

**RESISTIVIDAD ELÉCTRICA Y COEFICIENTE
SEEBECK EN COMPUESTOS DEL TIPO $Ca(La)MnO$
PREPARADOS POR EL MÉTODO DE REACCIÓN DE
ESTADO SÓLIDO**

**ELECTRICAL RESISTIVITY AND SEEBECK
COEFFICIENT IN $Ca(La)MnO$ COMPOUNDS
PREPARED BY SOLID STATE REACTION METHOD**

Jorge I. Villa, Julio E. Rodríguez

Grupo de Materiales Termoeléctricos, Departamento de Física, Universidad Nacional de
Colombia, Bogotá, Colombia.

(Recibido: Septiembre/2016. Aceptado: Diciembre/2016)

Resumen

Utilizando el método de reacción de estado sólido se prepararon muestras policristalinas del compuesto $Ca_{1-x}La_x MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$). Sus propiedades de transporte se estudiaron en función de la temperatura y el contenido de lantano, a partir de mediciones de resistividad eléctrica $\rho(T)$ y coeficiente Seebeck $S(T)$ en el rango de temperatura entre 100 y 290K. Las propiedades estructurales y morfológicas se estudiaron mediante estudios de difracción de rayos-X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM), respectivamente. El coeficiente Seebeck es negativo en todo el rango de temperatura estudiado, indicando una conducción dada por portadores de carga negativos, su magnitud disminuye con el contenido de lantano desde $|-261| \mu V/K$ hasta $|-120| \mu V/K$. La resistividad eléctrica muestra un comportamiento de carácter semiconductor, descrito mediante un mecanismo tipo hopping de pequeños polarones. Las propiedades termoeléctricas de los compuestos obtenidos se evaluaron a través de

su factor de potencia termoeléctrico PF , el cual alcanza valores máximos cercanos a $2 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$, estos valores permiten considerar esta familia de compuestos como posibles materiales útiles en aplicaciones termoeléctricas.

Palabras clave: Materiales termoeléctricos, compuestos CaLaMnO , propiedades de transporte.

Abstract

By using the solid state reaction method samples of $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) were prepared. Their transport properties were studied by electrical resistivity $\rho(T)$ and Seebeck coefficient $S(T)$ measurements as a function of temperature and lanthanum content, in the temperature range between 100 and 290K. The structural and morphological properties were studied by X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The Seebeck coefficient is negative throughout the studied temperature range indicating a conduction given by negative charge carriers, its magnitude decreases with the lanthanum content from $|-261| \mu\text{V}/\text{K}$ to $|-120| \mu\text{V}/\text{K}$. The electrical resistivity shows a semiconducting behavior, it was interpreted in terms of small polaron hopping model. Thermoelectric properties of the obtained compounds were studied by the thermoelectric power factor PF , which reaches maximum values around $2 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$, these values become this kind of ceramics promising thermoelectric compound, to be used in technological applications.

Keywords: Thermoelectric materials, $\text{Ca}(\text{La})\text{MnO}$ compounds, transport properties.

Introducción

El rápido deterioro del medio ambiente ha incrementado la motivación por estudiar alternativas no convencionales para la generación de energía eléctrica.

Los materiales termoeléctricos son una alternativa posible en cuanto que permiten la transformación directa de energía térmica en

eléctrica y viceversa, lo cual da lugar a la generación de energía eléctrica útil a partir de fuentes de calor residual, así como a el diseño de sistemas de refrigeración de estado sólido.

Los materiales actualmente utilizados en aplicaciones comerciales, se pueden clasificar según su rango de temperatura de operación. Esta dependencia con la temperatura es uno de los problemas existentes, pues cada material tiene un rango de temperatura angosto en el cual sus propiedades de transporte son óptimas. Las aleaciones de bismuto con telurio o selenio (Bi_2Te_3 y Bi_2Se_3), se les considera como materiales de baja temperatura y se utilizan principalmente a temperaturas inferiores a 450K en la fabricación de refrigeradores de estado sólido, utilizados en aplicaciones domésticas simples y en la refrigeración de circuitos electrónicos. Los máximos valores alcanzados por su figura de merito son cercanas a $2.0 \times 10^{-3} K^{-1}$.

En el rango de temperaturas intermedias, (hasta temperaturas cercanas a 850K), los dispositivos más utilizados son fabricados a partir de aleaciones de plomo ($PbTe$ y $PbTe_{1-x}Se_x$). Mientras que los termoelementos empleados a altas temperaturas son fabricados a base de aleaciones de bismuto-germanio y silicio-germanio, estos tienen temperaturas máximas de operación cercanas a 1300K, estas aplicaciones se relacionan con generadores eléctricos para potenciar naves destinadas a la exploración espacial. En general, se puede decir que los dispositivos basados en materiales termoeléctricos se utilizan en aplicaciones donde la confiabilidad y versatilidad son más importante que la economía.

Aunque estos materiales son empleados en aplicaciones prácticas de generación y refrigeración, significativos esfuerzos se realizan actualmente buscando la síntesis y caracterización de nuevos materiales, así, como la optimización de estructuras conducentes al mejoramiento de su desempeño termoeléctrico.

Desde mediados de los años ochenta se ha incrementado el estudio de este tipo de materiales, a raíz del desarrollo de nuevas teorías y métodos de preparación los cuales permiten la manipulación del transporte electrónico y fonónico tanto en complejas estructuras cristalinas como en sistemas de baja dimensionalidad[1].

Teniendo en cuenta tanto su estabilidad química como sus

propiedades de transporte, entre los materiales termoeléctricos actualmente estudiados se encuentran algunos óxidos cerámicos, los cuales pueden operar en un amplio rango de temperatura, lo cual hace parte de los problemas presentados por los materiales termoeléctricos convencionalmente utilizados[1].

Para el desarrollo de dispositivos termoeléctricos es necesario contar con materiales tipo P y tipo N , con propiedades de transporte similares, sin embargo, la mayoría de óxidos cerámicos muestran un transporte eléctrico mediante huecos, por lo tanto es de gran importancia identificar y caracterizar cerámicas tipo N , lo cual permitiría el diseño de dispositivos termoeléctricos a partir de materiales cerámicos.

Particularmente, los compuestos de la forma $A_{1-x}L_xMnO_3$ (siendo A un catión divalente alcalino y L un catión trivalente o tierra rara), han mostrado una respuesta satisfactoria como materiales termoeléctricos debido a sus interesantes propiedades de transporte. Más específicamente, diversas fases de la perovskita $CaMnO_3$ se han estudiado, explorando sustituciones catiónicas, y determinando sus propiedades físicas, químicas, ópticas y termoeléctricas[2, 3].

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades termoeléctricas y de transporte del compuesto $Ca_{1-x}La_xMnO_3$, a partir de mediciones de resistividad eléctrica y coeficiente Seebeck, en función de la temperatura y el contenido de lantano, a fin de evaluar su posible utilización como termoelementos tipo N , en dispositivos termoeléctricos.

Procedimiento Experimental

Utilizando el método de reacción de estado sólido se prepararon muestras del compuesto $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) a partir de una mezcla estequiométrica de los compuestos: $CaCO_3$, La_2O_3 y MnO_2 en polvo de alta pureza (Merck 99.99 %).

La mezcla obtenida se sometió sucesivamente a tres tratamientos térmicos. Durante el primero de ellos su temperatura se incrementó hasta $950^\circ C$, la cual se mantuvo durante 12 horas, para luego descender libremente hasta la temperatura ambiente. El material obtenido fue macerado y empastillado bajo una presión aproximada de $283 MPa$. Durante el segundo tratamiento térmico

las muestras se trataron a 950°C durante 24 horas, luego de las cuales se sometieron a un proceso de enfriamiento controlado hasta temperatura ambiente. Finalmente, se repiten los procesos de macerado y empastillado bajo una presión aproximada de 566 MPa . En este tratamiento la temperatura se mantuvo 24 horas a 1100°C , para luego descender controladamente hasta la temperatura ambiente. Los dos últimos procesos se llevaron a cabo en una atmósfera rica en oxígeno.

Las mediciones de la resistividad eléctrica se realizaron utilizando el método lineal de cuatro puntas[4], mientras que el coeficiente Seebeck se midió empleando el método *íntegro-diferencial*[5]. Estas propiedades de transporte se midieron en el rango de temperatura entre 100 y 290K. Las propiedades estructurales se estudiaron mediante análisis de difracción de rayos-X, donde los patrones de difracción se obtuvieron a temperatura ambiente, utilizando un equipo *X Pert Pro MPD PANalitical*, con geometría *Bragg-Brettano* y radiación $\text{CuK}_\alpha(1.54056\text{ \AA})$, con un paso de 0.02° y un tiempo de exposición de 10 segundos. Las propiedades morfológicas se estudiaron a partir de análisis de microscopía electrónica de barrido (*SEM*).

Resultados

En la figura 1 se muestran los difractogramas experimentales, junto con la simulación obtenida mediante un refinamiento Rietveld. Todas las muestras exhiben una fase única y una estructura cristalina de carácter ortorrómbica ($Pnma\text{ S.G. N}^\circ 62$), donde el contenido de lantano da lugar a un aumento en los parámetros de red del cristal y por ende en el aumento del volumen de la celda unitaria (ver tabla 1).

En este estudio el “background” fue modelado utilizando una función polinomial de cinco términos, la forma de los picos se describió mediante una función de tipo pseudo-Voigt. En la tabla 2 se muestran los parámetros de ajuste obtenidos durante el proceso de refinamiento.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido muestran el comportamiento de la estructura granular donde es posible ver que el tamaño de grano y el espacio intergranular decrecen con el

contenido de lantano lo cual sugiere un incremento en la densidad y homogeneidad del material (ver Figura 2).

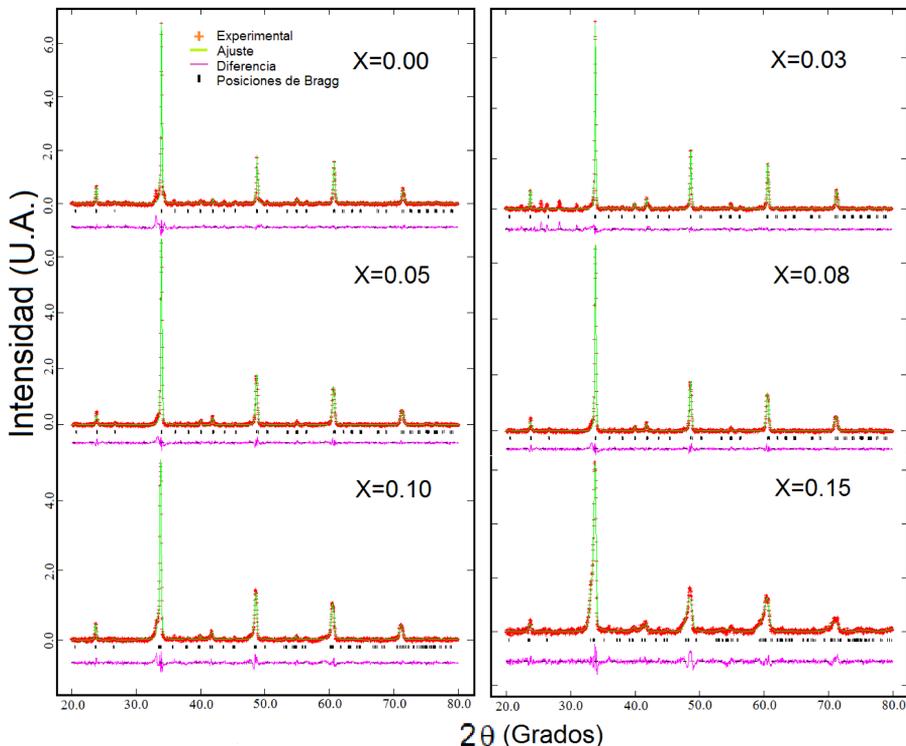


FIGURA 1. Patrones de difracción de rayos-X del compuesto $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ para diferentes niveles de lantano.

Contenido de La	a (Å)	b (Å)	c(Å)	V (Å) ³
$La = 0.00$	5.2881(6)	7.4695(4)	5.2836(3)	208.70(1)
$La = 0.03$	5.2987(6)	7.4760(5)	5.2874(3)	209.45(2)
$La = 0.05$	5.3010(6)	7.4780(4)	5.2889(3)	209.45(2)
$La = 0.08$	5.3012(4)	7.4699(3)	5.2877(3)	209.39(2)
$La = 0.10$	5.3431(5)	7.4935(3)	5.2913(3)	211.86(2)
$La = 0.15$	5.4126(9)	7.5365(9)	5.2913(3)	217.00(6)

TABLA 1. Parámetros de red obtenidos para el compuesto $Ca_{1-x}La_xMnO_3$ con diferentes concentraciones de lantano.

Contenido de La	0.0	0.03	0.05	0.08	0.10	0.15
R_{WP}	6.22	6.12	6.03	5.89	5.98	6.13
R_B	3.38	3.35	3.85	3.46	3.47	3.62
χ^2	1.23	1.56	1.42	1.68	1.59	1.89

TABLA 2. *Parámetros de ajuste obtenidos en el refinamiento Rietveld de $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ con diferentes concentraciones de lantano.*

El comportamiento del coeficiente Seebeck con la temperatura y el contenido de lantano se muestra en la figura 3. $S(T)$ es negativo en todo el rango de temperatura estudiado, indicando una conducción dada por portadores de carga negativos. Su magnitud disminuye con el contenido de lantano, lo cual evidencia un aumento en la densidad de portadores de carga presentes en el compuesto. Es importante notar que el coeficiente Seebeck presenta un comportamiento decreciente con la temperatura, sin embargo esta tendencia tiende a desaparecer a medida que aumenta el contenido de lantano, hasta alcanzar un comportamiento prácticamente independiente de la temperatura. A la vez que disminuye el comportamiento decreciente con la temperatura, se da lugar a la aparición progresiva de una dependencia proporcional con esta, en la región de bajas temperaturas.

Los mecanismos de dispersión están relacionados con el comportamiento de los acoplamiento entre granos y las impurezas de carácter químico, sin embargo es importante notar que uno de los principales efectos de la inclusión de lantano es el incremento de la localización, y el incremento del desorden estructural producto de la sustitución de La^{3+} por Ca^{2+} , lo cual se evidencia en la tendencia a la independencia de $S(T)$ con aumento del nivel de dopado con La.

En este tipo de óxidos el coeficiente Seebeck se puede interpretar en términos del modelo propuesto por Heikes para compuestos altamente correlacionados, según el cual $S(T)$ está dado por la siguiente expresión[6, 7]:

$$S - S_0 \approx -\frac{k_B}{e} \ln \left[\frac{1-n}{n} \right] \approx \frac{E_g}{2eT}, \quad (1)$$

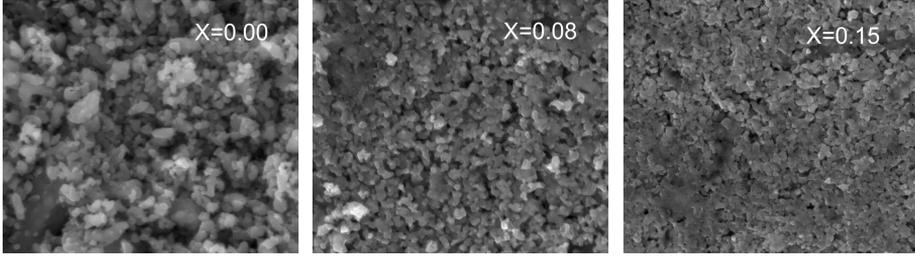


FIGURA 2. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido para el compuesto $Ca_{1-x}La_xMnO_3$.

donde k_B es la constante de Boltzmann, e la carga electrónica, E_g la energía del gap, T la temperatura absoluta y n es la densidad de portadores de carga por sitio.

A partir del ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto por Heikes (líneas sólidas en la figura 3), fue posible obtener los valores de la energía del gap (E_g) para cada una de las muestras estudiadas. Los valores obtenidos para E_g se muestran en la tabla 3. Como se puede apreciar, E_g decrece con el nivel de lantano, evidenciando un incremento del comportamiento metálico de los compuestos generado por un aumento en la densidad de portadores de carga.

El comportamiento observado en la región de bajas temperaturas en las muestras con concentraciones de lantano mayores que 0.05 puede originarse por la aparición de un mecanismo de conducción tipo hopping entre estados localizados en el gap. Mientras que el comportamiento independiente de la temperatura observado en la muestra altamente dopada es típico de una conducción dada por hopping correlacionado en sistemas interactuantes fuertemente correlacionados[8].

En la figura 4 se muestra el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para cada una de las muestras en estudio, donde se puede observar el carácter semiconductor del compuesto. La magnitud de $\rho(T)$ decrece con el contenido de lantano, lo cual está de acuerdo con el decrecimiento observado tanto en la magnitud de $S(T)$, así como con el comportamiento encontrado anteriormente para la energía del gap.

Nivel de La	0.05	0.08	0.10	0.15
$E_g(\text{meV})$	21.95(3)	22.93(1)	16.65(2)	5.13(2)

TABLA 3. Energía del gap para diferentes concentraciones de lantano.

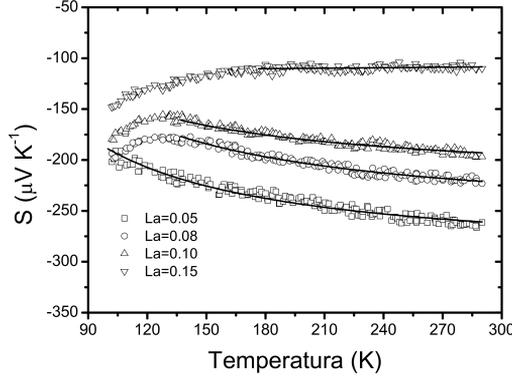


FIGURA 3. Valores obtenidos del coeficiente Seebeck en función de la temperatura para distintos niveles de lantano.

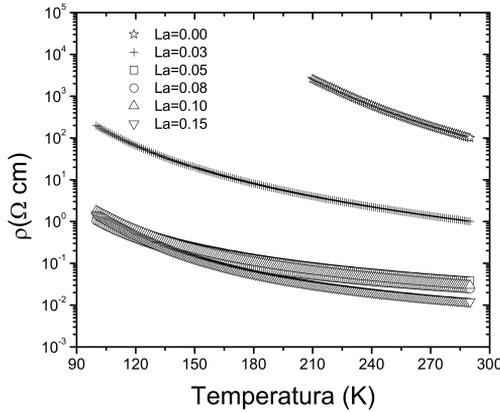


FIGURA 4. Comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura y el contenido de lantano.

La resistividad eléctrica en un régimen de hopping de pequeños polarones en un material que contiene óxidos de metales de transición puede describirse mediante la siguiente expresión[9–11]:

$$\rho = CT e^{\frac{E_A}{k_B T}}, \quad (2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, E_A es la energía de activación y C es una constante cuyo valor es posible expresarlo como:

$$C = \frac{k_B}{Nc(1-c)q^2a^2\nu}, \quad (3)$$

siendo N , c , q , a y ν la concentración de sitios posibles, la fracción de sitios ocupados, la carga eléctrica, la distancia de hopping y la frecuencia vibracional, respectivamente. Ajustando los datos experimentales a este modelo mediante la gráfica de $\ln(\rho/T)$ vs. $1/T$, fue posible determinar la energía de activación (E_A) y el valor de la constante C para cada compuesto (ver figura 5). Este análisis muestra que tanto la E_A como el valor de C disminuyen con el contenido de lantano como puede apreciarse en la tabla 4.

El decrecimiento en la energía de activación está asociado al aumento de la densidad de portadores de carga, lo cual es responsable tanto del decrecimiento de la magnitud de $S(T)$ como del comportamiento semiconductor de los compuestos. Adicionalmente al incremento de la densidad de portadores, la reducción en la magnitud de la constante C puede estar gobernada por un incremento en la distancia hopping teniendo en cuenta que el radio iónico de los átomos de lantano es más grande que el de los átomos de calcio, entonces es altamente posible que la distancia entre sitios de hopping se incremente con el contenido de lantano.

Contenido de La	$E_A(\text{meV})$	$C(10^{-5})(\Omega\text{cmK}^{-1})$
$La = 0.00$	234.9(1)	2.92
$La = 0.03$	84.9(1)	1.58
$La = 0.05$	62.5(2)	1.22
$La = 0.08$	63.4(1)	0.73
$La = 0.10$	68.4(2)	0.70
$La = 0.15$	78.5(1)	0.71

TABLA 4. Energía de activación obtenida a partir del modelo de hopping de pequeños polarones.

La eficiencia de un material termoelectrico es comúnmente determinada a través de su figura de mérito, la cual depende de

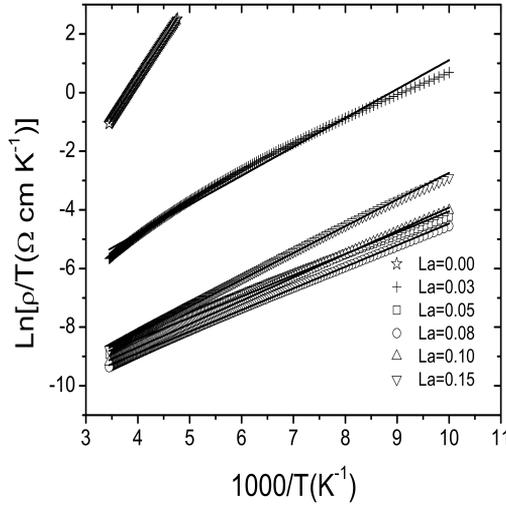


FIGURA 5. Relación entre $\ln\left(\frac{\rho}{T}\right)$ y $\frac{1}{T}$ para cada una de las muestras estudiadas.

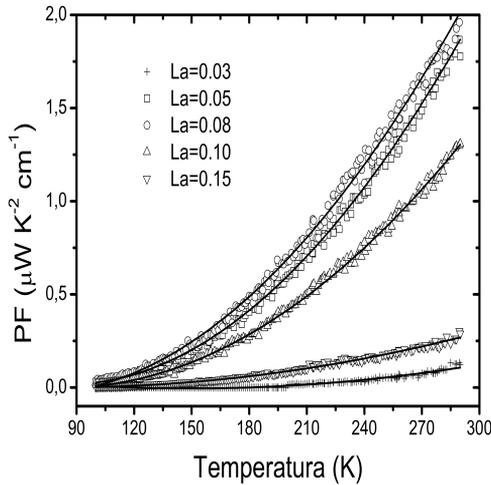


FIGURA 6. Factor de Potencia termoeléctrico ($PF = S^2/\rho$) en función de la temperatura para muestras de $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$.

la temperatura y de las propiedades de transporte del material, este parámetro de rendimiento se define como[1, 12]:

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}, \quad (4)$$

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

respectivamente. El factor de potencia termoeléctrico (PF) es igualmente un parámetro de rendimiento dado por las propiedades eléctricas del material, el cual depende de la movilidad y la masa efectiva de los portadores de carga. Este parámetro hace parte de la figura de mérito y está dado por la expresión[1, 13]:

$$PF = \frac{S^2}{\rho}. \quad (5)$$

Así, altos valores para el factor de potencia y baja conductividad térmica son propiedades deseables en todo material termoeléctrico[1, 14].

A partir de las mediciones de $S(T)$ y $\rho(T)$ fue posible determinar el factor de potencia en función de la temperatura (ver Figura 6). Aquí se evidencia el aumento de PF con la temperatura y el contenido de lantano, alcanzando máximos valores cercanos a $2 \mu W K^{-2} cm^{-1}$, en el caso de la muestra con $x = 0.08$. Este resultado convierte esta familia de compuestos en potenciales materiales termoeléctricos, sin embargo, es necesario optimizar sus propiedades de transporte mediante la modificación sistemática de su estructura química.

Conclusiones

Utilizando el método de reacción de estado sólido fue posible preparar muestras monofásicas del compuesto $Ca_{1-x}La_xMnO_3$, las cuales exhiben una estructura cristalina de carácter ortorrómbica. El coeficiente Seebeck es negativo en todo el rango de temperatura estudiado, sugiriendo una conducción dada por portadores de carga negativos y su magnitud decrece con el contenido de lantano. El comportamiento de la resistividad eléctrica es de carácter semiconductor, tomando valores mínimos cercanos a $0.01 \Omega cm$. A partir de las mediciones de coeficiente Seebeck y resistividad eléctrica se calculó el factor de potencia termoeléctrico el cual alcanza valores máximos cercanos a $2 \mu W K^{-2} cm^{-1}$ a temperatura ambiente, en el caso de la muestra con $x = 0.08$. Estos resultados convierten esta familia de compuestos en potenciales materiales con aplicaciones termoeléctricas.

Agradecimientos

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

Referencias

- [1] J. E. Rodríguez, *Rev. Acad. Colombiana de Ciencias* **121**, 545 (2007).
- [2] E. Mostovshchikova, N. Loshkareva, B. Gizhevskii, N. Solin, and A. Balbashov, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e147 (2006).
- [3] M. E. Melo Jorge, M. R. Nunes, R. Silva Maria, and D. Sousa, *Chem. Mater.* **17**, 2069 (2005).
- [4] W. Runyan, *Semiconductor Measurements and Instrumentation*, Electronics series (McGraw-Hill, 1975).
- [5] J. E. Rodríguez and A. Mariño, *Rev. Col. Fis.* **24**, 21 (1992).
- [6] J. F. Kwak, G. Beni, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. B* **13**, 641 (1976).
- [7] R. Laiho, K. G. Lisunov, E. Lähderanta, V. N. Stamov, and V. S. Zakhvalinskii, *J. Phys. Condens. Mat.* **13**, 1233 (2001).
- [8] R. Wandekar, B. Wani, and S. Bharadwaj, *Solid State Sci.* **11**, 240 (2009).
- [9] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, S. Sodeoka, and H. Yamada, *Chem. Mater.* **12**, 2424 (2000).
- [10] R. Kabir, R. Tian, T. Zhang, R. Donelson, T. T. Tan, and S. Li, *J. Alloy. Compd.* **628**, 347 (2015).
- [11] R. Kabir, D. Wang, T. Zhang, R. Tian, R. Donelson, T. T. Tan, and S. Li, *Ceram. Int.* **40**, 16701 (2014).
- [12] D. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, 1995).
- [13] M. Scott and E. Doreen, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **9**, 24 (2012).
- [14] W. Liu, X. Yan, G. Chen, and Z. Ren, *Nano Energy* **1**, 42 (2012).