

LOS ÓXIDOS CERÁMICOS COMO MATERIALES TERMOELÉCTRICOS

Por

J.E. Rodríguez*

Resumen

Rodríguez, J. F. : Los óxidos cerámicos como materiales termoeléctricos. Rev. Acad. Colomb. Cienc. 31(121): 545-555, 2007. ISSN 0370-3908.

Actualmente existe un creciente interés en la investigación de materiales termoeléctricos, generado por las nuevas posibilidades de diseño, preparación y caracterización que ofrece hoy la ciencia de materiales y por la necesidad de encontrar materiales que permitan la fabricación de refrigeradores y generadores eléctricos de estado sólido eficientes y ambientalmente amigables. La eficiencia de un material termoeléctrico es una función de su figura de mérito ($ZT = S^2T/\rho\kappa$, donde S es el coeficiente Seebeck, ρ la resistividad eléctrica y κ la conductividad térmica). El objetivo central de las investigaciones en materiales termoeléctricos es desarrollar compuestos con altos valores de ZT . En este sentido, algunas investigaciones están enfocadas hacia la reducción de la conductividad térmica, mientras que otras lo están hacia el incremento del factor de potencia ($PF = S^2/\rho$). Los óxidos cerámicos se encuentran entre los materiales promisorios como termoelementos dada su estabilidad química y sus interesantes propiedades eléctricas y térmicas. Aquí se muestran los resultados de varios estudios los cuales están enfocados hacia la determinación de las propiedades termoeléctricas de los compuestos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO), $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ (LSCO) y $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSCoO). Los mejores valores obtenidos para el factor de potencia ($PF \approx 18 \mu W/K^2 cm$) y la figura de mérito ($ZT \approx 0,5$) pueden compararse con los exhibidos por los materiales semiconductores, convencionalmente utilizados hoy en la elaboración de dispositivos termoeléctricos. Esto permite considerar estos óxidos como materiales termoeléctricos promisorios, los cuales podrían funcionar a temperatura ambiente y bajo ella, rango de temperatura en el cual los semiconductores convencionales presentan serias dificultades en su desempeño.

Palabras clave: termoelectricidad, coeficiente seebeck, figura de mérito, propiedades de transporte.

Abstract

Nowadays, there is a renewed interest about thermoelectric materials research, it is driven by both the new possibilities of design and growth that current the materials science offers and by the need of finding materials that allow us to build efficient solid-state coolers and power generators. The performance of a thermoelectric material is a function of its figure of merit ($ZT = S^2T/\rho\kappa$, where S is the Seebeck coefficient, ρ the electrical resistivity and κ the thermal conductivity). The goal of thermoelectric materials research is to find high- ZT compounds. In this sense, some of these research efforts are focused on minimizing lattice thermal conductivity, while other are focused on increasing the thermoelectric power factor ($PF = S^2/\rho$). In this work, an overview of thermoelectric properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO), $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ (LSCO) and $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSCoO) is presented. The best values obtained for power factor ($PF \approx 18 \mu W/K^2 cm$) and figure of merit ($ZT \approx 0,5$) are comparable to those of conventional semiconductors, which are current used in thermoelectric devices. These results allow us consider these compounds as promissory thermoelectric materials, which could work at room temperature and below it.

Keywords: thermoelectricity, seebeck coefficient, figure of merit, transport properties.

1. Introducción

Después de varias décadas de lentos progresos los materiales y dispositivos termoelectricos han recibido una creciente atención gracias a sus potenciales aplicaciones tecnológicas en el campo de la conversión energética, los sensores de temperatura y la refrigeración de estado sólido.

La eficiencia del proceso de conversión energética depende de la diferencia de temperatura entre las junturas que conforman el dispositivo y muy especialmente de las propiedades de transporte de sus materiales, las cuales determinan su figura de mérito termoelectrica. Este parámetro de desempeño se define en términos de la conductividad térmica, la resistividad eléctrica y el coeficiente Seebeck, en forma adimensional se expresa de la siguiente manera [1, 2, 3]:

$$ZT = \frac{S^2 T}{\kappa \rho} \quad (1)$$

donde S es el coeficiente Seebeck, ρ la resistividad eléctrica, κ la conductividad térmica y T la temperatura absoluta.

Teniendo en cuenta que en un conductor eléctrico, la energía térmica es transportada tanto por los portadores de carga como por las vibraciones de la red, la conductividad térmica total κ , se puede expresar como[4, 5]:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \quad (2)$$

donde κ_e y κ_{ph} describen las contribuciones electrónica y fonónica a la conductividad térmica total. Por esta razón ZT toma la siguiente forma:

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho(\kappa_e + \kappa_{ph})} \quad (3)$$

El problema central de la investigación de materiales termoelectricos lo constituye la búsqueda de compuestos con altos valores de ZT . En este sentido, algunos trabajos están enfocados hacia la reducción de la conductividad térmica y muy especialmente la contribución de carácter fonónico, mientras otros lo hacen hacia el incremento del factor de potencia, PF , el cual está definido como[2]:

$$PF = \frac{S^2}{\rho} \quad (4)$$

Así, altos valores para el factor de potencia y baja conductividad térmica son requisito esencial si se desea mejorar las propiedades termoelectricas de un determinado material.

Los mejores valores de ZT los muestran los materiales semiconductores y especialmente los altamente dopados¹. Esto se debe a que por una parte los materiales aislantes presentan una pobre conductividad eléctrica, mientras que los metales una alta conductividad eléctrica pero bajo coeficiente Seebeck ($S < 10 \mu V/K$). Además, la conductividad térmica en los metales es dominada por electrones y en la mayoría de los casos es proporcional a la conductividad térmica de acuerdo con la ley de Wiedemann-Franz[4, 5]. Como consecuencia de esto es difícil encontrar altos valores de ZT en los metales, motivo por el cual solamente se les utiliza en la fabricación de sensores de temperatura.

Actualmente, en la fabricación refrigeradores termoelectricos se utilizan aleaciones semiconductoras de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 , los cuales producen únicamente moderados niveles de enfriamiento y además son ineficientes si se les compara con los refrigeradores convencionales. Como resultado, este tipo de refrigeradores es utilizado principalmente en aplicaciones en las cuales la confiabilidad y/o la conveniencia son más importantes que la economía. Estas aplicaciones incluyen refrigeradores portátiles, la refrigeración de detectores de infrarrojo y muy especialmente la refrigeración de microprocesadores electrónicos[3, 6]

¹En los compuestos de Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 y $SiGe$, ZT alcanza valores próximos a uno.

Por otra parte, los generadores termoeléctricos son usualmente fabricados a partir de aleaciones de Si-Ge ($ZT \leq 0,8$), estos son ampliamente utilizados por la NASA como fuentes de poder en proyectos relacionados con la investigación del espacio profundo, donde no es posible la utilización de celdas fotovoltaicas.

A temperaturas inferiores a la del ambiente, los mejores materiales termoeléctricos son las aleaciones monocristalinas de bismuto-antimonio[7, 8]. Sin embargo existen algunos estudios enfocados hacia la utilización de materiales superconductores de alta temperatura crítica (HTS) como termoelementos pasivos[9, 10, 11, 12]. Este tipo de dispositivos presenta dificultades dadas principalmente por los valores de su temperatura crítica, su baja densidad de corriente crítica y en muchos casos por su estabilidad química.

La necesidad de encontrar materiales termoeléctricos más eficientes que trabajen a temperatura ambiente y bajo ella, ha hecho que las investigaciones se orienten fuera de los materiales termoeléctricos convencionales. Importantes candidatos son los óxidos cerámicos con estructura tipo perovskita tales como $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSCoO), $Ca_3Co_4O_9$, $Bi_2Ca_2Co_2O_x$, $Ca_3Co_2O_6$, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) y $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ (LSCO), las cuales muestran una amplia variedad de útiles e interesantes propiedades de transporte[13, 14].

Las cerámicas de YBCO y LSCO han sido estudiadas desde su descubrimiento, gracias a sus propiedades superconductoras. En ellas las propiedades de transporte dependen de su composición química y en una forma muy especial del contenido y ordenamiento del oxígeno presente en su estructura. Como consecuencia de esto, estas propiedades pueden ser modificadas y optimizadas a través de sustituciones parciales de sus átomos de cobre por otros elementos metálicos tales como Ag, Au, Zn etc. Así como de la alteración de su contenido de oxígeno[15, 16].

Por otra parte, los óxidos de cobalto son reconocidos por mostrar potenciales propiedades termoeléctricas, dada la coexistencia de un comportamiento metálico con un elevado coeficiente Seebeck, este fenómeno se ha observado en compuestos de $LSCoO$ y Na_xCoO_2 , sin embargo, su origen e interpretación aún no es claro, razón por la cual son el objetivo de muchas investigaciones tanto a nivel teórico como experimental[17, 18, 19].

Todas las actuales investigaciones en materiales termoeléctricos están inspiradas en la propuesta inicial hecha por Slack[2, 3], según la cual se debe sintetizar un compuesto cuya conductividad térmica sea tan baja como la de los vidrios, pero que a la vez sus propiedades eléctricas sean como las de los cristales puros, es decir un material termoeléctrico debe ser un "*electron crystal, phonon glass (ECPG)*".

En este trabajo se resumen varios estudios cuyo objetivo es determinar las propiedades termoeléctricas de compuestos de YBCO, LSCO y $LSCoO$, los cuales de acuerdo con sus propiedades de transporte podrían considerarse como candidatos promisorios para ser utilizados como materiales termoeléctricos.

2. Experimental

El método empleado en la preparación de los compuestos cerámicos policristalinos estudiados fue la reacción de estado sólido. En la cual, partiendo de una mezcla estequiométrica de diferentes óxidos precursores (Y_2O_3 , La_2O_3 , CuO , BaO , CoO , etc.), después de varias rutinas de mezclado, prensado y calcinación permite obtener compuestos homogéneos con la densidad y estructura requeridas.

La caracterización de materiales termoeléctricos implica la determinación de sus propiedades de transporte eléctrico y térmico, esto se logra a través de mediciones de coeficiente Seebeck, resistividad eléctrica y conductividad térmica, a partir de las cuales es posible determinar su factor de potencia y su figura de merito, parámetros a través de los cuales se evalúa su eficiencia como material termoeléctrico.

En la medición del coeficiente Seebeck comúnmente se utiliza el método diferencial o el integral. Sin embargo, aquí se empleó un método dinámico, el cual es una combinación de los dos. En este, el coeficiente Seebeck absoluto de la muestra se obtiene a partir de la relación lineal existente entre el termovoltaje generado y la respectiva diferencia de temperatura, de tal manera que el coeficiente Seebeck es dado por

la expresión:

$$S(T) = mS_{ter}(T) + S_{Cu}(T) \quad (5)$$

donde m es la pendiente de la recta ΔV vs ΔT , S_{Cu} el coeficiente Seebeck de los conductores de cobre a través de los cuales se mide el termovoltaje y S_{ter} el coeficiente Seebeck del termopar con el que se mide ΔT , en este caso particular se utilizó un termopar diferencial de cobre-constantan-cobre.

En la medición de la conductividad térmica se utilizó el método estacionario de flujo longitudinal de calor, en el cual la diferencia de temperatura se mide con un termopar diferencial de cobre-constantan-cobre[5]. A fin de reducir las pérdidas de calor vía gases residuales, las medidas se realizan en vacío ($\approx 10^{-3}mb$), esto junto con la estabilidad térmica del sistema permite obtener una seguridad en los datos de $\kappa(T)$ alrededor de $0,2W/mK$.

Por otra parte la resistividad eléctrica se midió utilizando el método estándar de cuatro puntas. Las propiedades estructurales y morfológicas de las muestras se determinaron mediante análisis de difracción de rayos-x y microscopía electrónica de barrido (SEM) respectivamente.

3. Compuestos de YBCO

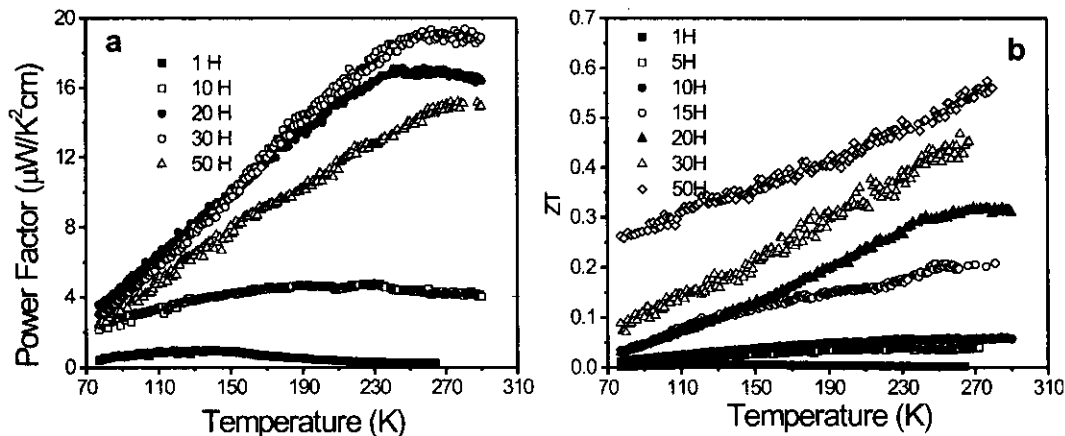


Figura 1: Comportamiento del factor de potencia, PF (a) y la figura de merito adimensional, ZT (b) en función de la temperatura para compuestos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, sometidos a tratamientos térmicos de diferente duración a $600^{\circ}C$.

Dadas las propiedades de transporte de los compuestos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y especialmente teniendo en cuenta que en estas cerámicas la magnitud del coeficiente Seebeck y las propiedades térmicas son fuertemente sensibles a la deficiencia de oxígeno, es posible “manipular” sus propiedades de transporte a fin de optimizar sus propiedades termoeléctricas. Lo cual implica, de acuerdo con la ecuación 3, buscar altos valores para el coeficiente Seebeck, bajos valores para la resistividad eléctrica y la conductividad térmica (es decir buscar un material con propiedades de “ECPG”).

En este sentido, se prepararon muestras policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, por el método estándar de reacción sólida, para las cuales el estudio de difracción de rayos-x y SEM mostraron respectivamente una composición monofásica de estructura YBCO-123 y una adecuada estructura granular.

La primera ruta explorada en la alteración del contenido de oxígeno consistió en someter las muestras a procesos térmicos de diferente duración a una temperatura de $600^{\circ}C$ en vacío ($\approx 10^{-3}mb$), esto se hace teniendo en cuenta que a esta temperatura se incrementan los procesos de absorción y desorción de oxígeno[20, 21].

Como resultado de este tratamiento se obtuvieron muestras cuyo coeficiente Seebeck es positivo con una débil dependencia con la temperatura, el cual se incrementa con la duración del tratamiento térmico. Su magnitud varía desde $30\mu V/K$ en el caso de las muestras recocidas durante una hora hasta alcanzar valores próximos a $1000\mu V/K$ en el caso de las muestras recocidas durante 50 horas, las cuales exhiben una estructura cristalina tetragonal y un comportamiento eléctrico de carácter semiconductor.

El comportamiento del coeficiente Seebeck con la temperatura se puede describir mediante una relación de la siguiente forma[22]:

$$S = AT + B/T \quad (6)$$

donde T es la temperatura absoluta y A y B son parámetros de ajuste. El término AT representa la contribución de difusión de portadores al coeficiente Seebeck, mientras que B/T involucra otras contribuciones tales como "phonon drag", "diffusion mass enhancement" etc[23].

Ajustando los datos experimentales a la expresión anterior se encontró que la contribución de difusión, A , se incrementa con el tiempo de recocido (ver cuadro 1), sugiriendo que la densidad de portadores decrece con la duración del tratamiento térmico, lo cual está de acuerdo con el comportamiento observado en la conductividad térmica y resistividad eléctrica. Puesto que esta última se incrementa también con el tiempo

Cuadro 1: Comportamiento del parámetro de difusión, A en $S = AT + B/T$, en función del tiempo de "annealing".

| Muestra | 5Horas | 10Horas | 15Horas | 20Horas | 50Horas |
|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $A(\mu V/K^2)$ | 0.71(1) | 0.95(8) | 2.37(1) | 3.21(1) | 3.32(1) |

de recocido, cambiando su comportamiento de metálico a semiconductor; mientras que la conductividad térmica decrece desde valores cercanos a $4W/mK$ hasta valores inferiores a $1W/mK$ en el caso de las muestras sometidas a prolongados tratamientos térmicos.

Por otra parte, el factor de potencia ($PF = S^2/\rho$) muestra un comportamiento lineal con la temperatura alcanzando un valor máximo cercano a $18\mu W/K^2cm$ en el caso de las muestras tratadas durante 30 horas, mientras la figura de merito adimensional, ZT alcanza valores cercanos a 0.5 a temperaturas próximas a la del ambiente (ver figura 1).

Otra ruta explorada consistió en someter las muestras a procesos de enfriamiento rápido (quenching) desde diferentes temperaturas, ($500^{\circ}C$, $600^{\circ}C$, $700^{\circ}C$, $800^{\circ}C$ y $920^{\circ}C$). Aquí, al igual que en el caso anterior el coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango de temperatura estudiado y su magnitud se incrementa con la temperatura de "quenching" tomando valores que van desde $10\mu V/K$ para las muestras con alto contenido de oxígeno hasta alcanzar $500\mu V/K$ en el caso de las muestras tratadas a $920^{\circ}C$.

La conductividad térmica en estas muestras tiene un comportamiento lineal con la temperatura y su magnitud decrece con la temperatura de "quenching", tomando valores desde $5W/mK$ hasta $0,5W/mK$.

La componente electrónica a la conductividad térmica total ($\kappa_{tot} = \kappa_e + \kappa_{ph}$) se calculó asumiendo el modelo de Widemann-Franz, $L(T) = \kappa(T)/\sigma(T)T$ [4, 5, 24], en la región donde la resistividad eléctrica presenta un comportamiento de carácter metálico con la temperatura y utilizando valores para el número de Lorentz, $L(T)$, determinados para los compuestos de YBCO[25, 26]. En todos los casos κ_e es menor que el 10% de la conductividad térmica total, lo cual es un comportamiento típico en estos compuestos, además, κ_e decrece con la reducción del contenido de oxígeno (ver cuadro 2), sugiriendo que la densidad de portadores de carga decrece también. Esto concuerda con el comportamiento del coeficiente Seebeck y la resistividad eléctrica, pues esta se incrementa con la temperatura de recocido desde valores cercanos a $1m\Omega cm$ hasta $80m\Omega cm$ en el caso de muestras con bajo contenido de oxígeno.

La figura de merito adimensional (ver figura 2a), calculada a partir de las medidas de resistividad eléctrica, coeficiente Seebeck y conductividad térmica, alcanza valores de 0.3 para el caso de las muestras tratadas a $920^{\circ}C$.

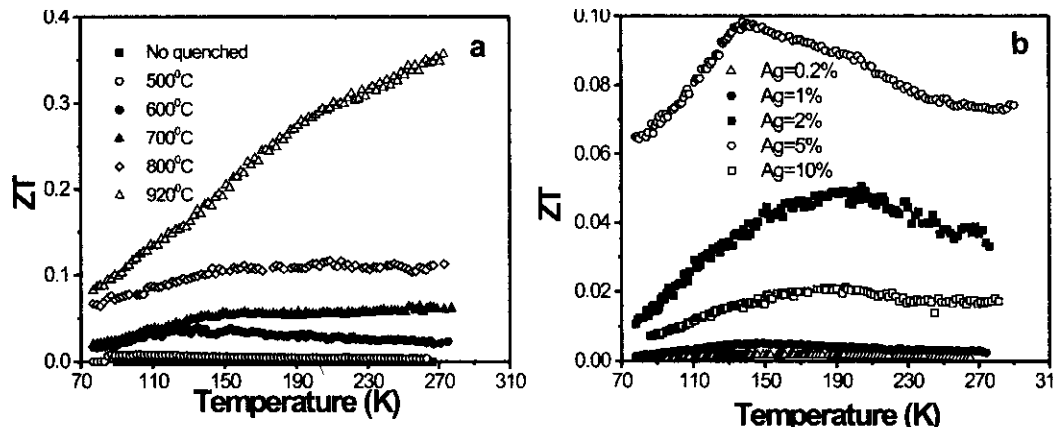


Figura 2: Figura de mérito adimensional, ZT , para compuestos de YBCO sometidos a procesos de enfriamiento rápido desde diferentes temperaturas (a) y $Ag - YBCO$ para diferentes niveles de dopado con plata (b).

Cuadro 2: Comportamiento (a 290K) de la contribución electrónica a la conductividad térmica total en función de la temperatura de “quenching”, para compuestos de YBCO.

| Muestra | No quenched | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 920°C |
|------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $\kappa_e(W/mK)$ | 0.669(4) | 0.326(2) | 0.312(3) | 0.101(2) | 0.068(2) | 0.013(2) |

A fin de modificar directamente la estructura electrónica y además, el contenido de oxígeno se prepararon compuestos policristalinos con una composición nominal de $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_{7-\delta}$ ($0 < x \leq 10\%$), los cuales fueron sometidos adicionalmente a un tratamiento térmico en vacío a una temperatura de 600°C.

Las muestras no dopadas muestran una resistividad eléctrica cercana $3m\Omega cm$, la cual se incrementa hasta alcanzar $10m\Omega cm$ en el caso de las muestras altamente dopadas ($Ag = 10\%$). El comportamiento de $\rho(T)$ cambia de metálico a semiconductor cuando el contenido de Ag se incrementa. Es importante notar que para bajos niveles de dopado las propiedades eléctricas mejoran, esta tendencia es comúnmente observada en estos compuestos[27, 28, 29, 30].

El coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango de medida y su magnitud se incrementa con el contenido de plata, alcanzando valores máximos cercanos a $160\mu V/K$ en el caso de las muestras con altos contenidos de plata. Este comportamiento sugiere que la densidad de portadores de carga es afectada tanto por la adición de plata como por el tratamiento térmico.

Por otra parte, el comportamiento de la conductividad térmica para todas las muestras presenta una débil dependencia con la temperatura y su magnitud decrece con el contenido de plata. Lo cual es una indicación del efecto que este tipo de dopado y los procesos de recocido tienen sobre el camino libre medio fonónico sobre la densidad de portadores de carga.

La figura de mérito adimensional (ver figura 2b) muestra valores próximos a 0.1, en el caso de las muestras con el 5% de plata. El comportamiento de las propiedades de transporte sugiere que la densidad de portadores de carga y los mecanismos dispersores pueden ser alterados mediante la modificación del contenido de oxígeno presente en este tipo de compuestos, lo cual abre la posibilidad de utilizarlos como termoelementos.

4. Compuestos de LSCO

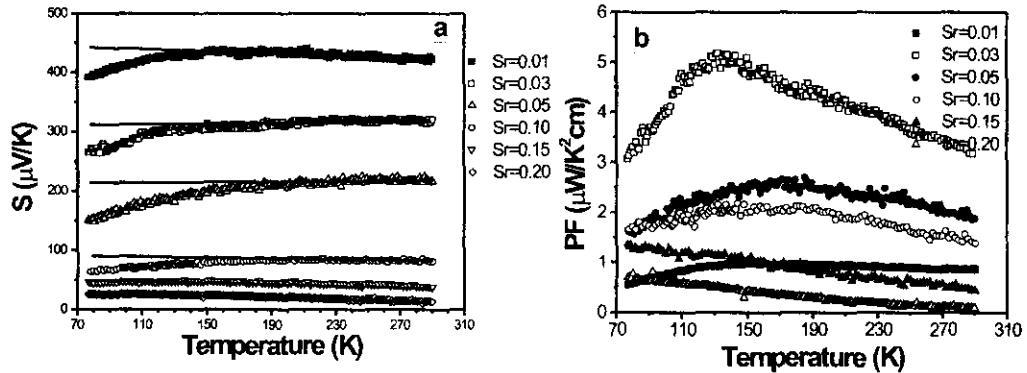


Figura 3: Comportamiento del coeficiente Seebeck (a) y el factor de potencia, PF , (b) en función de la temperatura para muestras de $LSCO$ con diferentes de estroncio.

Los compuestos de $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ (LSCO) pertenecen a la familia de las perovskitas, tienen una estructura cristalina tetragonal, con un solo plano de CuO_2 separado por planos de lantano-oxígeno $La - O$. Sus propiedades eléctricas y térmicas dependen tanto de su composición química como del contenido de oxígeno presente en ellas. En estos compuestos la estructura electrónica depende críticamente del contenido de estroncio, permitiendo así optimizar sus propiedades de transporte a fin de mejorar sus propiedades termoelectricas[15, 31].

El coeficiente Seebeck para conductores desordenados, donde la conducción eléctrica es dada por "hopping" de rango variable (VRH) entre estados localizados en el "gap", en algunos casos no es simple de analizar. En ellos se espera que $S(T)$ muestre un comportamiento intermedio entre el de los metales y el de los semiconductores y que varíe con la temperatura como $T^{1/2}$ para el caso tridimensional y $T^{1/3}$ en el caso bidimensional[32, 33].

De otra parte, según el modelo de Hubbard donde el "hopping" correlacionado está presente el coeficiente Seebeck se espera de gran magnitud e independiente de la temperatura. Entonces para explicar este tipo de dependencia se propone el uso de la fórmula de Heikes, según la cual el coeficiente Seebeck esta dado por la expresión[34]:

$$S = \pm \frac{\kappa_B}{|e|} \left(\ln(2) + \ln \left(\frac{1-n}{n} \right) \right) \quad (7)$$

donde n es el número de portadores de carga por sitio de Cu^{2+} , κ_B la constante de Boltzmann y e la carga del electrón. Esta expresión da cuenta tanto de la independencia del coeficiente Seebeck con la temperatura como de su decremento de la concentración de átomos de Sr.

Utilizando el método de reacción sólida se prepararon muestras policristalinas con una composición nominal $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ con $(0 < x \leq 0,2)$ [35]. Su coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango de medida indicando la existencia de portadores de carga mayoritarios positivos, su magnitud decrece con el contenido de Sr desde valores cercanos a $400\mu V/K$ en el caso de las muestras con $Sr=0.01$ hasta $30\mu V/K$ para las muestras con $Sr=0.2$. Entre 160K y 300K, $S(T)$ es independiente de la temperatura ajustándose al modelo propuesto por Heikes. Las líneas sólidas en la figura 3a muestran el mejor ajuste de los datos experimentales a la ecuación 7. Este ajuste permite calcular el número de portadores, n , por sitio de Cu^{2+} , el cual se incrementa monótonicamente con el nivel de estroncio presente(ver tabla 3).

A temperatura ambiente la resistividad eléctrica cambia de $2,4\Omega cm$ en el caso de las muestras con bajos contenidos de Sr, hasta alcanzar $2m\Omega cm$ en el caso de las muestras con $Sr=0.2$, igualmente, su

Cuadro 3: Comportamiento del número de portadores de carga por sitio de Cu^{2+} , n , en función del contenido de estroncio para muestras de $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$

| Muestra | Sr=0.01 | Sr=0.03 | Sr=0.05 | Sr=0.1 | Sr=0.2 |
|---------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| n | 0.0132(1) | 0.0474(1) | 0.141(1) | 0.437(1) | 0.618(1) |

comportamiento cambia de semiconductor a metálico a medida que el nivel de estroncio se incrementa, lo cual concuerda con el comportamiento decreciente del coeficiente Seebeck.

A partir de las medidas de coeficiente Seebeck y la resistividad eléctrica se determinó el factor de potencia termoeléctrico, el cual muestra valores máximos de $5\mu W/K^2 cm$ al rededor de 150K en el caso de las muestras con Sr=0.03 (ver figura 3b).

5. Cobaltitas de Lantano (LSCoO)

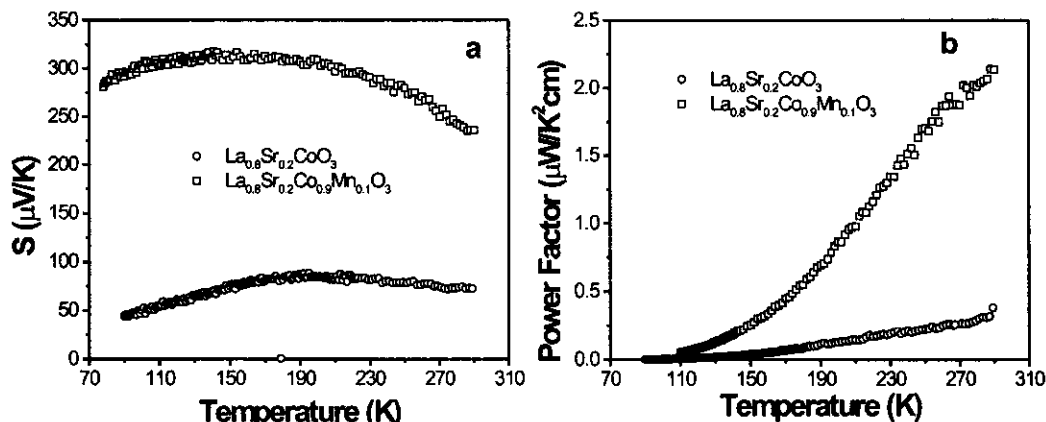


Figura 4: Coeficiente Seebeck (a) y factor de potencia (b) para compuestos de $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Mn_xO_3$ con $x = 0$ y $x = 0,1$ respectivamente.

El creciente interés en los óxidos de cobalto es motivado por su potencial utilización como material termoeléctrico, dado por su estabilidad química y de una forma muy especial por la coexistencia de la metalicidad junto con un elevado coeficiente Seebeck². La presencia de esta coexistencia no es clara aún. Para su interpretación se han propuesto dos modelos. El primero de ellos, toma en cuenta la degeneración de los estados de spin asociados con las diferentes valencias que toma cobalto en estos materiales. Mientras el segundo propone la presencia de dos bandas de conducción: una de portadores rápidos responsable de la metalicidad del compuesto, la cual coexiste con otra banda angosta de portadores pesados en la cual yace el nivel de Fermi, cerca del cual la densidad de estados presenta un pico pronunciado, este sería responsable de los grandes valores observados en la magnitud del coeficiente Seebeck³[36, 37, 38].

Diferentes tipos de sustituciones de los cationes de estos óxidos se han ejecutado con el ánimo de investigar sus propiedades de transporte y de mejorar sus propiedades termoeléctricas. Entre ellas, sustituciones parciales de Co por átomos de manganeso han tratado de optimizar tanto la densidad de portadores de carga como el ancho del "gap". En esta dirección se prepararon muestras policristalinas

²Es importante notar que de acuerdo con la teoría convencional, el coeficiente Seebeck se incrementa con el incremento de la magnitud de la resistividad eléctrica. Razón por la cual, estas dos propiedades juntas son muy difíciles de conseguir en los metales y semiconductores convencionales.

³El coeficiente Seebeck es una función directa de la variación de la densidad de estados con la energía ($\frac{\partial D}{\partial E}$).

de $La_{0,8}Sr_{0,02}Co_{1-x}Mn_xO_3$, con $Mn = 0$ y $Mn = 0,1$. Se encontró que su resistividad eléctrica muestra un comportamiento de carácter semiconductor, tomando valores desde $10^{-2}\Omega cm$ a 290 K hasta alcanzar valores próximos a $1\Omega cm$ en el caso de las muestras de $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,9}Mn_{0,1}O_3$. El coeficiente Seebeck es positivo en todo el rango estudiado mostrando un comportamiento aproximadamente independiente de la temperatura, su magnitud presenta valores cercanos a $100\mu V/K$ para las muestras sin Mn y $300\mu V/K$ para las muestras con $Mn = 0,1$. Por otra parte, el factor de potencia obtenido a partir de los datos de resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck muestra valores cercanos $2\mu W/K^2 cm$ a temperaturas cercanas a la del ambiente.

6. Conclusiones

- Todos los compuestos estudiados mostraron un coeficiente Seebeck positivo, indicando que el transporte eléctrico mayoritario es vía huecos. La reducción en la densidad de portadores de carga da lugar a un incremento en la magnitud del coeficiente Seebeck, la cual alcanza valores del orden de $10^2\mu V/K$, igualmente, la reducción de la conductividad térmica está asociada con este decrecimiento y a la vez con el incremento de los centros de dispersión fonónica originados por los cambios en el ordenamiento del oxígeno, producto de los procesos térmicos.
- Los procesos de alteración del contenido de oxígeno en los compuestos de YBCO condujeron al mejoramiento de sus propiedades termoeléctricas, en ellos la figura de mérito adimensional alcanzó valores que van desde 0.1 hasta 0.5 los cuales son comparables con los típicos de los materiales semiconductores convencionales. Esto es el resultado de los cambios ocurridos en las estructuras electrónica y fonónica generados por los procesos térmicos utilizados, así como por los cambios estructurales dados por la sustituciones de Cu por átomos de plata.
- El contenido de estroncio en los compuestos de LSCO controla la densidad de portadores de carga, la variación de este parámetro permitió alcanzar valores en el factor de potencia de hasta $5\mu W/K^2 cm$, en el caso de las muestras con $Sr = 0,3$.
- El comportamiento de las propiedades de transporte de los compuestos de YBCO y LSCO muestran que este tipo de compuestos pueden ser optimizados a fin de ser utilizados como potenciales materiales termoeléctricos.
- Teniendo en cuenta su estabilidad química, así como el comportamiento de sus propiedades de transporte los óxidos de cobalto son candidatos excepcionales para ser utilizados como materiales termoeléctricos, si sus propiedades eléctricas y térmicas son optimizadas en esta dirección.

Si estas aproximaciones al viejo problema de la termoelectricidad producen avances significativos, entonces será posible en un futuro cercano, generar electricidad a partir de las fuentes térmicas de desecho como las existentes en la casa y el automóvil. De la misma manera, los refrigeradores de estado sólido reemplazarán al ruidoso y contaminante refrigerador convencional.

Agradecimientos:

Este trabajo fue soportado por la *División de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá (DIB)*.

Referencias

- [1] G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics, basic principles and new materials developments*, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [2] D. M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton Fl, 1995.
- [3] G. Mahan, B. Sales and J. Sharp, *Physics Today* **50**(1997)42.
- [4] J. M. Ziman, *Electrons and phonons*, Oxford University Press, Oxford, 1960.
- [5] J.E. Parrott and A. Stuckes, *Thermal conductivity of solids*, Pion Limited, London, 1975.
- [6] J.E. Rodriguez, *Revista momento* **28**(2004)p.3-14.
- [7] D. Cadavid and J.E. Rodriguez, *Physica Status Solidi (c)* **2**(2005)3677-3680.
- [8] J.E. Rodriguez and D. Cadavid, *Proc. International Conference on Thermoelectrics 2005 (ICT2005)*, Clemson SC. USA.
- [9] M. G. Fee, *Appl. Phys. Lett.* **62**(1993)1161.
- [10] H. J. Goldsmid, K. K. Gapinathan, D. N. Matthews, K. N. Taylor and C. A. Baird, *J. Phys. D* **21**(1988)344.
- [11] Z. M. N. Dashevskii, A. Sidorenko, N. A. Tsvetkov, C. Y. Skidarov and A. B. Mosolov, *Supercond. Sci. Technol.* **5**(1992)693.
- [12] M. Casart and J. P. Issi, *CRC Handbook of thermoelectrics*, Rowe D. M. CRC Press Boca, Raton Fl, 1995, chap. 30.
- [13] Y. Miyazaki, *Solid State Ionics* **172**(2004)463.
- [14] J. Hejtmanek, M. Veverka, K. Knizek, H. Fujishiro, S. Hebert, Y. Klein, A. Maignan, C. Bellouard and B. Lenior, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **886**(2006)P.07.1.
- [15] C.P. Poole, H. Farach and R. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, London, 1995.
- [16] A.B. Kaiser and C. Uher, *Handbook of Applied Superconductivity*, ed. B. Seeber Institute of Physics Publishing, Bristol, 1998.; A.B. Kaiser and C. Uher, *Studies of high Temperature Superconductors*, Vol.7 ed. Narlikar A.V. (Nova Science, New York)P.353.
- [17] A.J. Zhou, T.J. Zhu and X.B. Zhao, *Mat. Sci. and Eng. B*, In press(2006).
- [18] X. Zhang, X.M. Li, T.L. Chen and L.D. Chen, *J. Cryst. Growth* **286**(2006)1-5.
- [19] S. Yamanaka, H. Kabayashi and K. Kurosaki, *J. Alloys and Compounds* **349**(2003)321.
- [20] J.E. Rodriguez, *Physica Status Solidi (c)* **2**(2005)3606-3608.
- [21] J.E. Rodriguez, *Proc. International Conference on Thermoelectrics 2005 (ICT2005)*, Clemson SC. USA. P.31.
- [22] A.B. Kaiser and C. Uher, *Handbook of Applied Superconductivity*, ed. B. Seeber Institute of Physics Publishing, Bristol, 1998.
- [23] J. Giraldo, J.E. Rodriguez and A. Mariño, *Phys. Rev. B* **56**(1997)2383.

- [24] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State physics*, Sounders College publishing, Orlando Fl.1976.
- [25] K. Takenaka, Y. Fukuzumi, K.Mizuhshi and S. Ushida, *Phys. Rev. B* **56**(1997)5654.
- [26] Z.A. Xu, Y.Zhang, N.P. Ong, K.Krishana, R.Gagnon and L.Taillefer, *Physica C* **341-348**(2000)1833.
- [27] D.S. Misra, B. John, R. Pinto, L.S. Mombasawala and S.B. Palmer, *Physica C* **248**(1995)276.
- [28] H. Salamati, A.A. Babaeai-Brojeni and M. Safa, *Supercond.Sci. Thecnol.* **14**(2001)816.
- [29] C.H. Cheng and Y. Zhao, *J. Appl. Phys.* **93**(2003)2292.
- [30] M.Tepe, I.Avci, H.Kocoglu and D. Abukay, *Solid State Commun.* **131**(2004)319.
- [31] M. Cyrot and D. Pavuna, *Introduction to Superconductivity and High- T_C materials*, World Scientific, USA (1992).
- [32] N. Van Lien and D. Tai, *Phys. Lett. A*, **A261**(1999)108-113.
- [33] R. Kishore and A.K. Mishra, *Physica C* **408-410**(2004)227.
- [34] J.F. Kwak, G. Beni and P.M. Chaikin, *Phys. Rev. B* **13**(1972)647.
- [35] J.E. Rodriguez, *Mater.Res. Soc. Symp.Proc.* **886**(2006)P.05.1-05.5
- [36] P. Boullay, *Chem.Mater.* **8**(1996)1482.
- [37] D.J.Singh, *Phys.Rev. B* **61**(2000)13397.
- [38] W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, *Phys.Rev. B* **62**(2000)6869.