

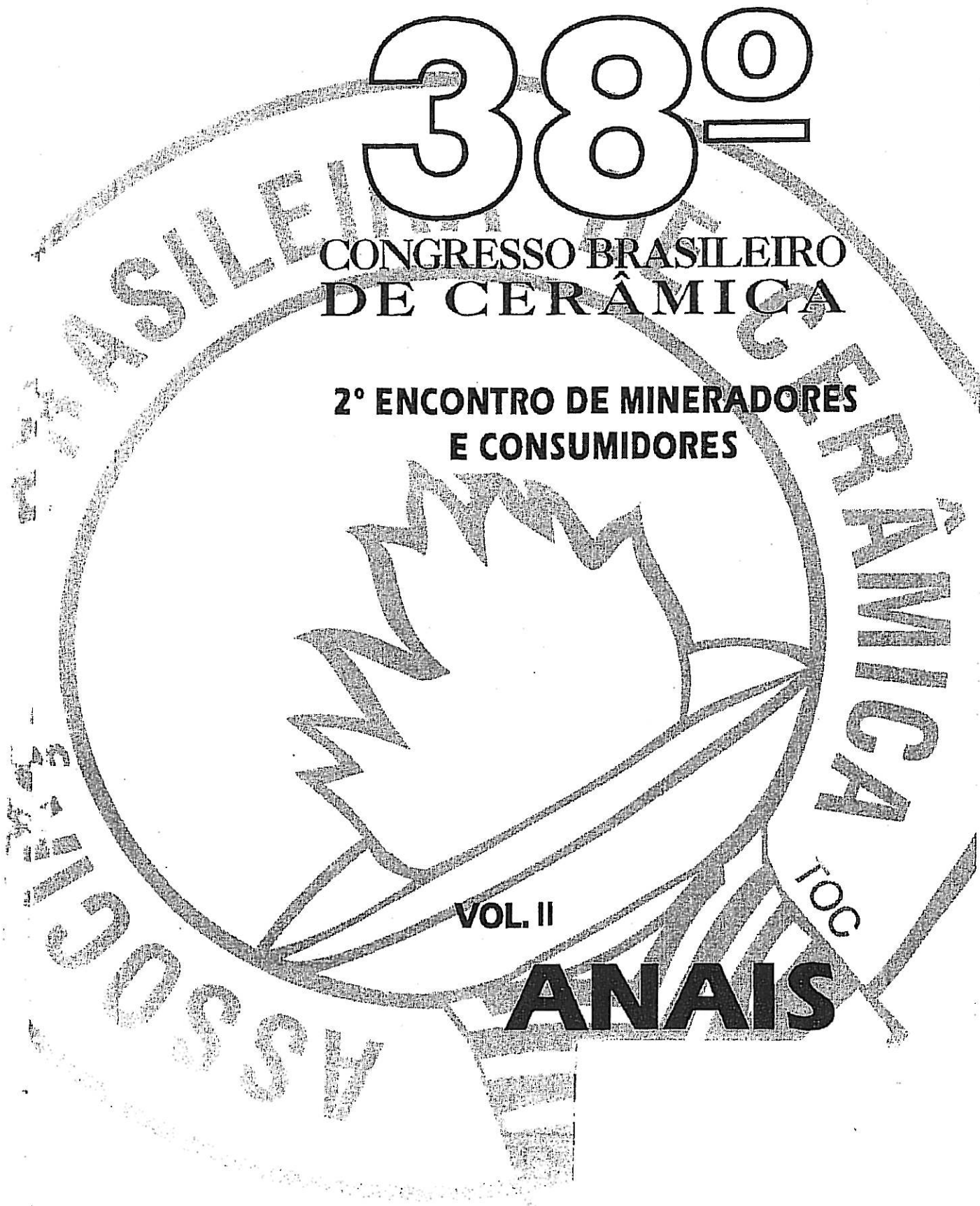
38^o

CONGRESSO BRASILEIRO
DE CERÂMICA

2^o ENCONTRO DE MINERADORES
E CONSUMIDORES

VOL. II

ANAIS



OBTENÇÃO DE ELEMENTOS TERMOELÉTRICOS PELO PROCESSAMENTO CERÂMICO DE UMA LIGA DE Si-Ge

Lucas Máximo Alves e Michel André Aegerter

Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Caixa Postal 369,
13560-930, São Carlos(SP).

Resumo

Elementos cerâmicos semicondutores do tipo-p foram obtidos a partir de uma liga de silício-germânio ($\text{Si}_{90}\text{Ge}_{10}$). Estes elementos são utilizados em Geradores de Potência a Radioisótopos (GTR), na conversão de energia por efeitos termoelétricos em altas temperaturas (1000°C). A liga foi obtida pela técnica Czochralski com campo elétrico aplicado (ECZ) e por outras técnicas de fusão para comparação. As amostras com homogeneidade satisfatória foram quebradas e moídas. O pó da liga foi dopado misturando-se este com o pó de boro e depois prensado. A sinterização foi feita pela técnica PIES (Pulverized and Intermixed Elements of Sintering), e pelo procedimento cerâmico convencional. Uma amostra preparada pela técnica de prensagem a quente (Hot-Pressing), foi usada para comparação. A liga obtida pela técnica ECZ apresentou boa homogeneidade. A densidade, a regularidade e a composição química dos grãos das cerâmicas depende do processamento.

PREPARATION OF THERMOELECTRICAL ELEMENTS FROM SIGE ALLOY BY CERAMIC PROCESSING

Abstract

Semiconductors ceramics elements type-p have been prepared from silicon-germanium alloy ($\text{Si}_{90}\text{Ge}_{10}$). Such elements are used in Radioisotopic Thermoelectric Generators (GTR) in energy conversion by thermoelectrical effects at high temperatures ($\approx 1000^\circ\text{C}$). The alloy was grown by the Czochralski technique under applied electric field, and by others fusion techniques for comparison. Samples with satisfactory homogeneity have been smashed and milled. The powder was then doped by mixing boron powder and pressed. The sintering was made by the PIES method (Pulverized and Intermixed Elements of Sintering), and by conventional ceramics processing. A sample prepared by Hot-Pressing Technique was used for comparison. The alloy grown by ECZ showed a good homogeneity. The density, grains regularity and chemical composition of the ceramics depend of the processing technique.

1. Introdução

As ligas de Si-Ge são utilizadas em Geradores de Potência a Radioisótopos (GTR) na conversão de energia por efeitos termoelétricos¹ a altas temperaturas ($\approx 1000^\circ\text{C}$). A eficiência termoelétrica é medida em termos do número de Ioffe $Z=S^2\sigma/K$, onde S é o coeficiente Seebeck, σ é a condutividade elétrica e K a condutividade térmica¹.

Os materiais semicondutores de uma forma geral apresentam eficiência termoelétrica maior que a dos metais, por causa do aumento de sua condutividade elétrica com a temperatura. Mesmo assim o germânio é usado como centro espalhador de fônons² na rede cristalina, para produzir uma diminuição da condutividade térmica³ do material, e proporcionar uma melhor eficiência termoelétrica (parâmetro Z), desde que não haja comprometimento na condutividade

elétrica⁴.

Soluções sólidas homogêneas são necessárias para se obter a otimização destes efeitos. Porém o silício crescido com o germânio apresenta uma alta segregação ($k = 0,33$) e um baixo coeficiente de difusão ($\approx 10^{-12}$ cm²/s) dificultando a obtenção da liga por técnicas convencionais de solidificação ou crescimento de cristais. Efeitos de subresfriamento constitucional e crescimento dendrítico tem sido observado na solidificação do material, em todas estas técnicas. Porém a homogeneização por fusão zonal tem sido sugerida por Dismukes¹. Por outro lado um campo elétrico^{5,6} aplicado durante o puxamento pelo método Czochalski foi utilizado para se obter um material mais homogêneo. Desta forma ligas de SiGe foram obtidas técnica de crescimento Czochralski sem (CZ) e com campo elétrico aplicado (ECZ), como também por outras técnicas para comparação.

Uma vez obtida a liga homogênea, o processamento cerâmico do material se faz necessário para otimização dos parâmetros de eficiência. Por meio do controle do tamanho dos grãos, é possível obter o espalhamento de fônons também na fronteira destes, afim de diminuir ainda mais a condutividade térmica, e otimizar a densidade.

2. Procedimento experimental:

As ligas de SiGe foram obtidas: a) por processos de fusão e b) por técnica de crescimento Czochralski num forno de resistência com fluxo de Argônio, sem e com campo elétrico aplicado durante o puxamento do cristal num equipamento Kokusay DP-1300A..

Em todas os métodos os elementos Si e Ge na forma de pedras ou de pó foram misturados nas proporções de 80%Si e 20% Ge (porcentagem atômica).

No método b) com campo aplicado (polarização + semente, - fase fundida, tensão de 110 Volts e corrente de 10 Ampéres) nós obtivemos uma liga policristalina de aproximadamente 1.0 cm de diâmetro por 3.0 cm de comprimento, com um padrão de resfriamento diferente devido ao efeito Peltier, e uma segregação menor do que nas outras técnicas.

Amostras das ligas foram polidas com lixas 320, 400, 600, abrasadas com óxido de cromo e lapidadas com alumina (0.05 μ m). Um ataque químico com reagente CP4-A foi realizado com um tempo de 10 seg. para evidenciar as microestruturas.

A liga inicialmente obtida pela técnica Czochralski com campo elétrico aplicado possuindo uma homogeneidade satisfatória foi quebrada e moída. O pó foi dopado misturando-se este com pó de boro, e depois prensado. A sinterização foi feita por duas técnicas diferentes: pela técnica PIES (Pulverized and Intermixed Elements of Sintering), e pelo procedimento cerâmico convencional. Uma amostra preparada pela General Electric usando a técnica de prensagem a quente (Hot-Pressing), foi usada para comparação.

As amostras das cerâmicas foram polidas com lixas 400, 600, e 1000 e depois foram lapidadas com alumina (0.3 μ m). Um ataque químico com reagente CP4-A foi obtido com um tempo de 5 seg. para evidenciar as microestruturas. As análises químicas das ligas e das cerâmicas foram feitas num microscópio eletrônico digital Zeiss DSM-960 equipado com o sistema EDX Link QX 2000. A caracterização do material em termos do número de Ioffe está em andamento.

3. Resultados e Discussão:

Microestruturas dendríticas foram observadas nas amostras fundidas sem campo elétrico. As ligas obtidas por ECZ apresentaram uma atenuação da segregação do germânio em todo o material e, conseqüentemente, uma melhor distribuição deste, em relação àquelas obtidas por crescimento sem campo (CZ), ou por técnicas de simples fusão. A alteração na incorporação

de dopantes em semicondutores por técnicas de crescimento de cristais com campo elétrico é devido predominantemente ao efeito Peltier⁵.

A análise química da liga obtida por crescimento Czochralski com campo aplicado, é mostrado na Tabela-I.

O cristal media aproximadamente 17 mm de comprimento, e a análise foi feita em três regiões distintas (4.5 mm x 4.5 mm), a fim de termos uma idéia da composição e distribuição do soluto ao longo de todo o cristal. Em cada uma das três regiões analisadas, observa-se tipicamente três microregiões distintas: uma clara, uma cinza e outra escura, (Tabela-I e Figura - 1c).

Tabela I: Análise química da liga de Silício-Germânio obtida por crescimento ECZ

		Si (% atômica)	Ge (% atômica)
Região:	Início	93.5 ± 0.3	6.5 ± 0.1
	Meio	93.3 ± 0.3	6.7 ± 0.2
	Fim	92.9 ± 0.3	7.1 ± 0.2
Microregião:	Clara	92.0 ± 0.3	8.0 ± 0.2
	Cinza	93.4 ± 0.3	6.6 ± 0.2
	Escura	94.5 ± 0.3	5.5 ± 0.2

Estes resultados demonstram a eficiência do processo de homogeneização da liga por efeito Peltier. O mesmo grau de homogeneidade foi obtido em outros pontos da amostra.

O pó da liga apresentou uma densidade de 2,9865 g/cm³. As cerâmicas (pastilhas cilíndricas com 3,0 mm de espessura, e 14 mm de diâmetro) foram também analisadas em várias regiões distintas, a fim de termos uma idéia da composição média e distribuição do germânio ao longo de cada uma das cerâmicas, dentro e fora dos grãos. E os resultados encontrados nas três técnicas estão mostrados na Tabela-II:

Tabela -II. Análise química regional (em % atômica) e densidade das amostras obtidas pelas diversas técnicas

Técnica	Si	Ge	Densidade (g/cm ³)
PIES	87.0 ± 0.5	13.0 ± 0.5	2.2770
Convencional	80.5 ± 0.2	19.53 ± 0.3	2.2606
Hot-Pressing	76.9 ± 0.3	23.1 ± 0.5	3.0070

Em cada uma das três cerâmicas, observa-se tipicamente três tipos de grãos: um claro, um cinza e outro escuro, (Figuras - 2a-2c). Numa análise puntual destes grãos encontramos os resultados mostrados na Tabela - III

Os resultados apresentados pela prensagem a quente demonstram a eficiência do processo de sinterização com boa homogeneidade da cerâmica como um todo; outros pontos da amostra mostram o mesmo grau de homogeneidade. Comprova-se uma porcentagem maior de germânio conforme a tonalidade de cinza tende do preto ao branco. Entretanto o efeito do contraste nas microfotografias não pode ser diretamente relacionado com a composição química, porque este foi realçado para demonstrar as diferentes fases encontradas, sem o que não seria possível observar as microestruturas.

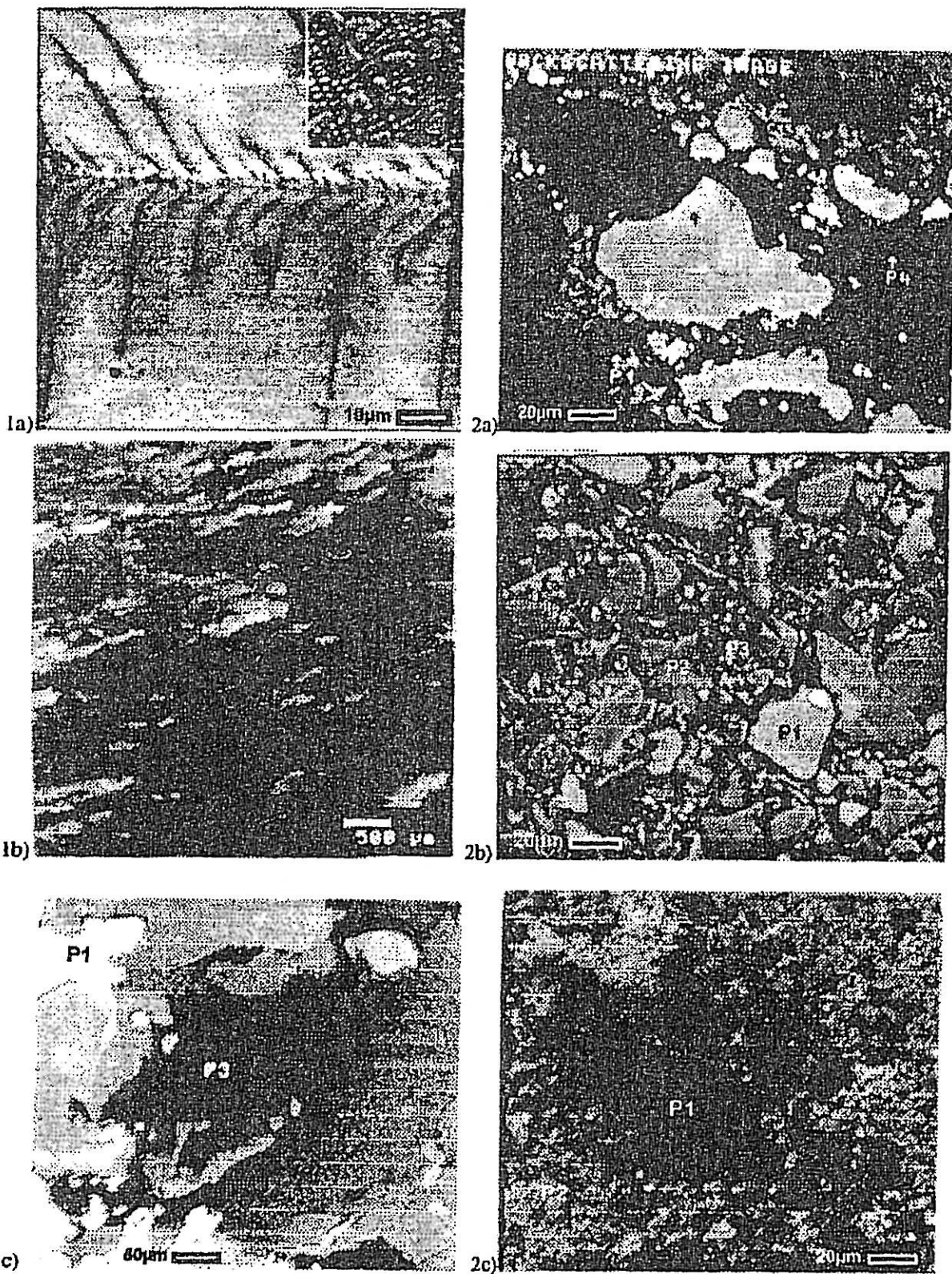


Figura 1a) Superfície da liga mostrando uma estrutura dendrítica, com várias dendritas em formação. b) Frentes de resfriamento no cristal crescido por técnica ECZ. c) Microregiões da liga feitas com realçamento de contraste para distinguir fases químicas ligeiramente diferentes.

Figura 2 a) Aspecto da microestrutura cerâmica obtida pelo método PIES. b) Processamento cerâmico convencional. c) Pela técnica de prensagem à quente.

A eficiência da homogeneização pela aplicação do campo elétrico pode ser atribuída à mudança na velocidade de solidificação pelo efeito Peltier durante o crescimento, que levou a um congelamento do germânio na estrutura cristalina do silício. Esta mudança produziu convecções que agitou o líquido logo após a interface, de forma que destruiu os efeitos de gradientes de concentração e do subresfriamento constitucional, levando o líquido a se solidificar de uma forma mais homogênea do que aquela solidificação produzida pelas outras técnicas.

Tabela -III. Análise química puntual das microregiões de cada amostra (ver Figuras 2a-c)

Grãos	Si (% atômica)	Ge (% atômica)
(PIES) P1 - Escuro	99.0-100.0 ± 0.3	1.0-0.0 ± 0.2
P2 - Cinza	63.0 ± 0.3	37.0 ± 0.2
P3 - Claro	40.0 ± 0.3	60.0 ± 0.2
P4 - Fora do Grão	90.0-95.0 ± 0.5	10.0-5.0 ± 0.5
(Convencional) P1-Claro	65.6-75.5 ± 0.2	34.4-24.5 ± 0.5
P2 - Cinza	87.8-88.6 ± 0.2	12.2-11.4 ± 0.4
P3 - Fora do Grão	75.1-79.6 ± 0.2	24.9-20.4 ± 0.4
(Hot-Pressing) P1- Escuro	86.8 ± 0.3	13.2 ± 0.4
P2 - Forado Grão	67.7 ± 0.3	32.3 ± 0.5

Comparando-se estes resultados com aqueles que foram obtidos por um processo de resfriamento normal de fusão de ligas, nós vemos que o crescimento dendrítico típico de uma solidificação de fundido, foi aniquilado na sua fase inicial, pelos fatores mencionados acima. Ou seja embora o cristal apresente uma estrutura de lingote, com um crescimento que acompanha a direção do fluxo de calor, este foi impedido pelo efeito Peltier de chegar ao estágio dendrítico, que é altamente segregado.

Os procedimentos cerâmicos demonstram grande diferença no produto final no que diz respeito à composição química e a densidade. O método PIES produziu uma cerâmica de baixíssima qualidade. A manuseabilidade e resistência do compacto verde, apresentou-se frágil e de difícil ejeção da matriz. O ligamento mecânico (reação de estado sólido) apresentou-se irregular com regiões onde não houve uma difusão efetiva dos elementos. Observou-se ainda alta porosidade, crescimento irregular dos grãos, e grande número de inclusões (possivelmente óxidos). Contudo a técnica PIES realizada com os cuidados necessários parece bastante promissora na obtenção de termoelementos, principalmente no Brasil, onde montagens de Hot-Pressing acoplados a sistemas de altos vácuos são raros.

O método cerâmico convencional apresenta melhoras em relação ao método PIES no que diz respeito a homogeneidade dos grãos e a composição química, mas certamente é mais caro porque necessita da fusão prévia da liga com boa homogeneidade. Contudo o uso do campo elétrico parece contornar o problema com a técnica Czochralski, podendo ser aplicado a outras técnicas de crescimento com o mesmo sucesso. Em termos da manuseabilidade, resistência do compacto verde, fragilidade, dificuldade de ejeção da matriz densidade e porosidade, as duas técnicas são equivalentes. A difusão no estado sólido para as dimensões da microestrutura destas cerâmicas pareceu atenuar as diferenças de composição, e o efeito de homogeneização foi satisfatório. Porém é necessário um estudo sistemático para controlar os tamanhos e o crescimento

dos grãos em função do tempo de moagem, da temperatura e do tempo de sinterização para obter uma melhor regularidade de crescimento dos mesmos. A inclusão de material indesejado também ocorreu, formando possivelmente carbeto por causa do ligante usado (Tolueno). Dos três processos de obtenção das cerâmicas o melhor, em relação a densidade, porosidade, controle do tamanho e regularidade dos grãos, homogeneidade na composição química é sem dúvida a prensagem a quente. Porém no Brasil só há um equipamento deste tipo, localizado no Instituto Nacional de Tecnologia no Rio de Janeiro. Por outro lado a obtenção de uma liga homogênea não é um assunto fechado, e apresenta várias perspectivas, tanto experimentais como teóricas.

4. Conclusão

A liga obtida por técnica ECZ apresentou boa homogeneidade e foi possível preparar uma cerâmica melhor do que pelo método PIES contudo a densidade, a regularidade dos grãos depende do processamento cerâmico utilizado e o melhor método de se controlar o crescimento dos grãos e a difusão do estado sólido e pela técnica de prensagem a quente.

5. Referências Bibliográficas:

1. J. Dismukes, F. D. Rosi; A. I. Ch. E - I. Chem. E. SYMPOSIUM Séries no. 5 (London Instr. Chem. Engrs.), (1965)
2. J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman and D. S. Beers, J. Appl. Phys. 35 2899, (1964)
3. R. S. Erofeev, G. K. Iordanishvili and A. V. Petrov, Soviet Physics Solid State, 7 (10), p.2470, April (1966).
4. O. A. Golikova, E. K. Iordanishvili and A. V. Petrov; Soviet Physics - Solid State, 8 (2), February 397 (1966).
5. W. A. Pfann and R. S. Wagner - Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 224, p. 1139-1146, Dec. (1962).
6. Edson Salvador Octaviano, "Influência do campo elétrico na segregação de dopantes durante o processo de crescimento de cristais pelo método Czochralski" Tese de Doutorado - DFCM-IFQSC/USP - São Carlos-Brasil em Setembro de (1991).

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq, FINEP, CAPES, e ao CTA-IEAV/ENU pelo apoio dado à realização deste trabalho.