independiente con la temperatura. Este comportamiento puede explicarse si se tiene en cuenta que los óxidos de cobalto son sistemas fuertemente correlacionados, los cuales pueden ser interpretados a través del modelo Hubbard para electrones interactuantes, donde la repulsión electrón-electrón es grande y en consecuencia el comportamiento con la temperatura del coeficiente Seebeck se puede modelar mediante la siguiente expresión [10-13],

$$S(T \rightarrow \infty) = \frac{\kappa_B}{e} \ln \left(2 \frac{(1-\rho)}{\rho} \right), \quad (1)$$

donde ρ es el factor de llenado dado por la razón entre el número de portadores por sitio ($\rho = N/N_A$). Ajustando los datos experimentales a la expresión 1 se obtuvo el factor de llenado ρ para las diferentes concentraciones de estroncio; estos resultados se consignan en la tabla 1. Como se aprecia, la sustitución de calcio por estroncio en el compuesto condujo a un aumento en la concentración de portadores de carga; esta concentración alcanzó un máximo valor de 0.090(3) la cual corresponde a la muestra con un dopaje de Sr = 0.08.

Tabla No. 1: Factor de llenado para diferentes niveles de estroncio en compuestos de CaSrCoO

Muestra	ρ
Sr = 0.00	0.025(1)
Sr = 0.02	0.060(1)
Sr = 0.05	0.090(3)
Sr = 0.08	0.090(3)
Sr = 0.10	0.085(3)
Sr = 0.15	0.064(3)

En el rango de temperatura 100 y 180 K, el coeficiente Seebeck muestra una dependencia de la forma:

$$S = AT^n \quad (2)$$

Este comportamiento puede atribuirse a un mecanismo de conducción del tipo “hopping” de rango variable, en el cual el exponente n toma diferentes valores según la dimensionalidad del mecanismo “hopping” siendo $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{3}$ para sistemas tridimensionales y bidimensionales, respectivamente [14].

Al graficar log S vs. log T, fue posible determinar para n, valores próximos a $\frac{1}{2}$ lo cual evidencia la tridimensionalidad del compuesto.

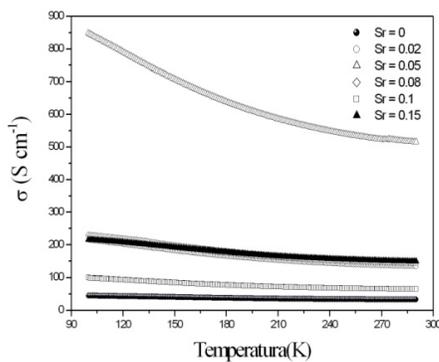


Fig. 2: Comportamiento de la conductividad eléctrica en compuestos de CaSrCoO-Sr, para diferentes concentraciones de estroncio.

Los resultados experimentales de la conductividad eléctrica respecto a la temperatura para las diferentes concentraciones de estroncio se presentan en la figura 2. La adición de estroncio aumenta la conductividad del compuesto,

alcanzando un máximo a temperatura ambiente de 550 ($\omega\text{-cm}$)⁻¹ para la muestra con Sr = 0.05. El comportamiento de $\sigma(T)$ con la temperatura en el rango comprendido entre 100K y próximamente 200K, se modeló considerando que la conductividad eléctrica se puede atribuir a pequeños polarones activados por el mecanismo de conducción “hopping” a través de la siguiente expresión [15]:

$$\sigma = nea^2 \frac{A}{T} \exp(-E_a/\kappa_B T), \quad (3)$$

donde n, e, a, E_a y A representan la concentración de portadores, la carga del electrón, la distancia entre sitios de “hopping”, la energía de activación y el término pre-exponencial relacionado con el mecanismo de dispersión, respectivamente. Al graficar ln(σT) vs. 1/T se calcularon los valores de la energía de activación E_a y la constante C, la cual involucra los parámetros neaA.

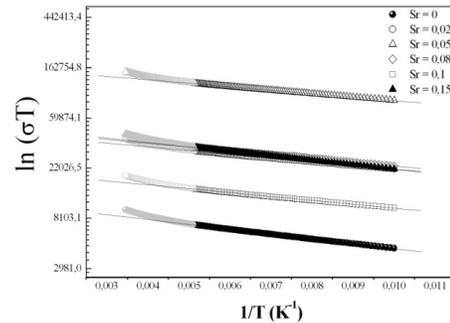


Fig. 3: ln(σT) vs. 1/T en el intervalo 100 K = T = 200 K en compuestos de CaSrCoO-Sr.

En la tabla 2 se muestran los valores obtenidos para la energía de activación y la constante C para las diferentes muestras estudiadas. La adición de estroncio conduce a una disminución en la energía de activación del “hopping”, siendo mínima para las muestras con Sr = 0.05.

Tabla No. 2: Energía de activación para diferentes concentraciones de estroncio en compuestos de CaSrCoO en el intervalo entre 100 y 200 K

Muestra	E _a (meV)	C ± 1(Ωcm) ⁻¹ K
Sr = 0	8.26 (3)	11,576
Sr = 0.02	6.37 (2)	45,121
Sr = 0.05	5.93 (1)	168,299
Sr = 0.08	6.51 (2)	48,913
Sr = 0.10	6.70 (3)	21,543
Sr = 0.15	7.64 (1)	52,182

El aumento encontrado en la constante C con la adición de estroncio se puede atribuir en primera instancia a un aumento en la distancia del “hopping” debido a la disminución en la energía de activación, teniendo en cuenta que para un portador atrapado en un centro de radio r₀ se presenta una

relación con la energía de activación E_a , de la forma [16]:

$$E_a = \frac{e^2}{4k_p} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{a} \right), \quad (4)$$

con

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{k}, \quad (5)$$

donde k_s y k son las constantes dieléctricas de alta frecuencia y estáticas respectivamente. Otro factor incidente en el aumento de la constante C es el aumento en la concentración de portadores de carga, el cual es consistente con los resultados obtenidos a través del análisis del coeficiente Seebeck. Por otra parte, es de esperarse que el parámetro A relacionado con los mecanismos de dispersión no cambie significativamente dados los bajos niveles de dopaje empleados [16].

Tanto la eficiencia de un generador termoeléctrico como el coeficiente de rendimiento de un refrigerador termoeléctrico dependen de su figura de mérito Z, la cual es una función de las propiedades de transporte del material. Este parámetro se define como [1]:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}, \quad (6)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, S el coeficiente Seebeck y κ la conductividad térmica del material. Con el fin de obtener altos valores en la figura de mérito algunas investigaciones se enfocan hacia la disminución de la conductividad térmica de los compuestos, mientras que otros lo hacen en la obtención de altos valores para el factor de potencia PF definido a través de la siguiente expresión [1,17]:

$$PF = S^2. \quad (7)$$

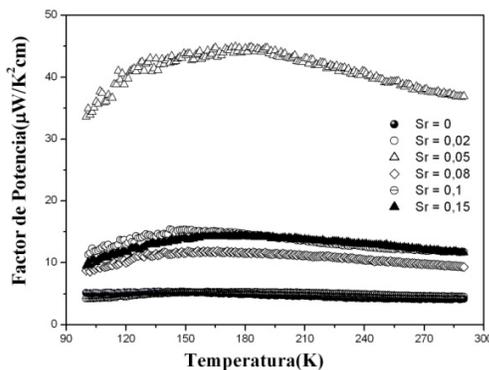


Fig. 4: Factor de potencia en compuestos de CaSrCoO, para diferentes concentraciones de estroncio.

A partir de los resultados de las mediciones del coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica se calculó el factor de potencia; su comportamiento con la temperatura y el

contenido de estroncio se muestran en la fig. 4. Se observa que la adición de estroncio originó un aumento en el PF alcanzando valores máximos cercanos a $45 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$, en el caso de la muestra con $\text{Sr} = 0.05$. Estos valores son comparables con los mostrados por los materiales termoeléctricos convencionales, lo cual permite su consideración en el diseño de dispositivos termoeléctricos.

4. Conclusiones

Se prepararon muestras de $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) utilizando el método de reacción de estado sólido. La magnitud del coeficiente Seebeck disminuyó con la adición de estroncio, presentando dos tendencias con la temperatura: la primera, se presenta en el rango de temperatura entre 100 y 160 K, donde la conducción se presenta por hopping de rango variable de carácter tridimensional, a temperaturas cercanas a la del ambiente $S(T)$ es independiente de la temperatura; este comportamiento se estudió empleando el modelo Hubbard para el caso de electrones interactuantes considerando una fuerte repulsión electrón-electrón, encontrándose que la concentración de portadores de carga aumentó con el nivel de estroncio. La conductividad eléctrica aumentó con la adición de estroncio, siendo máxima para un nivel de dopaje igual a 0.05. La conductividad eléctrica en el rango de temperatura entre 100 y 200K se puede atribuir a pequeños polarones activados mediante el mecanismo “hopping”. A partir de este análisis se pudo concluir que la adición de estroncio produjo una disminución en la energía de activación.

Por otra parte, el factor de potencia termoeléctrico mostró máximos valores cercanos a $45 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{-cm}$ para la muestra con un nivel de dopado igual a 0.05, los cuales permiten considerar estas cerámicas como materiales útiles en el desarrollo de dispositivos termoeléctricos.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por “La División de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá”, DIB.

Referencias

- [1] Rodríguez J. E. *Un Enfriamiento Silencioso*, Momento, Bogotá, No 8, junio 2004.
- [2] Mangain A., Hebert S., Pi L., Pelloquin D., Martin C., Michel C., Hervieu, Maryvonne., Raveau B. *Perovskite Manganites and layered cobaltites: Potential Materials for Thermoelectric applications*. Crystal Engi-

- neering, 365-382, 2002.
- [3] Rodríguez J.E. *Los Óxidos Cerámicos como Materiales Termoeléctricos*, Bogotá, Rev. Acad. Colombiana Ciencia, 31(121): 545-555, 2007.
- [4] Zhou J., Zhu T.J., Zhao X.B., *Thermoelectric Properties of Perovskite-Type Oxide $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0, 0.1$) Prepared by Solid State Reactions*. Materials Science and Engineering B, 128, 174-178, 2006.
- [5] Siwen L., Ryoji F., Ichiro M., Hiroyoki Y., Kazuo U., Satoshi S. *Synthesis and Thermoelectric Properties of the New Oxide Ceramics $Ca_{3-x}Sr_xCo_4O_{9+\delta}$* . *Ceramics International*. 321-324, 2001.
- [6] Zhang Y., Zhang J. *Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Textured $Ca_3Co_4O_9$ Ceramics by Spark Plasma Sintering*. Journal of Materials Processing Technology, 2008.
- [7] Xiang P., Kinemuchi Y., Kaga H., Watari K., *Fabrication and Thermoelectric Properties of $Ca_3Co_4O_9/Ag$ Composites*. Journal of Alloys and Compounds, 2008.
- [8] Wang Y., Sui Y., Cheng J. Wang X., Miao J., Liu Z., Qian Z., Su W., *High Temperature Transport and Thermoelectric Properties of Ag-Substituted $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$* . Journal of Alloys and Compounds, 448, 2008.
- [9] Rodríguez J.E. *Efecto de las impurezas sobre las propiedades de transporte en compuestos superconductores de YBCO y BSCCO*. Bogotá, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Colombia, 1999.
- [10] Chaikin P.M., Beni G. *Thermopower in the correlated hopping regime*. Physical Review B, vol. 13 Number 2, 1976.
- [11] Kwak J.F., Beni G. *Thermoelectric power of a Hubbard chain with arbitrary electron density: Strong-coupling limit*. Physical Review B, vol. 13, number 2, 1976.
- [12] Koshibae W., Tsutsui K., Maekawa S. *Thermopower in cobalt oxides*. Physical Review B, vol. 62, Number 11, 2000.
- [13] Koshibae W. Maekawa S. *Effect of spin and orbital on thermopower in strongly correlated electron systems*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 216-218, 2003.
- [14] Lien V., Dinh D. *Coulomb correlation effects in variable-range hopping thermopower*. Physics letters A., vol. 261, 1999.
- [15] Liu H.Q., Song Y., Zhang S.N., Zhao X.B., Wang F.P. *Thermoelectric Properties of $Ca_{3-x}Y_xCo_4O_{9+\delta}$ ceramics*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70, 600-603, 2009.
- [16] Mott N.F. and Davis E.A. *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [17] Stanley W. Angrist. *Direct Energy Conversion*, fourth edition, Carnegie-Mellon University, Library of Congress Catalog in Publication Data. Printed in the United States of America, 1982.