

Influencia de la adición de plata (Ag) en las propiedades termoeléctricas del compuesto $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$

M. Mederos^{1†}, O. Arés² y A. Pentón²

1) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de la Habana (IMRE-UH).
melissa@imre.oc.uh.cu†
2) Facultad de Física, Universidad de La Habana.

Recibido el 14-11-2007. Aprobado en versión final el 14-01-2008.

Sumario. El efecto de la adición de polvo metálico de plata (10 % en peso) en las propiedades termoeléctricas (TE) de pastillas cerámicas de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ son estudiadas en el presente trabajo. Los patrones de rayos X, muestran que la plata no se introduce dentro de la red de la perovskita, sin embargo, su presencia parece cambiar la estequiometría de oxígeno. Como resultado de esta variación, la concentración de iones Mn^{3+} varía provocando una disminución tanto en la resistividad ρ como en la pendiente de la dependencia del coeficiente Seebeck (o termofem) S con la temperatura. La plata además incrementa el Factor de Potencia S^2/ρ .

Abstract. The effect of silver metallic powder (10 % in weight) in the thermoelectric (TE) properties of $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ pellets are studied. XDR patterns show that the silver does not enter in the perovskite lattice, but seems to change the oxygen stoichiometry. Then the concentration of Mn^{3+} changes, producing a reduction of resistivity ρ and the slope of temperature dependence of Seebeck coefficient (or termpower) S . The silver addition increases the Power Factor S^2/ρ .

Palabras clave. Thermoelectric effects 72.15.Jf, electronic conduction 72.15.-v, manganites 75.47.Lx.

1 Introducción

El uso del calor residual proveniente de autobuses, fábricas y concentradores solares como fuente para generadores termoeléctricos, resulta una alternativa tentadora como vía no convencional de producción de energía. La eficiencia en la conversión termoeléctrica viene determinada por la figura de mérito $Z = FP/k$ donde $FP = S^2/\rho$ es el llamado Factor de Potencia. Luego, según estas expresiones, los dispositivos termoeléctricos requieren del desarrollo de materiales tipo n y p que en general posean un alto coeficiente Seebeck (S), una baja conductividad térmica (k) y una baja resistividad eléctrica (ρ). En este sentido, óxidos metálicos han sido reconocidos recientemente como buenos compuestos termoeléctricos con una alta estabilidad incluso a altas temperaturas y un bajo costo de producción, donde resaltan como muy prometedores las perovskitas cerámicas¹. En los últimos

años han sido objeto de estudio generadores termoeléctricos elaborados en base a estos óxidos, entre los que podemos citar al desarrollado por I. Matsubara y colaboradores donde se emplean los compuestos $Gd_{0.25}Ca_{2.75}Co_4O_9$ y $La_{0.08}Ca_{0.92}MnO_3$ como elementos tipo p y n respectivamente², así como el confeccionado por J. G. Noudem y colaboradores cuyo generador utiliza al $Ca_3Co_4O_9$ como componente p y al $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ como n ³.

Por otro lado, el dopaje con plata (Ag) ha sido muy utilizado en superconductores de alta temperatura crítica (High T_c Superconductors)^{4,5} y manganitas de Ca/La ^{6,7}, alcanzando resultados muy satisfactorios en cuanto a la morfología y las propiedades eléctricas de estos materiales. Recientes estudios sobre el efecto de la adición de plata metálica en cobaltitas han sido reportados⁸⁻¹⁰, los cuales evidencian un aumento del Factor de Potencia (FP) con la presencia de Ag. Esta última no entra dentro

de la red, pero tiene una importante influencia en la microestructura, la cristalinidad y la estequiometría de oxígeno de estos óxidos.

No es de nuestro conocimiento que con anterioridad se hayan realizado estudios sobre la influencia de la adición de plata en manganitas de Ca/Sm , de ahí que el presente trabajo dedique su estudio al efecto que provoca este elemento, en las propiedades TE del $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$.

2 Parte experimental

Muestras policristalinas de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ fueron preparadas a partir de métodos convencionales de reacciones mecanoquímicas combinando en las proporciones adecuadas los compuestos madre: $CaCO_3$ (99.0% de pureza), Sm_2O_3 (99.0% de pureza) y MnO_2 (85% de pureza) cuya mezcla se realizó en un molino de bolas Fritsch Pulverisette, por un período de 48 horas. Posteriormente se efectuaron precocidos a $1200^\circ C$ en ciclos de 4 horas con molidas manuales intercaladas. Del polvo resultante, parte se dopó con un 10% de plata metálica (Fluka con 99.99 % de pureza) para obtener finalmente pastillas con dimensiones de 13 mm de diámetro y 5 mm de altura dopadas y sin dopar, prensadas a $2 \cdot 10^8$ Pa y sinterizadas a $1300^\circ C$ durante 4 horas. Para los procesos de precocidos y la sinterización final se utilizó un horno tubular Carbolite 1500 con control euroterm modelo 815.

Los patrones de rayos X fueron obtenidos de un difractor Siemens D-5000, donde un blanco de cobre fue usado como fuente ($CuK\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a 34 kV y 25 mA. Los polvos fueron montados en un portamuestras de silicona de fondo cero y registrados en el rango $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$, con un paso de barrido para el tiempo de 10 s y para el espacio de $0.02^\circ (2\theta)$.

La resistividad ρ fue determinada por el método de cuatro puntas con una variación de temperatura desde ambiente hasta 400 K para lo cual se empleó un multímetro Philips PM2519 (de sensibilidad 0.001 V) y un control de temperatura Eurothem 815 (de sensibilidad $1^\circ C$) acoplado a una horno. Durante las mediciones muestras en forma de barras con dimensiones: $10 \times 2 \times 2$ mm fueron utilizadas.

La termofem fue estimada de la expresión: $S = \partial V / \partial T$ con la que se obtuvo un comportamiento lineal de S en función de T como resultado directo de la dependencia parabólica evidenciada por el voltaje (V) con dicho parámetro. Durante el proceso de medición, se mantiene constante la temperatura en uno de los extremos de la muestra (punta fría) mediante la circulación de agua a través de un bloque metálico, mientras se hace variar la temperatura del otro extremo (punta caliente) desde la ambiente hasta 670 K. El esquema del montaje experimental se ilustra en la Figura 1. Para la medición, las caras de las muestra fueron cubiertas con capas de plata crecidas por "Sputtering" en un Sputter Coater 5150B.

Las micrografías SEM (Scanning Electron Microscopy) fueron observadas en un microscopio electrónico Philip modelo XL-30 ESEM.

Es importante señalar el hecho de que aunque en la literatura se reportan temperaturas de sinterización de hasta $1500^\circ C$ ¹¹ para compuestos similares al nuestro, en este estudio empleamos una temperatura mucho menor ($200^\circ C$ por debajo) con la finalidad de obtener un material más asequible desde el punto de vista tecnológico.

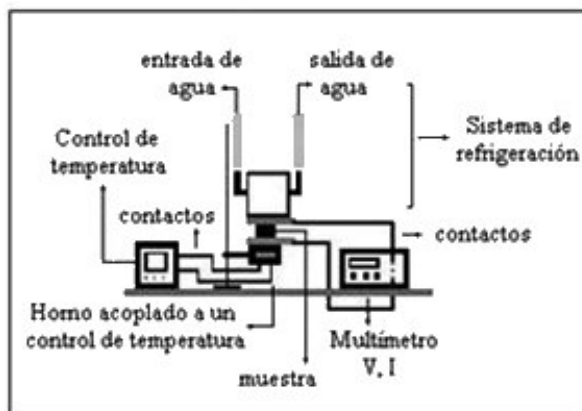


Figura 1. Montaje experimental para la determinación de la Termofem.

3 Resultados y discusión

Con el objetivo de determinar la distribución final de la plata metálica, los patrones de rayos X fueron obtenidos a partir de polvos de muestras ya sinterizadas. La Figura 2 ilustra estos resultados para muestras con y sin plata.

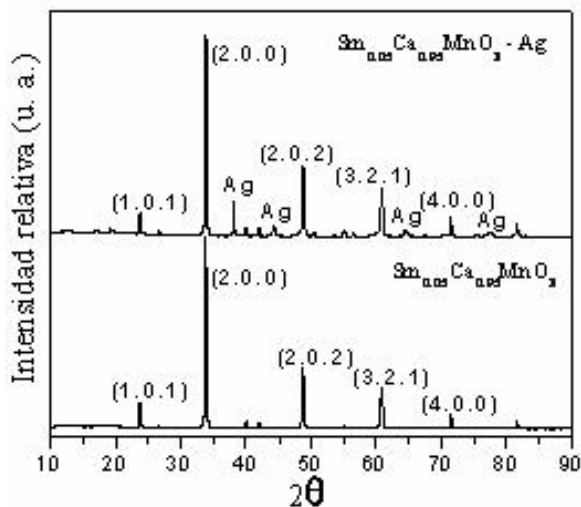


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X para muestras de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ con (superior) y sin plata (inferior).

Las líneas de difracción adicionales observadas en el patrón superior de la Figura corresponden a la fase de la plata metálica permaneciendo invariable el resto del patrón. Esto evidencia un predominio de fase donde podemos indexar al $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ en una estructura cristalina ortorrómbica de grupo espacial P_{nma} y parámetros de red: $a=5.280 \text{ \AA}$, $b=7.457 \text{ \AA}$ y $c=5.278 \text{ \AA}$, además de sugerir la posibilidad de que la plata no se introduzca dentro de la red de la perovskita.

Micrografías SEM de nuestro compuesto con y sin plata se muestran en la Figura 3 donde en ambos casos estructuras de alta porosidad son apreciadas. Esto podría estar dado por la baja temperatura de sinterización empleada durante nuestra investigación en comparación con la reportada por la literatura (1500 °C¹¹, aunque no se reportan en este trabajo microestructuras por SEM para las muestras sinterizadas a esta temperatura). Otro aspecto importante observado en los SEM es el hecho de que para la muestra sin plata una mejor densificación del compuesto es apreciada ($2.58 \pm 0.02 \text{ gr/cm}^3$ (con Ag) vs $2.49 \pm 0.02 \text{ gr/cm}^3$ (sin Ag)).

Ha sido argumentado por la literatura que la presencia de Ag en óxidos metálicos con estructura tipo perovskita, puede influir en la estequiometría de oxígeno de estos compuestos. Por ejemplo, para el YBCO se ha reportado que la presencia de plata metálica puede cambiar la difusión de oxígeno y con ello la estequiometría final de este elemento en la muestra⁴. En el caso del $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ con Ag, igualmente se han reportado variaciones en la estequiometría de oxígeno⁸ donde los autores suponen como causa de ello a efectos de oxidación en el grano debido a la reducción del Ag_2O lo cual, de algún modo, compensan las vacancias intrínsecas de oxígeno. Para perovskitas como la que nos ocupa en este trabajo, se reportan variaciones en alrededor un 1% ($\text{CaMnO}_{3\pm\delta}$, $\delta \leq 0.02$)¹² Como veremos más adelante, los efectos de las variaciones en la estequiometría de oxígeno están en perfecta correspondencia con los resultados obtenidos de las mediciones de resistividad y termofem.

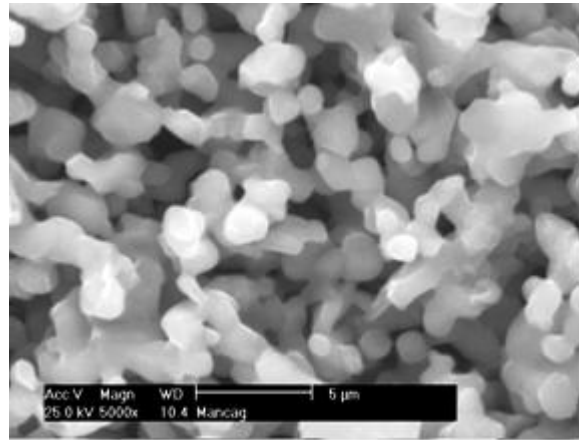
La Figura 4 muestra la dependencia de la resistividad con la temperatura para muestras con y sin Ag, donde los valores de resistividad obtenidos son 2 órdenes de magnitud por encima del reportado en la literatura para este mismo compuesto¹²

Este resultado podría estar muy vinculado a la alta porosidad vista en nuestras muestras (tal y como se comentó en el análisis de los SEM) lo cual sugiere una baja conectividad intergranular y con ello un aumento de la resistividad. De la Figura 4 podemos observar además, que la plata reduce los valores de resistividad sin influir considerablemente en el tipo de dependencia de esta magnitud con la temperatura. Más adelante discutiremos el posible mecanismo relacionado con esta disminución.

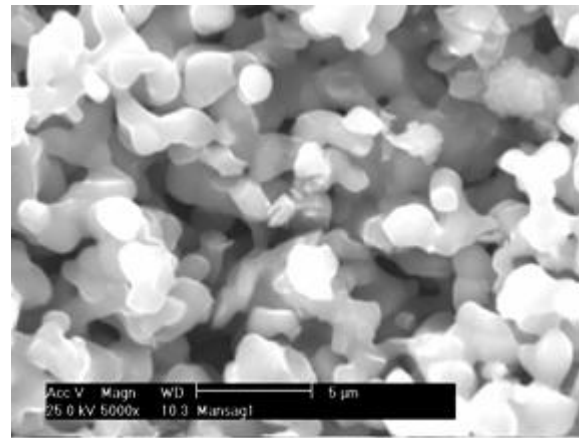
El comportamiento de la termofem con la temperatura así como la influencia de la plata en esta, es ilustrado en la Figura 5 donde resalta a primera vista, que ambas dependencias pueden ser perfectamente ajustadas a una línea recta con intercepto distinto de cero, así como que en ambos casos la termofem aumenta con la temperatura. Similares resultados han sido obtenidos para compuestos tales como $\text{Ca}_{4-3x}\text{Ce}_{3x}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ¹³ con $x=0.01$ y 0.03 y $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ (alrededor de los 150 K) con $x=0, 0.05$ y 0.10 ¹². En nuestro caso los valores de termofem reportados son modulares, pues es conocido que este tipo de perovskita presenta una conductividad tipo n para la estequiometría empleada, de modo que el signo de S será negativo.

Se ha demostrado en la literatura¹² que para este tipo de dependencia (lineal) entre la termofem y la tempera-

tura, el modelo de banda de un metal es perfectamente admisible, donde S viene determinada por la expresión:



(a)



(b)

Figura 3. Micrografías SEM de muestras con (a) y sin (b) plata de $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$.

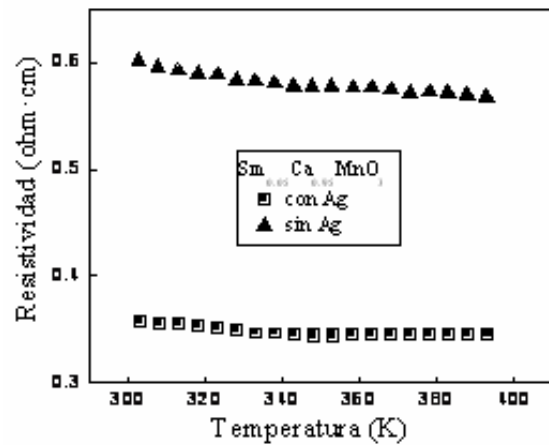


Figura 4. Dependencia de la temperatura con la resistividad para muestras de $\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{MnO}_3$ con y sin Ag.

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left\{ \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right\}_{E=E_F} \quad (1)$$

y la conductividad por:

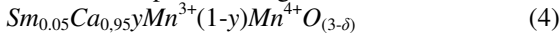
$$\sigma = ne\mu. \quad (2)$$

De modo que sustituyendo (2) en (1) nos queda:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left\{ \frac{N(E)}{n} + \frac{\partial \ln \mu(E)}{\partial E} \right\}_{E=E_F} \quad (3)$$

donde n , e , $N(E)$ y μ , son: la densidad de portadores, la carga del electrón, la densidad de estados y la movilidad respectivamente. De (3) queda demostrada la relación inversamente proporcional existente entre la termofem y la concentración de portadores n .

Otro aspecto a tener en cuenta de la Figura 5 es que las pendientes de las dependencias de S con la temperatura son diferentes para muestras con y sin plata. Considerando a S una magnitud intrínseca, su comportamiento con la temperatura deberá estar determinado por la estructura electrónica del material. Luego (y partiendo del hecho de que la plata no se introduce dentro de la red) si suponemos que la presencia de Ag es la responsable de la variación estequiométrica que experimenta el oxígeno (dentro del límite establecido para nuestra perovskita: $\delta=0.02$) podemos explicar bastante bien nuestros resultados. Bajo esta hipótesis, la concentración de iones Mn^{3+} (n) deberá cambiar. Entonces podemos escribir la siguiente fórmula para la manganita:



donde se ven claramente los estados de valencia del manganeso en la perovskita y sus proporciones relativas dadas por y . Teniendo en cuenta la neutralidad eléctrica, es posible establecer la dependencia de y (que nos dará n) como función de δ , es decir: $y = -(6 - 2\delta) + 6.05$, donde, evaluando en los valores de δ establecidos para nuestro sistema ($\delta \leq 0.02$) obtendremos la variación de y . De (2) vemos entonces que esta variación de y (y por ende de n) debería conducir a una caída de la resistividad en un factor de 1.8. Experimentalmente obtenemos 1.7, de modo que el formalismo usado se ajusta en buena medida a los reportes experimentales adquiridos. Por lo que, la hipótesis de que la plata varía la estequiometría de oxígeno podemos considerarla cierta. Para una mejor validación de este resultado, un estudio mas riguroso del contenido de oxígeno se prevé para el futuro.

De lo anterior tenemos que para la resistividad, aunque su decrecimiento en presencia de plata podría venir dada por la posible mejoría que esta proporciona a la conexión intergranular, el mecanismo que más parece contribuir a éste comportamiento es el del aumento de la densidad de vacancias de oxígeno a partir de la variación δ y su relación con n .

Para el caso de S , la presencia de partículas de plata podría anular el voltaje termoeléctrico de los granos de la perovskita, creando como un corto circuito⁸. Esto es, si las partículas de Ag están lo suficientemente cerca unas de otras formarían como una especie de circunvalación a través de los cuales se moverían los portadores dentro del material, provocando con ello una disminu-

ción de la termofem. No obstante, en nuestro caso, pensamos que el mecanismo causante de esta disminución es intrínseco, es decir: la pendiente de $S(T)$ decrece en la misma medida que cae ρ , como resultado de la variación de n .

La Figura 6 muestra la dependencia del Factor de Potencia (FP) con la temperatura.

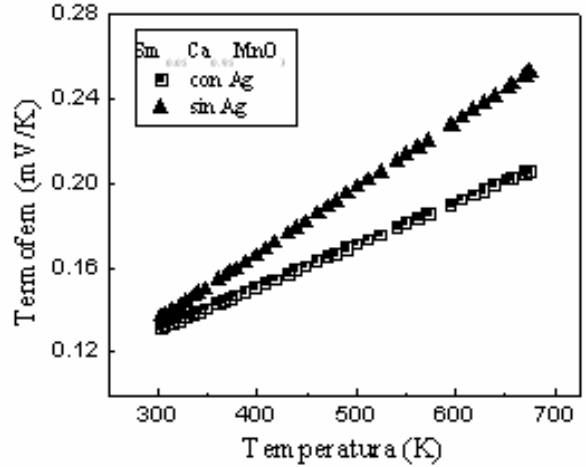


Figura 5. Dependencia de la termofem con la temperatura para muestras de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ con y sin Ag .

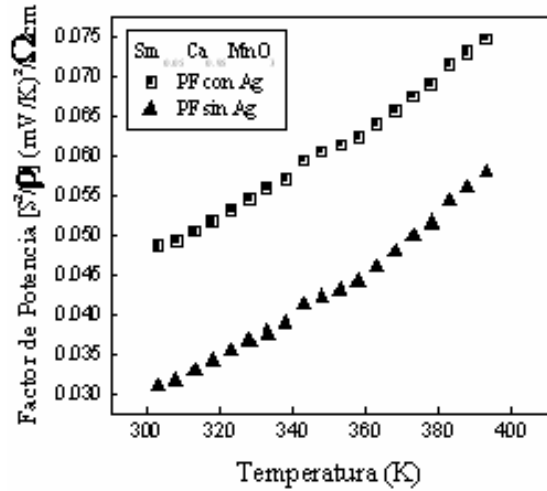


Figura 6. Factor de Potencia en función de la temperatura para muestras de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ con y sin plata.

En ella un aumento de este parámetro con la presencia de plata es reportado, manteniéndose la misma dependencia con la temperatura. Este resultado es de esperar dado que FP fue determinado de los valores de S y ρ obtenidos, donde a pesar de la caída de la termofem con Ag , la disminución de la resistividad en presencia de plata es mucho más significativa, provocando el un aumento del FP en un factor de 1.4.

Tal y como se comentó en la introducción de nuestro trabajo, la figura de mérito (Z) depende directamente del Factor de Potencia (FP) e inversamente de la conductividad térmica. Ya que la plata tiene una alta k , es importante estudiar los efectos que ello traería a este paráme-

tro. Mikio Ito y colaboradores reportan, para el caso del compuesto $Na_xCo_2O_4/Ag$ (con un 10% en peso de Ag), que Z permanece prácticamente invariable independientemente de la presencia o no de Ag debido a que k aumenta en la misma medida en que ρ disminuye (FP aumenta). Estimaciones del coeficiente k en nuestras muestras condujeron a resultados similares por lo que estudios sobre los efectos de la distribución de partículas de Ag en nuestro material así como de temperaturas de sinterización, están en curso.

4 Conclusiones

La adición de plata metálica (10 % en peso) a perovskitas cerámicas de $Sm_{0.05}Ca_{0.95}MnO_3$ reduce la resistividad en 1.7 veces con respecto a su contraparte sin plata, al tiempo que incrementa el Factor de Potencia (1.4 veces) y disminuye la termofem. Ello se debe a que tal y como indican los patrones de rayos X, la plata no se introduce dentro la red de la perovskita, pero, al parecer, influye en la estequiometría de oxígeno propiciando la formación de vacancias. Como resultado, la concentración de iones Mn^{3+} varía provocando la disminución de ρ , y por ende, de la pendiente de la dependencia de S con la temperatura según evidencia la ecuación (3). El problema del incremento de la conductividad térmica deberá tenerse en cuenta a fin de aprovechar el aumento del Factor de Potencia con la plata, de modo que ocurra un mejoramiento en la figura de mérito Z .

Agradecimientos

Agradecemos a Daniel Aguilar y a Wiliam Cauch por sus asistencias técnicas en la obtención de patrones de rayos X y micrografías SEM, respectivamente. A la Dra. Mayra P. Hernández Sánchez por su total asistencia en la

confección de este artículo. A los compañeros Osmany García, Francisco Calderón y César F. Sánchez, por sus respectivas colaboraciones en la edición de este trabajo.

Referencias

1. A. Weidenkaff, et al. Development of thermoelectric oxides for renewable energy conversion technologies. doi:10.1016/j.renene.2007.05.032, *Renew Energy* (en impresión) (2007).
2. I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, S. Sodeoka, T. Shimizu y K. Ueno, *Appl. Phys. Lett.* vol. 78 No 23, 3627-3629 (2001).
3. J.G. Noudem, et al., Thermoelectric ceramics for generators, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.012, *J. Eur. Ceram. Soc.* (en impresión) (2007).
4. J. Yun, M. P. Harmer y Y. T. Chou, *J. Mater. Res.* vol. 9 No 6, 1342-1349 (1994).
5. B. Ait Salah, M. Mansori, M. A. Fremy, M. H. Pischeldda, M. Roubin, A. Benlhachemi, H. Benyainch y J. R. Gavarri, *Physica C.* 262, 111-119 (1996).
6. J. Li, Q. Huang, Z. W. Li, L. P. You, S. Y. Xu y C. K. Ong, *J. Appl. Phys.* vol. 89 No 11, 7428-7430 (2001).
7. C. Hart, C. Martínez, R. Cobas, A. D. Hernández y O. Arés, *Physica B.* 320, 60-63 (2002).
8. M. Mikami, N. Ando and R. Funahashi, *Journal of Solid State Chemistry.* 178, 2186-2190 (2005).
9. P.-H. Xiang et al., doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.102, *J. Alloys Compd.* (en impresión) (2007).
10. M. Ito, D. Furumoto, doi:10.1016/j.jallcom.006.12.081 *J. Alloys Compd.* (en impresión) (2007).
11. J. Hejtmánek, Z. Jiráček, M. Maryško, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu y B. Raveau, *Phys. Rev. B.* vol. 60 No 20, 14057-14065 (1999).
12. A. Maignan, C. Martin, F. Damay y B. Raveau, *Phys. Rev. B.* vol. 58 No 5, 2758-2763 (1998).
13. Y. Zhou, I. Matsubara, R. Funahashi, G. Xu and M. Shikano, *Materials Research Bulletin.* 37, 1123-1131 (2002).