

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**"ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO E DO  
PROCESSAMENTO CERÂMICO DE LIGAS  
DE SILÍCIO-GERMÂNIO PARA APLICAÇÕES  
TERMOELÉTRICAS"**

Lucas Máximo Alves

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências-Física Aplicada. Área de Concentração em Física e Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michel André Aegerter

**São Carlos - SP  
Julho - 1995**

Alves, Lucas Máximo  
Estudo da solidificação e do processamento cerâmico  
de ligas de Si-Ge para aplicações termoelétricas/Lucas Máximo  
Alves.—São Carlos, 1995.  
261p.

Dissertação (Mestrado)--Instituto de Física de São Carlos, 1995.

Orientador: Prof. Dr. Michel André Aegerter

1. Termoeletricidade. 2. Procesamento cerâmico.  
3.Semicondutores.  
I. Título.

**ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO E DO PROCESSAMENTO CERÂMICO  
DE LIGAS DE *Si-Ge* PARA OBTENÇÃO DE ELEMENTOS TERMOELÉTRICOS**

**PREPARATION OF THERMOELECTRICAL ELEMENTS FROM *Si-Ge* ALLOY BY  
CERAMIC PROCESSING**

**Lucas Máximo Alves, Michel André Aegerter** (orientador)

Departamento de Física e Ciências dos Materiais, Instituto de Física de São Carlos-  
Universidade de São Paulo, Caixa postal 369, CEP - 13560 - 250, Fone (0162) - 749196,

Fax (0162) - 713616, São Carlos - SP-Brasil

Processo Mãe: 610.038/91-5

Processo Individual: 160.366/92-5

Bolsa: CNPq/RHAE

Nível: Mestrado

Ingresso: Fevereiro/1992

# FOLHA DE APROVAÇÃO

**Dedicatória: À minha esposa Lair  
e nossas filhas Lis Engedi  
e Lais Hadassa (*in memorium*)**

## Agradecimentos

Dou graças a Deus por ter me dado tudo o que precisei para realizar este trabalho:

Aos meus pais Luiz Máximo Rodrigues e Gercina Alves de Queiroz Rodrigues por tudo que fizeram por mim e para mim.

Ao prof. Michel André Aegerter pela orientação deste trabalho e pelo apoio como amigo.

Ao Centro Técnico Aeroespacial, ao Instituto de Estudos Avançados, à Divisão de Energia Nuclear, aos amigos Paulo Antônio Ferreira, e Artur da Cunha Menezes Filho, pelos equipamentos, pelas verbas e por todo o apoio dispensado.

Ao Odílio B. G. de Assis pela orientação no início deste trabalho

Ao colega Edson Octaviano pela ajuda nas tentativas de crescimento do primeiro cristal da liga de *Si-Ge* por técnica Czochralski com campo elétrico.

Ao colega Flávio Politi da UFSCar, pelas valiosas discussões.

Aos técnicos da oficina mecânica:

Carlinhos chefe da oficina, ao João, e ao Robertinho por toda atenção e apoio dispensado.

Ao Ferri pela construção da câmara de vácuo, do sistema da técnica Laser-Flash.

Ao Steffani pela construção do cadinho e da matriz de grafite para o Hot-Pressing

Aos técnicos do laboratório do Grupo de Materiais Vitreos e Cerâmicos:

Marcos Semenzato pela montagem do Laser do sistema da técnica Laser-Flash, pela ajuda nas medidas de picnometria, sedigrafia, porosimetria, etc.

Jorge Novi pela ajuda com os cilindros de argônio, fornos, DTA, DSC, etc.

Geraldo Frigo pela ajuda com os produtos químicos, e equipamentos, etc.

Cláudio Massaki Kakuda pelos testes e montagens dos controladores de temperatura dos fornos, e ajuda na solução dos demais “pepinos” eletrônicos.

As secretárias:

Amália e Isabel Rosani, pela atenção e carinho com que encaminharam tudo o que precisei.

Ao pessoal da oficina de ótica pelas lentes e janelas óticas.

Ao Edivaldo pelas ampolas de quartzo

Ao Cássio pelos cadinhos de quartzo e produtos químicos.

Ao João Frigo pela amizade e pela ajuda com o forno Kokusay.

Aos colegas e técnicos do Departamento de Materiais da EESC, em particular ao Sr. Alcides Robles pela ajuda com o forno de indução, pela amizade e por toda ajuda dispensada.

Aos professores, José Carlos da Rocha e Jamil Dualibi do INT-Rio de Janeiro pela sinterização com o sistema Hot-Pressing

Ao Marcelo Assumpção pelas horas e horas passadas no Microscópio Eletrônico.

A Cláudia pela ajuda nas medidas do coeficiente Seebeck

Ao Augusto pelas medidas de Raios-X

Ao professor Samuel Irati do Departamento de Materiais da EESC, pelas valiosas discussões sobre teoria de solidificação.

A amiga Bené pelas figuras e imagens digitalizadas pelo HP-scanner do LIE.

Ao amigo Márcio Caligiuri pela impressão das versões preliminares deste trabalho.

Ao amigo Maurício Simões pelas valiosas discussões

A todos os colegas que direta ou indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho.

Ao meu irmão Lincoln pelas horas cedidas em seu computador para as correções.

Ao meu irmão caçula Lauriberto pelos desenhos, e correções de português.

Aos amigos pelo conforto nas horas difíceis.

E um agradecimento muito especial aos irmãos em Cristo Jesus: Ercília e Arlindo Iroldi, Alexandre e Maria Alice, pelas orações que me fortaleceram e me fizeram prosseguir e concluir este trabalho.

O autor agradece a FAPESP, CNPq, FINEP, CAPES, e ao CTA-IEAV/ENU pelo apoio dado à realização deste trabalho.

# Sumário

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

**Parte I - FUNDAMENTOS TEÓRICOS** **1**

**I - INTRODUÇÃO** **2**

APRESENTAÇÃO 2

1.1 - OS EFEITOS TERMOELÉTRICOS 2

1.2 - O DESENVOLVIMENTO DA TERMOELETRICIDADE 3

1.3 - VANTAGENS E USO DOS FENÔMENOS TERMOELÉTRICOS 6

1.4 - DESVANTAGENS DA CONVERSÃO DE ENERGIA POR EFEITOS  
TERMOELÉTRICOS 7

1.5 - MATERIAIS TERMOELÉTRICOS 8

1.6 - AS LIGAS DE *Si-Ge* 9

1.6.1 - Preparação das ligas e dopantes 11

1.6.2 - Considerações iniciais sobre as condições de solidificação das ligas  
de Silício-Germânio: Proposição do problema 11

1.7 - OBJETIVOS DO TRABALHO 14

1.8 - METODOLOGIA UTILIZADA	15
1.9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20
<b>II - TEORIA DA TERMOELETRICIDADE: OS FENÔMENOS TERMOELÉTRICOS</b>	<b>23</b>
INTRODUÇÃO	23
2.1 - DESCRIÇÃO DOS EFEITOS TERMOELÉTRICOS: RELAÇÕES BÁSICAS	23
2.1.1 - Efeito Joule	23
2.1.2 - Efeito Thomson	24
2.1.3 - Efeito Peltier e Bridgman	25
2.1.4 - Efeito Seebeck	26
2.2 - DISTRIBUIÇÃO ESTACIONÁRIA DE TEMPERATURA NUM MATERIAL AQUECIDO PELA PASSAGEM DE UMA CORRENTE ELÉTRICA	27
2.3 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
<b>III - MODELO TEÓRICO DE UMA LIGA BINÁRIA IDEAL</b>	<b>32</b>
INTRODUÇÃO	32
3.1 - SOLUÇÕES SÓLIDAS BINÁRIAS E IDEAIS	32
3.1.1 - A Energia Livre de Gibbs de Soluções Binárias	33
3.1.2 - Soluções Ideais	35
3.2 - CÁLCULO DO DIAGRAMA DE FASE DE UMA LIGA BINÁRIA IDEAL	40
3.2.1 - A Curva de Equilíbrio Sólido-Líquido da liga de <i>Si-Ge</i>	44
3.2.2 - Cálculo do Coeficiente de Segregação de Equilíbrio a partir do Diagrama de Fases	47
3.3 - CÁLCULO DA ENTROPIA DE FUSÃO DA LIGA DE <i>Si-Ge</i>	49
3.4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
<b>IV - SOLIDIFICAÇÃO DE UM MATERIAL COM CAMPO ELÉTRICO APLICADO</b>	<b>52</b>
INTRODUÇÃO	52
4.1 - FLUXO DE CALOR NA SOLIDIFICAÇÃO DE UM MATERIAL COM CAMPO ELÉTRICO APLICADO: DEFINIÇÃO DA VELOCIDADE PELTIER	52
4.2 - UM ESTUDO FENOMENOLÓGICO DA INFLUÊNCIA DO CAMPO	

ELÉTRICO NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO DE UMA SUBSTÂNCIA PURA	56
4.2.1 - Considerações gerais sobre o crescimento de um cristal	56
4.2.1.1 - Efeito das variações na velocidade de crescimento do cristal devido a flutuações no incremento de massa	57
4.2.1.2 - Relação entre a variação na velocidade de puxamento e a variação no diâmetro do cristal	58
4.2.2 - Influência do campo elétrico na Solidificação Unidimensional Isotérmica ou durante o crescimento de um cristal de uma substância pura	61
4.3 - UM ESTUDO FENOMENOLÓGICO DA INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO DE UMA LIGA	67
4.3.1 - Solidificação Normal ou de Não-Equilíbrio	67
4.3.2 - Natureza da separação entre as linhas <i>Solidus</i> e <i>Liquidus</i> do Diagrama de Fases de uma liga	68
4.3.3 - Rejeição e Segregação de soluto numa liga	69
4.3.4 - Camada de Contorno	71
4.3.5 - Considerações gerais sobre resultados anteriores obtidos para ligas	72
4.3.6 - Efeito das variações na velocidade de solidificação ou crescimento de uma liga	73
4.3.7 - Influência do campo elétrico no crescimento de materiais óxidos e semicondutores	74
4.3.8 - Influência do campo elétrico na solidificação de uma liga	75
4.4 - COEFICIENTE DE SEGREGAÇÃO E CONTROLE DA COMPOSIÇÃO NA FUSÃO E DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO DE UMA LIGA DE <i>Si-Ge</i>	82
4.5 - VARIAÇÃO DA TAXA CRÍTICA DE CRESCIMENTO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO: CRITÉRIO DA HOMOGENEIDADE DE DISMUKES	86
4.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
<b>V - TÉCNICAS DE FUSÃO E SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS SEMICONDUTORAS DOPADAS CRISTALINAS OU POLICRISTALINAS</b>	<b>97</b>
INTRODUÇÃO	97
5.1 - CRESCIMENTO EPITAXIAL	97
5.2 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS	98
5.2.1 - Puxamento pelo método Czochralski	99
5.3 - OBTENÇÃO DE POLICRISTAIS SEMICONDUTORES POR TÉCNICAS DE SIMPLES FUSÃO DOS COMPONENTES DA LIGA	102

5.4 - TÉCNICAS DE HOMOGENEIZAÇÃO DAS LIGAS SEMICONDUTORAS	103
5.4.1 - Técnicas de homogeneização de ligas por Têmpera Ultra-Rápida ou RQM (Rapid Quenching Method)	103
5.4.1.1 - Solidificação por resfriamento rápido da liga (têmpera ou vazamento)	104
5.4.1.2 - Solidificação rápida por super-resfriamento	106
5.5 - LIGAMENTO MECÂNICO (MECHANICAL ALLOYING)	108
5.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
<b>VI - TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DAS CERÂMICAS TERMOELÉTRICAS: TECNOLOGIA DO PÓ</b>	<b>111</b>
INTRODUÇÃO	111
6.1 - SINTERIZAÇÃO DOS PÓS DOS ELEMENTOS MISTURADOS	112
6.1.1 - Método da formação de liga pela sinterização dos Pós Discretos Misturados: PIES ( <i>Pulverized and Intermixed Elements of Sintering</i> )	112
6.1.2 - Método dos Pós Discretos Prensado a Quente (Hot-Pressing-PIES)	115
6.2 - FUSÃO SEGUIDO DO PROCESSAMENTO CERÂMICO	116
6.2.1 - Método Cerâmico Convencional de Tecnologia do Pó	116
6.2.2 - Prensagem a Quente (Hot-Pressing)	117
6.3 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
<b>Parte II - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>121</b>
<b>VII - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS: FUSÃO DAS LIGAS, OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS CERÂMICAS</b>	<b>122</b>
INTRODUÇÃO	122
7.1 - PROCEDÊNCIA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS	122
7.2 - PESAGEM DO Si E DO Ge	123
7.3 - PREPARAÇÃO DA MISTURA DOS PÓS DE Si E Ge	124
7.4 - DESCRIÇÃO DETALHADA DAS TENTATIVAS DE OBTENÇÃO DAS	

LIGAS	125
7.4.1 - Processos de simples fusão	125
7.4.1.1 - Fusão dos pós misturados por Arco-Voltaico ou por Feixe de Elétrons com Quenching	125
7.4.1.2 - Fusão dos pós misturados, num forno a indução com resfriamento rápido em água (Quenching)	127
7.4.1.3 - Fusão num forno a resistência com fluxo de argônio sem puxamento do cristal e resfriamento feito sem e com campo elétrico aplicado (por efeito Peltier)	131
7.4.2 - Processos de crescimento de cristais	131
7.4.2.1 - Fusão e puxamento do cristal pela técnica de crescimento Czochralski sem (CZ) e com (ECZ) campo elétrico aplicado	132
7.5 - TENTATIVA DE HOMOGENEIZAÇÃO DA LIGA DE <i>Si-Ge</i>	138
7.6 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DAS LIGAS PARA CARACTERIZAÇÃO	140
7.6.1 - Usinagem	140
7.6.2 - Polimento metalográfico	141
7.6.3 - Ataque químico	141
7.7 - OBTENÇÃO DAS CERÂMICAS: PROCEDIMENTOS DOS PROCESSAMENTOS CERÂMICOS	141
7.7.1 - Formação de liga pela sinterização dos Pós Discretos Misturados: Método PIES (Pulverized and Intermixed Elements of Sintering)	142
7.7.2 - Processamento Cerâmico Convencional da liga de $Si_{80}Ge_{20}$	144
7.7.3 - Técnica de Prensagem a Quente (Hot-Pressing)	155
7.8 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DAS CERÂMICAS PARA CARACTERIZAÇÃO	156
7.8.1 - Usinagem	156
7.8.2 - Polimento cerâmico	156
7.8.3 - Ataque químico	156
7.9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158
<b>VIII - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES</b>	
<b>160</b>	
INTRODUÇÃO	160
8.1 - PÓS DOS ELEMENTOS DE PARTIDA DA LIGA	163
8.1.1 - Caracterização microestrutural e química dos pós dos elementos de partida da liga	163

8.1.1.1 - Densidade dos pós dos elementos da liga	163
8.1.1.2 - Medida da distribuição do tamanho das partículas dos pós dos elementos por técnica de sedimentação: Análise Sedigráfica	164
8.1.1.3 - Medida da área superficial dos pós dos elementos por técnicas de sedimentação e porosimetria de mercúrio	164
8.1.1.4 - Análise química dos pós dos elementos da liga	166
8.1.1.5 - Medida dos parâmetros de rede dos pós dos elementos por técnica de difração de Raios-X	167
8.1.2 - Discussão	168
8.2 - LIGAS DE SILÍCIO-GERMÂNIO	170
8.2.1 - Caracterização microestrutural e química da liga fundida por Arco-Voltaico	170
8.2.1.1 - Medida da densidade da liga	170
8.2.1.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química da liga de <i>Si-Ge</i>	170
Análise metalográfica da liga	171
Análises químicas da liga por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)	172
8.2.2 - Discussão	174
8.2.3 - Caracterização microestrutural e química da liga fundida num forno a Indução com Têmpera (Quenching)	175
8.2.3.1 - Medida da densidade da liga	175
8.2.3.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química da liga de <i>Si-Ge</i>	176
Análise metalográfica da liga	176
Análises químicas da liga por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)	179
8.2.4 - Discussão	182
8.2.5 - Caracterização microestrutural e química da liga fundida num forno a resitência com fluxo de argônio sem puxamento do cristal	183
8.2.5.1 - Medida da densidade da liga	183
8.2.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química da liga de <i>Si-Ge</i>	184
Observação e análise metalográfica da liga	184
8.2.6 - Discussão	186
8.2.7 - Caracterização microestrutural e química do cristal da liga crescida por técnica Czochralski num forno a resitência com fluxo de argônio e campo elétrico aplicado	187
8.2.7.1 - Medida da densidade da liga	187
8.2.7.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química da liga de <i>Si-Ge</i>	187

	Análise metalográfica da liga	
188		
	Análises químicas da liga por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)	189
	8.2.8 - Discussão	192
8.3 - O PÓ DA LIGA MOÍDA DE Si-Ge		
196		
	8.3.1 - Caracterização microestrutural e física do pó da liga moída	196
	8.3.1.1 - Medida da densidade do pó da liga	196
	8.3.1.2 - Medida da distribuição do tamanho das partículas do pó da liga por técnica de sedimentação	196
	8.3.1.3 - Medida da área superficial do pó da liga por técnicas de sedimentação e porosimetria de mercúrio	197
	8.3.1.4 - Medida dos parâmetros de rede do pó da liga por técnica de difração de Raios-X (lei de Viegard)	198
	8.3.2 - Caracterização física da liga termoelétrica	199
	8.3.2.1 - Medidas de Análise Térmica Diferencial - ATD	199
	8.3.2.2 - Medida do calor específico	203
	8.3.3 - Discussão	206
8.4 - AS CERÂMICAS TERMOELÉTRICAS		208
	8.4.1 - Caracterização microestrutural e química das cerâmicas preparadas pela técnica PIES	208
	8.4.1.1 - Medida da densidade das cerâmicas	208
	8.4.1.2 - Medida dos parâmetros de rede da cerâmica preparada pela técnica PIES por técnica de difração de raios-X	210
	8.4.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química da cerâmica preparada pela técnica PIES	211
	Análise micrográfica e microestrutural das cerâmicas	211
	Medidas do tamanho dos grãos	211
	Análises químicas das cerâmicas por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)	212
	8.4.2 - Discussão	214
	8.4.3 - Caracterização microestrutural e química das cerâmicas preparadas pela técnica de processamento cerâmico CONVENCIONAL	215
	8.4.3.1 - Medida da densidade das cerâmicas	215
	8.4.3.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química da cerâmica preparada pela técnica CONVENCIONAL	216
	Análise micrográfica e microestrutural	216
	Medidas do tamanho dos grãos	216
	Análises químicas das cerâmicas por Dispersão de Energia	

de Raios-X (EDX)	217
8.4.4 - Discussão	218
8.4.5 - Caracterização microestrutural e química das cerâmicas preparadas pela técnica Prensagem a Quente (Hot-Pressing)	218
8.4.5.1 - Medida da densidade	218
8.4.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química da cerâmica preparada pela técnica de Prensagem a Quente	219
Análise micrográfica e microestrutural da cerâmica	219
Medidas do tamanho dos grãos	
Análises químicas da cerâmica por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)	220
8.4.6 - Discussão	220
8.4.7 - Caracterização física das cerâmicas termoelétricas	221
8.7.1 - Medida do coeficiente Seebeck ou Potência Termoelétrica	223
8.4.8 - Discussão	224
8.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	225
<b>IX - CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>227</b>
9.1 - DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS DO TRABALHO	227
9.1.1 - Tratamento teórico	227
9.1.2 - Obtenção das ligas	229
9.1.3 - Obtenção das cerâmicas	230
9.2 - CONCLUSÕES	233
9.3 - PERSPECTIVA EXPERIMENTAIS FUTURAS DO TRABALHO	234
9.4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	235
<b>ANEXOS</b>	
<b>236</b>	
A1 - HISTÓRICO DA TERMOELETRICIDADE	236
A2 - HISTÓRICO DO PROCESSAMENTO PARA FABRICAÇÃO DOS ELEMENTOS TERMOELÉTRICOS	240
A3 - FATOS RELACIONADOS AOS ELEMENTOS DA LIGA	240
A3.1 - Estrutura cristalina do silício e do germânio	240
A3.2 - Silício e germânio: características físicas e químicas	242
A3.3 - Cálculo da mobilidade iônica em função do coeficiente de difusão	243

A4. RESULTADOS REFERENTES A TERMODINÂMICA QUÍMICA DA LIGA DE <i>Si-Ge</i>	244
A4.1 - Cálculo da variação da energia livre na transição sólido-líquido de uma substância pura	244
A4.2 - Força promotora da solidificação dos materiais	246
A4.3 - Coeficiente de segregação de equilíbrio do sistema <i>Si-Ge</i>	248
A4.4 - Coeficiente de atividade química ao longo da curva <i>liquidus</i>	248
A4.5 - Uma equação paramétrica para a curva <i>liquidus</i>	250
A4.6 - Anomalia na curva de resfriamento do sistema <i>Si-Ge</i>	250
A5. - CÁLCULO DO SUPER-RESFRIAMENTO MÁXIMO DAS LIGAS DE <i>Si-Ge</i>	252
A6 - FATOS REFERENTES AO DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	254
A6.1 - Cadinho de grafite	254
A6.2 - Descrição do forno puxador de cristal pela técnica Czochralski	255
A6.3 - Parâmetros usados no 3 <sup>o</sup> ensaio de crescimento do cristal de <i>Si-Ge</i> por técnica Czochralski	255
A6.4 - Medida da densidade do pó da liga moída	256
A6.5 - Medida da densidade das cerâmicas termoelétricas	257
A6.6 - Montagens e Desenhos	258
A7 - RELAÇÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO, PARÂMETRO DE REDE E DENSIDADE PARA LIGAS DE <i>Si-Ge</i>	260
A8 - CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA CERÂMICA GEP-3	260

## APÊNDICES

## GLOSSÁRIO

## ÍNDICE DE AUTORES

## ÍNDICE REMISSIVO

# Lista de Figuras

## Capítulo I:

Figura - 1.1 Faixa de potência e fontes de combustível de geradores termoelétricos.

Figura - 1.2 Esquema bidimensional da estrutura cristalina de uma liga de silício-germânio homogênea, fortemente dopada, mostrando o espalhamento de fônons em torno do germânio.

Figura - 1.3 Diagrama esquemático das bandas de energia nos materiais semicondutores: silício e germânio.

Figura - 1.4 Fluxograma dos procedimentos de preparação das ligas e das cerâmicas termoelétricas realizados neste trabalho. Parte I. Obtenção das ligas. Parte II. Obtenção das cerâmicas. \_\_\_\_\_ Rota seguida      - - - - - Rota sugerida ou opcional.

## Capítulo II:

Figura - 2.1 Efeito Joule num material cilíndrico homogêneo condutor ou semicondutor.

Figura - 2.2 Efeito Thomson num material cilíndrico homogêneo condutor ou semicondutor.

Figura - 2.3 Efeito Peltier e Bridgman numa junção de dois materiais cilíndricos condutores ou semicondutores.

Figura - 2.4 Efeito Seebeck numa junção de dois materiais cilíndricos condutores ou semicondutores.

## Capítulo III:

Figura - 3.1 Energia livre da mistura dos elementos de uma liga binária.

Figura - 3.2 Variação da energia livre  $G_1$  antes da mistura com a composição da liga ( $X_A$  ou  $X_B$ ).

Figura - 3.3 Energia livre da mistura para uma solução ideal.

Figura - 3.4 Energia livre molar para uma solução sólida ideal. Esta é uma combinação das Figuras - 3.2 e 3.3.

Figura - 3.5 Energia livre para soluções sólidas e líquidas, abaixo do ponto de fusão do componente *A* mas acima do ponto de fusão do componente *B*.

Figura - 3.6 Diagrama de fases para o caso onde os componentes *A* e *B* formam soluções ideais em ambos os estados sólido e líquido.

Figura - 3.7 Diagrama de fases para o sistema *Si-Ge* aproximadamente ideal.  $\Delta$  curva de resfriamento;  $\bullet$  curva de aquecimento. Linha sólida: curva experimental; Linha pontilhada: curva calculada por C. D. Thurmond, Journ. Electrochem. Soc. v. 57, 827, 1953.

Figura - 3.8 Ajuste dos resultados experimentais do diagrama de fases do sistema *Si-Ge* obtido por Stöhr e Klemm (Figura - 3.7) à expressão (3.52).

#### Capítulo IV:

Figura - 4.1 Aspecto do cristal crescido por técnica Czochralski em regime estacionário.

Figura - 4.2 Equivalência do crescimento de um cristal devido a flutuações no acúmulo de massa: a) mesmo diâmetro mas com uma compensação feita com o aumento na velocidade de crescimento; b) mesma velocidade de crescimento mas com uma compensação feita com um aumento no diâmetro.

Figura - 4.3 Solidificação unidimensional com um campo elétrico aplicado às extremidades do material.

Figura - 4.4 Esquema do forno para puxamento de monocristais pelo método de crescimento Czochralski com campo elétrico aplicado.

Figura - 4.5 Aspecto do cristal de *Ge* (puro) obtido por Vojdani (1974), crescido pela técnica de puxamento Czochralski com campo elétrico aplicado.

Figura 4.6 Aspecto dos cristais de *SiAl* obtidos por Octaviano (1991) crescido pela técnica de puxamento Czochralski com campo elétrico aplicado a) **CS-2** e b) **CS-3**.

Figura - 4.7 Partes de um diagrama de fases hipotético para um sistema ideal onde  $k = C_S / C_L$  é constante e o ponto de solidificação do solvente é: a) abaixado pelo soluto;  $k_O < 1$ . b) aumentado pelo soluto;  $k_O > 1$ .

Figura - 4.8 Aparecimento da camada de contorno devido a diferença de solubilidade do soluto entre as fases sólida e líquida da liga e devido a baixas taxas de difusão do soluto a) no líquido, para  $k_O < 1$  e b) no sólido, para  $k_O > 1$ .

Figura - 4.9 Variações na concentração do soluto a partir da interface S/L para  $k_O < 1$  dadas pelas variações na velocidade de crescimento, no coeficiente de difusão e no coeficiente de segregação.

Figura - 4.10 Efeito da variação da velocidade de crescimento na distribuição local de soluto no líquido: a) velocidade de crescimento diminuída b) velocidade de crescimento aumentada (Campos Filho 1978), onde  $R = v + v_p$ .

Figura - 4.11 Super-resfriamento constitucional à frente da interface, mostrando os dois gradientes de temperatura aplicados a) para  $k_0 < 1$  e b) para  $k_0 > 1$ .

Figura - 4.12 Variação do coeficiente efetivo de segregação  $k_{eff}$  em função da taxa de crescimento.

Figura - 4.13 Variação da razão crítica de crescimento  $V_C$  em função da composição; ○ região de cristais homogêneos, ● região de cristais inhomogêneos.

### Capítulo V:

Figura - 5.1 Esquema de um aparelho de puxamento tipo Czochralski.

Figura - 5.2 Aspecto do cristal crescido por técnica Czochralski.

Figura - 5.3 Velocidade de puxamento do cristal versus a razão entre o seu diâmetro e o diâmetro do cadinho, para vários valores de  $k = \rho_S/\rho_L$  (Pamplim 1980).

Figura - 5.4 Montagem do forno usado na solidificação por Têmpera Ultra-Rápida ou RQM, com p" a de quartzo ....

Figura - 5.5 Forno a Indução. Processo adotado pelo JPL e Laboratórios Sandia para a fusão da liga de *Si-Ge + Dopantes*.

Figura - 5.6 Gráfico do resfriamento de um material (Temperatura x tempo) com barreira para nucleação.

Figura - 5.7 Ciclos térmicos de resfriamento para a obtenção de um material homogêneo numa Solidificação Ultra-Rápida por Super-Resfriamento (RQM).

Figura - 5.8 Seqüência de passos na fluxagem com estrangulamento da ampola.

### Capítulo VI:

Figura - 6.1 Fluxograma do procedimento padrão de preparação do material cerâmico segundo o método dos Pós Discretos ou PIES (*Pulverized and Intermixed Elements of Sintering*).

Figura - 6.2 Fluxograma do procedimento padrão de preparação do material cerâmico segundo o método dos Pós Discretos Prensados a Quente ou PIES-Hot-Pressed (*Pulverized and Intermixed Elements of Sintering Hot-Pressed*).

Figura - 6.3 Fluxograma geral dos procedimentos cerâmicos: dos Pós Discretos (PIES) e dos Pós Discretos Prensados a Quente (PIES-Hot-Pressing).

Figura - 6.4 Fluxograma geral do procedimento padrão de preparação do material cerâmico segundo as técnicas de processamento: Convencional e Prensagem a Quente (Hot-Pressing) a partir da liga previamente fundida.

Figura - 6.5 Fluxograma geral dos procedimentos cerâmicos Convencional e Prensagem a Quente (Hot-Pressing) a partir dos pós.

## Capítulo VII:

Figura - 7.1 Sistema rotativo de mistura dos pós.

Figura - 7.2 Aspecto externo da montagem do cadinho no solenóide do forno de indução utilizado, mostrando a oxidação superficial.

Figura - 7.3 Micrografia do aspecto da superfície polida mostrando a fase de silício e germânio, com o grafite no canto superior direito - 2<sup>o</sup> ensaio. Aumento de 200X (Imagem de relevo - SEM)

Figura - 7.4 Micrografia da amostra do fundido, mostrando a interface da liga com o grafite no canto superior direito - 2<sup>o</sup> ensaio. Aumento de 200X (Imagem obtida por eletrons retroespalhados - SEM-BSE)

Figura - 7.5 Esquema do forno puxador de cristal por técnica Czochralski: Kokusay DP-1300A, com uma fonte DC - TECTROL 120V - 20A, para aplicação do campo elétrico.

Figura - 7.6 Aspecto externo do forno puxador de um único cristal por técnica Czochralski, Kokusay DP - 1300A.

Figura - 7.7 - Sugestão da montagem de vários eletrodos no forno Kokusay DP-1300A.

Figura - 7.8 Liga de *Si-Ge*. vista frontal (2<sup>o</sup> ensaio).

Figura - 7.9 Liga de *Si-Ge*. vista superior (2<sup>o</sup> ensaio).

Figura - 7.10 Liga de *Si-Ge*. vista frontal (3<sup>o</sup> ensaio).

Figura - 7.11 Liga de *Si-Ge*. vista superior (3<sup>o</sup> ensaio).

Figura - 7.12 Variação da concentração de soluto numa liga inhomogênea (modelo senoidal).

Figura - 7.13 Desenho esquemático da prensa hidráulica uniaxial utilizada na compactação (Marca: SCHULZ - Mod. 30T).

Figura - 7.14 Esquema do forno de sinterização utilizado no método dos Pós Discretos (PIES).

Figura - 7.15 Desenho do aparelho de britagem usado na quebra da liga de *Si-Ge*; material: aço inox VC-131; dureza: 57-62 RC - temperado e tratado termicamente.

Figura - 7.16 Variação do nível de dopagem com o tempo de moagem.

Figura - 7.17 Montagem do aparelho de filtragem rápida para lavagem do pó da liga.

Figura - 7. 18 Programa usado na sinterização a vácuo no forno EDG-FIV.

Figura - 7.19 Montagem do forno usado na tentativa de sinterização a vácuo num forno EDG-FIV.

Figura - 7.20 Montagem do forno usado na sinterização em ampolas de quartzo num forno comum (EDG-F1700).

Figura - 7.21 Fluxograma geral contendo o resumo dos procedimentos de preparação e de caracterização das cerâmicas termoelétricas (etapa comum a todas as técnicas).

## **Capítulo VIII:**

Figura - 8.1 Perfil de distribuição do tamanho das partículas do pó de silício. Análise feita por técnica de sedimentação (SediGraph - 5100).

Figura - 8.2 Análise da área superficial das partículas do pó de germânio, feita por porosimetria

Figura - 8.3 Análise da área superficial das partículas do pó de silício. a) no sedígrafo b) no porosímetro

Figura - 8.4 Espectro de difração de Raios-X do silício.

Figura - 8.5 Espectro de difração de Raios-X do germânio.

Figura - 8.6 Microfotografia do material fundido por Arco-Voltaico; Aumento de 200X, mostrando o crescimento dendrítico (Imagem de relevo).

Figura - 8.7 Microfotografia do material fundido por Arco-Voltaico. Aumento de 200X, mostrando as diferentes composições químicas (ou densidades) pelos tons de cinza (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.8 Microfotografia do material fundido por Arco-Voltaico; Aumento de 50X, na região analisada de 4,5 mm x 4,5 mm (Imagem obtida por elétrons retroespalhados)

Figura - 8.9 Microfotografia do material fundido por Arco-Voltaico; Aumento de 500X, mostrando os perfis de concentração de *Si* e *Ge* sobre uma microestrutura dendrítica (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.10 Microfotografia do material fundido por Arco-Voltaico; Aumento de 1000X, mostrando os pontos onde foram feitas as análises químicas EDS/EDX (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.11 Crescimento dendrítico para a 1ª tentativa de fusão da liga num forno à indução com resfriamento rápido em água (Têmpera ou Quenching); Aumento de 35X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.12 Crescimento dendrítico para a 2ª tentativa de fusão da liga num forno à indução com resfriamento rápido em água (Têmpera ou Quenching); Aumento de 35X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.13 Microfotografia do crescimento dendrítico, mostrando as diferenças entre as fases de silício e germânio: A região interdendrítica em Germânio (regiões claras); e também os defeitos cristalinos em forma de fendas na 1ª tentativa de

fusão da liga num forno à indução com resfriamento rápido em água (Têmpera ou Quenching); Aumento de 200X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.14 Microfotografia do crescimento dendrítico, mostrando a região interdendrítica rica em Germânio (regiões claras) na 2ª tentativa de fusão da liga num forno à indução com resfriamento rápido em água (Têmpera ou Quenching); Aumento de 200X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.15 Defeitos cristalinos da 1ª tentativa de fusão, revelados pelo ataque químico; Aumento de 500X (Imagem de relevo).

Figura - 8.16 Defeitos cristalinos da 2ª tentativa de fusão pelo ataque químico; Aumento de 500X (Imagem de relevo).

Figura - 8.17 Microfotografia do material fundido por indução, 1ª tentativa; Aumento de 50X, na região analisada de 4,5 mm x 4,5 mm. (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.18 Microfotografia do material fundido por indução, 1ª tentativa; Aumento de 50X, mostrando a distribuição de silício na amostra.

Figura - 8.19 Microfotografia do material fundido por indução, 1ª tentativa; Aumento de 50X, mostrando a distribuição de germânio na amostra.

Figura - 8.20 Microfotografia do material fundido por indução, 1ª tentativa; Aumento de 100X, mostrando os perfis de concentração de *Si* e *Ge* sobre uma microestrutura dendrítica (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.21 Microfotografia do material fundido por indução, 1ª tentativa; Aumento de 200X, mostrando os pontos onde foram feitas as análises químicas EDS/EDX (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.22 Fotografia da superfície do material mostrando as estruturas dendríticas.

Figura - 8.23 Microfotografia da superfície do material, mostrando uma estrutura dendrítica, e as várias formações dendríticas na sua fase inicial.

Figura - 8.24 Aspecto do material fundido que restou no fundo do cadinho, mostrando as frentes de resfriamento que se dirigiram das bordas para o centro.

Figura - 8.25 Microfotografia da amostra resfriada com campo elétrico apresentando as frentes de resfriamento; Aumento de 30X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.26 Microfotografia da amostra resfriada com campo elétrico, mostrando o encontro das duas frentes de resfriamento vindas das superfícies inferior e superior do material; Aumento de 30X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.27 Aspecto do cristal crescido com as regiões de observação analisadas no microscópio eletrônico, mostrando o fundido logo embaixo.

Figura - 8.28 Microfotografia do monocristal crescido por técnica de puxamento Czochralski com campo elétrico aplicado (Imagem obtida por elétrons retroespalhados) Aumento de 50X. Região 1 - Inicial.

Figura - 8.29 Microfotografia do monocristal crescido por técnica de puxamento Czochralski com campo elétrico aplicado (Imagem obtida por elétrons retroespalhados). Aumento de 50X. Região 2 - Central.

Figura - 8.30 Microfotografia do monocristal crescido por técnica de puxamento Czochralski com campo elétrico aplicado (Imagem obtida por elétrons retroespalhados). Aumento de 50X. Região 3 - Final.

Figura - 8.31 Microfotografia típica das regiões de onde foram feitas as análises químicas, com um realçamento de contraste, para diferenciar as fases de composição química ligeiramente diferentes.

Figura - 8.32 Microfotografia típica das microregiões de onde foram feitas as análises químicas, com um realçamento de contraste, para diferenciar as fases de composição química ligeiramente diferentes.

Figura - 8.33 Geometria adequada dos eletrodos para uma solidificação homogênea.

Figura - 8.34 Cadinho de fundo chato, com eletrodos na posição adequada para se obter uma solidificação homogênea.

Figura - 8.35 Montagem da Figura - 8.34 num forno à indução.

Figura - 8.36 Perfil de distribuição do tamanho das partículas do pó da liga de *Si-Ge*. Análise feita por técnica de sedimentação (SediGraph - 5100).

Figura - 8.37 Análise da área superficial das partículas do pó da liga de *Si-Ge* obtida por técnica Czochralski a) no sedígrafo b) no porosímetro.

Figura - 8.38 Espectro de difração de Raios-X da liga de *Si-Ge* obtida por técnica Czochralski.

Figura - 8.39 Curva de aquecimento da Análise Térmica Diferencial (DTA ou ATD) com taxa de 2°C/min.

Figura - 8.40 Curva de resfriamento da Análise Térmica Diferencial (DTA ou ATD) com taxa de 100°C/min.

Figura - 8.41 Gráfico de resfriamento (temperatura versus tempo) do pó da liga feita durante a medida de ATD (Análise Térmica Diferencial).

Figura 8.42 Gráfico do fluxo de calor versus temperatura na medida de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC ou CDV).

Figura 8.43 Calor específico em função da temperatura para a liga de *Si-Ge* obtida pela técnica ECZ.

Figura - 8.44 Densidade do material sinterizado em função da pressão de compactação (uniaxial) para o método dos Pós Discretos ou PIES (*Pulverized and Intermixed Elements of Sintering*).

Figura - 8.45 Microfotografia de uma amostra típica preparada pelo método dos Pós Discretos ou técnica PIES, sem o polimento, para evidenciar os poros.

Figura - 8.46 Espectro de difração de Raios-X da amostra preparada pelo método dos Pós Discretos ou técnica PIES.

Figura - 8.47 Amostra da liga de *Si-Ge*: Aumento 1000X - 20KV-20mm

Figura - 8.48 Microfotografia mostrando o aspecto da microestrutura cerâmica preparada pelo método dos Pós Discretos ou PIES. Aumento de 500X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados)

Figura - 8.49 Microfotografia mostrando o aspecto da microestrutura cerâmica preparada pelo processamento convencional. Aumento de 500X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados)

Figura - 8.50 Microfotografia mostrando o aspecto da microestrutura cerâmica preparada pelo processamento de prensagem a quente. Aumento de 500X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados)

Figura - 8.51 Diferença entre os Pós Discretos dos elementos da liga misturados e o pó da liga moída.

Figura - 8.52 Montagem usada na medida do coeficiente Seebeck a temperatura ambiente.

Figura - 8.53 Gráfico da tensão termoelétrica desenvolvida entre os eletrodos versus a diferença de temperatura.

Figura 8.54 Gráfico da resistência elétrica versus temperatura da liga preparada por HOT-PRESSING.

Figura 8.55 Variação da condutividade térmica para diferentes tamanhos de grão.

Figura 8.56 Variação do Fator de Mérito  $Z$  em função da temperatura para diferentes tamanhos de grão.

Figura 8.57 Variação da eficiência máxima em função da temperatura para diferentes tamanhos de grão.

## **Capítulo IX:**

Figura - 9.1 Contorno de grãos de uma cerâmica com subestruturas cristalinas internas aos grãos.

**Anexos:**

Figura - A3.1 Estrutura cristalina do silício e do germânio do tipo diamante, mostrando as ligações tetraédricas, cujos parâmetros de rede são:  $a(\text{Si}) = 5.4308$  Angstroms e  $a(\text{Ge}) = 5.6574$  Angstroms (Kittel 1978).

Figura - A4.1 Curvas da energia livre nas fases líquida e sólida de um metal, mostrando a diferença entre as suas energias livres num ponto perto do ponto de fusão, e a estabilidade relativa de ambos.

Figura - A4.2 Fração do Ge total o qual está na fase líquida quando sua composição é 0.9999 em Ge (aproximadamente  $0.1^\circ$  acima do ponto de fusão do Ge), como uma função de todas as composições.

Figura - A5.1. Gráfico do super-resfriamento máximo da liga de *Si-Ge* em função da composição de *Ge*.

Figura - A9.1. Desenho do cadinho de grafite utilizado na fusão dos pós misturados num forno à indução. Escala (cm).

# Lista de Tabelas

## Capítulo IV:

Tabela - IV.1 Parâmetros úteis na solidificação das ligas de *Si-Ge*

## Capítulo VI:

Tabela - VI.1 Valores típicos do tempo de homogeneização das ligas de *Si-Ge*

## Capítulo VII:

Tabela - VII.1 - Proporções em peso para os diferentes tamanhos de partículas obtidos após a britagem na separação granular em peneiras.

Tabela - VII.2 - Análise de impurezas de várias técnicas de redução para lingotes de ligas de *Si-Ge*.

Tabela - VII.3 - Comparação dos fenômenos de oxidação do pó de *Si* puro com o da liga de *Si-Ge*

Tabela - VII.4 - Resultados obtidos na compactação uniaxial a frio do pó da liga de  $Si_{80}Ge_{20}$ .

## Capítulo VIII:

Tabela - VIII.1 - Densidade dos elementos da liga.

Tabela - VIII.2 - Análise química do pó de germânio fornecido pela Aldrich Chemical Co.

Tabela - VIII.3 - Valor da densidade da liga fundida por Arco-Voltaico

Tabela - VIII.4 - Análise química regional da liga de *Si-Ge* fundida por Arco-Voltaico.

Tabela - VIII.5 - Análise química puntual da liga de *Si-Ge* fundida por Arco-Voltaico.

Tabela - VIII.6 - Valor da densidade da liga fundida por Indução

Tabela - VIII.7 - Análise química regional da liga de *Si-Ge* fundida por Indução.

Tabela - VIII.8 - Análise química puntual da liga de *Si-Ge* fundida por Indução.

Tabela - VIII.9 - Valor da densidade da liga fundida num forno a resistência

Tabela - VIII.10 - Valor da densidade da liga crescida por técnica Czochralski

Tabela - VIII.11 - Análise química regional do cristal da liga de *Si-Ge* crescida por técnica ECZ

Tabela - VIII.12 - Análise química puntual do cristal da liga de *Si-Ge* crescida por técnica ECZ. Região 1 - Inicial.

Tabela - VIII.13 - Análise química puntual do cristal da liga de *Si-Ge* crescida por técnica ECZ. Região 2 - Central.

Tabela - VIII.14 - Análise química puntual do cristal da liga de *Si-Ge* crescida por técnica ECZ. Região 3 - Final.

Tabela - VIII.15 - Medida das densidades das amostras preparadas pelo método dos Pós Discretos ou PIES em função das pressões de compactação usadas.

Tabela - VIII.16 - Análise química regional e densidade da amostra obtida pelo método dos Pós Discretos (PIES).

Tabela - VIII.17 - Análise química puntual sobre as microregiões da amostra obtida pelo método dos Pós Discretos (PIES).

Tabela - VIII.18 - Medidas das densidades das amostras obtidas pelo processamento cerâmico Convencional.

Tabela - VIII.19 Medidas do tamanho de grão das amostras obtidas pelo método cerâmico Convencional

Tabela - VIII.20 - Análise química regional e densidade da amostra obtida pelo método cerâmico Convencional.

Tabela - VIII.21 - Análise química puntual sobre as microregiões da amostra obtida pelo método cerâmico Convencional.

Tabela - VIII.22 - Medidas das densidades das amostras obtidas pelo processamento cerâmico de Prensagem a Quente (Hot-Pressing).

Tabela - VIII.23 Medidas do tamanho de grão das amostras obtidas pelo método cerâmico de Prensagem a Quente (Hot-Pressing).

Tabela - VIII.22 - Análise química regional e densidade da amostra obtida pelo método cerâmico de Prensagem a Quente (Hot-Pressing).

Tabela - VIII.23 - Análise química puntual sobre as microregiões da amostra obtida pelo método cerâmico de Prensagem a Quente (Hot-Pressing).

**Anexos:**

Tabela - All.1. Quadro Histórico das Técnicas de Processamento para Fabricação dos Elementos Termoelétricos

Tabela - AIII.1. Principais parâmetros da estrutura cristalina do silício e do germânio.

do silício e do germânio

Tabela - AIII.2. Algumas propriedades físico-químicas do silício e do germânio

Tabela - AIII.3. Propriedades físico-químicas do silício e do germânio

Tabela -AIV. 1 - Coeficiente de segregação de equilíbrio da liga de *Si-Ge* extraído a partir do diagrama de fases.

Tabela - AIV.2. Calores e Temperaturas de fusão dos elementos da liga

Tabela - AIV.3. Cálculo do desvio do calor de fusão dos elementos

Tabela -AVI.1. Características experimentais do puxador de cristal Kokusay DP-1300A.

Tabelas - AVI.2 -AVI.18

Tabela - AVII.1. Parâmetro de rede e densidade em função da concentração de germânio para as ligas de *Si-Ge*

## Resumo

Os materiais cerâmicos termoelétricos preparados a partir de ligas de *Si-Ge*, são utilizados em *Geradores de Potência a Radioisótopos (GTR)*, na conversão de energia por efeitos termoelétricos. Neste trabalho de pesquisa foram estudadas as condições de preparação destas cerâmicas a partir de ligas de Silício-Germânio. Visou-se portanto obter a melhor eficiência, pela otimização da "Fator de Mérito" (ou *Número de Ioffe*), através dos processos de preparação e tratamentos térmicos da liga, e também na dopagem das cerâmicas. As ligas de silício-germânio ( $Si_{80}Ge_{20}$ ) foram obtidas pela técnica de crescimento *Czochralski*, com campo elétrico aplicado (*ECZ*) e também por outras técnicas de fusão e solidificação, para comparação. Amostras com homogeneidade satisfatória foram quebradas e moídas para processamento cerâmico. E em seguida o pó da liga foi então dopado, misturando-se este com pó de boro amorfo e depois prensado, a fim de se obter elementos cerâmicos semicondutores tipo-p, com propriedades termoelétricas para altas temperaturas ( $\approx 1000^{\circ}C$ ). A sinterização foi feita por três técnicas diferentes: pela técnica dos *Pós Discretos* ou *PIES (Pulverized and Intermixed Elements of Sintering)*, pelo procedimento cerâmico convencional, e pela *Prensagem a Quente (Hot-Pressing)*, sendo esta última usada como padrão de comparação. As amostras obtidas foram analisadas e caracterizadas por técnicas convencionais de caracterização cerâmica tais como: medidas da densidade, dos tamanhos dos grãos, porosidade, área superficial, etc. e também por medidas de alguns dos parâmetros físicos que influenciam diretamente na eficiência termoelétrica tais como: coeficiente Seebeck, calor específico e parâmetro de rede, para ligas de composição nominal  $Si_{80}Ge_{20}$  sem e com dopantes para semicondutores tipo-p. Uma amostra preparada pela *General Electric* usando a técnica de *Prensagem a Quente (Hot-Pressing)*, foi usada como padrão de comparação. A liga obtida pela técnica *ECZ* apresentou boa homogeneidade. Foi encontrado que a qualidade microestrutural das cerâmicas tais como: densidade, a regularidade e a composição química dos grãos das cerâmicas depende muito da técnica de processamento. Estes elementos cerâmicos termoelétricos poderão ser usados como fonte de energia em *Geradores de Potência Termoelétrica a Radioisótopos (GTR)* mais especificamente na alimentação de satélites brasileiros fabricados pelo *Centro Técnico Aeroespacial (CTA)* junto com o *Instituto de Estudos Avançados (IEAv)* através da *Divisão de Energia Nuclear (IEAv-ENU)* deste Instituto, ou entre outras aplicações para fins militares e civil.

## Abstract

Doped ceramics elements, prepared from *Si-Ge* alloy are used in *Radioisotopic Thermoelectric Generators (GTR)* for energy conversion by thermoelectrical effects. In this research the experimental conditions to prepare thermoelectric ceramics from Silicon-Germanium alloys have been determined. The purpose was to get the best efficiency, by optimization of the "Merit Figure" (or "*Ioffe Number*"), using different preparation methods and thermal treatments of alloys, as well as the doping of these ceramics. Silicon-Germanium alloys ( $Si_{80}Ge_{20}$ ), have been grown by the *Czochralski* technique under applied electric field (*ECZ*), as well as by others fusion techniques for comparison. After the fusion of the alloy, samples with satisfactory homogeneity have been smashed and milled for ceramic processing. Powder of *Si-Ge* alloy was then heavily doped by mixing with amorphous boron powder and pressed to get type-P semiconductor thermoelectrical ceramics elements, at high temperatures ( $\approx 1000^{\circ}\text{C}$ ). The sintering was made by three different techniques: *PIES* method (*Pulverized and Intermixed Elements of Sintering*), conventional ceramic processing, and *Hot-Pressing* sintering, for comparison. The samples have been analyzed and characterized by conventional ceramics technique such as: determination of density, grain size, porosity, surface area, etc. and measuring too some physical parameters that affect directly the thermoelectrical efficiency such as: Seebeck coefficient, specific heat and lattice parameter to Silicon-Germanium alloys with nominal composition  $Si_{80}Ge_{20}$  with or without dopings to type-P semiconductors. A sample prepared by *General Electric Company* using the *Hot-Pressing* technique was used as standard. The alloy grown by *ECZ* technique showed a good homogeneity. It was found that the microstructural quality of the ceramics such as: density, grains regularity and chemical composition of the ceramics depend of the ceramic processing technique. These thermoelectrical elements can be used as power supply for the Brazilian satellites made by the *Centro Técnico Aeroespacial (CTA)* together with the *Instituto de Estudos Avançados (IEAv)* through the *Divisão de Engenharia Nuclear (ENU)*, and among other applications for military and civil purposes.

**Parte - I**  
**FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

# Capítulo I

## INTRODUÇÃO

### **Apresentação**

Apresenta-se neste trabalho a preparação e a caracterização de elementos termoelétricos para *Geradores de Potência a Radioisótopos*, obtidos a partir de ligas de Si-Ge por várias técnicas de fusão e crescimento, tendo sido posteriormente feito o processamento cerâmico, por três métodos diferentes, para comparação. Fez-se também um estudo fenomenológico da solidificação e das condições de homogeneização da liga durante a solidificação com e sem campo elétrico aplicado, como também um estudo do processamento cerâmico e das técnicas de sinterização, com o objetivo de otimizar a eficiência termoelétrica destes termoelementos.

### **1.1 - Os efeitos termoelétricos**

Os efeitos termoelétricos estão presentes nos metais e ligas de uma forma geral, e alguns deles chamados "efeitos de junção" só aparecem em junções de diferentes metais. Nos metais, estes efeitos apresentam eficiência de no máximo 3%. Porém, nos semicondutores esta eficiência pode chegar a 20%, conforme resultados apresentados pelo Jet Propulsion Laboratory (JET) da Nasa (Goebel 1978).

Os efeitos termoelétricos até hoje conhecidos são:

para materiais homogêneos:

Efeito Joule, Efeito Thomson, Efeito Bridgman

para junção de materiais:

Efeito Peltier, Efeito Seebeck

Uma descrição detalhada de cada um desses efeitos com a sua fenomenologia será feita no capítulo II.

## 1.2 - O desenvolvimento da termoeletricidade

Os fenômenos termoelétricos, em grande parte de sua história desde a sua descoberta, foram tratados apenas como efeitos curiosos sob o ponto de vista da Física, mas sem grandes aplicações tecnológicas. A tentativa de utilizar-se tais efeitos na produção de energia elétrica ou na conversão de energia térmica em elétrica foram feitas, porém sem grandes sucessos, devido a baixa eficiência destes fenômenos em metais. Com o advento do semicondutor a esperança de sucesso renasceu, devido a possibilidade de tornar sua eficiência cada vez maior, pois, ao contrário dos metais, a condutividade elétrica dos semicondutores aumenta com a temperatura, devido a excitação térmica dos portadores de carga da banda de valência para a banda de condução.

Na década de 30, o governo soviético destinou recursos para que seus institutos de pesquisas desenvolvessem módulos termoelétricos, como geradores alternativos de energia (Ioffe 1958). Estudos foram feitos durante vários anos até que A. F. Ioffe, em 1953, conseguiu parametrizar a eficiência termoelétrica em termos de grandezas físicas controláveis na fabricação de termoelementos. Desde então, a termoeletricidade tem contribuído de maneira significativa para o campo da geração de eletricidade, refrigeração e calefação. De lá para cá, muitos avanços têm sido obtidos nesta área.

Após a Segunda Guerra Mundial, vários países da Europa e principalmente os EUA, voltaram suas atenções para as possíveis aplicações desses dispositivos como únicas fontes práticas de geração direta de energia elétrica, utilizáveis principalmente em satélites, bóias marítimas e estações de telecomunicações.

Com a crescente utilização dos módulos termoelétricos para fins específicos, houve a necessidade de desenvolver materiais capazes de operar a altas temperaturas, e as eficiências obtidas tornaram-se comparáveis ou superiores às demais técnicas de conversão de energia direta, tais como células solares e diodos termoiônicos. Esta necessidade conduziu ao estudo de uma grande variedade de materiais das mais diferentes características, como óxidos, metais de transição, vidros e mesmo líquidos. Como consequência, surgiu no início dos anos 50, ligas que apresentavam boas propriedades termoelétricas, além de estabilidade química e mecânica quando operadas em temperaturas superiores a  $500^{\circ}\text{C}$  (Bowers 1959).

Paralelamente, as pesquisas que se realizaram em materiais semicondutores a partir desses anos, visando o desenvolvimento de transistores e dispositivos fotoelétricos, trouxeram como consequência o desenvolvimento de materiais tendo simultaneamente propriedades de baixa resistência elétrica, baixa condutividade térmica e alta potência termoelétrica. Assim, abriram-se novas possibilidades para a confecção de pares termoelétricos mais eficientes do que aqueles feitos de metais, permitindo a conversão direta do calor em energia elétrica.

Direcionou-se então, a atenção para o desenvolvimento de uma teoria mais elaborada, visando-se uma melhor compreensão das propriedades físicas diretamente ligadas à geração termoelétrica (condutividade térmica e transporte elétrico em semicondutores dopados). A formulação teórica dos semicondutores como elementos termoelétricos, expandiu de maneira significativa os limites experimentais, possibilitando a confecção de dispositivos com eficiências superiores a 10% (Angello 1960).

Durante a década de 60, os laboratórios da RCA (USA) foram os responsáveis por um rápido avanço das técnicas de crescimento e dopagem de semicondutores para usos termoelétricos. Como resultado destas pesquisas realizadas pelos laboratórios da RCA durante aquela década, as ligas de *Si-Ge* apresentaram-se como as mais indicadas para o uso em *Geradores Termoelétricos a Radioisótopos* (RTG) (Dismukes 1964), visto a eficiência destas ligas como dispositivos geradores de energia a altas temperaturas (> 1000°C). Em seus laboratórios surgiram também os primeiros *Geradores Termoelétricos a Radioisótopos* - RTG, confeccionados com ligas de Germânio-Silício e com eficiências da ordem de 14% quando operados a 1000°C (Abeles 1960, Abeles 1964).

Atualmente a viabilidade destes geradores está solidamente confirmada, tanto assim, que o Jet Propulsion Laboratory (JET) da Nasa, mantém desde 1970 um grupo especialmente voltado para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de termoelementos de *Si-Ge* e seu uso como geradores de energia para fins espaciais.

A necessidade de novos e avançados materiais termoelétricos que levam em consideração a eficiência, a resistência, vida média e custo financeiro, surgiram como resultado das aplicações desses tipos de geradores em missões espaciais como a TRANSIT em 1963, NIMBUS em 1966, ALSEP em 1970, PIONEER em 1972, VIKING em 1974, VOYAGER em 1978, GALILEO em 1981 e ISO em 1982 (Stapfer e Lockwood 1980).

Para muitas futuras missões, os *Geradores Termoelétricos a Radioisótopos* serão as únicas fontes práticas de geração de energia, principalmente para projetos que envolvam longas distâncias ou períodos longos de funcionamento.

Muitos também são os empregos terrestres desses geradores, aproveitando além do calor nuclear, outras fontes de alimentação, tais como o Sol, gradientes térmicos marítimos, fontes geotérmicas, calor industrial, calores de combustão de diversos tipos, etc, o que torna ilimitado o uso dos geradores termoelétricos de semicondutores, sendo altamente necessário e estratégico o conhecimento e domínio de sua tecnologia.

A partir da década de 70, uma série de artigos têm sido publicados apresentando estudos de ligas policristalinas e de materiais sinterizados de *Si-Ge* e seus empregos em RTG. Estes materiais apresentaram a vantagem do aproveitamento integral do cristal e a redução acentuada da condutividade térmica (Parrot 1969). Além disso, eles apresentam viabilidade econômica, além de comportamentos termoelétricos próximos a dos monocristais. Rowe e Bunce (1969) analisaram cuidadosamente várias ligas

policristalinas de *Si-Ge* obtidas por prensagem a quente (Hot-Press Molding), tendo sido tais resultados comparados com os obtidos por Dismukes (1964) para os monocristais de mesma composição. Há ganhos e perdas nos valores isolados dos parâmetros os quais definem a figura termoelétrica de mérito. Contudo, na eficiência total final, os policristais acusam um ligeiro decréscimo da ordem de 1 a 2% com relação aos monocristais. Esta eficiência mais baixa, entretanto pode vir a ser plenamente aceitável, considerando a maior facilidade de obtenção dessas ligas, além do menor custo final.

A opção pelas ligas sinterizadas traduz-se pelo fácil controle da composição e como conseqüência da queda da condutividade térmica, pode obter-se termoelementos com eficiência da ordem de 4% superior aos equivalentes com monocristais (Rowe 1969). Mais recentemente, a Syncal Inc nos EUA (Pisharody 1978) descobriu que a adição de pequenas quantidades de Fosfeto de Gálio (GaP) reduz a condutividade térmica em aproximadamente 30% a 50%, exercendo entretanto pouca influência sobre as características Seebeck e sobre a condutividade elétrica. Esta liga apresenta melhora no fator de mérito, elevando a eficiência além daquela dos sistemas padrões *Si-Ge*.

Atualmente há um grande interesse no domínio da tecnologia de sinterização de ligas semicondutoras para o emprego termoelétrico. Além de países como os EUA, Rússia, Inglaterra e Alemanha, que já dominam o processo, há esforços da Noruega, Israel, Austrália, Índia e Vietnan, na tentativa de produção desses materiais. Existe no mercado internacional, diversos dispositivos manufaturados com ligas de *Ge-Si*, além de uma consciência mundial voltada para a importância do aperfeiçoamento e utilização dos RTG como fontes estratégicas de geração de energia elétrica.

O Brasil, tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial, parece não ter percebido a importância do domínio teórico e experimental da confecção dos módulos termoelétricos como geradores alternativos.

Maiores informações sobre a história da termoeletricidade com as datas que marcaram o desenvolvimento desta área são dadas no anexo - I.

### **1.3 - Vantagens e uso dos fenômenos termoelétricos**

A geração de energia termoelétrica difere dos demais ciclos térmicos por consistir essencialmente de um fenômeno de estado sólido onde a energia térmica é diretamente convertida em energia elétrica. Esta conversão direta de energia, possibilita a construção de dispositivos de forma simples e sem partes mecânicas intermediárias, tornando-os altamente interessantes para aplicações como transdutores ou fontes de energia. O uso desse princípio de conversão direta de energia é amplamente utilizado nos dias de hoje, na medida de temperaturas por meio de termopares ou termojunções a base de metal ou ligas metálicas. A não ser em aplicações especiais, o uso desse princípio de

conversão de energia tem sido pouco explorado como fonte alternativa de geração de energia elétrica.

Como fonte de energia a montagem dos elementos termoelétricos é, porém, um pouco complicada, pois um moderno gerador termoelétrico consiste em essência, de um grande número de termopares de material semicondutor com seus termoelementos conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo, formando um módulo termoelétrico. Diversos módulos são convenientemente dispostos com o objetivo de somar as contribuições individuais numa montagem chamada de "montagem em cascata". O calor é fornecido a uma extremidade (junção quente) e a potência elétrica é usualmente extraída do outro extremo (junção fria). Admitindo que a diferença térmica seja mantida entre as extremidades, a energia gerada pode ser então utilizada na alimentação de alguma carga externa.

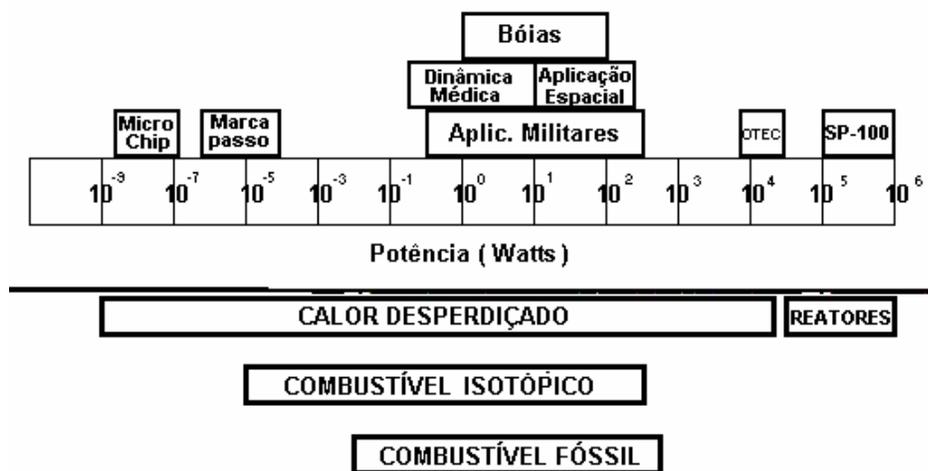


Figura - 1.1. Faixa de potência e fontes de combustível de geradores termoelétricos.

Geradores deste tipo podem ser classificados como *nucleares* e *não nucleares*. Os geradores de potência nucleares (GTR) são dispositivos de alta tecnologia onde a fonte térmica provém de um decaimento isotópico (Jaumot 1958, Merges 1972, Zahn 1966). Os não nucleares utilizam chamas ou combustões diversas como fonte térmica. Atualmente as aplicações dos geradores termoelétricos estão restritas ao uso espacial (Goebel 1978, Stapfer e Lockwood 1980, Ewell 1982), militar (Zahn 1966, Menke 1966, Kelly 1982) e médico, como fonte de energia para satélites, bóias marítimas, faróis, estações de telecomunicações e marcapasso cardíaco respectivamente. Entretanto, encontra-se em andamento estudos visando aplicações no uso doméstico (Phillips 1966), tais como refrigeração, calefação, e também no uso industrial.

A potência termoelétrica tem sido gerada com sucesso desde a faixa de microwatts (Corliss 1964) a algumas centenas de watts (Gillot 1966) e recentemente se registra valores da ordem de kilowatts (Ewell 1982). A Figura - 1.1 dispõem um quadro da escala de potência gerada e sua utilização imediata, em função do calor desperdiçado por outras fontes de energia e que podem ser reaproveitados pelos geradores termoelétricos.

Atualmente, as instituições de pesquisas têm-se concentrado na otimização da potência em função das dimensões do gerador. O objetivo é conseguir dispositivos compactos em volume e peso onde seja mantido, ou até mesmo elevada, a potência gerada. Progressos nesse sentido, têm sido conseguidos graças aos avanços nos processos de engenharia de montagem e aperfeiçoamento de ligas com alta eficiência termoelétrica.

#### **1.4 - Desvantagens da conversão de energia por efeitos termoelétricos**

As atuais desvantagens da conversão de energia por efeitos termoelétricos são: eficiência menor do que outros tipos de geradores de potência elétrica, alto custo de fabricação, desde a matéria prima, fusão da liga, confecção do termoelemento até a tecnologia de construção do gerador. Porém, atualmente pesquisas estão sendo feitas no sentido de se aumentar a eficiência e diminuir o custo de fabricação destes geradores, através da obtenção de materiais termoelétricos mais abundantes (óxidos) e de menor custo, e com uma tecnologia de fabricação dos termoelementos e de confecção do gerador mais acessível para a venda em escala comercial.

#### **1.5 - Materiais termoelétricos**

Os dispositivos termoelétricos construídos a partir de material metálico ou semicondutor via processamento cerâmico, são capazes de transformar o calor ou diferenças de temperatura em energia elétrica, ou vice-versa. A eficiência termoelétrica é medida em termos do *número de Ioffe* ( $Z = S^2 \sigma / K$ ), onde  $S$  é o coeficiente Seebeck,  $\sigma$  é a condutividade elétrica e  $K$  a condutividade térmica (Dismukes 1965). Os materiais semicondutores de uma forma geral apresentam uma eficiência termoelétrica maior que a dos metais, por causa do aumento de sua condutividade elétrica com a temperatura.

A aplicação de materiais semicondutores na construção de termoelementos tem contribuído de maneira significativa para o campo da geração de eletricidade, refrigeração e calefação. Estes materiais, tanto mono como policristalinos ou processadas ceramicamente, podem ser usados como fonte alternativa de energia em *Geradores Termoelétricos de Potência a Radioisótopos* (GTR) (Dismukes 1965), especificamente na conversão de energia por efeitos termoelétricos a altas temperaturas ( $\cong 1000^\circ\text{C}$ ), apresentando rendimentos da ordem de 10 a 20% para os semicondutores. As demais

aplicações energéticas destes elementos em termoeletricidade são em: refrigeradores termoeletricos, dispositivos de aquecimento termoeletrico industrial e doméstico, som gerado termoeletricamente, geradores de ultra-som, termoelementos a vácuo, aplicações espaciais na alimentação de satélites, aplicações marítimas em bóias e faróis, aplicações em medicina na alimentação de marcapasso cardíaco, como é também do interesse da Física Teórica com base na moderna ciência dos semicondutores.

Entretanto, as aplicações econômicas e práticas dos materiais termoeletricos dependem das características dos termoelementos disponíveis, da sua eficiência, das temperaturas de operação, da estabilidade de operação e dos custos envolvidos, desde a matéria prima até a preparação.

O desenvolvimento de materiais para geração de energia termoeletrica envolve aspectos teóricos e experimentais. É necessário obter materiais capazes de operar a altas temperaturas ( $\cong 1000^{\circ}\text{C}$ ) para obter-se uma eficiência de operação comparável a de outros dispositivos de conversão de energia direta, como por exemplo, células solares e diodos termoiônicos.

Estudos com vários tipos de materiais foram feitos e os resultados encontrados classificaram as ligas de silício-germânio como sendo as que apresentam as melhores características para operar em altas temperaturas, pois é uma das mais eficientes inclusive para grandes diferenças de temperatura. A utilização destas ligas em geradores termoeletricos de potência (GTE) tornou-se um desafio a ser conquistado no domínio da tecnologia de produção de energia nos países desenvolvidos, tais como, na antiga União Soviética, Estados Unidos e Reino Unido, sendo que diversos dispositivos manufaturados com este material já existem no mercado internacional.

## 1.6 - As ligas de *Si-Ge*

As primeiras investigações das características termoeletricas isoladas do *Si* e do *Ge* datam da década de 50, sendo Geballe e Hull (1954) os pioneiros na avaliação das propriedades do silício, Frederickse (1953) e (1954), e Geballe (1953) do germânio como elemento termoeletrico. Contudo coube a Steele e Rosi (1958), Abelles e Cohen (1964) a análise e construção do primeiro gerador termoeletrico utilizando as ligas de *Si-Ge*.

O domínio da tecnologia de obtenção de materiais termoeletricos para altas temperaturas é restrito e de difícil acesso. Ele envolve o conhecimento profundo das propriedades de transportes térmico e elétrico de semicondutores fortemente dopados a altas temperaturas.

O germânio adicionado ao silício em porcentagens ideais ocupa posições substitucionais, formando uma liga com a mesma estrutura do silício puro, tendo aproximadamente o mesmo parâmetro de rede com ligeiras distorções da matriz base. Esta

distorção da matriz é efetiva no espalhamento de fônons térmicos que, à temperatura ambiente, tem comprimento de onda da ordem do parâmetro de rede da liga (Figura - 1.2).

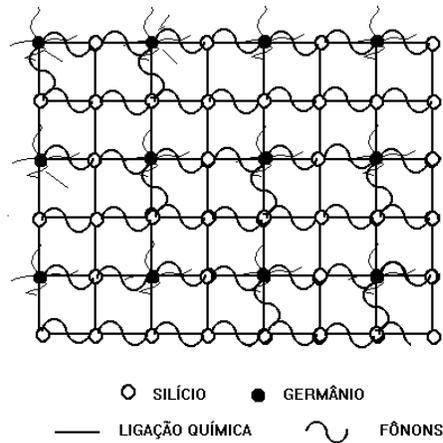


Figura - 1.2. Esquema bidimensional da estrutura cristalina de uma liga de silício-germânio homogênea, fortemente dopada, mostrando o espalhamento de fônons em torno do germânio.

Neste caso, o germânio (soluto) dentro da matriz de silício funciona como centro espalhador de fônons (Dismukes 1964) na rede cristalina com a finalidade de diminuir a condutividade térmica do material (Erofeev 1966) a elevadas temperaturas, e proporcionar uma melhor eficiência. A diminuição da condutividade térmica garante o aumento no rendimento dos geradores termoelétricos, conforme demonstra a definição do parâmetro  $Z$ , desde que não haja comprometimento na condutividade elétrica (Golikova 1966) da liga.

Por outro lado, a inclusão do germânio altera as características das bandas de condução do silício, diminuindo o tamanho do gap de energia, (Figura - 1.3) e favorecendo a formação de portadores intrínsecos no material. Por sua vez estes portadores conduzem calor o qual é liberado quando eles se recombinam na extremidade fria do termoelemento. Este efeito de transporte de calor pelos portadores de carga é indesejável. Os mecanismos de espalhamento, condução térmica e elétrica são competitivos e devem ser otimizados. Além disto o material deve ser altamente dopado da maneira mais homogênea possível afim de garantir a uniformidade de todos estes efeitos em todo o material. Além dos problemas ligados a pureza do material.

Várias foram as composições de *Si-Ge* estudadas para o uso termoelétrico. Contudo, atualmente, há consenso em três soluções sólidas adequadas para esse fim, como consequência das melhores propriedades apresentadas (baixa condutividade térmica, alta condutividade elétrica, estabilidade química e elevada potência termoelétrica) a saber:  $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ ,  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ , e  $(Si_{0.5}Ge_{0.5})_{0.9}GaP_{0.1}$ .

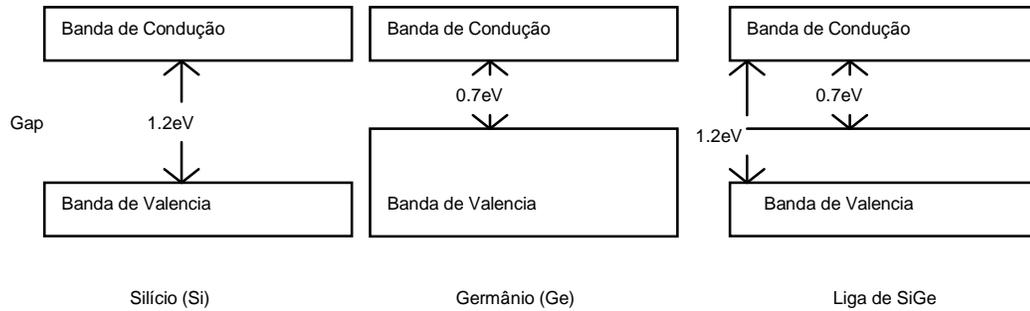


Figura - 1.3. Diagrama esquemático das bandas de energia nos materiais semicondutores: silício e germânio

Todos os problemas mencionados acima devem ser tratados no seguinte contexto teórico-experimental:

- i) Estudo dos fenômenos físicos relevantes ao material: espalhamento de fônons, condutividade térmica (contribuições da rede cristalina e eletrônica), portadores de carga intrínsecas e extrínsecas, densidade, mobilidade, bandas de energia e influência dos dopantes;
- ii) Preparo das ligas (homogeneização, pureza, etc.)
- iii) Medida das características térmicas e elétricas a baixas e altas temperaturas
- iv) Determinação da eficiência termoelétrica
- v) Confecção da junção metal-semicondutor

### 1.6.1 - Preparação das ligas e dopantes

De uma forma geral, a dificuldade na preparação de ligas termoelétricas e na dopagem está fundamentalmente na homogeneização. Visto que o germânio é altamente segregado no silício, dificultando a obtenção de materiais monocristais com composições bem definidas.

Vários autores têm obtido cristais de *Si-Ge* para emprego termoelétrico crescendo o material por diversos métodos, tais como: "Zone Leveling Technique" (Steele 1958, Dismukes 1965), Czochralski (Dismukes 1964) e Bridgman (Abeles 1964).

Os dopantes indicados para essas ligas (poli e monocristalinas) são os descritos na literatura, sendo o *Fósforo (P)* ou igual quantidade de *Fósforo + Arsênio (P + As)* em concentrações de  $5 \times 10^{16}$  a  $1.75 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  para o tipo-n e *Boro (B)* na proporção de  $1.20 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  para o tipo-p.

### 1.6.2 - Considerações iniciais sobre as condições de solidificação das ligas de silício-germânio: Proposição do problema

Soluções sólidas com distribuição homogênea de germânio em todo o cristal, são necessárias para otimizar-se os efeitos de espalhamento, as propriedades físicas e

termoelétricas do material, de forma a aumentar a sua eficiência. O processamento cerâmico é um passo posterior ao da obtenção da liga, que se faz necessário para produzir-se o espalhamento dos fônons também no contorno dos grãos.

Entretanto, o processo de obtenção das ligas de silício-germânio é muito difícil, apresentando vários problemas experimentais no seu preparo, além dos problemas ligados a pureza do material. Pois requer uma fusão a vácuo, ou numa atmosfera inerte, devido a alta reatividade do silício e do germânio quando aquecido na atmosfera ambiente. Esta dificuldade está ligada a produção de material de altíssima pureza para que seja evitada a recombinação dos portadores de carga, com o oxigênio presente em amostras oxidadas, o que diminui a eficiência do material. Além dos problemas ligados às baixíssimas taxas de difusão do germânio no silício. Pois o silício crescido com o germânio apresenta um coeficiente de difusão  $D \approx 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  (McVay 1973), além da alta taxa de segregação ( $k = 0.33$ ), que dificulta a obtenção de materiais monocristais com composições bem definidas.

Observações experimentais demonstraram que a oxidação destes elementos ocorre principalmente durante o resfriamento do fundido. Além do que suas ligas apresentam solubilidades diferentes nas fases sólida e líquida, a qual é a responsável pela larga separação entre as linhas *liquidus* e *solidus* do diagrama de fase (Figura - 3.7). Embora este sistema apresente uma completa miscibilidade em todas as composições, a solidificação homogênea durante o processo de obtenção destas ligas torna-se uma tarefa difícil porque este típico equilíbrio de fases, combinado com as baixas taxas de difusão dos elementos da liga sólida, resulta num alto grau de segregação do germânio na matriz do silício, que impede a homogeneização (entre as fases sólida e líquida), nas técnicas convencionais de solidificação, tais como a "solidificação de equilíbrio" ou nas técnicas de crescimento de cristais.

A solidificação de equilíbrio é um tipo de solidificação, lenta o suficiente para que os gradientes de concentrações se anulem, tanto na fase sólida como na fase líquida, por meio da difusão do material soluto na matriz solvente. Enquanto a fase sólida cresce, e ao mesmo tempo a fase líquida diminui, os gradientes de concentração se anulam de tal forma que a solidificação segue as linhas do *solidus* e do *liquidus* do diagrama de equilíbrio. Entretanto este processo não pode ser utilizado porque o coeficiente de difusão do germânio no silício sendo da ordem de  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ , uma amostra de  $1,0 \text{ cm}^3$  por exemplo levaria 30.000 anos para alcançar total homogeneidade mesmo num recozimento a altas temperaturas (aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$ ). E uma solidificação normal produz um crescimento dendrítico<sup>1</sup>. O fenômeno responsável por este tipo de crescimento em ligas é o *super-resfriamento constitucional*, pois ele produz instabilidades térmicas na interface S/L

---

<sup>1</sup> dendrita quer dizer "em forma de árvore" ou seja ramificada

(a descrição detalhada deste fenômeno será feita no capítulo IV). Estas instabilidades térmicas acontecem quando o resfriamento é feito de tal forma que a solidificação se dá nas regiões próximas da curva *solidus* do material. Desta forma o crescimento dendrítico acontece, porque a taxa de extração de calor na solidificação (ou resfriamento) é tal que o empacotamento dos átomos para formar o sólido se dá na direção dos planos mais próximos, pois estes procuram a melhor forma de dissipar o calor, do fundido, e o fazem na direção dos planos mais empacotados ou seja onde a distância interplanar é a mais estreita possível. Como o silício e o germânio têm estrutura cristalina do diamante, a direção (111), é a direção principal do crescimento dendrítico. Embora exista crescimento dendrítico para substâncias puras que são chamadas de dendritas térmicas. Ela acontece pela mesma razão anterior.

De qualquer forma o crescimento segue a direção do gradiente térmico e no caso de uma liga o soluto fica nas regiões interdendríticas quando o coeficiente de segregação  $k < 1$ , e o contrário acontece quando  $k > 1$ , observa-se que no mesmo diagrama de fase tem-se as duas situações e para uma liga 80Si:20Ge o  $k$  é menor do que a unidade. Resumindo, a segregação é um resultado da diferença de solubilidade do germânio no sólido e no líquido. O *super-resfriamento constitucional* por sua vez é devido às baixas taxas de difusão. Dentre as várias técnicas de fusão e crescimento existentes, todas elas esbarram nestes mesmos problemas, quer seja na forma monocristalina ou na forma policristalina. Contudo Dismukes (1965) preparou cristais de silício-germânio e realizou a homogeneização de amostras sub-resfriadas, pela técnica de nivelamento ou fusão por zona (Zone Leveling), também conhecida como fusão zonal (Zone Melting) para eliminar as inomogeneidades químicas e as irregularidades no cristal.

O que normalmente se obtém é uma liga inomogênea (crescida por técnica Czochralski, por exemplo), a qual pode ser homogeneizada por uma solidificação isotérmica, a partir do fundido de composição constante, usando a técnica de fusão zonal como realizado por Dismukes. Esta técnica foi primeiro sugerida por Wang e Alexander (1955). Porém Dismukes et al (1965) foi quem estabeleceu as condições da velocidade de crescimento ou de puxamento de uma liga obtida por técnica Czochralski, por exemplo, para que se consiga um material homogêneo.

Eles obtiveram a expressão:

$$R_C = D G (C_L - C_S) / m \quad (1. 1)$$

onde:

$R_C$ : é a velocidade crítica de crescimento do cristal

$D$ : é o coeficiente de Difusão

$G$ : é o gradiente térmico na interface sólido / líquido

$m$ : é a inclinação da curva *liquidus*

C: é a concentração; e os índices *L* e *S* correspondem ao sólido e líquido respectivamente

. Esta expressão indica que abaixo de uma determinada velocidade para cada concentração da liga existe uma região onde as condições são favoráveis para a obtenção de uma liga homogênea, e acima desta as condições são desfavoráveis (Figura 4.13).

Para a realização deste trabalho, o forno de crescimento Czochralski existente não possuía a faixa de velocidade sugerida por Dismukes. Por outro lado, as técnicas de RQM (Rapid Quenching Method - Jones 1981) estão sendo largamente utilizadas atualmente, com o objetivo de obter-se material amorfo homogêneo. Pois segundo a sugestão dada por outros autores (Boettinger 1981, Munitz 1988), para obter-se a liga homogênea, é necessário provocar uma solidificação ultra-rápida (com um super-resfriamento) para que o germânio seja "congelado" na estrutura cristalina do silício, seguindo a mesma composição do fundido líquido homogeneizado por agitação. Desta forma evita-se a segregação do germânio, o *super-resfriamento constitucional* e o crescimento dendrítico, os quais são os responsáveis pelas inhomogeneidades durante a solidificação, e que produzem as irregularidades no material.

Tiller et al (1953) estabeleceram as condições de resfriamento que podem ou não dar origem ao *super-resfriamento constitucional*, e conseqüentemente origem ao crescimento celular ou dendrítico. O principal fator é o gradiente térmico na interface sólido líquido, pois para taxas de resfriamento menores do que um determinado valor estes fenômenos ocorrem. Estas condições são análogas as estabelecidas por Dismukes já mencionada acima. A princípio o resfriamento rápido do fundido é a melhor forma de impedir-se a segregação do material e manter a homogeneidade do líquido quando no resfriamento.

## **1.7 - Objetivos do trabalho**

O projeto inicial de pesquisa, que deu origem a este trabalho, foi firmado entre o Grupo de Materiais do Departamento de Física e Ciências dos Materiais do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (DFCM-IFSC/USP) e o Centro Técnico Aeroespacial, junto com o Instituto de Estudos Avançados através da Divisão de Energia Nuclear (CTA/IEAv - ENU) tendo como objetivo desenvolver um material cerâmico termoelétrico a partir de semicondutores, como também a tecnologia necessária para fabricação destes termoelementos, a fim de aplica-los diretamente na construção de geradores termoelétricos para os satélites brasileiros. Embora o projeto tenha sido desativado pelo CTA/IEAv por falta de recursos financeiros, o seu prosseguimento deu-se exclusivamente através deste trabalho de mestrado utilizando os recursos existentes no Laboratório de Materiais Avançados do Prof. Michel André Aegerter.

Porém, como este é um dos primeiros trabalhos de que se tem notícia nesta área de materiais termoelétricos no Brasil, ele visou especificamente estabelecer os

principais aspectos para a obtenção de uma liga de *Si-Ge* homogênea e a sinterização de elementos cerâmicos termoelétricos, para utilização em *Geradores Termoelétricos de Potência a Radioisótopos* usados em aplicações espaciais e militares (satélites, bóia marítima, etc.). Ele consistiu basicamente num estudo do melhor processo para a obtenção desta liga, analisando-se os vários processos de crescimento de cristais e solidificação normalmente utilizados. Tomando-se como base as três técnicas pelas quais as ligas foram obtidas, foi possível por meio da análise química e da caracterização do material classificar os resultados, e definir a melhor técnica, usando-se o critério da homogeneidade e da perfeição cristalina.

Por outro lado, procurando solucionar o problema da obtenção da liga com os recursos existentes e tomando como base o trabalho de doutorado de Octaviano (1991), usou-se a aplicação de um campo elétrico para produzir um super-resfriamento na interface de solidificação das ligas crescidas por técnica Czochralski por meio do efeito Peltier, a fim de "congelar" o germânio na estrutura cristalina do silício, e manter a composição média do fundido líquido. Embora, esta alternativa de aplicação de um campo elétrico já tenha sido largamente usada na solidificação de metais; na alteração da velocidade de solidificação, na determinação do coeficiente Peltier entre a fase sólida e líquida (Wargo 1984), como também em outras técnicas de crescimento de cristais, tais como no caso da epitaxia de fase líquida; nas tentativas de crescimento de cristais por puxamento Czochralski, tornou-se necessário esclarecer qual é a verdadeira influência do resfriamento Peltier na interface sólido líquido de uma solidificação com campo elétrico, sobre a homogeneidade de uma liga como no caso daquela de *Si-Ge*.

## **1.8 - Metodologia utilizada**

Este trabalho tratou do estudo da fusão e solidificação da liga de *Si-Ge* por meio de várias técnicas (Figura - 1.4), as quais representam algumas das disponibilidades tecnológicas do país.

A fusão do material foi obtida por meio de uma técnica de baixo custo, usando-se os fornos, equipamentos e os recursos disponíveis nas instituições de pesquisa das quais se teve o apoio, com o devido controle dos fenômenos de oxidação e segregação, seguido das análises necessárias para o atingimento ideal das propriedades da liga.

Assim sendo, optou-se pelo resfriamento rápido para obter-se uma liga homogênea, com a concentração média do fundido quando líquido, conforme sugerido na literatura por Baughman et al (1974). Segundo ele, por meio desta técnica é possível teoricamente, obter uma liga homogênea. Tentou-se obter o material por processos de simples fusão dos pós dos elementos puros, os quais foram misturados, e fundidos por meio de um arco voltaico, de um forno de indução, com um resfriamento rápido em água, e

também por processos de crescimento de cristais utilizando a técnica Czochralski num equipamento Kokusay DP-1300A, sem (CZ) e com (ECZ) campo elétrico aplicado (para comparação).

No entanto, nas primeiras tentativas de solidificação do material, as amostras fundidas por arco como também naquelas fundidas num forno a indução, e resfriadas rapidamente em água, a liga obtida foi inhomogênea, altamente segregada, com efeitos de *super-resfriamento constitucional*, e crescimento de microestruturas dendríticas.

Destes resultados, entendeu-se que era necessário fazer um recozimento destas amostras para eliminar o efeito do *super-resfriamento constitucional*, isto é, eliminar todos os gradientes de composição da amostra sólida seguindo duas rotas:

1- Recozimento a vácuo para provocar a difusão no estado sólido segundo a regra de Hume-Rothery (1966). Embora as taxas de difusão sejam baixas, tentou-se determinar o limite de tempo e temperatura para obter-se uma homogeneização razoável partindo de uma amostra que sofreu o *super-resfriamento constitucional*, onde porém as dimensões de suas dendritas são suficientemente pequenas para que isso ocorra; ou a:

2 - Homogeneização de amostras sub-resfriadas pela técnica de "Zone Leveling" ou "Zone Melting" (nivelamento por zona ou fusão por zona) segundo a sugestão dada por Dismukes (1965).

A solidificação de equilíbrio é impraticável especialmente por causa da baixa taxa de difusão, e as solidificações convencionais necessitam de um alto gradiente térmico na interface (têmpera) que são difíceis de conseguir-se, para evitar o *super-resfriamento constitucional*.

Por outro lado, um campo elétrico (Pfann 1962) aplicado durante o puxamento do cristal pela técnica Czochralski, utilizado na tentativa de evitar-se a segregação, e obter um material mais homogêneo, apresentou resultados interessantes, onde se conseguiu obter um material melhor do que nas outras fusões.

Portanto, as ligas de silício-germânio que foram obtidas por crescimento Czochralski com campo elétrico (ECZ), apresentaram homogeneidade muito melhor (quase sem segregação) do aquelas obtidas por processos normais de solidificação. Os resultados alcançados com esta técnica foram considerados promissores, podendo ainda serem melhorados com a escolha adequada dos parâmetros de crescimento do cristal, tais como: velocidade de puxamento do cristal, taxa de rotação da semente e do cadinho, e valor do campo elétrico aplicado.

A idéia de se usar o campo elétrico no crescimento Czochralski, está baseada no resfriamento (ou aquecimento) produzido pelo efeito Peltier na interface *Sólido/Líquido*,

que leva a uma mudança na velocidade de solidificação e conseqüentemente na velocidade de crescimento do cristal, que por sua vez possibilita um resfriamento rápido o suficiente, capaz de congelar o germânio na estrutura cristalina do silício, ou mesmo variar a quantidade de dopante incorporada. O campo elétrico foi aplicado com o intuito de estudar-se o seu efeito sobre a homogeneidade química (distribuição de dopantes no material) do material produzido, ou seja desejava-se atenuar o efeito da segregação e produzir soluções sólidas com distribuição homogênea de soluto e composição química definida. Pois os resultados apresentados por Octaviano (1991) para o sistema Silício-Alumínio, indicavam a viabilidade deste processo.

Uma vez que, obteve-se uma liga homogênea, por crescimento Czochralski, usando um campo elétrico na interface, restou saber, qual é a verdadeira influência (se resfriamento ou aquecimento) que este efeito Peltier produz, baseado na teoria de Tiller (1953), sobre o gradiente térmico na interface, sobre o *super-resfriamento constitucional*; e conseqüentemente sobre a homogeneidade do material.

O modelo teórico para a explicação dos fenômenos mencionados acima nas condições citadas neste trabalho ainda se encontra em aberto, podendo ser constatado por meio de um estudo sistemático deste crescimento com campo elétrico. Octaviano (1991), tentou esclarecer o efeito do campo elétrico sobre a segregação de dopantes para o crescimento Czochralski, mas não mencionou, a relação do resfriamento ou aquecimento Peltier com os gradientes térmicos e as velocidades na interface *Sólido/Líquido*. Neste trabalho definiu-se formalmente a "velocidade Peltier", como sendo a contribuição do resfriamento ou aquecimento Peltier sobre a velocidade de solidificação ou fusão de um material com campo elétrico aplicado a interface *S/L*. Octaviano porém já havia suposto que a velocidade de crescimento do cristal ou a velocidade de solidificação aumenta com a densidade de corrente aplicada para o caso de polarização direta, e definiu a contribuição do campo elétrico  $\gamma$  na velocidade de solidificação, tanto no caso de ter-se o efeito Peltier como no caso da eletromigração dos dopantes, da seguinte forma:

$$\gamma = a \vec{J} \quad (1.2)$$

onde:

$\gamma$ : é a contribuição do campo elétrico na velocidade de solidificação ou fusão

$a$ : é uma constante de proporcionalidade

$J$ : é a densidade de corrente

Porém, neste trabalho, definiu-se  $\vec{v}_p$  como sendo:

$$\vec{v}_p = \frac{\Pi}{T_f \Delta S_V} \vec{J} \quad (1.3)$$

onde:

$\vec{V}_p$  : é o incremento na velocidade de solidificação devido exclusivamente ao efeito Peltier

$\Pi$ : é o coeficiente Peltier da interface S/L do material

$\Delta S_V$ : é a entropia de fusão por unidade de volume do material

$T_f$ : é a temperatura de fusão do material

$\rho$ : é a densidade do material na fase sólida na temperatura de fusão

$J$ : é a densidade de corrente que atravessa a interface S/L

Observa-se que igualando as duas expressões têm-se  $a = \frac{\Pi}{T_f \Delta S_V}$ , e usando as

evidências e os resultados dos trabalhos de Vojdani (1974) e Wargo (1984) comprova-se a linearidade da relação entre  $\vec{V}_p$  e  $J$ , tanto para o caso de polarização direta (+ fundido líquido, - semente) como para o caso de polarização reversa (- fundido líquido, + semente)

Desta forma, constatou-se que o conteúdo de germânio (soluto) incorporado na matriz de silício, foi alterado pela aplicação do campo elétrico no crescimento. Esta variação na taxa de incorporação de dopantes em relação a um crescimento sem campo elétrico, no caso de materiais semicondutores, é devido predominantemente ao efeito Peltier na interface *Sólido/Líquido*, o que não acontece para os materiais óxidos.

Uma vez obtida a liga homogênea, o processamento cerâmico do material foi necessário para otimizar os parâmetros de eficiência e a densidade, por meio do controle do tamanho dos grãos da microestrutura a fim de obter-se o espalhamento de fônons também na fronteira destes para diminuir ainda mais a condutividade térmica.

Amostras recozidas ou com homogeneidade razoável foram processadas, usando-se as técnicas de processamento cerâmico e "metalurgia"<sup>2</sup> (tecnologia) do pó para obter-se cerâmicas semicondutoras com propriedades termoeletricas. Este processamento, foi feito utilizando-se rotinas de moagem, dopagem, prensagem, sinterização, etc. Estas etapas foram feitas para algumas das amostras das ligas produzidas, com o objetivo de determinar-se qual delas produziria os melhores resultados, após um tratamento térmico e um processamento cerâmico determinado.

A sinterização foi feita por três técnicas diferentes, usando-se procedimentos de "metalurgia" do pó: a técnica PIES (*Pulverized and Intermixed Elements of Sintering* - Ohta 1990 e Gogishvilli 1990), o procedimento cerâmico convencional, e a prensagem a quente (Hot-Pressing), para comparação. Todos estes procedimentos estão resumidos no fluxograma da Figura - 1.4. Infelizmente não foi feito um estudo em função do tempo e da temperatura de tratamento para determinação dos parâmetros característicos para obtenção de uma cerâmica de alta qualidade. Contudo, a confecção dos elementos termoeletricos se deu via processamento cerâmico, visando a otimização das propriedades

---

<sup>2</sup> Este termo será usado para significar a analogia dos processos de preparação dos semicondutores com os metais.

termoelétricas, através do controle da microestrutura cerâmica, cujos parâmetros suscetíveis a este controle são: a condutividade térmica e a densidade, através do controle do tamanho dos grãos; a condutividade elétrica, através da composição do contorno dos mesmos, onde geralmente se usa fosfeto de gálio (*GaP*) para esse fim.

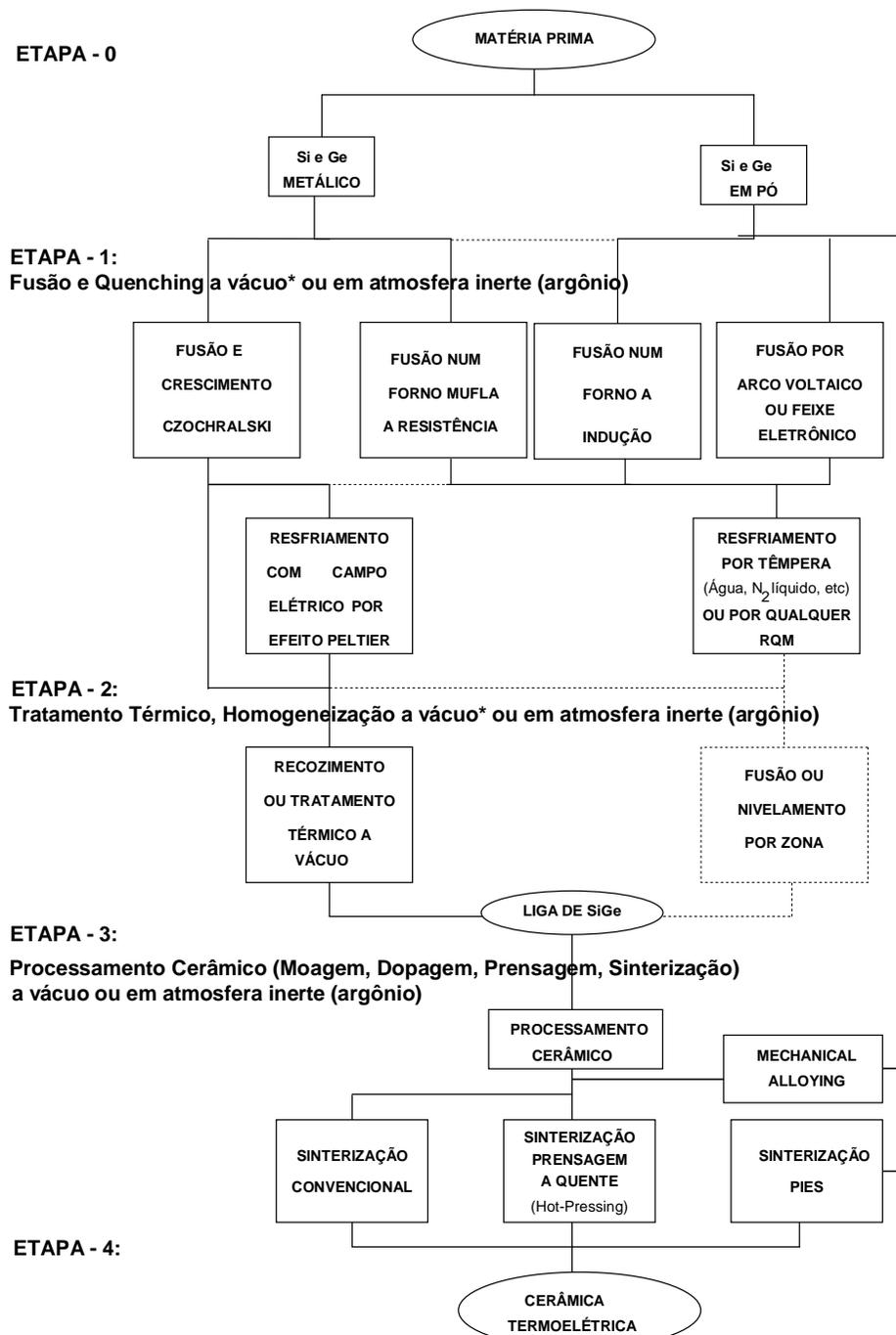


Figura - 1.4. Fluxograma dos procedimentos de preparação das ligas e das cerâmicas termoeletricas realizados neste trabalho. Parte - I. Obtenção das ligas. Parte - II. Obtenção das cerâmicas. \_\_\_\_\_ Rota seguida      ----- Rota sugerida ou opcional.

(\*) Pode ser feito sob as mesmas condições em ampôlas de quartzo

Portanto, elementos cerâmicos com características semicondutoras tipo-p, e propriedades termoeletricas em altas temperaturas (~ 1000°C) foram obtidos a partir de uma liga de silício-germânio ( $Si_{80}Ge_{20}$ ), dopada com boro após a moagem.

Em seguida, foi feita a caracterização do material e também dos termoelementos obtidos, tomando-se como referência os parâmetros que definem a "Figura de Mérito" ou *número de Ioffe* estabelecida por Ioffe (1957).

## 1.9 - Referências bibliográficas

- ABELLES, A. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 31, p. 1585, 1960.
- ABELLES, A. & COHEN, R. W. *Ge-Si* Thermoelectric power generator. *J. Appl. Phys.*, v. 35, n.1, p. 247-C, 1964.
- ANGELLO, S. J. Recent progress in thermoelectricity. *Electr. Eng.*, v. 79, p. 353, May, 1960.
- BAUGHMAN, R. J.; MCVAY, G. L. ; LEFEVER, R. A. Preparation of hot-pressed silicon-germanium ingots: Part I - Chill casting of silicon-germanium alloys. *Mat. Res. Bull.*, v. 9, p. 685-692, Pergamon Press, Inc., 1974<sup>3</sup>.
- BOETINGER, William J. In: 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Proc... Sendai, August 24-28, 1981, v. I, p. 99-102, Edited by T. Masumoto & K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Japan 1982.
- BOWERS, R. et alii. InAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> as thermoelectricity material. *J. Appl. Phys.* v. 30, n.7, p. 1050, 1959.
- CHADWICK, G. A. *Metallography of phase transformations*. Butterworth & Co (Publishers) Ltd., 1972.
- CHALMERS, Bruce. *Principles of solidification*. Robert E. Krieger Publishing Company, INC, Malabar, Florida, 1982, John Wiley & Sons, INC, New York, 1964.
- CORLISS, W. E. & HARWEY, D. G. Radioisotopic power generation. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1964.
- DISMUKES, J. P.; EKSTROM, L.; STEIGMEIER, E. F.; KUDMAN, I.; BEERS, D. S. *J. Appl. Phys.*, v. 35, p. 2899, 1964.
- DISMUKES, J. P., & EKSTROM, L. Homogeneous solidification of *Ge-Si* alloys. *Trans. Metall. Soc. AIME.*, v. 233, p. 672-680, april 1965a.
- DISMUKES, J. P. & ROSI, F. D., In: A. I. Chem. E., SYMPOSIUM Séries Nº 5, p. 553, (London Instr. Chem. Engrs.), 1965b.
- DOMENICALI, Charles A. Stationary temperature distribution in an electrically heated conductor. *Joun. Appl. Phys.*, p. 1310, v. 25, n.10, October, 1954a.
- DOMENICALI, C. A. Irreversible thermodynamics of thermoelectricity. *Review of Modern Physics*, v. 26, n. 2, p. 237, 1954b.
- EGLI, Paul H. *Thermoelectricity*. Including the Proceedings of the Conference on Thermoelectricity Sponsored by the Naval Research Laboratory, September, 1958, John Wiley & Sons, Inc., New York & London, 1960.
- EROFEEV, R. S.; IORDANISHVILI, G. K. AND PETROV, A. V. *Soviet Physics - Solid State*, 7 (10), p. 2470, April, 1966.
- EWELL, R. & STAPFER, G. Thermoelectric conversion for space nuclear power. 17<sup>th</sup> IECEC, IEEE, 1982.
- FLEMINGS, Merton. C. *Solidification Processing*. Materials Science and Engineering Series, Mc. Grow-Hill Book COMPANY, New York, 1974.
- FREDERIKSE, H. P. R., *Phys. Rev.*, v. 91, p. 491, 1953.
- FREDERIKSE, H. P. R., *Phys. Rev.*, v. 92, p. 248, 1954.
- GEBALLE, T. H. *Phys. Rev.*, v. 92, p. 857, 1953.
- GEBALLE, T. H. & HULL, G. W. *Phys. Rev.*, v. 94, p.1134, 1954.

---

<sup>3</sup> Sandia Laboratories, Albuquerque, New Mexico, 8745(87115)

- GILLIOT, R. H. et al. Euratom's activity on radioisotope powered thermoelectric and thermoionic generators. In: Industrial Applications for Isotopic Power Generators, Joint UKAEA-ENEA International Symposium A. E. R. E. Harwell, paper nº 32, Sept. (1966),
- GOEBEL, C. J. & HAMMEL, T. E. Selenide isotope generator for the galileo mission; 13<sup>th</sup> IECEC, v. II, 1978.
- GOHTA, T. et alii. Solid solution formation process on (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> based N-type thermoelectric materials by PIES method"; In: 9th Int. Conf. on Thermoelectrics. Proc... Calif. (USA), p. 16-26, 1990.
- GOLIKOVA, O. A.; IORDANISHVILI, E. K. AND PETROV, A. V. *Soviet Physics - Solid State*, 8 (2), p. 397, February, 1966.
- GOGISHVILLI, O. Sr. et al. Highly homogeneous Si-Ge thermoelectric alloys produced by using mechano-chemical synthesis. In: 9th Int. Conf. on Thermoelectrics. Proc... Calif. (USA), p. 271-275, 1990.
- GROOT, S. R. De. *Thermodynamics of irreversible processes*. Chap. 8, p.141. Interscience Publishers, Inc, New York, 1952.
- HUME-ROTHERY, W. *The structure of alloys of iron*; Pergamon Press, Oxford, 1966.
- IOFFE, A. F. *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*; English edition translated from Russian, Infosearch London, 1957.
- IOFFE, A. F. The revival of thermoelectricity. *Scien. Amer.*, v. 99, n.5, p. 31, 1958.
- JAUMOT, F. E. Thermoelectric effects, Proceedings of the IRE. v. 46, n. 3, March, 1958.
- JONES, H. *Treatise on Materials Science and Technology*, v. 20, p.1, H. Herman, Ed., Academic Press, New York, 1981.
- KELLY, C. E. ; Ambrose, G. R. Testing of the GPS electrically heated thermoelectric converter. In: 17<sup>th</sup> IECEC, IEEE, 1982.
- KELTON, K. F. Crystal nucleation in liquids and glasses. *SOLID STATE PHYSICS*. v. 45, Academic Press, Inc. 1991.
- KODERA, HIROSHI. Constitutional supercooling during the crystal growth of Germanium and Silicon. *Jap. J. Appl. Phys.* v. 2, n. 9, p. 527, 1963.
- MACVAY, G. L.; DUCHARME, A. R. The diffusion of germanium in silicon, *Journ. of Appl. Phys.* v. 44, n. 3, March, 1973.
- MENKE, H. H. ; SCHMIDT, E. F. Isotope battery with thermoelectric generator. In: Industrial Applications for Isotopic Power Generators, Joint UKAEA-ENEA International Symposium A.E.R.E. Harwell, Sept., 1966.
- MERGES, V. The development of the radioisotopic thermoelectric generator Tristan. In: Power from Radioisotopes Proceedings - Madrid (1972).
- MUNITZ, A.; Cotler, C. The impact of the supercooling on solidification. In: 4th Israel Materials Engineering Conf. Proc..., Israel Journ. Technology, v. 24, p. 133-148, 1988.
- OCTAVIANO, Edson Salvador. Influência do campo elétrico na segregação de dopantes durante o processo de crescimento de cristais pelo método Czochralski. São Carlos-São Paulo, 1991. Tese (doutorado em física aplicada) - Departamento de Física e Ciências dos Materiais, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, Setembro, 1991.
- OCTAVIANO, E. S.; ANDREETA, J. P.; GALLO, N. J. H. Electric field influence in dopant segregation in LiNbO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> crystal growth process. *Journ. of Mat. Scien.* v. 28, p. 65-68 1983.
- PARROT, J. E. The thermal conductivity of sintered semiconductor alloys. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 2, p. 147, 1969.
- PFANN, W. A. AND WAGNER, R. S. Principles of field freezing. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 224, p. 1139-1146, Dec., 1962.
- PISHARODY, R. K. & GARVEY, L. P., In: 13<sup>th</sup> Int. Energy Conv. Conf. Proceedings v. 3, p.1963, 1978.

- PHILLIPS, L. S. et al. Development of a nuclear conversion thermoelectric power generators. In: Industrial Applications for Isotopic Power Generators, Joint UKAEA-ENEA International Symposium A.E.R.E. Harwell, Sept. 1966.
- REA, S. N.; LAWRENCE, J. P. AND ANTHONY, J. M. Effective segregation coefficient of Germanium in Czochralski Silicon. *J. Electrochem. Soc. SOLID -STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, v. 134, p. 752-753, March, 1987.
- ROWE, D. M. & BUNCE, R. W. *Br. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)*, v. 2, p. 1947, 1969.
- STAPFER, G. AND LOCKWOOD, A. Advanced thermoelectric material development at JPL. In: XV International Energy Conversion Engineering Conf. Proceedings, Seattle, Washington, 18-22 August, 1980.
- STEELE, M. C. & ROSI, F. D., *J. Appl. Phys.*, v. 29, p. 1517, 1958.
- STÖHR, Von Herbert; KLEMM, Wilhelm. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, S.305-424, Bd.241, Juni, 1939.
- THURMOND, Carl D. Equilibrium thermochemistry of solid and liquid alloys of Germanium and Silicon. The solubility of *Ge* and *Si* in elements of groups III, IV and V. *Journ. Electrochem. Soc.*, v. 57, p. 827-830, Nov., 1953.
- TILLER, W. A.; JACKSON, K. A.; RUTTER, J. W. AND CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Metallurgica*, v. 1, p. 428-437, July, 1953,
- VOJDANI, S.; DABIRI, A. E. AND ASHOORI, H. Diameter control of pulled Germanium crystals by means of Peltier cooling. *Jour. of Crystal Growth*, 24/25, p. 374-375, 1974.
- WARGO, M. J.; WITT, A. F. Determination of the Peltier coefficient from current induced growth layers: InSb/Melt. *Jour. of Crystal Growth*, v. 66, p. 289-298, 1984.
- ZAHN, P. Development of a radioisotope thermoelectric power generator. In: Industrial Applications for Isotopic Power Generators, Joint UKAEA-ENEA International Symposium A.E.R.E. Harwell, Sept., 1966.

## Capítulo II

### TEORIA DA TERMOELETRICIDADE: OS FENÔMENOS TERMOELÉTRICOS

#### Introdução

Neste capítulo será feita uma breve descrição dos efeitos termoeletricos mostrando a relação entre eles por meio das equações de Kelvin (Ioffe 1957), e também uma descrição da distribuição de temperatura, e dos efeitos presentes num material aquecido pela passagem de uma corrente elétrica, baseado na teoria da termodinâmica dos processos irreversíveis (Domenicali 1954). Este último item a ser descrito será utilizado no equacionamento do problema de uma solidificação com campo elétrico aplicado.

#### 2.1 - Descrição dos efeitos termoeletricos: Relações básicas

##### 2.1.1 - Efeito Joule (1844)

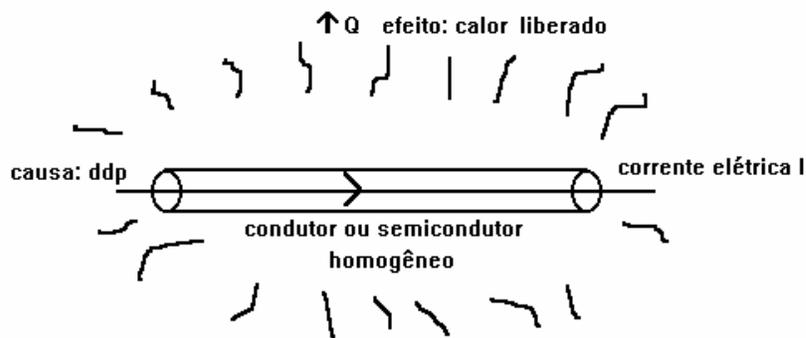


Figura - 2.1. Efeito Joule num material cilíndrico homogêneo condutor ou semicondutor.

A potência elétrica  $\vec{J}_J$  dissipada por um material que apresenta resistência ôhmica é proporcional ao quadrado do fluxo de intensidade da corrente elétrica  $\vec{J}$  que o

atravessa, independentemente do sentido que este fluxo de corrente possua no material (Figura - 2.1), ou seja:

$$\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \hat{n} = \rho \cdot \mathbf{J}^2 \cdot \vec{r} \quad (2.1)$$

onde:

$\rho$ : é a resistividade elétrica do material.

### 2.1.2 - Efeito Thomson (1857)

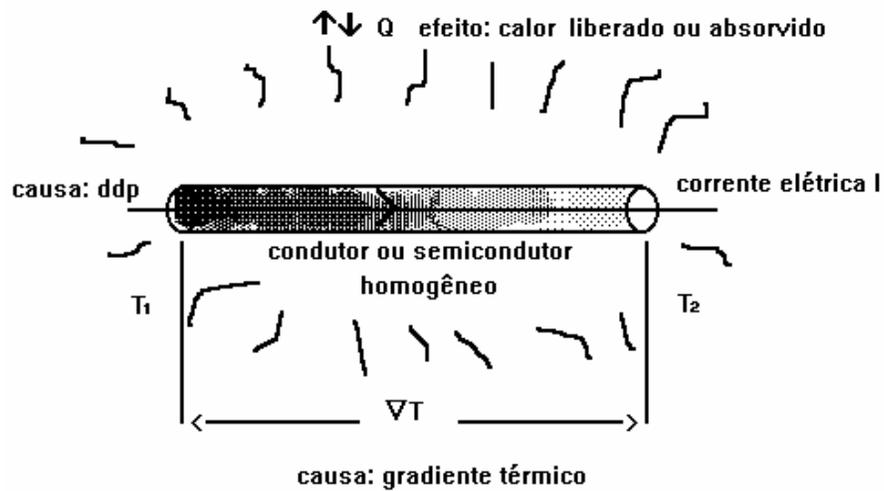


Figura - 2.2. Efeito Thomson num material cilíndrico homogêneo condutor ou semicondutor.

Uma quantidade extra de calor  $\vec{J}_T$  é liberada ou absorvida por um condutor homogêneo, quando submetido a um gradiente térmico ou diferenças de temperatura e atravessado por um fluxo de corrente elétrica  $\vec{J}$ . Este calor depende do sentido do fluxo de corrente elétrica em relação ao sentido do gradiente térmico aplicado (Figura - 2.2).

$$\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \hat{n} = \tau \Delta T \cdot \vec{J} \quad (2.2)$$

onde:

$\tau$ : é o coeficiente Thomson

$\Delta T$ : diferença de temperatura

### 2.1.3 - Efeito Peltier (1834) e Bridgman

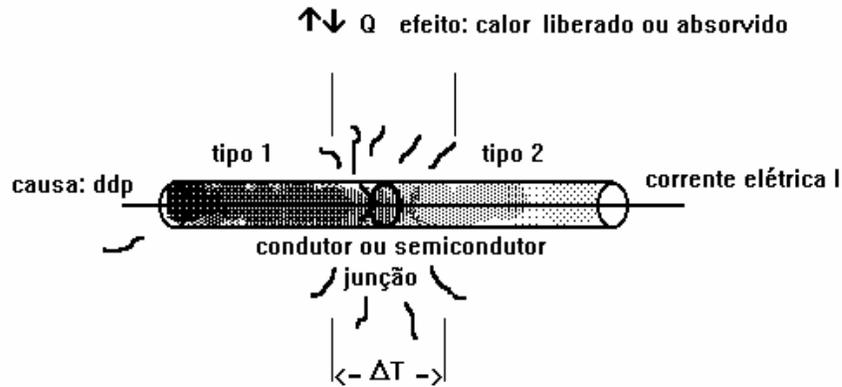


Figura - 2.3. Efeito Peltier numa junção de dois materiais cilíndricos condutores ou semicondutores.

Quando um fluxo de corrente  $\vec{J}$  atravessa um corpo formado por uma junção de dois materiais diferentes, **1** e **2**, uma quantidade de calor  $\vec{J}_P$  é liberada ou absorvida nas vizinhanças da fronteira entre estes dois materiais. Este calor depende do sentido do fluxo de corrente elétrica  $\vec{J}$  em relação à junção (Figura - 2.3).

$$\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \hat{n} = \Pi_{12} \cdot \vec{J} \quad (2.3)$$

onde:

$\Pi_{12}$ : é o coeficiente de Peltier entre as junções **1** e **2**.

Se houver uma variação na direção ou no módulo do fluxo de corrente elétrica  $\vec{J}$  com a posição em qualquer trecho do material, então aparecerá um "efeito Peltier secundário" interno, produzindo uma absorção ou liberação de calor  $\vec{J}_B$  naquele trecho. Este efeito é chamado de efeito Bridgman, onde:

$$\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \hat{n} = \Pi_{1,2} \cdot \Delta \vec{J} \quad (2.4)$$

onde:

$\Pi_{1,2}$ : é o coeficiente de Peltier dos materiais **1** ou **2**.

$\Delta \vec{J}$ : é a variação do vetor fluxo de corrente.

### 2.1.4 - Efeito Seebeck (1823)

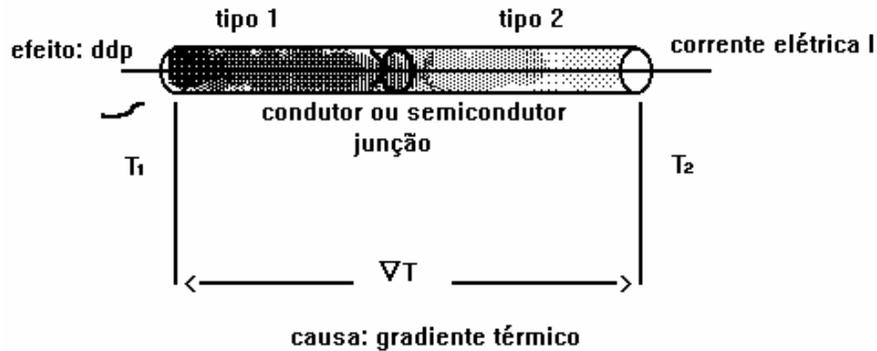


Figura - 2.4. Efeito Seebeck numa junção de um material cilíndrico condutor ou semicondutor.

Quando dois condutores diferentes (ligados por uma junção, Figura - 2.4) são submetidos a um gradiente de temperatura, ocorre o aparecimento de uma diferença de potencial elétrica (ddp) entre as extremidades fria e quente, e uma corrente elétrica / percorrerá os condutores (se o circuito é fechado). A ddp e a corrente depende do sentido do gradiente térmico em relação a junção.

$$V = S_{12}(T_1 - T_2) \quad (2.5)$$

onde:

$V$ : é a diferença de potencial (ddp).

$S_{12}$ : é o coeficiente Seebeck entre as junções 1 e 2.

$T_i$ : é a temperatura nas extremidades,  $i = 1, 2$ .

Os efeitos descritos acima são simultâneos, pois se acham presentes no mesmo material, desde que as condições de material homogêneo ou junção, gradientes térmicos e circuitos fechados para a condução de corrente elétrica sejam satisfeitas. Entretanto, os seus coeficientes estão relacionados da seguinte forma:

$$\frac{\partial \Pi_{12}}{\partial T} + (\tau_1 - \tau_2) = S_{12} \quad (2.6)$$

e

$$\frac{dS_{12}}{dT} = \frac{1}{T}(\tau_1 - \tau_2) \quad (2.7)$$

de forma genérica tem-se:

(2. 8)

$$S_i = \frac{\Pi_i}{T} \quad (2. 9)$$

$$S_i = \int_0^T \frac{\tau_i}{T} dT \quad (2. 10)$$

onde o índice  $i$  refere-se aos materiais **1** ou **2**.

## **2.2 - Distribuição estacionária de temperatura num material aquecido pela passagem de uma corrente elétrica.**

Considere um material quimicamente inhomogêneo, o qual apresenta uma condutância tal que permita a passagem de uma corrente elétrica suficientemente capaz de produzir efeitos termoelétricos consideráveis. O material é ausente de outras fontes de calor, isto é, aquecido exclusivamente pela passagem da corrente elétrica.

O fluxo de calor  $\vec{J}_Q$  através deste material é dado pela teoria dos processos irreversíveis desenvolvida por Onsager (1945), Callen (1949) e de Groot (1952). Esta teoria vantajosamente permite descrever os fenômenos irreversíveis em termos de funções vetoriais que dependem, em geral, da posição e do tempo, e este fluxo de calor vale:

$$\vec{J}_Q = -\frac{1}{e}(TS^* + \mu)\vec{J} - K\nabla T \quad (2. 11)$$

onde:

$e$ : é a carga eletrônica

$T$ : é a temperatura absoluta

$S^*$ : é a entropia transportada por partícula

$J$ : é a densidade de corrente elétrica

$K$ : é a difusividade térmica do material

$\mu$ : é o potencial eletroquímico

No presente problema, a equação diferencial parcial que descreve a distribuição estacionária de temperatura em um condutor aquecido quimicamente inhomogêneo, é estabelecida pela divergência nula do vetor fluxo de energia total  $\vec{J}_Q$ , onde:

$$\nabla \cdot \vec{J}_Q = 0 \quad (2.12)$$

Pois no estado estacionário não pode existir acúmulo de energia dentro de uma região arbitrária do meio que carrega a corrente, portanto:

$$\nabla \cdot \left[ -\frac{1}{e} (TS^* + \mu) \cdot \vec{J} - K \nabla T \right] = 0 \quad (2.13)$$

$$-\frac{1}{e} (T \nabla S^* + S^* \nabla T + \nabla \mu) \cdot \vec{J} - \nabla \cdot (K \nabla T) = 0 \quad (2.14)$$

Para um meio inhomogêneo isotrópico, o parâmetro  $S^*$  depende não somente da temperatura mas também da posição, portanto:

$$S^* = S^*(T(x, y, z), x, y, z) \quad (2.15)$$

e o gradiente  $\nabla S^*$  tem a forma:

$$\nabla S^* = \left( \frac{\partial S^*}{\partial T} \right)_{X_i} \cdot \nabla T + \nabla_T S^* \quad (2.16)$$

onde o subscrito  $X_i$  indica que a derivada  $\left( \frac{\partial S^*}{\partial T} \right)_{X_i}$  é tomada em um ponto fixo  $X_i (= x, y, z)$

e o subscrito  $T$  indica que o gradiente é tomado em uma temperatura fixa. Observe que a expressão do  $\nabla S^*$  possui uma parte de temperatura e uma outra espacial. Entretanto, em um material homogêneo o último gradiente desaparece.

Tem sido mostrado (Callen 1952 e Domenicali 1953) que em um meio não isotérmico, a forma usual da lei de Ohm:

$$\nabla \phi = -\frac{1}{\sigma} \vec{J} \quad (2.17)$$

deve ser substituída pela "lei de Ohm generalizada":

$$\nabla \mu = \nabla \mu_0 - e \nabla \phi = \frac{e}{\sigma} \vec{J} - S^* \nabla T \quad (2.18)$$

na qual o potencial eletroquímico  $\mu$  é separado em uma parte química  $\mu_0$  e em uma parte elétrica  $\phi$  onde:

$$\mu = \mu_0 - e\phi \quad (2.19)$$

Se for tomada a equação (2.17) e a equação (2.15), e substituída na equação (2.13), esta torna-se:

$$-\frac{1}{e} \left[ T \left( \frac{\partial S^*}{\partial T} \right)_{x_i} \cdot \nabla T + T \cdot \nabla_T S^* + S^* \cdot \nabla T + \frac{e}{\sigma} \vec{J} - S^* \nabla T \right] \cdot \vec{J} - \nabla \cdot K \nabla T = 0 \quad (2.20)$$

$$-\frac{1}{e} \left[ T \left( \frac{\partial S^*}{\partial T} \right)_{x_i} \vec{J} \cdot \nabla T + T \nabla_T S^* \cdot \vec{J} + \frac{e}{\sigma} \vec{J} \cdot \vec{J} \right] - \nabla \cdot K \nabla T = 0 \quad (2.21)$$

onde os coeficientes:

$$\tau = -\frac{1}{e} T \left( \frac{\partial S^*}{\partial T} \right)_{x_i} \quad (2.22)$$

$$S^{abs} = -\frac{1}{e} S^* \quad (2.23)$$

são chamados respectivamente de, coeficiente de Thomson e a potência termoelétrica absoluta (ou coeficiente Seebeck). E o coeficiente de Peltier absoluto do material no ponto  $X_i$  à temperatura  $T$  é dado por:

$$\Pi^{abs} = -S^{abs} T \quad (2.24)$$

ou

$$\Pi^{abs} = \frac{1}{e} S^* T \quad (2.25)$$

Inserindo estas grandezas na equação (2.19) acha-se a seguinte equação diferencial que especifica a distribuição estacionária de temperatura em um meio condutor inhomogêneo eletricamente aquecido, portanto:

$$\nabla \cdot K \nabla T + \frac{1}{\sigma} J^2 + \nabla_T \Pi^{abs} \cdot \vec{J} - \tau J \nabla T = 0 \quad (2.26)$$

O terceiro termo em (2.24) representa uma "inhomogeneidade" e é o calor Peltier, o qual desaparece em um meio condutor homogêneo, tal que para este último tipo de meio a equação (2.24) toma a forma:

$$\nabla \cdot K \nabla T + \frac{1}{\sigma} J^2 - \tau J \nabla T = 0 \quad (2.27)$$

As equações acima serão utilizadas no Capítulo IV no equacionamento de uma solidificação com campo elétrico aplicado.

A partir de (2.17) nós podemos expressar o potencial elétrico como sendo:

$$\nabla \phi = -\frac{1}{e}(\nabla \mu_0 + S^* \nabla T) - \frac{1}{\sigma} J \quad (2.28)$$

na expressão (2.26) pode-se escrever  $\nabla \phi = (d\phi/dT)\nabla T$  e  $\nabla \mu_0 = (d\mu_0/dT)\nabla T$  e substituindo tem-se:

$$\frac{\nabla \phi}{\nabla T} = -\frac{1}{e} \left( \frac{\nabla \mu_0}{\nabla T} + S^* \right) - \frac{1}{\sigma} \frac{J}{\nabla T} \quad (2.29)$$

mas o coeficiente Seebeck é definido quando  $J = 0$  logo:

$$S^{abs} = -\frac{1}{e} \left( \frac{\nabla \mu_0}{\nabla T} + S^* \right) \quad (2.30)$$

Este termo é uma definição generalizada do coeficiente Seebeck. Observe que a medida deste coeficiente é também uma medida de entropia. A expressão (2.28) concorda com a definição eletroquímica usada normalmente na literatura onde tem-se um termo de potencial e um outro de transporte. O cálculo deste coeficiente será feito posteriormente para a interface sólido/líquido de uma liga.

No caso de haver mais do que uma espécie de carga móvel no sistema a expressão (2.28) recebe as demais contribuições para o efeito Seebeck. Para uma liga binária existe a contribuição eletrônica e a contribuição dos dois tipos de íons diferentes encontrados na solução, cujos termos são somados por causa da aditividade da função de entropia.

Para as ligas de silício-germânio a difusão do germânio e a auto-difusão do silício são praticamente desprezíveis mesmo na fase líquida conforme os resultados de McVay (1973). Desta forma a contribuição iônica para o termo de transporte do coeficiente Seebeck é desprezível. Entretanto, o aparecimento de uma camada de contorno logo após a interface sólido/líquido com um gradiente de concentração e um gradiente de temperatura, dá origem a uma contribuição de potencial químico para o coeficiente Seebeck das fases sólido/líquido, a qual será calculada posteriormente.

Adiantando-se o cálculo da contribuição eletrônica nós podemos fazê-lo usando o potencial químico eletrônico na expressão (2.28) como segue:

## 2.3 - Cálculo da contribuição eletrônica para o coeficiente Seebeck entre as fases sólido/líquido de um material semiconductor

Partindo-se da expressão do potencial eletroquímico do elétron num semiconductor intrínseco para altas temperaturas segundo Johnson e Lark-Horovitz (1953):

$$\mu = -E_g/2 - 3/4 KT \ln(n^*/N) \quad (2.31)$$

e da entropia,

$$S = K \ln(n^*/N) \quad (2.32)$$

pode-se calcular a contribuição eletrônica para o coeficiente Seebeck usando a expressão (2.28) da seguinte forma:

$$\nabla\mu = -3/4 K\{ \ln(n^*/N)\nabla T + T N/n^* \nabla n^* \} \quad (2.33)$$

dividindo-se (2.31) por  $\nabla T$  temos:

$$\nabla\mu / \nabla T = -3/4 K\{ \ln(n^*/N) + N(\nabla n^*/n^*)(T/\nabla T) \} \quad (2.34)$$

de acordo com a distribuição estatística eletrônica de Fermi-Dirac para altas temperaturas o segundo termo do lado direito pode ser expresso da seguinte forma:

$$N(\nabla n^*/n^*)(T/\nabla T) = NE/KT \quad (2.35)$$

onde:

E: é a energia cinética dos elétrons no topo da banda de condução, que depende basicamente da condutividade eletrônica.

substituindo (2.33) em (3.32) tem-se:

$$\nabla\mu / \nabla T = -3/4 K\{ \ln(n^*/N) + NE/KT \} \quad (2.36)$$

substituindo-se (2.30) e (2.34) em (2.28) tem-se

$$S_{ele}^{abs} = -1/e \{ -3NE/4T + 1/4 K \ln(n^*/N) \} \quad (2.37)$$

usando o fato de que:

$$K \ln(n^*/N) = - (2/3T)(E_g + 2\mu) \quad (2.38)$$

em (2.35) tem-se:

$$S_{ele}^{abs} = (1/eT)\{ 3NE/4 + 1/6(E_g + 2\mu) \} \quad (2.39)$$

Para as fases sólida e líquida o coeficiente Peltier é dado pela seguinte expressão:

$$\Pi_{ele}^{SL} = - (S_{Sele}^{abs} - S_{Lele}^{abs})T_f \quad (2.40)$$

logo de (2.37) tem-se

$$\Pi_{ele}^{SL} = (1/e)\{3N(E_S-E_L)/4 + 1/6[(E_{Sg} - E_{Lg}) + 2(\mu_S-\mu_L)]\} \quad (2. 41)$$

Observa-se que a contribuição eletrônica para o efeito Peltier entre as fases sólido e líquido não depende da temperatura de fusão do material, mas apenas da diferença entre as energias cinéticas dos elétrons nestas fases, o que corresponde a uma variação numa "entropia de espalhamento"  $\Delta S_{scatt}$  já que a variação nas entropias de vibração  $\Delta S_{vib}$ , conforme Borelius (1958), de posição  $\Delta S_{pos}$  conforme Mott (1934), Knappwost (1954) e Knappwost e Thieme (1956) são nulas. O penúltimo termo do lado direito em (2.39) demonstra o afastamento dos níveis de energia das bandas de valência e condução pelo afastamento dos átomos do material, como consequência da fusão, produzindo uma diferença entre as energias do gap para as fases sólidas e líquidas. Considerando o equilíbrio químico eletrônico tem-se:

$$\Pi_{ele}^{SL} = (1/e)\{3N(E_S-E_L)/4 + 1/6(E_{Sg} - E_{Lg})\} \quad (2. 42)$$

## 2.3 - Referências bibliográficas

- ASHCROFT, N. W. & MERMIN, N. D. Solid State Physics. Holt, Reinchar and Winston Public. - 1th Edition, New York, 1976.
- BLATT, F.J. - "Solid State Phys". Vol. 4 - Academic Press, London (1957).
- BORELIUS, G. Solid State Phys. **6**, 65 (1958).
- BURSHTEYN, A. I. - "Semiconductor Thermoelectric Devices"; Temple Press, London (1964).
- CALLEN, Herbert B. *Phys. Rev.*, **73**, n. 11, p. 1349-1358, 1949.
- CALLEN, Hebert B. *Phys Rev.*, **85**, 16, 1952.
- CALLEN, Herbert B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatics*. 2th Edition, John Wiley & Sons, INC, Ed. New York, 1990.
- DOMENICALI, C. A. *Phys. Rev.* **92**, n. 4, p. 877-881, 1953.
- DOMENICALI, Charles A. Stationary temperature distribution in an electrically heated conductor. *Joun. Appl. Phys.* v. 25, n.10, p. 1310, October, 1954.
- DOMENICALI, C. A. Irreversible Thermodynamics of Thermoelectricity. *Review of Modern Physics*, v. 26,n. 2, p. 237, 1954.
- EGLI, Paul H. "Thermoelectricity". Including the Proceedings of the Conference on Thermoelctricity Sponsored by the Naval Research Laboratory September 1958, John Wiley & Sons, Inc., New York & London (1960).
- FISTUL, Victor I. - "Heavily Doped Semiconductors"; Vol. I, Ed. Plenum Press, New York (1969).
- GLAZOV, Vasilii M.; Chizhevskaya, Svetlana N.; Glagoleva, Natal'ya N. - "LIQUID SEMICONDUCTORS"; Vol. II, Ed. Plenum Press New York (1969).- Jan Tauc in "Photo and Thermoelectric Effects in Semiconductors"; Pergaman Press, cap. 1,2 e 4 pp. 145-192 (1962).
- GROOT, S. R. De. *Thermodynamics of irreversible processes*. Chap. 8, p. 141, Interscience Publishers, Inc, New York, 1952.

- IOFFE, A. F. *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*. English edition translated from Russian, Infosearch Limited, London, 1957.
- IOFFE, A. F. *Physics of Semiconductors*. Cap. 1,2,3,4,5, Infosearch Ltd. Academic Press, New York, 1960.
- JOHNSON, V. A. and Lark-Horovitz, Phy. Rev. Vol. 92, No. 2, October (1953).
- KNAPPWOST, A. *Monatsh Chem.* **85**,3 (1954)
- KNAPPWOST, A. and Thieme, F., *Z. Elektrochem.* **60**,1175 (1956).
- MACVAY, G. L.; DuCharme, A. R. - "The diffusion of germanium in silicon"; *Journ. of Appl. Phys.* Vol. 44, No. 3 March (1973).
- MOTT, N. F., *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **146A**, 465 (1934).
- ONSAGER, L. *Phys. Rev.* **38**, 2265, 1931; *Ann. New York Acad. Sci.* **46**, 241, 1945.
- PRICE, P. J. - "Theory of Transport effects in Semiconductors: Thermoelectricity"; *Phys. Review*. Vol. 104, No. 5, pp. 1223, (1956).
- SHOCKLEY, W. - "Electrons and Holes in Semiconductors"; Van Nostrand Ed. New York, p. 178, (1950).
- SMITH, R. A. - "Semiconductors (Semiconduttori)"; *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"- Course XXII - Edited by Italian Physical Society Varenna on Lake como, Villa Monastero, July 17 - August 5 - 1961, Academic Press New York and London (1963).*
- UBBELOHDE, A. R., "THE MOLTEN STATE OF MATTER", Ed. John Wiley & Sons New York (1978).
- VOJDANI, S.; Dabiri, A. E. and Ashoori, H. - "Diameter control of pulled Germanium crystals by means of Peltier cooling"; *Joun. of Crystal Growth* **24/25** pp. 374-375 (1974).
- WARGO, M. J.; Witt, A. F. - "Determination of the Peltier coefficient from current induced growth layers: InSb/Melt"; *Joun. of Crystal Growth*, 66, pp. 289-298 (1984).

# Capítulo III

## MODELO TEÓRICO DE UMA LIGA BINÁRIA IDEAL

### Introdução

Neste capítulo será descrito um simples modelo físico para soluções sólidas binárias ideais, de forma a introduzir alguns dos conceitos básicos da termodinâmica de ligas, os quais serão úteis no entendimento da solidificação das ligas de *Si-Ge* com e sem campo elétrico aplicado. Será calculado também a entropia de fusão em função da concentração da liga, e o diagrama de fase, com o intuito de aplicar os resultados no cálculo do coeficiente de segregação de equilíbrio  $k_D$  a fim de descrever os fenômenos de segregação e as técnicas de homogeneização utilizadas neste trabalho.

### 3.1 - Soluções sólidas binárias e ideais

Em sistemas de um só componente, todas as fases cristalinas têm a mesma composição, e o equilíbrio envolve simplesmente variáveis como pressão e temperatura. Em ligas, contudo, a composição é também uma variável, e para entender-se as suas mudanças de fase, é necessário uma apreciação de como a energia livre de Gibbs de uma dada fase depende da composição bem como da temperatura e da pressão. Desde que as transformações de fase descritas neste trabalho ocorrem principalmente a uma pressão fixa de 1 atm, uma maior atenção será dada para as variações de composição e temperatura.

#### 3.1.1 - A energia livre de Gibbs de soluções binárias

A energia livre de Gibbs de uma solução binária de átomos *A* e *B* pode ser calculada a partir das energias livres dos componentes puro *A* e puro *B* da seguinte forma:

Supondo que os componentes *A* e *B* têm a mesma estrutura cristalina em seus estados puros e podem ser misturados em quaisquer proporções para fazer uma solução sólida também com a mesma estrutura cristalina. E que 1 mol da solução sólida

homogênea total é feita pela mistura de  $X_A$  mol do componente  $A$  com  $X_B$  mol do componente  $B$ . Assim tem-se:

$$X_A + X_B = 1 \quad (3.1)$$

onde:

$X_A, X_B$ : são as frações molares de  $A$  e  $B$  respectivamente na liga.

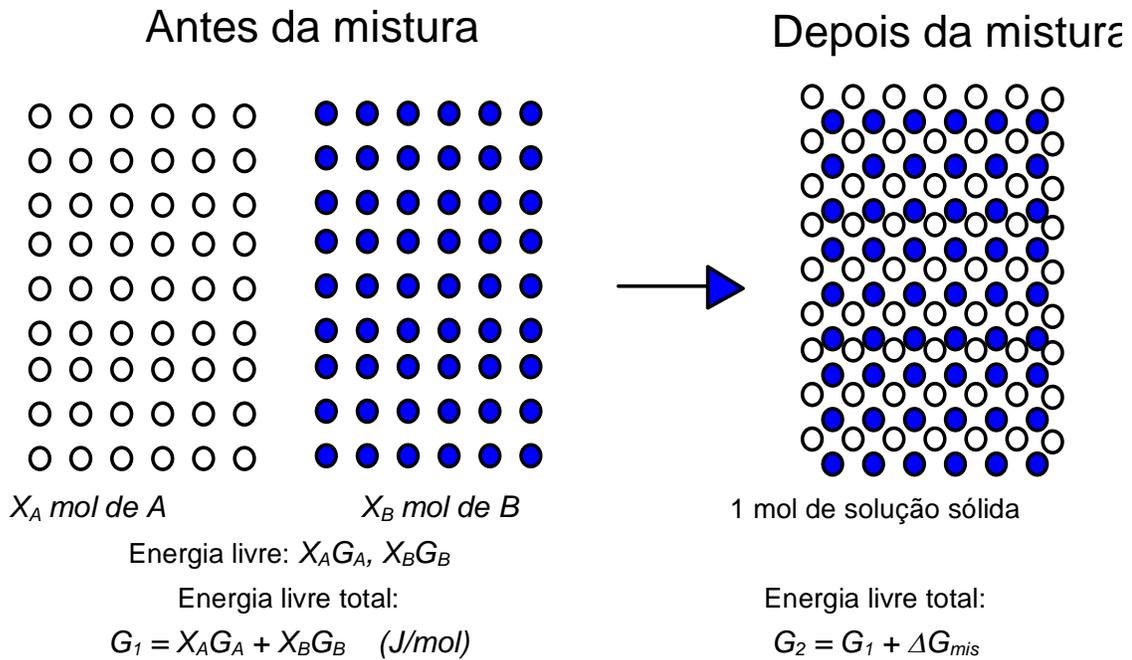


Figura - 3.1. Energia livre da mistura dos elementos de uma liga binária.

Afim de se calcular a energia livre da liga, a mistura pode ser feita em duas etapas (Figura - 3.1), que são:

- 1) Trazer juntas  $X_A$  moles do componente puro  $A$  e  $X_B$  moles do componente puro  $B$ .
- 2) Ligar os átomos  $A$  e  $B$  para mistura-los e fazer uma solução sólida homogênea. Depois da 1.ª etapa a energia livre do sistema é dado por:

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \quad (J/mol) \quad (3.2)$$

onde:

$G_A$  e  $G_B$ : são as energias livres molares dos componentes puro  $A$  e puro  $B$  à temperatura e pressão do experimento acima

A energia livre  $G_1$  antes da mistura pode ser mais convenientemente representada em um diagrama de energia livre molar (Figura - 3.2) graficada como uma função de  $X_B$  ou  $X_A$ . Para todas as composições da liga,  $G_1$  se estende sobre uma linha reta entre  $G_A$  e  $G_B$ .

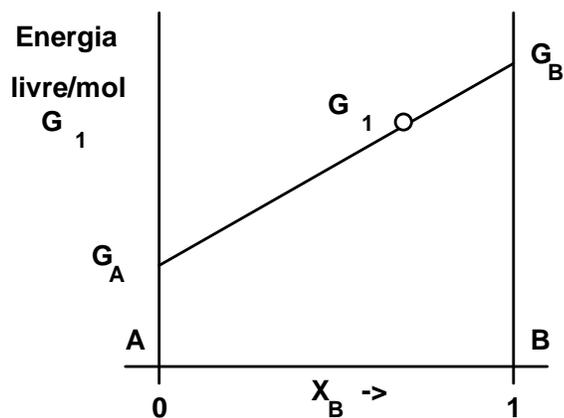


Figura - 3.2 Variação da energia livre  $G_1$  antes da mistura com a composição da liga ( $X_A$  ou  $X_B$ ).

A energia livre do sistema não permanecerá constante durante a mistura dos átomos  $A$  e  $B$  e depois da 2ª etapa a energia livre da solução sólida  $G_2$  pode ser expressa como:

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{mis} \quad (3.3)$$

onde:

$\Delta G_{mis} = G_2 - G_1$ : é a variação da energia livre de Gibbs causada pela mistura. Desde que:

$$G_{1,2} = H_{1,2} + TS_{1,2} \quad (3.4)$$

pondo

$$\Delta H_{mis} = H_2 - H_1 \quad (3.5)$$

e

$$\Delta S_{mis} = S_2 - S_1 \quad (3.6)$$

logo

$$\Delta G_{mis} = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \quad (3.7)$$

reescrevendo-se tem-se:

$$\Delta G_{mis} = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) \quad (3.8)$$

portanto

$$\Delta G_{mis} = \Delta H_{mis} - T\Delta S_{mis} \quad (3.9)$$

onde:

$\Delta H_{mis}$ : é o calor absorvido ou liberado durante a etapa 2, ou seja o calor da solução ignorando as variações de volume durante o processo. Ele representa somente a diferença da energia interna  $U$  antes e depois da mistura.

$\Delta S_{mis}$ : é a diferença na entropia entre os estados misturados e não misturados.

### 3.1.2 - Soluções ideais

O tipo mais simples de mistura para tratar-se é quando  $\Delta H_{mis} = 0$ . Neste caso a solução resultante é dita ideal e a variação da energia livre da mistura é somente devido à variação da entropia:

$$\Delta G_{mis} = - T \Delta S_{mis} \quad (3. 10)$$

Pode-se calcular a variação da entropia devido a mistura pela relação de Boltzmann-Planck a qual relaciona quantitativamente a entropia com a desordem, ou seja:

$$S = k \ln W \quad (3. 11)$$

onde:

$k$ : é a constante de Boltzmann

$W$ : é a medida da desordem, isto é, o número de estados possíveis de um sistema.

Existem duas contribuições para a entropia de uma solução sólida: uma contribuição térmica  $S_T$  e uma contribuição configuracional  $S_{config}$ .

No caso da entropia térmica,  $W_T$  é o número de formas na qual a energia térmica do sólido pode ser dividida entre os átomos, isto é, o número total de formas nas quais as vibrações podem ser estabelecidas no sólido. Em soluções uma desordem adicional existe devido a diferentes formas nas quais os átomos podem ser arranjados. Isto dá uma entropia extra  $S_{config}$  para a qual  $W_{config}$  é o número de formas distinguíveis de arranjar-se os átomos na solução (número de configurações possíveis entre os átomos  $A$  e  $B$  da liga) ou seja

$$\Delta S_{mis} = k(\ln W_T + \ln W_{mis}) \quad (3. 12)$$

Se não existe qualquer variação de volume ou calor durante a mistura então somente a variação na entropia de configuração contribui para  $S_{mis}$ , logo tem-se

$$\Delta S_{mis} = k \ln W_{config} \quad (3. 13)$$

Antes da mistura os átomos  $A$  e  $B$  estão mantidos separados no sistema e existe somente uma forma distinguível na qual os átomos podem ser arranjados. Conseqüentemente:

$$S_1 = k \ln 1 = 0 \quad (3. 14)$$

de (3.6) tem-se que:

$$\Delta S_{mis} = S_2 \quad (3.15)$$

Supondo que os átomos  $A$  e  $B$  se misturem para formar uma solução sólida substitucional e que todas as configurações dos átomos  $A$  e  $B$  são igualmente prováveis, o número de formas distinguíveis de arranjar-se os átomos no sítios atômicos da rede é:

$$W_{conf} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (3.16)$$

onde

$N_A$ : é o número de átomos  $A$

$N_B$ : é o número de átomos  $B$

Desde que se esteja tratando com 1 mol da solução, isto é  $N_a$  átomos, onde:

$N_a$ : é o número de Avogadro =  $6.026 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

logo

$$N_{A,B} = X_{A,B} N_a \quad (3.17)$$

e a expressão (3.14) pode ser escrita como:

$$\ln W_{conf} = \ln \left\{ \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \right\} = \ln(N_A + N_B)! - \ln N_A! - \ln N_B! \quad (3.18)$$

Na aproximação de Stirling tem-se:

$$\ln N! \cong N \ln N - N \quad (3.19)$$

usando a aproximação (3.17) em (3.16) tem-se:

$$\ln W_{conf} = (N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - (N_A + N_B) - (N_A \ln N_A - N_A) - (N_B \ln N_B - N_B) \quad (3.20)$$

reescrevendo tem-se:

$$\ln W_{conf} = N_A \{ \ln(N_A + N_B) - \ln N_A \} + N_B \{ \ln(N_A + N_B) - \ln N_B \} \quad (3.21)$$

$$\ln W_{conf} = N_A \ln \left\{ \frac{(N_A + N_B)}{N_A} \right\} + N_B \ln \left\{ \frac{(N_A + N_B)}{N_B} \right\} \quad (3.22)$$

substituindo (3.15) em (3.19) tem-se:

$$\ln W_{conf} = X_A N_a \ln \left\{ \frac{(X_A N_a + X_B N_a)}{X_A N_a} \right\} + X_B N_a \ln \left\{ \frac{(X_A N_a + X_B N_a)}{X_B N_a} \right\} \quad (3.23)$$

$$\ln W_{conf} = X_A N_a \ln \left\{ \frac{(X_A + X_B) N_a}{X_A N_a} \right\} + X_B N_a \ln \left\{ \frac{(X_A + X_B) N_a}{X_B N_a} \right\} \quad (3.24)$$

$$\ln W_{conf} = X_A N_a \ln \left\{ \frac{(X_A + X_B)}{X_A} \right\} + X_B N_a \ln \left\{ \frac{(X_A + X_B)}{X_B} \right\} \quad (3.25)$$

usando (3.1) tem-se:

$$\ln W_{conf} = X_A N_a \ln \left\{ \frac{1}{X_A} \right\} + X_B N_a \ln \left\{ \frac{1}{X_B} \right\} \quad (3.26)$$

$$\ln W_{conf} = -X_A N_a \ln X_A - X_B N_a \ln X_B \quad (3.27)$$

$$\ln W_{conf} = -N_a \{X_A \ln X_A + X_B \ln X_B\} \quad (3.28)$$

substituindo (3.22) em (3.12) tem-se que:

$$\Delta S_{mis} = -N_a k \{X_A \ln X_A + X_B \ln X_B\} \quad (3.29)$$

e a relação  $N_a k = R$  (constante universal dos gases = 8.31 J/mol.K)

$$\Delta S_{mis} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (3.30)$$

Como  $X_A$  e  $X_B$  são menores do que a unidade, logo  $\Delta S_{mis}$  é positivo, isto é, existe um aumento na entropia da mistura, conforme esperado. A energia livre da mistura  $\Delta G_{mis}$  é obtida da Equação (3.9) como:

$$\Delta G_{mis} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (3.31)$$

A Figura - 3.4 mostra  $\Delta G_{mis}$  como uma função da composição para diferentes temperaturas

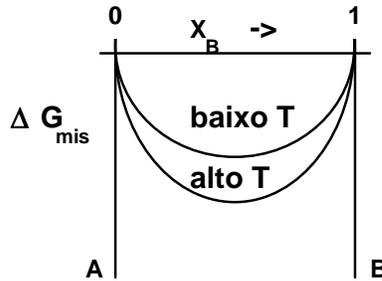


Figura - 3.3. Energia livre da mistura para uma solução ideal

A energia livre real  $G$  da solução também dependerá de  $G_A$  e de  $G_B$  a partir das equações (3.2), (3.3) e (3.24), onde:

$$G = G_2 = G_1 + \Delta G_{mis} \quad (3.32)$$

ou

$$G = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (3.33)$$

Isto é mostrado esquematicamente na Figura - 3.3. Nota-se que conforme a temperatura aumenta,  $G_A$  e  $G_B$  diminuem e a curvatura da energia livre assume uma curvatura maior. A diminuição em  $G_A$  e  $G_B$  é devido a entropia térmica de ambos os componentes e é dada pela equação:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = -S \quad (3.34)$$

logo a entropia da liga é dada por:

$$S = -X_A \frac{\partial G_A}{\partial T} - G_A \frac{\partial X_A}{\partial T} - X_B \frac{\partial G_B}{\partial T} - G_B \frac{\partial X_B}{\partial T} - R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) - RT \left( \frac{\partial X_A}{\partial T} \ln X_A + \frac{\partial X_A}{\partial T} + \frac{\partial X_B}{\partial T} \ln X_B + \frac{\partial X_B}{\partial T} \right) \quad (3.35)$$

usando ainda (3.27) em (3.28) têm-se:

$$S = X_A S_A - G_A \frac{\partial X_A}{\partial T} + X_B S_B - G_B \frac{\partial X_B}{\partial T} - R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) - RT \left( \frac{\partial X_A}{\partial T} \ln X_A + \frac{\partial X_A}{\partial T} + \frac{\partial X_B}{\partial T} \ln X_B + \frac{\partial X_B}{\partial T} \right) \quad (3.36)$$

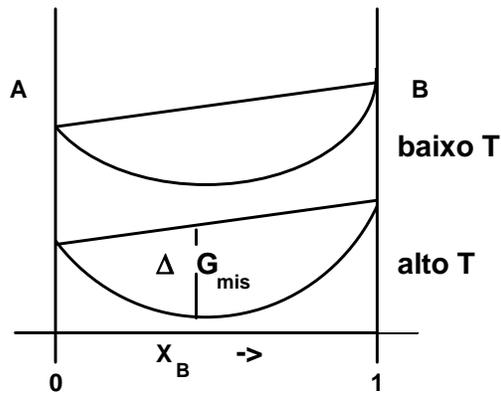


Figura - 3.4. Energia livre molar para uma solução sólida ideal. Esta é uma combinação das Figuras 3.2 e 3.3

Portanto o potencial químico de uma liga binária ideal  $\mu_O$  é dado pela derivada de (3.26) em relação a um dos componentes,  $X_A$  ou  $X_B$  por exemplo:

$$\mu_{OA} = \left( \frac{dG}{dX_A} \right) = G_A - G_B + RT\{\ln X_A - \ln X_B\} \quad (3.37)$$

$$\mu_{OB} = \left( \frac{dG}{dX_B} \right) = G_B - G_A + RT\{\ln X_B - \ln X_A\} \quad (3.38)$$

onde  $X_A = 1 - X_B$ . Observe que  $\mu_{OA} = -\mu_{OB}$

Escrevendo os potenciais químicos para as fases sólida e líquida de uma liga tem-se:

$$\mu_{OB}^L = G_B^L - G_A^L + RT\{\ln X_B^L - \ln X_A^L\} \quad (3.39)$$

$$\mu_{OB}^S = G_B^S - G_A^S + RT\{\ln X_B^S - \ln X_A^S\} \quad (3.40)$$

### 3.2 - Cálculo do diagrama de fase de uma liga binária ideal

A princípio se pode calcular o diagrama de fase de uma liga binária (Figura - 3.6) desde que se disponha de dados termodinâmicos adequados. Será considerado aqui o caso mais simples no qual os dois elementos têm a mesma estrutura cristalina e formam

soluções ideais em ambos os estados sólidos e líquidos. Existem alguns sistemas reais os quais se aproximam deste comportamento ideal (como as ligas de *Si-Ge* por exemplo). Intuitivamente se pode esperar para este tipo de caso, que as linhas *solidus* e *liquidus* se unam, mas isto não é realmente o caso.

Considere as curvas de energia livre das soluções sólida e líquida abaixo do ponto de fusão  $T_f$  para o componente "A" mas acima do ponto de fusão para o componente "B". Então os estados de referência são: os componente sólido puro "A" e líquido puro "B". As curvas  $\Delta G_{mis}$  versus  $X_B$  para as duas fases são mostradas na Figura - 3.5. Pode-se agora derivar analiticamente as curvas para cada tipo de solução, desde que a solução líquida seja ideal.

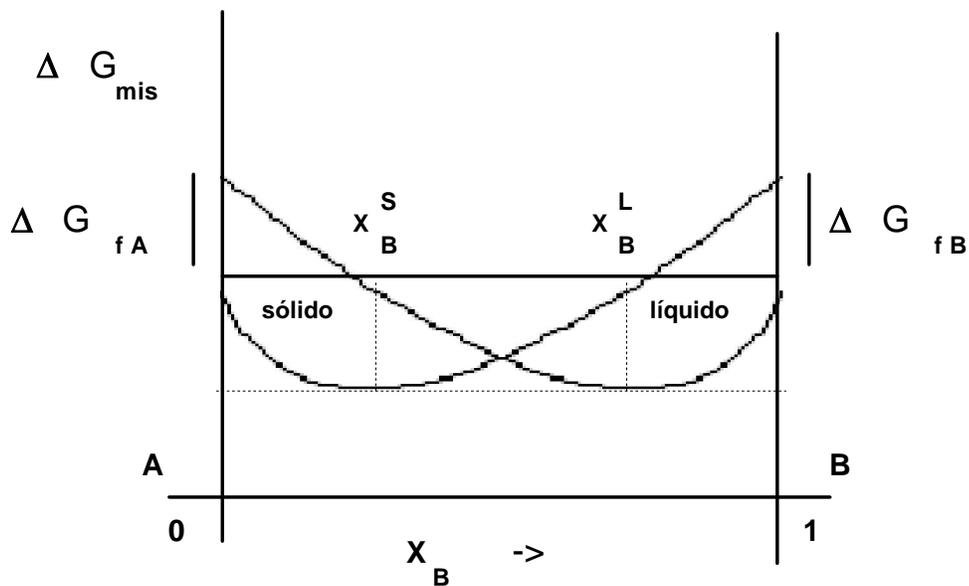
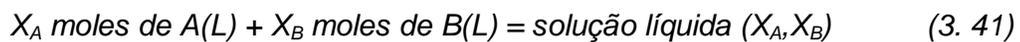
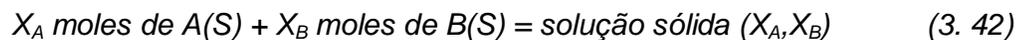


Figura - 3.5 Energia livre para soluções sólidas e líquidas abaixo do ponto de fusão do componente A mas acima do ponto de fusão do componente B.

Para a reação no estado líquido:



Da mesma forma para a solução sólida:



A energia livre da mistura para o estado sólido ou líquido é:

$$\Delta G_{mis} = RT(X_A^{L,S} \ln X_A^{L,S} + X_B^{L,S} \ln X_B^{L,S}) \quad (3.43)$$

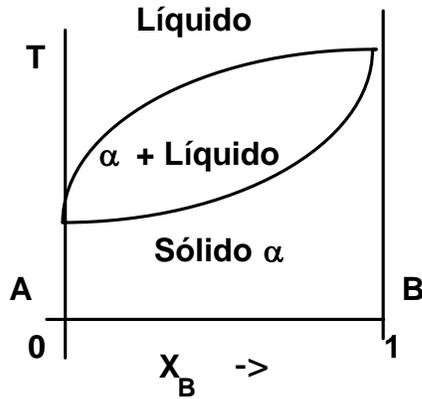


Figura - 3.6 Diagrama de fases para o caso onde os componentes A e B formam soluções ideais em ambos os estados sólido e líquido.

Desde que nosso estado padrão seja o componente sólido A, em vez do líquido, deve considerar-se a seguinte reação para obter a equação da curva da Figura - 3.5.

$$X_A \text{ moles de } A(S) = X_A \text{ moles de } A(L) \quad (3.44)$$

e ainda

$$X_B \text{ moles de } B(L) = X_B \text{ moles de } B(S) \quad (3.45)$$

$$\Delta G_{A,B} = X_{A,B} \Delta G_{A,B}^f \quad (3.46)$$

substituindo (3.37) em (3.34) tem-se:

$$X_A \text{ moles de } A(S) + X_B \text{ moles de } B(L) = \text{solução líquida } (X_A, X_B) \quad (3.47)$$

substituindo (3.38) em (3.35) tem-se:

$$X_A \text{ moles de } A(S) + X_B \text{ moles de } B(L) = \text{solução sólida } (X_A, X_B) \quad (3.48)$$

portanto a condição de completa fusão ou solidificação é dada por:

$$\text{solução líquida } (X_A, X_B) = \text{solução sólida } (X_A, X_B) \quad (3.49)$$

somando (3.36) com (3.39) tem-se:

$$\Delta G^{L,S} = X_A^{L,S} \Delta G_A^f + X_B^{L,S} \Delta G_B^f + RT(X_A^{L,S} \ln X_A^{L,S} + X_B^{L,S} \ln X_B^{L,S}) \quad (3.50)$$

No Anexo - 4 calculou-se a variação da energia livre para um substância pura onde se mostrou que se umas pequenas correções para o calor específico, para  $\Delta H^f$  e  $\Delta S^f$  são desprezados, tem-se de (A4.13) que:

$$\Delta G_{A,B}^f = \Delta H_{A,B}^f \left( 1 - \frac{T}{T_{A,B}^f} \right) \quad (3.51)$$

Como no equilíbrio, o potencial químico do componente B é o mesmo no líquido e sólido  $\mu_B^L = \mu_B^S$ , e então as tangentes no gráfico da Figura - 3.5 são iguais, isto é:

$$\frac{\partial G^L}{\partial X_B} = \frac{\partial G^S}{\partial X_B} \quad (3.52)$$

Executando-se as derivadas de (3.26) tem-se:

$$\frac{\partial G^{L,S}}{\partial X_B} = G_B^{S,L} - G_A^{S,L} + RT \left( \frac{-1}{1 - X_B^{L,S}} - \ln(1 - X_B^{L,S}) + \frac{X_B^{L,S}}{1 - X_B^{L,S}} + \ln X_A \right) \quad (3.53)$$

$$\frac{\partial G^{L,S}}{\partial X_B} = G_B^{L,S} - G_A^{L,S} + RT \ln \left( \frac{X_B^{L,S}}{1 - X_B^{L,S}} \right) \quad (3.54)$$

igualando-se conforme (3.44) tem-se:

$$G_B^L - G_A^L + RT \ln \left( \frac{X_B^L}{1 - X_B^L} \right) = G_B^S - G_A^S + RT \ln \left( \frac{X_B^S}{1 - X_B^S} \right) \quad (3.55)$$

ou

$$-\Delta G_A^f + RT \ln \left( \frac{X_B^L}{X_A^L} \right) = -\Delta G_B^f + RT \ln \left( \frac{X_B^S}{X_A^S} \right) \quad (3.56)$$

reescrevendo tem-se:

$$\Delta G_A^f - \Delta G_B^f = RT \left[ \ln \left( \frac{X_A^S}{X_A^L} \right) - \ln \left( \frac{X_B^S}{X_B^L} \right) \right] \quad (3.57)$$

substituindo (3.43) em (3.49) tem-se:

$$\Delta H_A^f \left( 1 - \frac{1}{T_A^f} \right) - \Delta H_B^f \left( 1 - \frac{1}{T_B^f} \right) = RT \left[ \ln \left( \frac{X_A^S}{X_A^L} \right) - \ln \left( \frac{X_B^S}{X_B^L} \right) \right] \quad (3.58)$$

A equação acima contém duas grandezas desconhecidas, tal que se deve recorrer fazendo-se outras considerações de forma à resolver. Para isso se pode escrever (3.50) da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{X_A^S}{X_A^L}\right) - \ln\left(\frac{X_B^S}{X_B^L}\right) = \frac{\Delta H_A^f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^f}\right) - \frac{\Delta H_B^f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^f}\right) \quad (3.59)$$

sabe-se que conforme  $T$  se aproxima de  $T_A^f$  ( $T \rightarrow T_A^f$ ), o primeiro termo do lado direito tende a zero e  $X_{A'}^S \rightarrow X_A^L$  fazendo o primeiro termo do lado esquerdo também se anular. Da mesma forma quando  $T$  se aproxima de  $T_B^f$  ( $T \rightarrow T_B^f$ ) o segundo termo do lado direito tende a zero e  $X_B^S \rightarrow X_B^L$  fazendo o segundo termo do lado esquerdo também se anular ficando apenas:

$$\ln\left(\frac{X_{A,B}^S}{X_{A,B}^L}\right) = \frac{\Delta H_{A,B}^f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{A,B}^f}\right) \quad (3.60)$$

### 3.2.1 - A curva de equilíbrio sólido-líquido da liga de Si-Ge

Stöhr e Klemm (1939) têm estudado o sistema *Ge-Si* pelo método da análise térmica, suplementado pela análise de Raios-X das fases sólidas resultantes. Depois de muitos meses de recozimento, soluções sólidas homogêneas foram obtidas nas quais as curvas de aquecimento foram determinadas. Na Figura - 3.7, o diagrama de fase proposto por Stöhr e Klemm é dado (curva sólida).

Se *Ge* e *Si* formam soluções sólidas e líquidas ideais a curva de equilíbrio sólido líquido pode ser calculada a partir de seus calores de fusão e pontos de fusão com o acréscimo da equação (3.52), onde se supõe que a diferença nas capacidades caloríficas,  $\Delta C_p$  entre as fases sólidas e líquidas, é zero.

Chamando de:

$$\lambda_{A,B} = -\frac{\Delta H_{A,B}^f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{A,B}^f}\right) \quad (3.61)$$

a expressão (3.52) fica:

$$\frac{X_{A,B}^S}{X_{A,B}^L} = e^{-\lambda_{A,B}} \quad (3.62)$$

Lembrando de (3.34) e (3.35) que:

$$X_A^{S,L} + X_B^{S,L} = 1 \quad (3.63)$$

usando-se (3.54) e (3.55) pode-se escrever:

$$X_A^L \cdot e^{-\lambda_A} + X_B^L \cdot e^{-\lambda_B} = 1 \quad (3.64)$$

$$X_A^S \cdot e^{\lambda_A} + X_B^S \cdot e^{\lambda_B} = 1 \quad (3.65)$$

usando-se (3.55) em (3.56) e em (3.57) tem-se:

$$(1 - X_B^L) \cdot e^{-\lambda_A} + X_B^L \cdot e^{-\lambda_B} = 1 \quad (3.66)$$

e

$$(1 - X_B^S) \cdot e^{\lambda_A} + X_B^S \cdot e^{\lambda_B} = 1 \quad (3.67)$$

pondo-se  $X_B^L$  e  $X_B^S$  em evidência em (3.58) e em (3.59) respectivamente tem-se:

$$X_B^L (e^{-\lambda_B} - e^{-\lambda_A}) = 1 - e^{-\lambda_A} \quad (3.68)$$

e

$$X_B^S (e^{\lambda_B} - e^{\lambda_A}) = 1 - e^{\lambda_A} \quad (3.69)$$

Portanto a curva *liquidus* será dada por:

$$X_B^L = \frac{1 - e^{-\lambda_A}}{(e^{-\lambda_B} - e^{-\lambda_A})} \quad (3.70)$$

e a curva *solidus* por:

$$X_B^S = \frac{1 - e^{\lambda_A}}{(e^{\lambda_B} - e^{\lambda_A})} \quad (3.71)$$

Observa-se que para obter o diagrama de fase a partir das expressões (3.60) e (3.61) não é uma tarefa fácil, pois exige algum recurso computacional, e na prática existe apenas duas opções:

- i) O diagrama é experimentalmente conhecido, e deseja-se traçar as curvas sobre ele e calcular os calores de fusão, ou
- ii) Apenas se conhece os calores de fusão e suas respectivas temperaturas e deseja-se calcular todo o diagrama de fase.

No primeiro caso toma-se dois pontos sobre o diagrama, cada um sobre as curvas experimentais *liquidus* e *solidus* respectivamente a uma mesma temperatura, e a partir do conhecimento prévio das temperaturas de fusão calculam-se os calores de fusão

usando-se (3.52). A partir daí toda a curva é completada usando-se (3.60) e (3.61) calculando-se a composição no *liquidus* a partir das temperaturas ( $T_A < T < T_B$ ) com suas respectivas composições no *solidus* ou vice-versa, tanto para o componente A como para o componente B da liga.

Já neste segundo caso, como no primeiro, dá-se alguma temperatura entre  $T_A$  e  $T_B$ , e calcula-se por meio de (3.60) ou (3.61) uma determinada composição *liquidus* ou *solidus* que esteja sobre uma destas linhas a esta temperatura.

Uma terceira opção pode ocorrer quando se têm as respectivas composições do *solidus* e do *liquidus* a uma mesma temperatura ao longo de uma faixa do diagrama, com ajuda de (3.52) calcula-se as temperaturas e calores de fusão de A e B da liga.

Este diagrama é mostrado na Figura - 3.7.

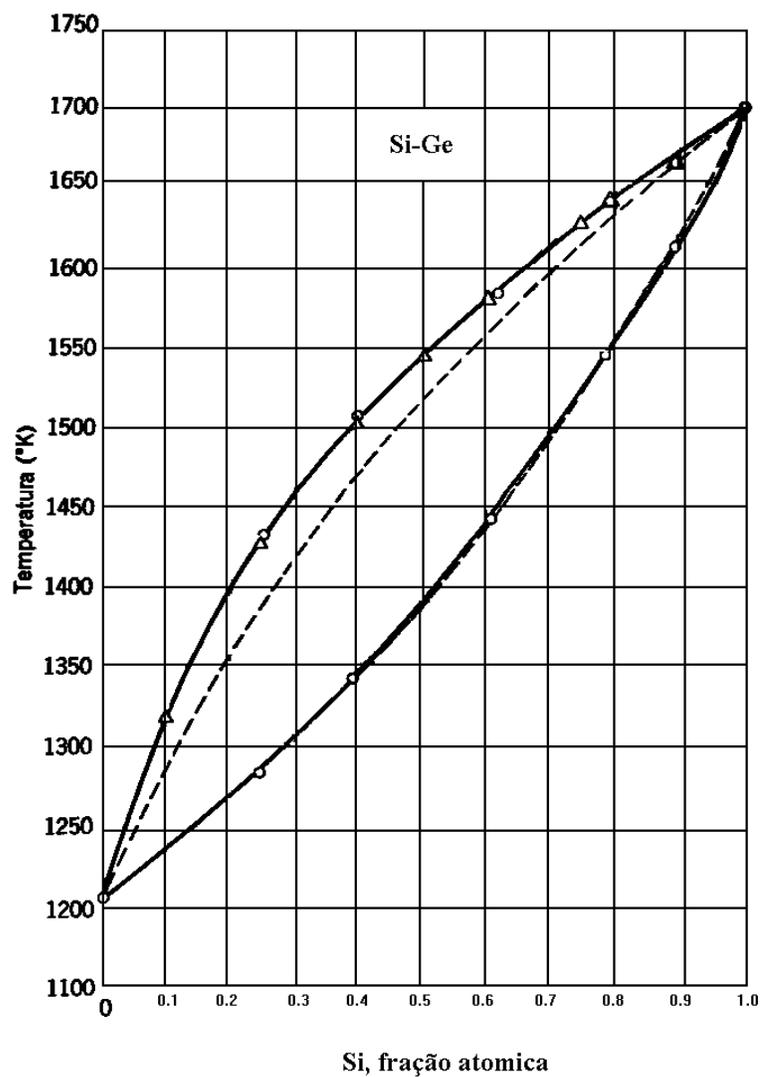


Figura - 3.7 Diagrama de fases para o sistema de *Si-Ge* aproximadamente ideal.  $\Delta$  Curva de resfriamento,  $\circ$  curva de aquecimento. Linha sólida: experimental; linha pontilhada: curva calculado por C. D. Thurmond. *Journ. Electrochem. Soc.* v. 57, 827, 1953.

A curva tracejada na Figura - 3.7 tem sido calculada por Thurmond usando os calores de fusão, os pontos de fusão, as equações (3.52), (3.60) e (3.61) e os procedimentos descritos anteriormente. Ele calculou as curvas *solidus* e *liquidus* para o sistema binário silício-germânio e achou uma estreita concordância com a curva experimental. Observando-se porém que a curva *liquidus* difere um pouco do modelo de uma solução ideal suposto inicialmente. Portanto a partir dos dados do diagrama de fase, pode-se concluir que o silício e o germânio formam soluções sólidas e líquidas aproximadamente ideais.

### 3.2.2 - Cálculo do coeficiente de segregação de equilíbrio a partir do diagrama de fases

O coeficiente de segregação de equilíbrio  $k_0$  foi calculado a partir do diagrama de fases da Figura - 3.7, dividindo-se a concentração do *solidus* pela concentração do *liquidus* para a mesma temperatura na faixa de 1250K até 1700K de 50 em 50 graus Kelvin. Tomando-se duas a duas as composições do *solidus* e do *liquidus* para cada temperatura sobre as curvas do diagrama de fases (Figura - 3.7) traçada sobre os pontos experimentais, montou-se as Tabelas AIV.1 e AIV.2 contidas no Anexo - A4.3 e graficou-se o inverso da temperatura *versus* o logaritmo do coeficiente de segregação do equilíbrio ( $k_0$ ) conforme mostra a Figura - 3.8.

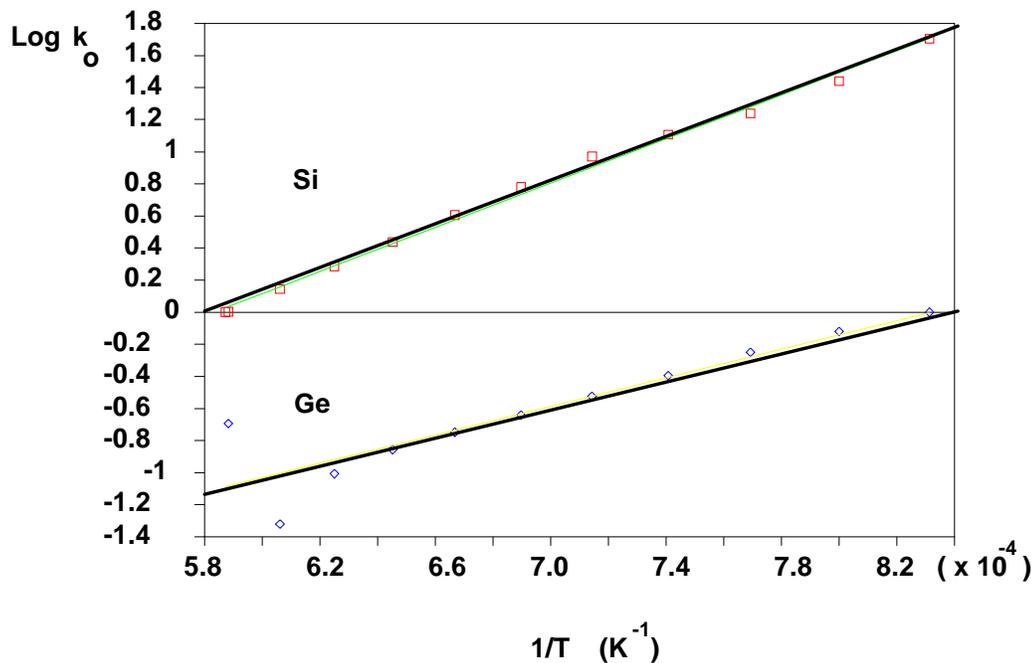


Figura - 3.8 Ajuste dos resultados experimentais do diagrama de fases do sistema Si-Ge (Figura - 3.7) obtido por Stohr e Klemm a expressão (3.52).

Observou-se que uma reta é a melhor aproximação para este gráfico. Pois isto está em boa concordância com a expressão (3.52) quando foi definido  $k_0$  como sendo:

$$k_0^{A,B} = \frac{X_{A,B}^S}{X_{A,B}^L} \quad (3.72)$$

onde:

$$\ln(k_0^{A,B}) = \frac{\Delta H_{A,B}^f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{A,B}^f} \right) \quad (3.73)$$

Fazendo-se uma regressão linear pelo "método dos mínimos quadrados" foi obtido os coeficientes da expressão abaixo:

$$\ln(k_0^{A,B}) = a \frac{1}{T} + b \quad (3.74)$$

onde:  $a = \frac{\Delta H_{A,B}^f}{R}$  e  $b = -\frac{\Delta H_{A,B}^f}{RT_{A,B}}$ , sendo que para o silício foi encontrado  $a = 6875,687$

e  $b = -4,00768$ , dando:

$$\Delta H_{Si}^f = (13,7 \pm 0,3) \text{ kcal/mol} \text{ e } T_{Si}^f = (1716 \pm 17) \text{ K} \quad (3.75)$$

e para o germânio foi encontrado  $a = 4437,440$  e  $b = -3,69223$ , dando:

$$\Delta H_{Ge}^f = (8,8 \pm 1,3) \text{ kcal/mol} \text{ e } T_{Ge}^f = (1202 \pm 55) \text{ K} \quad (3.76)$$

Portanto tem-se uma expressão aproximada para o coeficiente de segregação de equilíbrio  $k_0$  como sendo:

$$k_0(Si) = e^{6875,687 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{1716} \right)} \quad (3.77)$$

e

$$k_0(Ge) = e^{4437,440 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{1202} \right)} \quad (3.78)$$

Este resultado será usado no cálculo do resfriamento que deve ser produzido na interface sólido/líquido para evitar o *super-resfriamento constitucional*, fornecendo assim um critério para a produção de soluções sólidas homogêneas, baseados na teoria de Tiller (1953) e na teoria de Dismukes (1965).

### 3.3 - Cálculo da entropia de fusão da liga de Si-Ge

Considere a entropia de fusão  $\Delta S_A^f$  e  $\Delta S_B^f$  para os elementos puros, silício e germânio. Como a entropia é uma grandeza aditiva, se pode calcular a entropia de fusão da liga de Si-Ge a partir da expressão (3.29) da seguinte forma:

$$\Delta S_{AB}^f = X_A^S S_A^S + X_B^S S_B^S - X_A^L S_A^L - X_B^L S_B^L - R \{ (X_A^S \ln X_A^S + X_B^S \ln X_B^S) - (X_A^L \ln X_A^L + X_B^L \ln X_B^L) \} \quad (3.79)$$

Considerando a completa fusão das frações  $X_A$  e  $X_B$  tem-se:

$$X_A^S = X_A^L \text{ e } X_B^S = X_B^L \quad (3.80)$$

logo de (3.69) tem-se:

$$\Delta S_{AB}^{fSL} = X_A^S \Delta S_A^f + X_B^S \Delta S_B^f - R \left( X_A^S \ln \left( \frac{X_A^S}{X_A^S} \right) + X_B^S \ln \left( \frac{X_B^S}{X_B^S} \right) \right) \quad (3.81)$$

mas em (3.71)  $\ln \left( \frac{X_A^S}{X_A^S} \right) = \ln \left( \frac{X_B^S}{X_B^S} \right) = \ln 1 = 0$ , portanto (3.69) fica sendo:

$$\Delta S_{AB}^f = X_A^S \Delta S_A^f + X_B^S \Delta S_B^f \quad (3.82)$$

mas a entropia de fusão dos elementos puros são definidas como:

$$\Delta S_{A,B}^f = \frac{\Delta H_{A,B}^f}{T_{A,B}^f} \quad (3.83)$$

então (3.72) passa a ser expresso como:

$$\Delta S_{AB}^f = X_A \frac{\Delta H_A^f}{T_A^f} + X_B \frac{\Delta H_B^f}{T_B^f} \quad (3.84)$$

Sendo  $X_B = 1 - X_A$  tem-se:

$$\Delta S_f^{AB} = X_A \left( \frac{\Delta H_f^A}{T_f^A} - \frac{\Delta H_f^B}{T_f^B} \right) + \frac{\Delta H_f^B}{T_f^B} \quad (3.85)$$

substituindo os valores:

$T_A^f = 1685K$  para o silício

$T_B^f = 1210.4K$  para o germânio

$\Delta H_f^A = 50550$  J/mol para o silício

$\Delta H_f^B = 36945$  J/mol para o germânio

$X_A$ : 80% atômico e  $X_B$ : 20% atômico

1 mol Si = 28,086 g/mol

1 mol Ge = 72,510 g/mol

tem-se:

$$\Delta S_{AB}^f = 0,8*(50550/1685) \text{ J/mol K} + 0,2*(36945/1210,4) \text{ J/mol K} \quad (3.86)$$

$$\Delta S_{AB}^f = (0,8*30 + 0,2*30,5229676) \text{ J/mol K} \quad (3.87)$$

$$\Delta S_{AB}^f = (24 + 6,1045935) \text{ J/mol K} \quad (3. 88)$$

$$\Delta S_{AB}^f = 30,1045935 \text{ J/mol K} \quad (3. 89)$$

a massa de 1 mol vale:

$$1 \text{ mol Si}_{80}\text{Ge}_{20} = 0,8(1 \text{ mol Si}) + 0,2(1 \text{ mol Ge}) \quad (3. 90)$$

$$1 \text{ mol Si}_{80}\text{Ge}_{20} = 0,8(28,086 \text{ g/mol Si}) + 0,2(72,510 \text{ g/mol Ge}) \quad (3. 91)$$

$$1 \text{ mol Si}_{80}\text{Ge}_{20} = 36,9708 \text{ g/mol} \quad (3. 92)$$

então

$$S_m^{AB} = \frac{\Delta S_f^{AB}}{1 \text{ mol AB}} \quad (3. 93)$$

ou

$$S_m^{\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}} = \frac{30,1045935 \text{ J/mol.K}}{36,9708 \text{ g/mol}} \quad (3. 94)$$

Portanto

$$S_m^{\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}} = 0,8142802 \text{ J/g.K} \quad (3. 95)$$

### 3.4 - Referências bibliográficas

- CAHN, R. W. *Physical metallurgy*. 3<sup>th</sup> Edition, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1977, Cap. 9, p. 403-469.
- CAHN, R. W. and HAASEN, P. *Physical metallurgy Part - I*. 3<sup>th</sup> Edition, Amsterdam, North-Holland Physics Publishing, 1983, Cap. 6-9, p. 271-579.
- CAHN, R. W. and HAASEN, P. *Physical metallurgy Part -II*. 3<sup>th</sup> Edition, Amsterdam, North-Holland Physics Publishing, 1983, Cap. 28, &2, p. 1793-1804,
- CHADWICK, G. A. *Metallography of phase transformations*. Butterworth & Co (Publishers) Ltd. 1972.
- CHALMERS, Bruce. *Principles of solidification*. Robert E. Krieger Publishing Company, INC/Malabar, Florida, 1982; John Wiley & Sons, INC/New York, 1964.
- DISMUKES, J. P., & EKSTROM, L . Homogeneous solidification of Ge-Si alloys. *Trans. Metall. Soc. AIME*, v. 233, p. 672-680, April, 1965.

- FLEMINGS, Merton. C. *Solidification processing*. New York, Mc. Grow-Hill Book COMPANY, 1974. (Materials Science and Engineering Series).
- KELTON, K. F. *Crystal Nucleation in Liquids and glasses*. Academic Press, Inc., 1991. (SOLID STATE PHYSICS. v. 45).
- KUBASCHEWSKI, O.; AND EVANS, E. *Metallurgical thermodynamics*. New York Academic Press, Inc., N. Y., 1951.
- MACVAY, G. L.; DUCHARME, A. R. The diffusion of germanium in silicon. *Journ. of Appl. Phys.* v. 44, n. 3, March, 1973.
- PORTER, David A.; EASTERLING, Kenneth E. *Phase transformations in metals and alloys*. London, Ed. Chapman and Hall, 1990.
- REA, S. N.; LAWRENCE, J. P. AND ANTHONY, J. M. Effective segregation coefficient of Germanium in Czochralski Silicon. *J. Electrochem. Soc.*, p. 752-753, March, 1987. (SOLID -STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, v. 134).
- SWALIN, Richard A. *Thermodynamics of solids*. 2th Edition. New York, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- STÖHR, Von Herbert; KLEMM, Wilhelm. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, S.305-424, Bd.241, Juni, 1939.
- TILLER, W. A.; JACKSON, K. A.; RUTTER, J. W. AND CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Metalurgica*, v. 1, July, 1953.
- THURMOND, Carl D. Equilibrium Thermochemistry of solid and liquid alloys of Germanium and Silicon. The Solubility of Ge and Si in Elements of groups III, IV and V. *Journ. Electrochem. Soc.* v.57, p. 827-830, Nov., 1953.

## Capítulo IV

### SOLIDIFICAÇÃO DE UM MATERIAL COM CAMPO ELÉTRICO APLICADO

#### Introdução

Neste capítulo será estudado a influência do campo elétrico aplicado a interface de solidificação de uma substância pura e de uma liga, juntamente com os efeitos produzidos pelos gradientes térmicos, pela eletromigração e pelo efeito Peltier.

A velocidade Peltier  $v_p = II_{SL}J/T\Delta s_V$  será definida como sendo a contribuição a velocidade de solidificação devido exclusivamente ao efeito Peltier. A partir de considerações eletroquímicas sobre o transporte de cargas na interface será possível avaliar os efeitos da solidificação com campo elétrico em diferentes tipos de materiais.

Será avaliado também as considerações teóricas de diversos modelos de crescimento Czochralski com campo elétrico e em particular a dependência do *coeficiente de distribuição*  $k$  com a densidade de corrente  $J$ , para os trabalhos de Feisst (1983), Wargo e Witt (1984) e Octaviano (1991). Será proposto uma correção para o modelo apresentado neste último trabalho, para as densidades de correntes aplicadas ao crescimento do cristal.

#### 4.1 - Fluxo de calor na solidificação de um material com campo elétrico aplicado: definição da velocidade Peltier

Ioffe (1956) chamou a atenção para a existência do efeito Peltier entre as fases do metal sólido e seu fundido líquido, tendo sido o primeiro a sugerir a utilização deste calor no fenômeno de solidificação dos materiais, tal como o resfriamento por zona ou o simples crescimento de cristais, com o intuito de controlar a velocidade da interface *Sólido/Líquido*, e produzir cristais perfeitos. Pfann, Benson e Wernick (1957) utilizaram o efeito Peltier na cristalização de líquidos bons condutores, em particular líquidos de semicondutores sob condições isotérmicas utilizando a técnica de fusão por zona. Bardeen

et al (1958) usou um campo elétrico aplicado à interface de solidificação de alguns metais para medir o coeficiente Peltier entre suas fases sólida e líquida.

Como os efeitos termoelétricos acontecem também para substâncias puras, tais como o silício e o germânio e baseados nos mecanismos envolvidos na sua simples solidificação, será analisado a partir de agora, o caso onde se aplica um campo elétrico na interface S/L de um material e será observado o efeito deste sobre a taxa de solidificação do mesmo. Pois a princípio, sabe-se que o efeito Peltier produz variações na velocidade da interface de solidificação conforme será visto a seguir.

A partir da equação (2.10) e (2.18) da seção (2.2) pode-se escrever:

$$\bar{J}_\theta = -\frac{1}{e}(TS^* + \mu - e\phi)\bar{J} - k\nabla T \quad (4.1)$$

usando (2.21) pode-se escrever:

$$\bar{J}_\theta = \left( TS - \frac{\mu}{e} + \phi \right) \bar{J} - k\nabla T \quad (4.2)$$

onde:

S: é o coeficiente Seebeck do material, logo a equação de fluxo de calor da expressão (4.1) fica:

$$\bar{J}_\theta = TS\bar{J} - \frac{\mu}{e}\bar{J} + \phi\bar{J} - k\nabla T \quad (4.3)$$

Uma vez que esteja ocorrendo a solidificação do material, deve-se acrescentar o termo de fluxo de calor, devido ao calor latente de fusão, o qual é dado por:

$$\bar{J}_f = l_v \bar{v} = \Delta s_v T_f \bar{v} \quad (4.4)$$

Para se analisar o fluxo de calor na interface deve-se considerar os gradientes na fase sólida e líquida, com suas respectivas condutividades térmicas, de forma análoga ao caso sem campo elétrico. Portanto, a condição para o balanço de calor na interface pode ser escrita a partir da equação de fluxo de calor da solidificação de uma substância pura, acrescentando-se também o termo referente ao fluxo de calor produzido pela aplicação do campo elétrico. Então o fluxo de calor na interface sólido-líquido é dado por:

$$\bar{J}_{\theta L} = \bar{J}_{\theta S} + \bar{J}_f \quad (4.5)$$

logo de (4.3) e (4.5) para as fases sólida e líquida tem-se:

$$T_f(S_L - S_S)\bar{J} - \frac{1}{e}(\mu_L - \mu_S)\bar{J} + (\phi_L - \phi_S)\bar{J} - k_L \nabla T_L + k_S \nabla T_S = l_v \bar{v} \quad (4.6)$$

na interface tem-se que:

$$\Pi_{SL} = -T_f(S_S - S_L) = \Pi_{LS} \quad (4.7)$$

que é o coeficiente de Peltier, logo de forma geral tem-se:

$$k_S \nabla T_S - k_L \nabla T_L = l_V \vec{v} - \Pi_{SL} \vec{J} - \frac{1}{e} (\mu_S - \mu_L) \vec{J} + (\phi_S - \phi_L) \vec{J} \quad (4.8)$$

sendo do lado direito, o segundo termo o fluxo de calor devido ao efeito Peltier, o terceiro devido ao efeito Thomson e o quarto devido ao efeito Joule, os quais são os três efeitos termoelétricos presentes na interface S/L, onde:

$$\vec{J}_P = \Pi_{SL} \vec{J} \quad (4.9)$$

$$\vec{J}_{Th} = -\frac{1}{e} (\mu_L - \mu_S) \vec{J} \quad (4.10)$$

$$\vec{J}_J = (\phi_L - \phi_S) \vec{J} \quad (4.11)$$

onde  $J$  é a densidade de corrente que atravessa o material, devido ao campo elétrico externo aplicado.

Reescrevendo-se a expressão (4.9) tem-se:

$$\frac{k_S \nabla T_S - k_L \nabla T_L}{l_V} = \vec{v} - \frac{\Pi_{SL} \vec{J}}{l_V} - \frac{1}{e} \frac{(\mu_S - \mu_L) \vec{J}}{l_V} + \frac{(\phi_S - \phi_L) \vec{J}}{l_V} \quad (4.12)$$

Portanto a velocidade da interface pode ser expressa como:

$$\vec{v} = \frac{k_S \nabla T_S - k_L \nabla T_L}{l_V} + \frac{\Pi_{SL} \vec{J}}{l_V} + \frac{1}{e} \frac{(\mu_S - \mu_L) \vec{J}}{l_V} - \frac{(\phi_S - \phi_L) \vec{J}}{l_V} \quad (4.13)$$

definindo a velocidade  $v_P$  como sendo:

$$\vec{v}_P = \frac{\Pi_{SL} \vec{J}}{l_V} = \frac{\Pi_{SL} \vec{J}}{T_f \Delta S_V} \quad (4.14)$$

onde:

$v_P$ : é o acréscimo a velocidade de solidificação devido exclusivamente ao efeito Peltier. O primeiro termo do lado direito de (4.12) representa a velocidade de solidificação sem o efeito Peltier.

Observa-se que da equação (4.12) pode-se escrever:

$$\vec{v} = \frac{k_S \nabla T_S - k_L \nabla T_L}{l_V} + \vec{v}_P + \frac{1}{e} \frac{(\mu_S - \mu_L) \vec{J}}{l_V} - \frac{(\phi_S - \phi_L) \vec{J}}{l_V} \quad (4.15)$$

Embora exista outros termos que definem contribuições a velocidade de solidificação devido ao demais efeitos termoelétricos na interface de solidificação de um material, interessa-se apenas analisar a contribuição do efeito Peltier, pois ele acontece mesmo no equilíbrio eletroquímico, onde  $\mu_S = \mu_L$  e  $\phi_S = \phi_L$  e os efeitos Thomson e Joule na interface são nulos. Observa-se que na interface o efeito Peltier predomina sobre os demais, porque este é um efeito típico de interface, e os outros efeitos Thomson e Joule dependem das dimensões do trecho considerado para se ter um valor apreciável. Portanto desprezando-se os efeitos Thomson e Joule na interface e reescrevendo (4.12) tem-se:

$$\vec{v} = \vec{v}_P + \frac{(k_S \nabla T_S - k_L \nabla T_L)}{l_V} \quad (4.16)$$

Portanto de (4.13) e (4.14) observa-se que a velocidade de solidificação aumenta ou diminui conforme for o sinal da densidade de corrente  $\vec{J}$ , pois o calor Peltier na interface pode ser absorvido ou emitido; fazendo a interface avançar ou recuar de uma quantidade dada por  $\vec{v}_P$ .

## 4.2 - Um estudo fenomenológico da influência do campo elétrico na interface sólido-líquido de uma substância pura

Esta seção trata da aplicação da teoria da solidificação homogênea para o caso de um resfriamento produzido por um campo elétrico na interface  $S/L$  de uma substância pura.

### 4.2.1 - Considerações gerais sobre o crescimento de um cristal

Considera-se um cristal em crescimento, conforme mostra a Figura - 4.1.

A variação no incremento de massa é dado por:

$$\frac{dm_S}{dt} = \rho_S \frac{dV}{dt} \quad (4.17)$$

Qualquer variação na taxa de solidificação  $dm/dt$ , considerando-se a densidade do cristal  $\rho_S$  constante, produz basicamente dois efeitos: a variação do diâmetro e/ou a variação da velocidade de crescimento do cristal. Pois  $V = A h$ , onde  $h = P + L$  é o tamanho do cristal solidificado e  $A$  é a área da sua seção transversal. Logo de (4.15) tem-se que:

$$dm/dt = d/dt(A \rho_S h) \quad (4.18)$$

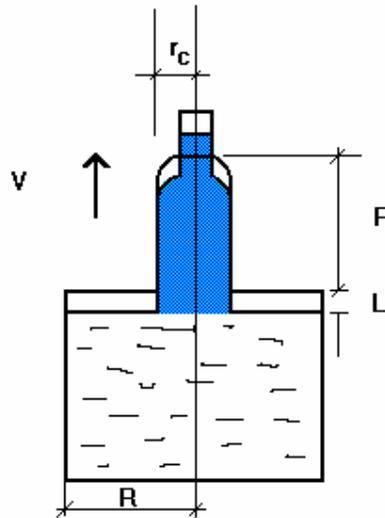


Figura - 4.1 Aspecto do cristal crescido por técnica Czochralski em regime estacionário.

logo

$$dm/dt = dA/dt \rho_S h + \rho_S A dh/dt \quad (4.19)$$

Desde que  $v = dh/dt$  (velocidade de crescimento do cristal) tem-se:

$$dm/dt = (dA/dt \cdot h + A \cdot v) \rho_S \quad (4.20)$$

#### 4.2.1.1 - Efeito das variações na velocidade de crescimento do cristal devido a flutuações no incremento de massa

Considerando-se a quantidade de massa  $dm/dt$  na interface *Sólido/Líquido*, na Figura - 4.2, pode-se verificar que a velocidade de crescimento varia à medida que a quantidade de massa acrescentada ao sólido varia. Assim, ocorrendo uma flutuação na velocidade de crescimento durante a solidificação para  $\Delta v < 0$ , esta velocidade diminuirá necessariamente se a quantidade de massa fornecida na interface diminuir. Por outro lado, a mesma aumentará se a quantidade de massa aumentar. Estas variações vão ocasionar desvios locais da situação de estado estacionário, enquanto o acúmulo de massa variar.

A obrigatoriedade de um acréscimo na velocidade de crescimento, com o aumento na quantidade de massa na região da interface, provoca um acréscimo local na quantidade de massa depositado no sólido. Assim sendo, surgirá uma região de diâmetro maior no sólido. O caso oposto ocorrerá quando a velocidade de crescimento for diminuída. O resultado, para os dois casos, é mostrado na Figura - 4.2.

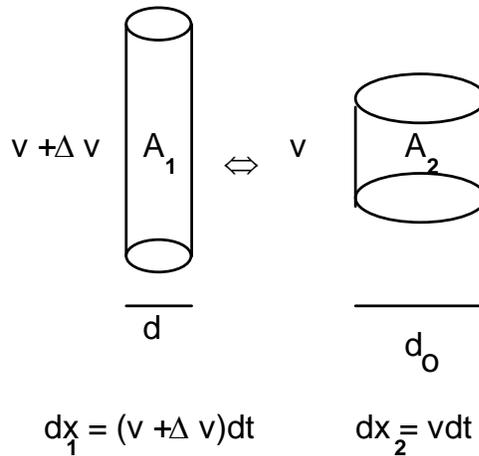


Figura - 4.2 Equivalência do crescimento de um cristal devido a flutuações no acúmulo de massa a) mesmo diâmetro mas com uma compensação feita com o aumento na velocidade de crescimento; b) mesma velocidade de crescimento mas com uma compensação feita com um aumento no diâmetro.

Se houver correções correspondentes da quantidade de massa fornecida pelo líquido (abaixamento ou levantamento do cadinho), não ocorrerá o surgimento de ondulações de massa quando a velocidade de crescimento flutua. Para  $\Delta v > 0$ , ocorre a situação inversa, ou seja, um decréscimo na quantidade de massa depositada produz uma zona de diâmetro menor próximo à interface e uma diminuição correspondente na velocidade de crescimento, e vice-versa. Essa situação também é mostrada na Figura - 4.2. Desde que o único efeito do incremento  $\Delta v$  seja transportar o sistema de um regime estacionário para outro. Pois quando as flutuações térmicas são grandes, é preciso considerar o primeiro termo do lado direito da expressão (4.17) que dá uma equação diferencial de difícil solução.

#### 4.2.1.2 - Relação entre a variação no diâmetro do cristal e a variação na velocidade de crescimento, devido a flutuações no incremento de massa

Será analisado agora o efeito da variação nas velocidades que contribuem para o crescimento de um cristal, por técnica Czochralski sobre o diâmetro do mesmo.

Os efeitos destas variações da velocidade de crescimento de um cristal são de grande interesse prático, mas por outro lado, existem muitas dificuldades técnicas que produzem instabilidades durante o crescimento de um monocristal que não será examinada aqui (Surek 1976). Mesmo assim, as considerações tomadas nessa parte são de aplicação geral.

Suponha-se uma solidificação unidimensional, onde nas extremidades do corpo ideal da Figura - 4.3 se aplica um campo elétrico  $E$  uniforme em todo o corpo, como aquele usado no trabalho de S. Vojdani et al (1974) onde foi puxado um cristal de germânio, por técnica Czochralski.

Considere-se dois casos estacionários de crescimento de um cristal sob as mesmas condições térmicas, sendo porém que em um sistema o cristal cresce com uma velocidade de puxamento maior que no outro, de uma quantidade  $\Delta v$ . As áreas das secções transversais destes cristais são também diferentes.

Em regime estacionário, o incremento de massa  $dm/dt$  devido a velocidade de puxamento do cristal  $v$ , é dado por:

$$dm/dt = \rho_S dV/dt = A \rho_S v \quad (4.21)$$

onde:

$$\frac{dm_{S1}}{dt} = \rho_S A_1 (v + \Delta v) \quad \frac{dm_{S2}}{dt} = \rho_S A_2 v$$

Considerando cada um dos fluxos de massa tem-se:

$$J_{S1} = \frac{1}{A_1} \frac{dm_{S1}}{dt} = \rho_S (v + \Delta v) \quad (4.22)$$

e

$$J_{S2} = \frac{1}{A_2} \frac{dm_{S2}}{dt} = \rho_S v \quad (4.23)$$

O valor constante do diâmetro é um indicador de um regime estacionário segundo Burton-Primm-Slichter (1953). A variação no diâmetro de um cristal em crescimento (inicialmente em regime estacionário) ocorre como um resultado das flutuações na velocidade de crescimento deste cristal que podem ter sido ocasionadas por flutuações na temperatura, ou mesmo pela mudança na velocidade de puxamento do cristal, conforme demonstra-se a seguir:

**Caso I)** Se for feito a suposição de que os fluxos de massa são iguais, tem-se que:

$$J_{S1} = J_{S2} \quad (4.24)$$

logo

$$\rho_S (v + \Delta v) = \rho_S v \quad (4.25)$$

e necessariamente

$$\Delta v = 0 \quad (4.26)$$

**Caso II)** Os incrementos de massa são iguais, isto é, impondo as mesmas configurações térmicas tem-se:

$$\frac{dm_{S_1}}{dt} = \frac{dm_{S_2}}{dt} = cte \quad (4.27)$$

mas o incremento de massa num estado estacionário é dado por:

$$dm_S/dt = \rho_S \frac{dV}{dt} = \rho_S A v = cte \quad (4.28)$$

Sistemas automáticos de puxamento tais como o AUTOX Crystal Growth System (Cambridge Instruments) são usados para corrigir quaisquer flutuações térmicas que produzam imperfeições no diâmetro cristalino, aumentando ou diminuindo a velocidade de puxamento do cristal para manter a taxa de solidificação  $dm/dt$  constante na seguinte proporção:

para as situações 1 e 2 têm-se:

$$dm_{S_1}/dt = \rho_S (v + \Delta v) A_1 \quad (4.29)$$

$$dm_{S_2}/dt = \rho_S v A_2 \quad (4.30)$$

Conforme mostra a Figura - 4.2 acima, se a velocidade de puxamento  $v$  for mantida durante um resfriamento (ou aquecimento) Peltier ou mesmo numa eletromigração, o diâmetro do cristal varia de  $A_1$  para um outro diâmetro estacionário  $A_2$ . Caso o sistema de crescimento corrija a velocidade de crescimento do cristal por um termo adicional  $\Delta v$  para manter o mesmo diâmetro  $A_1$ , tem-se a equivalência mostrada pela Figura - 4.2. Desta forma igualando-se os acréscimos de massa, pode-se escrever a seguinte equação:

$$\rho_S A_1 (v + \Delta v) = \rho_S A_2 v \quad (4.31)$$

Neste caso; se no crescimento do cristal a sua velocidade de crescimento variar de uma quantidade  $\Delta v$ , o cristal variará seu diâmetro de  $A_1$  para um diâmetro  $A_2$ , independente da origem do incremento  $\Delta v$ . Observe que se  $\Delta v = 0$  tem-se imediatamente que  $A_1 = A_2$ . Dividindo-se (4.29) por  $\rho_S$  tem-se:

$$A_1 (v + \Delta v) = A_2 v \quad (4.32)$$

isto é razoável desde que considera-se que no efeito Peltier ou no efeito da eletromigração  $\rho_{S1} = \rho_{S2}$ , logo

$$(A_1 - A_2)v = -A_1 \Delta v \quad (4.33)$$

$$\Delta Av = -A_1 \Delta v \quad (4.34)$$

de forma geral tem-se que:

$$A \cdot \Delta v + \Delta A \cdot v = 0 \quad (4.35)$$

A fim de que se compense qualquer variação no diâmetro  $A_1$  com o sinal de  $\Delta v$  contrário a aquele solicitado pela variação do incremento de massa, onde  $\Delta dm/dt$  é dado pela diferença entre as expressões (4.27) e (4.28) para  $A_1 = A_2 = A$ , ou seja:

$$\Delta(dm/dt) = A \Delta v \rho_S \quad (4.36)$$

no limite infinitesimal de (4.31) tem-se:

$$d(Av) = Adv + v dA = 0 \quad (4.37)$$

portanto para um incremento  $dt$  tem-se:

$$\frac{d^2V}{dt} = \frac{d}{dt}(Av) = 0 \quad (4.38)$$

Então conclui-se de (4.26) e (4.34) que a hipótese inicial corresponde a uma vazão constante, desde que o incremento de massa seja definido pela expressão (4.19). Mas por outro lado, dividindo-se a expressão (4.29) por  $\rho_S A_1 v$ , pode-se tirar que:

$$\left(1 + \frac{\Delta v}{v}\right) = \frac{A_2}{A_1} \quad (4.39)$$

Apesar das relações acima terem sido deduzidas para substâncias puras e não para ligas, a razão entre os diâmetros em (4.35) confirma o termo que diferencia a equação de Pfann e Wagner (1962) da teoria Burton-Primm-Slichter (1953), encontrado para o *coeficiente de segregação efetivo*  $k_{\text{eff}}$ .

Portanto, no crescimento de um cristal que possua estabilidades térmicas na fase líquida, com uma transição entre os dois estados estacionários tal que  $\Delta v = v_{L_1} - v_{L_2}$  ou ainda em um crescimento sem e com campo elétrico com uma transição entre dois estados estacionários tal que  $\Delta v = v_p$  (é o acréscimo na velocidade devido exclusivamente ao efeito Peltier), pode-se calcular este acréscimo  $\Delta v$  devido a qualquer um destes efeitos, pela seguinte relação:

$$\Delta \vec{v} = \left(\frac{A_2}{A_1} - 1\right) \vec{v} \quad (4.40)$$

No caso de uma solidificação ou crescimento de um cristal com campo elétrico aplicado, um incremento  $\Delta v$  pode ser dado à velocidade de solidificação pelo efeito Peltier conforme será visto a seguir:

#### 4.2.2 - Influência do campo elétrico na solidificação unidimensional isotérmica ou durante o crescimento de um cristal de uma substância pura

Considere-se um material qualquer em solidificação unidimensional com uma interface *Sólido/Líquido* planar estacionária, onde é aplicado um campo elétrico  $E$  nesta interface, através de uma diferença de potencial entre as extremidades deste material, conforme mostra a Figura - 4.3. Despreza-se o aquecimento Joule (isto pode ser conseguido com baixas densidades de corrente elétrica), de tal forma que o resfriamento ou aquecimento Peltier introduzido nesta interface a faz mover para frente (solidificando) ou para trás (fundindo) conforme for o sentido do vetor fluxo de densidade de corrente elétrica  $J$  que atravessa a interface. Considera-se pois que a única forma de mover esta interface é pelo calor Peltier absorvido ou liberado na interface  $S/L$ .

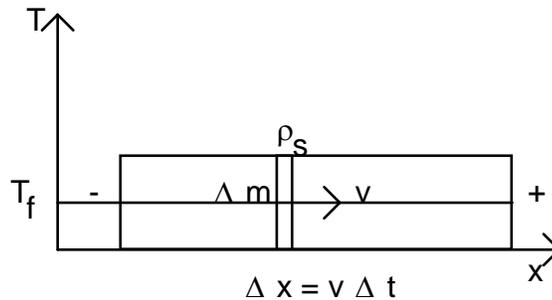


Figura - 4.3 Solidificação unidimensional com um campo elétrico aplicado às extremidades do material.

Se todo o efeito do resfriamento ou aquecimento Peltier está em retirar ou ceder uma determinada quantidade de calor  $\Delta Q/\Delta m$  correspondente a variação total do calor latente de fusão do material, do líquido para o sólido (solidificando), ou do sólido para o líquido (fundindo), e considerando o processo de solidificação isotérmica, onde o sistema está mantido isolado na temperatura de fusão do material  $T_f$ , e não há qualquer subresfriamento  $\Delta T$  na interface proveniente da variação da entropia de fusão provocado pelo calor Peltier. Pode-se escrever:

$$\Delta Q/\Delta t = \Delta Q/\Delta m \cdot \Delta m/\Delta t \quad (4.41)$$

onde:

$\Delta m$ : é a quantidade de massa solidificada ou fundida no intervalo de tempo  $\Delta t$  devido ao efeito Peltier e ainda,

$$\Delta Q/\Delta m = T_f \Delta s_m \quad (4.42)$$

no limite infinitesimal tem-se que:

$$dQ/dt = dQ/dm \cdot dm/dt \quad (4.43)$$

$$dQ/dm = T_f \Delta s_m \quad (4.44)$$

onde  $\Delta s_m$  é a variação da entropia por unidade de massa entre o sólido e o líquido.

Neste caso o calor Peltier retirado ou cedido a interface pode ser relacionado a parte do incremento de massa devido exclusivamente a este efeito da seguinte forma:

$$dQ/dt = \Pi_{SL} I \quad (4.45)$$

substituindo (4.39) e (4.40) em (4.38) tem-se:

$$\Pi_{SL} I = T_f \Delta s_m dm/dt \quad (4.46)$$

mas

$$\Delta m = \rho_S \Delta V = \rho_S A \Delta x \quad (4.47)$$

da Figura - 4.3 tem-se que:

$$\Delta m = \rho_S A v \Delta t \quad (4.48)$$

Observa-se que no limite infinitesimal tem-se a expressão (4.26). Logo substituindo (4.26) em (4.41) resulta:

$$\Pi_{SL} I = T_f \Delta s_m \rho_S A v \quad (4.49)$$

reescrevendo-se tem-se:

$$v = \Pi_{SL} (I/A) / T_f \Delta s_m \rho_S \quad (4.50)$$

Definindo-se as expressões  $J = I/A$  como sendo a densidade de corrente e  $\Delta s_v = \Delta s_m \rho_S$  a variação da entropia por unidade de volume fica-se com:

$$v = \Pi_{SL} J / T_f \Delta s_v \quad (4.51)$$

Como a única velocidade impingida na interface (na solidificação ou fusão) é devido ao efeito Peltier, pode-se definir a velocidade  $v$  (de avanço ou recuo) da interface como sendo igual a contribuição do efeito Peltier  $v_p$ , na fusão ou solidificação do material, conforme for o sentido do fluxo de corrente elétrica.

Portanto a expressão da velocidade de fusão ou solidificação devido exclusivamente ao efeito Peltier é dada por:

$$v_p = II_{SL} J / T_f \Delta s_V \quad (4.52)$$

Desta forma, define-se formalmente a velocidade Peltier  $v_p$  da maneira descrita acima, desprezando-se o efeito Joule e o efeito Thomson que envolve os gradientes térmicos. A expressão acima é válida para casos em que a solidificação é suficientemente lenta e a densidade de corrente é baixa o suficiente para que o efeito Joule seja desprezível. Como a solidificação é suposta isotérmica o efeito Thomson é considerado nulo.

No caso em que  $v$  for um acréscimo na velocidade de crescimento, dada pelo efeito Peltier por exemplo, tem-se o "controle de diâmetro" variando-se a intensidade da corrente elétrica através do cristal, conforme o resultado encontrado por Vojdani (1974).

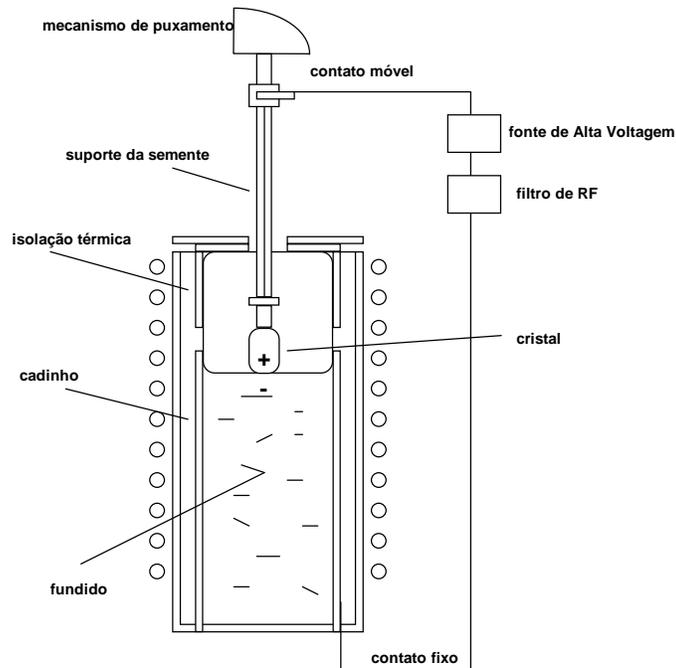


Figura 4.4 Esquema do forno para puxamento de monocristais pelo método de crescimento Czochralski com campo elétrico aplicado (ECZ)

S. Vojdani et al (1974) puxaram cristais de germânio puro (Ge) na direção  $[111]$ , por técnica Czochralski, usando uma carga de 250 g e taxas de puxamento de 1.0 mm/min e uma taxa de rotação da semente de 60 rpm, com uma corrente através da interface cristal/fundido de no máximo 20 A, na direção do sólido para o fundido conforme mostra a Figura - 4.4. Eles demonstraram no caso de semicondutores puros, que uma das principais consequências do calor liberado ou absorvido na interface S/L produzido pelo efeito Peltier durante o puxamento do cristal é o controle do diâmetro. A variação no diâmetro é uma consequência da contribuição do efeito Peltier à velocidade de crescimento. Pois como a velocidade de puxamento do cristal é geralmente fixa, as

flutuações térmicas na interface modulada pela intensidade de corrente, produzem o controle desejado. Este resultado também foi confirmado por Octaviano (1991). Os resultados obtidos por eles estão mostrados na Figura - 4.5 e 4.6.



Figura 4.5 Aspecto do cristal de Ge (puro) obtido por Vojdani (1974), crescido pela técnica de puxamento Czochralski com campo elétrico aplicado.

Desta forma pode-se supor que a variação de massa que origina uma variação no diâmetro por Efeito Peltier pode ser corrigida por uma variação na velocidade de crescimento acrescentando-se um termo na equação de transporte de massa conforme a idéia de Octaviano, onde isto é possível em sistemas puxadores de cristal que possuem controle automático de diâmetro, como é o caso do Autox Crystal Growth System (Cambridge Instruments). Levando em conta esse acúmulo de massa pode-se deduzir as relações para cada caso.

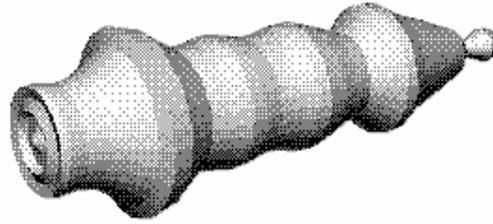
$$\Delta v = \frac{\Pi J}{T_f \Delta s_v} \quad (4.53)$$

Explicitando a relação entre os diâmetros em termos da velocidade Peltier a partir de (4.35) e (4.48) tem-se:

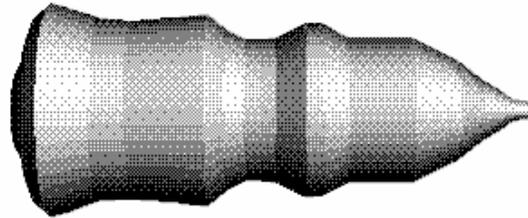
$$\left(1 + \frac{\Pi J}{T_f \Delta s_v v}\right) = \frac{A_2}{A_1} \quad (4.54)$$

Então:

$$A_2 = A_1 + \frac{\Pi J}{T_f \Delta s_v v} \quad (4.55)$$



a)



b)

Figura 4.6 Aspecto dos cristais de SiAl obtidos por Octaviano (1991) crescido pela técnica de puxamento Czochralski com campo elétrico aplicado a) **CS2** e b) **CS3**.

Portanto se a corrente for aumentada lentamente de tal forma que cada ponto é um ponto de equilíbrio (por um processo quase-estático) tem-se que a variação do diâmetro com a densidade de corrente é linear. Caso contrário as configurações térmicas mudam e os estados estacionários não são equivalentes. Infelizmente o cristal de Vojdani (1974) de substância pura (*Ge*) e os cristais heterogêneos obtidos por Octaviano (1993) também apresentam este problema e portanto nenhuma informação a mais pode ser confrontada pelo modelo acima.

### **4.3 - Um estudo fenomenológico da influência do campo elétrico na interface sólido-líquido de uma liga**

Esta secção trata da aplicação da teoria da solidificação heterogênea para o caso de um resfriamento ou aquecimento produzido por um campo elétrico, na interface sólido/líquido de uma liga.

#### **4.3.1 - Solidificação Normal ou de Não-Equilíbrio.**

Para entender o processo de solidificação deve-se lembrar que a Figura - 3.7. é um diagrama de equilíbrio de fases. Em processos normais de fusão de uma liga a transformação *Sólido-Líquido* toma lugar geralmente dentro de alguns minutos ou em mais de algumas horas, e as condições de equilíbrio não podem ser mantidas durante o resfriamento. Os gradientes de concentração são estabelecidos no líquido devido a rejeição de átomos *B* do sólido para o líquido (ou vice-versa) durante o crescimento; e o tempo disponível é insuficiente para fazer os gradientes de concentração desaparecerem. Variações na composição do líquido leva a inhomogeneidades na composição na fase sólida, e desde que a difusão no estado sólido é lenta, estas heterogeneidades permanecem no fundido sólido. Inhomogeneidades composicionais no sólido são descritas como *encarçamento* e *segregação*.

Esta segregação do soluto numa liga ocorre como já foi dito porque a concentração do soluto no resfriamento sólido difere daquela no líquido. Esta diferença reflete a natureza do equilíbrio entre as fases *solidus* e *liquidus* de um sistema binário soluto-solvente. Contudo, durante um processo real de resfriamento, a fase líquida pode não ter tempo suficiente para atingir um completo equilíbrio com toda a fase sólida. Isto por que, com certas exceções o equilíbrio está estreitamente ligado as regiões do líquido e do sólido muito próximas da interface de resfriamento.

Se nenhuma difusão ocorre no sólido, então a segregação ocorrerá durante a solidificação normal. O grau de segregação dependerá das condições de transporte no líquido. Três casos podem ser distinguidos:

- 1) Completa mistura ou total agitação no líquido (concentração uniforme no líquido - Scheill 1942)
- 2) Nenhuma mistura ou agitação no líquido, transporte somente por difusão (Tiller 1953).
- 3) Mistura ou agitação parcial no líquido (rotação Czochralsky, Burton-Primm-Slichter 1953)

#### **4.3.2 - Natureza da separação entre as linhas *solidus* e *liquidus* num diagrama de fases de uma liga**

No diagrama de fases de uma liga binária por exemplo (Figura - 3.7), observa-se que existem combinações de composição e temperatura que se estendem entre as curvas *solidus* e *liquidus*. De onde segue-se que o sólido pode estar em equilíbrio com o

líquido sobre uma larga faixa de temperaturas, mas que para qualquer composição dada do sólido ou também do líquido, a composição da outra fase e a temperatura de equilíbrio são fixas.

Sabe-se que, o que difere um sólido de seu líquido, para substâncias puras na temperatura de equilíbrio, é a quantidade de *calor latente* existente no líquido que o sólido não tem, e quando este é extraído, ocorre a solidificação. Porém este calor é acrescentado ao sólido cristalino para convertê-lo em líquido e não para aumentar a energia térmica de vibração que ainda é  $\frac{1}{2}KT$  para cada grau de liberdade no átomo ou molécula; ele é usado para relocalar os átomos nas posições as quais tem em geral energia potencial mais alta do que no sólido, de forma que cada átomo no líquido é colocado num mínimo de energia livre mais alto do que aquele do sólido (Porter 1990).

Para que ocorra esta redistribuição de posições do sólido para o líquido, o volume do líquido geralmente é alterado, por causa da diferença entre as duas estruturas requerendo portanto uma diferença entre as densidades para o mesmo número de átomos empacotados entre os arranjos sólido e líquido. Da mesma forma no caso de uma liga, o empacotamento de átomos de natureza diferentes requer que haja diferença de concentração entre o sólido e o líquido, por causa dos diferentes volumes dos átomos e das diferentes energias de ligação para cada tipo de átomo. Dependendo destes parâmetros tem-se ligas *intersticiais* ou *substitucionais*.

É certo que a ligação entre átomos ou moléculas de mesma natureza se dá com energia diferente do que aquelas com átomos de natureza diferentes.

Vê-se portanto que acima da curva *liquidus* e abaixo da curva *solidus* não existe um arranjo estável de átomos que é intermediário entre aquele do sólido e do líquido. Se um material cristalino tem uma temperatura e composição representada por um ponto entre as curvas *liquidus* e *solidus*, também este não está em equilíbrio estável, ou este material consiste parcialmente de sólido e de líquido, cada um com a composição apropriada à temperatura. Então qualquer ponto, tal como  $C_O$  (Figura - 4.7), na região do diagrama entre as curvas *solidus* e *liquidus* corresponde ao equilíbrio entre o sólido e líquido das composições  $C_S$  e  $C_L$ ; e a posição de  $C_o$  determina as quantidades relativas do sólido e do líquido. Portanto a composição do sólido que é formada num processo de solidificação é diferente daquela do líquido em contato com ele.

#### 4.3.3 - Rejeição e segregação de soluto numa liga

A *miscibilidade* está relacionada com a compatibilidade (energia das ligações químicas) entre os diferentes tipos de estruturas cristalinas dos materiais de uma liga, ou seja se  $V_{AB} \geq 0.5(V_{AA} + V_{BB})$  diz-se que os elementos são imiscíveis e se  $V_{AB} \leq 0.5(V_{AA} + V_{BB})$  diz-se que os elementos são miscíveis, enquanto que a *solubilidade* está relacionada com a dimensão relativa (diâmetro) dos átomos e o *coeficiente de interdifusão*

está relacionado tanto com a energia de ligação entre os átomos como com a dimensão deles (Wulff 1964); de tal forma, que a medida que ocorre a solidificação os átomos do soluto são “engolidos” se  $C_S/C_L > 1$  ou “rejeitados” se  $C_S/C_L < 1$  pela matriz cristalina, conforme sejam estes parâmetros (Porter 1990).

Por outro lado, para altas *taxas de resfriamento* (resfriamento rápido por exemplo), este requer que o calor se transmita da interface sólido/líquido para o sólido ou líquido da forma mais eficiente possível, conforme é requisitado por esta *taxa de resfriamento* e com isso a condução de calor se dá nas direções de maior empacotamento, ou seja, aquelas em que a distância entre os átomos sejam as menores para que o calor se propague mais rapidamente. Procurando os átomos de mesma natureza para minimizar a energia pela aproximação (diâmetros iguais equivale a menor energia de superfície - Wulff 1964) e pela energia das ligações, o soluto é de certa forma rejeitado da interface sólido/líquido tendendo a se difundir no líquido, tornando-o cada vez mais rico em soluto, para ligas onde a razão entre as concentrações de equilíbrio do sólido e do líquido é menor do que a unidade ( $C_S/C_L < 1$ ). O raciocínio oposto à *rejeição (engolimento)* do soluto é feito no caso em que  $C_S/C_L > 1$ . Desta forma tem-se o fenômeno que é chamado de *segregação*. Para estruturas cúbicas de corpo centrado, a direção de maior condutividade térmica que é também aquela em que os átomos se empilham para formar o sólido é a direção  $\langle 111 \rangle$  (Chalmers 1964, Flemings 1974) e neste caso a *segregação celular* ou *dendrítica* acontece conforme for o valor da *taxa de resfriamento* ou a intensidade do *gradiente térmico* na interface sólido líquido (Campos Filho 1978).

Uma forma conveniente de descrever a diferença de concentração entre as fases sólida e líquida, é por meio da razão entre a concentração do soluto no sólido e aquela concentração no líquido com o qual está em equilíbrio.

Definindo o *coeficiente de segregação*  $k$  como sendo:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (4.56)$$

Tal parâmetro é muito útil para a discussão dos diferentes processos de solidificação. Ele é chamado de *coeficiente de segregação* ou *coeficiente de distribuição*  $k$ . O valor de equilíbrio deste coeficiente, designado por  $k_0$ , pode ser achado a partir do diagrama de fases pela razão  $k_0 = C_S/C_L$  tomada deste diagrama sobre as linhas *solidus* e *liquidus* para uma mesma temperatura. O valor efetivo, designado por  $k_{eff}$ , dependerá das condições de resfriamento e de certas propriedades do material (tais como taxas de difusão, etc.).

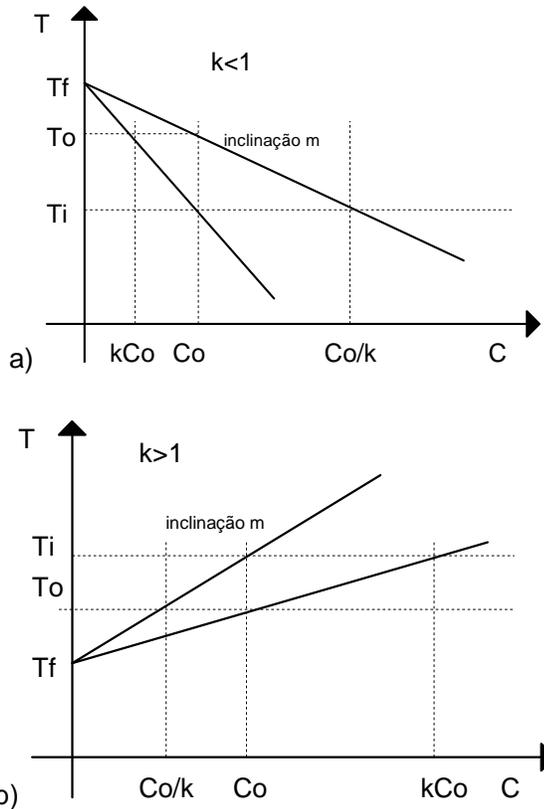


Figura - 4.7 Partes de um diagrama de fases hipotético para um sistema ideal onde  $k = C_S/C_L$  é constante e o ponto de solidificação do solvente é: a) abaixado pelo soluto;  $k_o < 1$ . b) aumentado pelo soluto;  $k_o > 1$ .

Uma parte do diagrama constitucional ou diagrama de fases, para um sistema binário no qual o ponto de fusão do solvente é mostrado na Figura - 4.7a e o ponto de fusão do soluto na Figura - 4.7b, no qual as ligas de interesse nesta secção são aquelas tais com composição  $C_o$ , onde esta é a concentração na interface, e  $C_S$  e  $C_L$ : são as frações molares do soluto (concentração de impurezas ou dopantes) no sólido e no líquido em equilíbrio a uma dada temperatura. Para o simples caso mostrado na Figura - 4.7,  $k_o$  é independente da temperatura.

Na Figura - 4.7a, o soluto abaixa o ponto de fusão do solvente e  $k_o$  é menor do que uma unidade porque as curvas *solidus* e *liquidus* tem inclinação negativa. O diagrama correspondente para um soluto que aumenta o ponto de fusão do solvente e para o qual  $k_o$  é maior do que uma unidade, é mostrado na Figura - 4.7b. Em geral  $k_o$  dependerá da concentração, exceto para soluções muito diluídas. Contudo este diagrama de fases tem sido idealizado pela suposição de que as linhas *solidus* e *liquidus* são retas.

Os aspectos da redistribuição do soluto que ocorrem junto à interface sólido/líquido de crescimento, onde se verifica a origem dos fenômenos serão agora examinados. Antes, porém, torna-se necessário definir uma terminologia adequada ao tratamento do problema.

#### 4.3.4 - Camada de Contorno

O conceito de camada de contorno para processos de solidificação e crescimento de cristais, foi desenvolvido por Nernst (1904). Para compreensão deste conceito será tomado o crescimento de um material composto (uma liga por exemplo), em que tenha-se por exemplo na matriz *A* um elemento soluto ou dopante *B*. Supondo-se que o elemento *B* tende a ser segregado pela matriz *A*, e que esse elemento tenha uma difusão lenta na fase líquida. Após um curto intervalo de tempo haverá um acúmulo do elemento *B* na interface de solidificação. Na Figura - 4.8a e 4.8b, traça-se o perfil de concentração desse sistema.

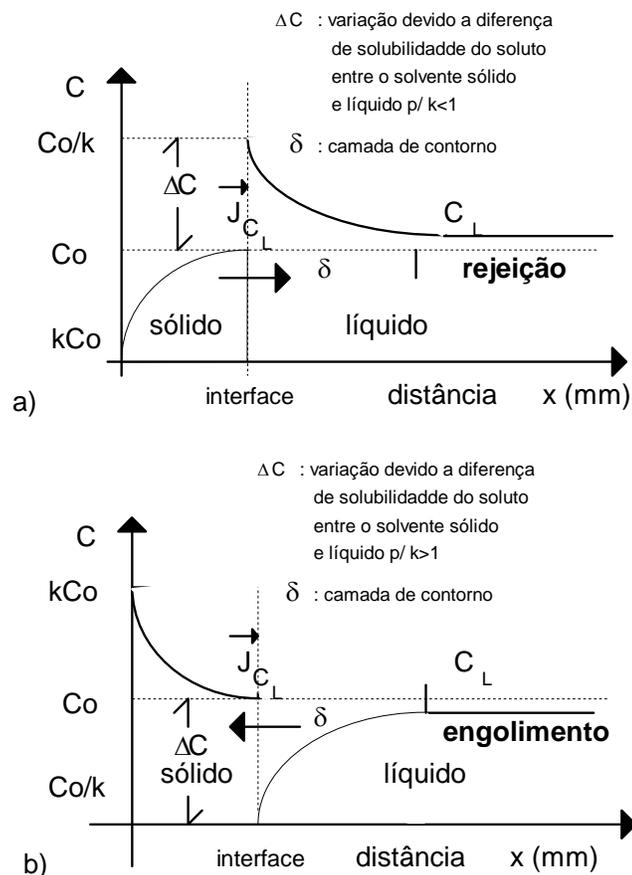


Figura - 4.8 Aparecimento da camada de contorno devido à diferença de solubilidade do soluto entre as fases sólida e líquida da liga e devido a baixas taxas de difusão do soluto a) no líquido, para  $k < 1$  e b) no sólido, para  $k > 1$ .

Segundo Nernst (1904), a distância medida a partir da interface de solidificação até onde a concentração de dopante difere da concentração média da fase líquida, é definida como camada de contorno ( $\delta$ ). Convém ainda ressaltar que nesta região o mecanismo de transporte de massa predominante é a difusão, uma vez que o líquido

nessa região é considerado em repouso. Esta aproximação não exclui a possibilidade de existência de convecção.

Quando o cristal é crescido pela técnica Czochralski, a rejeição de impurezas faz com que a uma certa distância da interface sólido/líquido seja formada uma camada com concentração variável com a distância. A difusão de impurezas ocorre dentro desta região delimitada por  $\delta$ .

#### 4.3.5 - Considerações gerais sobre resultados anteriores obtidos para ligas

Recentemente, Octaviano (1993) propôs um modelo para o crescimento Czochralski com campo elétrico aplicado (Eletroczoehralski - ECZ). Em particular para o caso de polarização direta, ele supôs uma dependência diretamente proporcional da velocidade de crescimento do cristal  $\gamma$  com a densidade de corrente  $J$  e para o caso de polarização reversa, ele supõe uma dependência inversamente proporcional, segundo a convenção de polarização adotada por Feisst (1983). A dependência direta da densidade de corrente com a velocidade de crescimento de cristais tem sido amplamente avaliada por outros autores, principalmente para o crescimento de cristais ou camadas por eletroepitaxia de fase líquida (Bryskiewicz 1980 e Jastrzebski 1978, Gatos 1991). Uma demonstração real da dependência linear da densidade de corrente com a velocidade de crescimento para correntes diretas na técnica de puxamento Czochralski está claramente apresentada por Wargo e Witt (1984) para cristais de  $InSb$ . Os autores demonstram esta dependência linear quando impõe regiões demarcadas com pulsos de corrente de tal forma que a duração do pulso é proporcional a espessura da demarcação da seguinte forma:

$$dx = (R - R_0) dt \quad (4. 57)$$

onde:

$R_0$ : é a velocidade de crescimento do cristal sem o campo elétrico aplicado

$R$ : é a velocidade de crescimento do cristal com o campo elétrico aplicado

Variando a densidade de corrente ele encontra várias espessuras de demarcações  $dx$  para o mesmo tempo  $dt$  de aplicação da corrente (1.0 segundo) as quais podem ser graficadas em função das densidades de corrente aplicadas onde se obtém uma dependência linear para o gráfico de  $(R - R_0) \times J$  que confirma a suposição de Octaviano (1991 e 1993) para corrente direta, como também as suposições de Pfann-Wagner (1962), Verhoeven (1965) e Hay-Scala (1965), desde que se tenha  $J \sim E$ . Porém, para a polarização ou corrente reversa segundo a convenção de Feisst, há poucos ou quase nenhum são os artigos publicados. Feisst (1983) observa que neste caso existe uma mudança na forma da interface de plana para côncava, onde Octaviano afirma ser na região de  $-5mA/cm^2$  para cristais de Niobato de Lítio crescido nas mesmas condições de

Feisst. Refazendo-se porém as contas de Octaviano, observa-se um erro para  $J = 0$ , ou seja neste ponto o valor esperado de  $k_{eff} = 1.853$  por Feisst é correto, pois neste ponto os modelos se reduzem ao de Burton-Prim-Slichter (1953) e o resultado previsto por esta teoria é reproduzido. Com base nesta correção, pode-se "normalizar" os dados de Octaviano e observar que não há singularidades em torno de  $J \rightarrow 0$ , embora haja mudanças na interface, e que a suposição de  $v = b/J$  é incorreta. Contudo, pode-se supor uma outra dependência para os casos de corrente reversa e tentar novamente fitar os resultados de Feisst e Octaviano com esta nova suposição. Para isso se deve basear estas idéias nos seguintes resultados experimentais:

#### 4.3.6 - Efeitos das variações na velocidade de solidificação ou crescimento de uma liga

Considerando-se o perfil de soluto da Figura - 4.9, pode-se verificar que a quantidade *total* do soluto acrescentado na camada de difusão aumenta à medida que a velocidade de crescimento decresce e vice-versa. Assim, ocorrendo uma flutuação na velocidade de crescimento durante a solidificação de uma liga com  $k_0 < 1$ , a quantidade de soluto em acúmulo na interface necessariamente aumentará se a velocidade de crescimento diminuir. Por outro lado, a mesma diminuirá se a velocidade de crescimento aumentar. Essas variações vão ocasionar desvios localizados da situação de estado estacionário, enquanto o acúmulo de soluto variar.

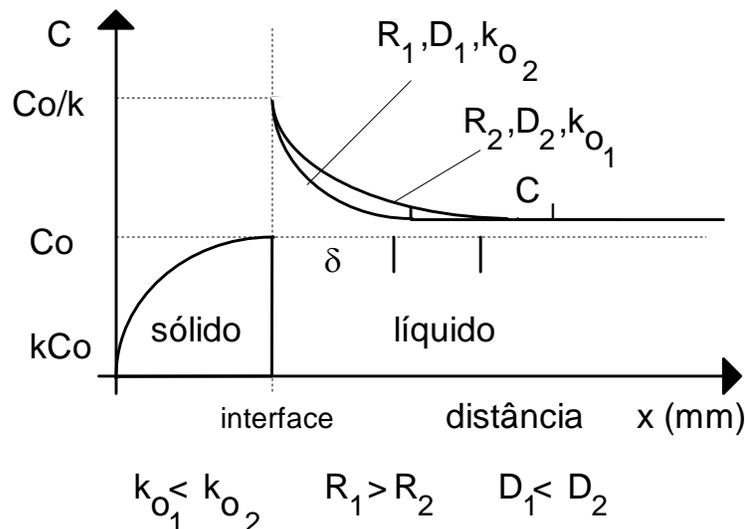


Figura 4.9 Variações na concentração do soluto a partir da interface S/L para  $k_0 < 1$  dadas pelas variações na velocidade de crescimento, no coeficiente de difusão e no coeficiente de segregação.

A obrigatoriedade de um aumento na quantidade de soluto na região de acúmulo, com o decréscimo na velocidade de crescimento, provoca um decréscimo local

na quantidade de soluto depositado no sólido. Assim sendo, surgirá uma região pobre em soluto no sólido (Tiller 1953). O caso oposto ocorrerá quando a velocidade de crescimento for aumentada. O resultado, para os dois casos, é mostrado na Figura - 4.10.

Se houver uma mistura total no líquido, não ocorrerá o surgimento de faixas de soluto quando a velocidade de crescimento flutua. Para  $k_o > 1$ , ocorre a situação inversa, ou seja, um decréscimo na velocidade de crescimento produz uma zona pobre em soluto próximo à interface e um aumento correspondente na quantidade de soluto depositada no sólido, e vice-versa. Essa situação também é mostrada na Figura - 4.10.

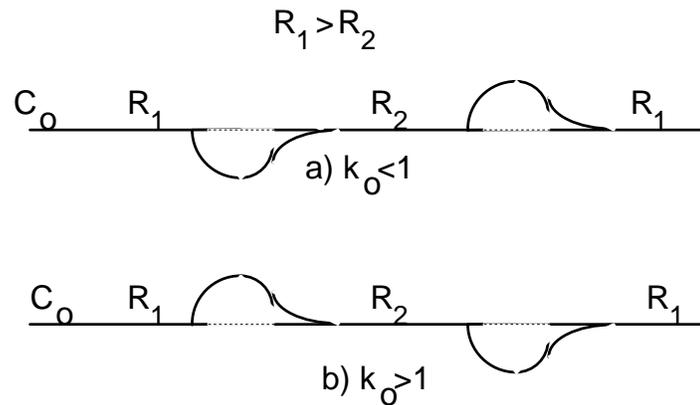


Figura 4.10 Efeito da variação na velocidade de crescimento na distribuição local de soluto no líquido: a) velocidade de crescimento diminuída b) velocidade de crescimento aumentada (Campos Filho 1978), onde  $R = v + v_p$ .

#### 4.3.7 - Influência do campo elétrico no crescimento de materiais óxidos e semicondutores

Gatos (1973) em seu trabalho demonstra a diferença entre as contribuições da eletromigração e do efeito Peltier para materiais crescidos por eletroepitaxia, embora a técnica utilizada seja outra. Outros autores confirmam a predominância do efeito Peltier para o caso de materiais semicondutores crescidos por outras técnicas, onde se utiliza um campo elétrico para alterar a velocidade de crescimento do cristal ou a taxa de solidificação do material, como é o caso do trabalho de Pfann-Wagner (1962), e de outros.

Por outro lado, é consenso que a eletromigração é predominante no caso de materiais óxidos, conforme demonstra os resultados de Octaviano (1991) e de Feisst (1983).

Para o caso de semicondutores puros Vojdani (1974) demonstrou que uma das principais conseqüências do efeito Peltier no crescimento Czochralski, é o controle do diâmetro. Este resultado também é confirmado por Octaviano em seu trabalho de doutorado. Desta forma pode-se supor que a variação de massa que origina uma variação no diâmetro por Efeito Peltier, pode ser corrigida por uma variação na velocidade de

crescimento, acrescentando-se um termo análogo na equação de transporte, conforme a idéia de Octaviano, onde isto só é possível na prática em sistemas puxadores de cristal os quais possuem controle automático de diâmetro, como é o caso do Autox Crystal Growth System (Cambridge Instruments). Levando em conta esse acúmulo de massa pode-se deduzir as relações para os seguintes casos:

#### 4.3.8 - Influência do campo elétrico na solidificação de uma liga.

Como resultado da aplicação de um campo elétrico, pode-se ter dois efeitos principais na interface de solidificação, a saber; o efeito Peltier, predominante nos materiais semicondutores; e o efeito de eletromigração, predominante nos materiais óxidos. Portanto analisar-se-á cada um deles em particular.

Usando uma expressão análoga a solidificação de substâncias sem campo elétrico aplicado, tem-se que na interface a equação de balanço dos fluxos de massas possui em acréscimo um termo dado pelo efeito Peltier e outro dado pela eletromigração do soluto, e esta equação fica:

$$(C_L - C_S) (v + v_p) + v E C_L = -D \nabla C \quad (em\ x = 0) \quad (4. 58)$$

(4.53a)

$$(C_O/k_O - C_S) (v + v_p) + v E C_L = -D \nabla C \quad (em\ x = 0) \quad (4. 59)$$

(4.53b)

$$(C_L - C_O) (v + v_p) + v E C_L = -D \nabla C \quad (em\ x = 0) \quad (4. 60)$$

(4.53c)

onde:

$E$ : é o campo elétrico externamente aplicado

$D$ : é o coeficiente de difusão do soluto no solvente.

Estas três expressões acima são equivalentes.

#### I) Influência do efeito Peltier:

O efeito Peltier atua sobre duas formas principais:

a) Sobre os fluxos de massa na interface, alterando a velocidade de solidificação do material.

b) Sobre as configurações térmicas da interface, induzindo ou inibindo o *super-resfriamento constitucional*. As quais serão analisadas a seguir:

#### a) Influência do efeito Peltier sobre os fluxos de massa na interface S/L.

A atuação deste efeito sobre a incorporação de dopantes ou soluto é indireta, e depende da estabilidade da interface, contudo o fluxo de massa nesta região é descrito por:

$$(C_L - C_S) (v + v_p) = -D\nabla C \quad (\text{em } x = 0) \quad (4.61)$$

onde  $v_p$  é dado por (4.13) ou (4.47), logo tem-se:

$$(C_L - C_S) (v + \Pi_{SL} J/T_f \Delta s_V) = -D\nabla C \quad (\text{em } x = 0) \quad (4.62)$$

O efeito Peltier é um efeito de interface e portanto é correto escrevê-lo multiplicando o termo de diferença de solubilidade  $(C_L - C_S)$  como está expresso na expressão (4.54).

Porém, alguns autores como Pfann (1962) dizem desprezar a difusão na fase sólida e escrevem apenas:

$$(C_L - C_S) v + C_L v_p = -D\nabla C \quad (\text{em } x = 0) \quad (4.63)$$

mas é importante notar que o termo  $(C_L - C_S)$  é devido à diferença de solubilidade e corresponde a quantidade rejeitada pelo cristal no momento da solidificação. BPS considera a cristalização como uma reação heterogênea, e segundo o postulado de Nernst, isto se dá quase instantaneamente. Desta forma o termo  $(C_L - C_S)v$  não está relacionado diretamente à existência de um fluxo de massa na fase sólida, e sim na criação de condições tais, que produzem uma diferença de concentração entre as duas fases e conseqüentemente uma possível difusão ou na fase sólida ou na fase líquida, as quais são descritas pelo termo do lado direito de (4.54). Se não fosse assim não haveria uma parte multiplicando  $C_S(v + v_p)$  como está escrita em (4.54) e a expressão seria apenas:

$$C_L(v + v_p) = -D\nabla C \quad (\text{em } x = 0) \quad (4.64)$$

o que seria um absurdo. Portanto como o efeito Peltier é também um efeito quase instantâneo (Vojdani 1974) e atua somente na interface, é correto escrever o termo  $v_p$  multiplicando a quantidade  $(C_L - C_S)$  como está escrito em (4.54). Desta forma vê-se que a atuação do efeito Peltier sobre a incorporação de material soluto é indireta.

É importante lembrar que, como o efeito Peltier existe para substâncias puras durante a solidificação, no caso de ligas, este atua tanto sobre o solvente como sobre o soluto, enquanto que a eletromigração atua principalmente no soluto, por causa da baixa taxa de auto-difusão de certos materiais, fazendo-o incorporar-se em uma das fases, enquanto que no solvente não ocorre nenhum efeito de resfriamento que possa torna-lo apreciável, como no caso do efeito Peltier.

**b) Influência do efeito Peltier sobre as configurações térmicas da interface:**

Foi visto na solidificação de substâncias puras com campo elétrico, que o efeito Peltier atua diretamente sobre a velocidade de solidificação ou crescimento de um cristal. Agora será vista a influência deste efeito na presença de um soluto ou dopante utilizado para formar uma liga ou um semiconductor extrínseco.

Sendo  $v_p$  o incremento na velocidade de solidificação devido exclusivamente ao efeito Peltier dado por:

$$v_p = \Pi_{SL} J / T_{\neq} \Delta S_V \quad (4. 65)$$

A velocidade de solidificação total  $R$  para o caso com o campo elétrico é dada por:

$$R = v + v_p \quad (4. 66)$$

onde  $v$  é a velocidade de solidificação sem o campo elétrico, sendo devido exclusivamente a taxas de remoção de calor do sistema, ou no caso devido à velocidade de puxamento para o caso de um cristal crescido por técnica Czochralski. A velocidade de solidificação  $R$  pode ser alterada por meio de uma quantidade  $v_p$  através da densidade de corrente  $J$ .

O critério de estabilidade da interface deduzido por Tiller et alii (1953) para o *super-resfriamento constitucional* (Figura 4.11), é dado por:

$$G/R \geq m C_O (1-k) / D k \quad (4. 67)$$

onde

$m$ : é a inclinação da curva *liquidus*

$G$ : é gradiente térmico externo imposto sobre a interface

A partir da expressão acima pode-se tirar algumas conclusões sobre a influência do efeito Peltier na solidificação de uma liga.

Portanto de alguma forma ter-se-á certas condições impostas na interface segundo a expressão acima, que resultarão em instabilidades térmicas tais, que promoverão ou inibirão o *super-resfriamento constitucional*, tendo como causa direta o efeito Peltier. Logo dependendo do valor da densidade de corrente aplicada na interface

pode-se induzir ou inibir o *super-resfriamento constitucional*, produzindo ou não uma interface instável, que conseqüentemente levará a um crescimento celular ou dendrítico, conforme o caso.

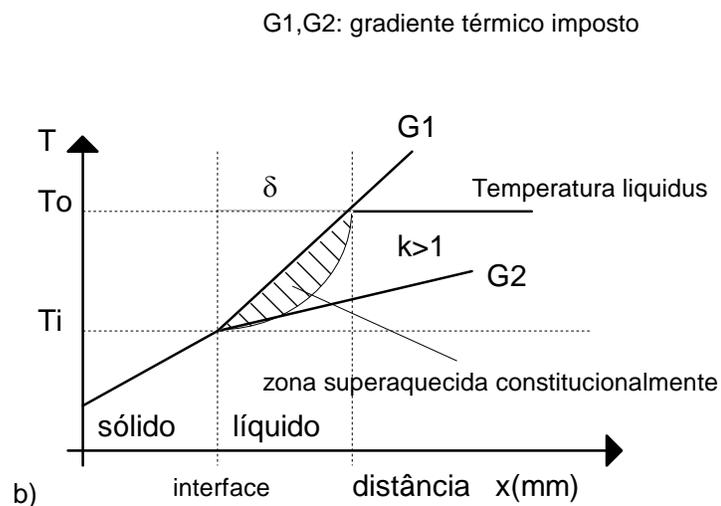
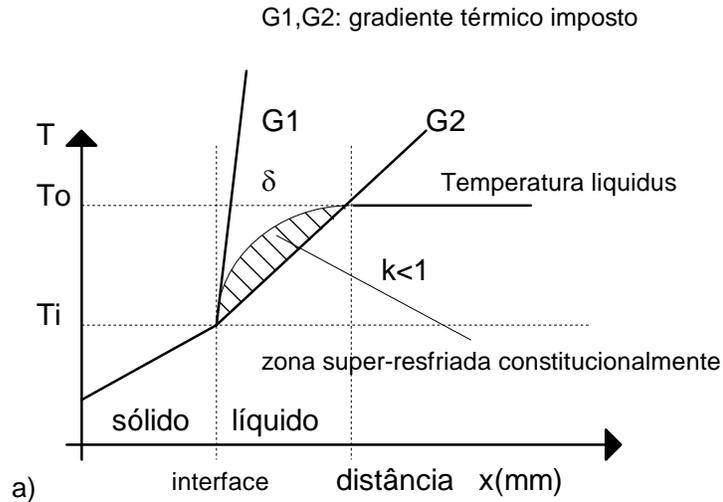


Figura - 4.11 Super-resfriamento e superaquecimento constitucional à frente da interface, mostrando os dois gradientes de temperatura aplicados a) para  $k < 1$  e b) para  $k > 1$ .

Sendo  $G$  o gradiente térmico externo real imposto a interface, pode-se "modular" a quantidade  $G^*$  dada por:

$$G^* = m C_0 (1 - k)(v + v_p) / D k \quad (4.68)$$

com

$$G \geq G^* \text{ ou } G \leq G^* \quad (4.69)$$

segundo o critério de Tiller.

$$G^* = m C_0 (1 - k)(v + \Pi_{SL} J / T_f \Delta s_v) / D k \quad (4.70)$$

Pode-se assim fornecer um critério de estabilidade da interface na solidificação de uma liga com campo elétrico aplicado, ou melhor, por meio da densidade de corrente aplicada  $J$ , é possível ter-se  $G^*$  maior ou menor do que  $G$  e produzir os efeitos desejados.

Desta forma o perfil de concentração na interface será, como mostrado na Figura - 4.8 e o perfil de temperatura conforme mostrado na Figura - 4.11.

Da expressão (4.60), considerando-se velocidades de solidificação iguais nos dois casos da Figura - 4.11a isto é  $R_2 = R_1$  e  $k < 1$ , observa-se que para o gradiente térmico  $G_2$  ocorre o *super-resfriamento constitucional* enquanto que para o gradiente térmico  $G_1$  este fenômeno não ocorre, pois  $G \geq G_1$  satisfaz o critério de Tiller enquanto que  $G \leq G_2$  não satisfaz. Um outro caso análogo a este que não é mostrado na Figura - 4.11 acontece quando  $G_1 = G_2$  porém  $R_2 > R_1$ , para  $k < 1$ . Contudo, todo o raciocínio inverte-se para  $k > 1$ .

## II) Influência da eletromigração:

A eletromigração atua sobre as formas principais;

Sobre os fluxos de massa dos elementos na interface  $S/L$ , a) alterando a velocidade de solidificação ou b) ou sobre a taxa de incorporação destes elementos no material.

### a) Influência da eletromigração sobre a velocidade de solidificação:

A eletromigração atua diretamente na incorporação do soluto ou dopante e indiretamente na velocidade de crescimento do cristal, conforme ver-se-á a seguir:

Vários autores (Verhoeven 1965) descrevem o fluxo de massa na interface de crescimento com campo elétrico, acrescentando o termo do fluxo de íons devido a este campo, dado por:

$$J_E = v_E C_L \quad (4.71)$$

onde:

$E$ : campo elétrico

$v_E$ : velocidade das cargas

$v$ : mobilidade das cargas

$$v_E = v E \quad (4.72)$$

na equação de fluxo:

$$(C_L - C_S) v = -D \nabla C \quad (\text{em } x = 0) \quad (4.73)$$

da seguinte forma:

$$(C_L - C_S) v + v E C_L = -D \nabla C \quad (\text{em } x = 0) \quad (4.74)$$

Observe que no caso de ter-se materiais óxidos onde o efeito Peltier é desprezível em face do pequeno valor de  $\Pi_{SL}$  para estes materiais, tem-se  $v_p \approx 0$ , a eletromigração é predominante e o termo de fluxo de massa devido ao campo elétrico só está presente na fase líquida pois a difusão na fase sólida é geralmente desprezível, então  $v E C_S \approx 0$ , logo a equação se estabelece na forma que está descrita em (4.67). Contudo para o caso de condutores iônicos que possuem consideráveis coeficientes de difusão na fase sólida, o termo  $v E C_S$  é acrescentado a equação (4.67) acima, ficando semelhante a equação (4.54) do efeito Peltier descrita anteriormente.

$$(C_L - C_S)(v + v E) = -D \nabla C \quad (\text{em } x = 0) \quad (4.75)$$

De qualquer forma se alguém tentasse relacionar a velocidade Peltier com a velocidade das cargas elétricas que produzem a densidade de corrente elétrica na interface, isto é, comparando-se (4.55) com (4.68) encontrar-se-ia que a mobilidade destas cargas está relacionada com a condutividade elétrica e com o coeficiente Peltier da seguinte forma:

$$v = \Pi_{SL} \sigma / T_f \Delta S_V \quad (4.76)$$

Assim sendo, entende-se que no caso de materiais óxidos onde ocorre a eletromigração, o coeficiente Peltier no ponto de fusão é desprezível, enquanto que a condutividade elétrica não; pois em primeira aproximação eles são proporcionais (Tiller 1980), portanto, como o efeito da eletromigração não é um efeito instantâneo típico de interface que atua sobre a solubilidade como no caso do efeito Peltier, mas é um efeito que atua sobre a massa líquida, verifica-se que é correto escrever o termo  $vE$  simplesmente multiplicando a concentração  $C_L$  na somatória dos fluxos, como na equação (4.67) acima.

#### **b) Influência da eletromigração sobre a taxa de incorporação de soluto ou dopantes:**

É possível entender o efeito da eletromigração sobre a massa líquida como um efeito capaz de alterar a camada de contorno, aumentando ou diminuindo-a, conforme for o sentido da corrente elétrica, produzindo menos ou mais incorporação de dopantes de forma análoga ao efeito da velocidade de crescimento, porém neste caso o efeito sobre a camada de contorno pode ser entendido como uma maior ou menor difusão de dopantes ou soluto para dentro da massa líquida na região à frente da camada de contorno,

diminuindo ou aumentando-a, (ou para dentro da massa sólida, criando uma camada de contorno oposta pela interface, para o caso de condutores iônicos, onde o coeficiente de difusão na fase sólida é considerável). Considerando a interface S/L estável, pode-se imaginar que o coeficiente de difusão passa a ser alterado por um termo adicional  $D = D_0 + D_E$ , onde  $D_E = -v\Delta\phi$ , e portanto a lei de Fick fica alterada da seguinte forma:

$$J = -(v \Delta\phi + D_0)\nabla C \quad (4. 77)$$

uma outra possibilidade é: a densidade de corrente ser tão alta que produz perturbações de segunda ordem, fazendo com que o coeficiente de difusão  $D$  passe a depender da concentração ou não.

Averiguando-se a relação entre ao termo  $v \Delta\phi \nabla C$  e o termo  $v E C_L$  encontra-se que:

$$\nabla C/C = E/ \Delta\phi \quad (4. 78)$$

Portanto, confirma-se mais uma vez que o perfil de concentração é exponencial dentro de uma pequena camada de contorno dada por:

$$\delta = \Delta\phi/ E \quad (4. 79)$$

o que concorda com as expectativas e com os resultados experimentais. Desta forma vê-se que o efeito da eletromigração não é tipicamente um efeito de arraste dos íons como no caso do efeito Peltier e sim é um efeito de "diluição" ou "aglutinação" dos íons na camada de contorno ou da própria camada de contorno.

Existe ainda um efeito secundário de super-resfriamento ou superaquecimento, produzido pela eletromigração que se reduz ao próprio *super-resfriamento constitucional*, que não será detalhado aqui.

#### **4.4 - Coeficiente de segregação e controle da composição na fusão e durante a solidificação de uma liga de Si-Ge.**

Nesta secção será discutido o coeficiente de distribuição ou segregação  $k$  e suas variações com as condições de resfriamento.

Em se tratando de materiais destinados a dispositivos eletrônicos, cuidados especiais com o controle de composição e impurezas devem ser tomados.

O controle da composição no crescimento de ligas de silício é bastante difícil. Os elementos usualmente adicionados possuem geralmente coeficientes de segregação menores que 1. (Tabela - IV.1).

Tabela - IV.1 Parâmetros úteis na solidificação das ligas de SiGe

Cristal	Elementos de dopagens ou Impurezas	Coef. de Segregação	Taxa de Evaporação (cm/s)	Coef. de Difusão no líquido (cm <sup>2</sup> /s)
Si	B	0,80	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
	P	0,35	$4 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
	Ge	0,30	-	$10^{-11}$

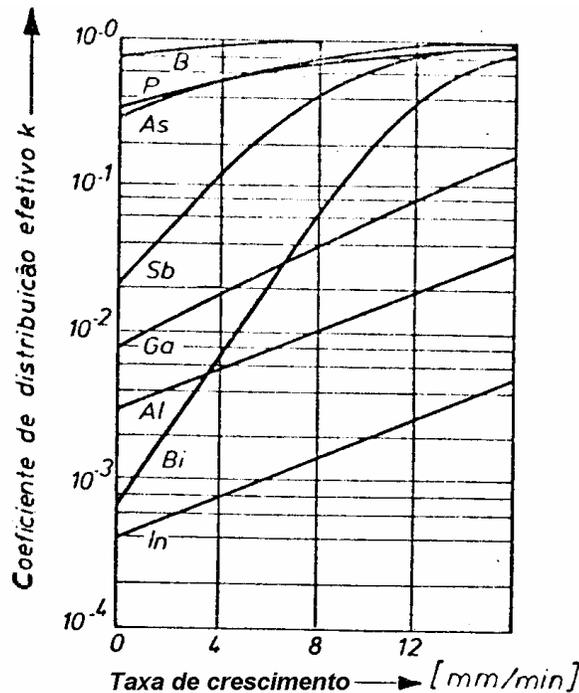


Figura - 4.12 Variação do coeficiente efetivo de segregação ( $k_{eff}$ ) em função da taxa de crescimento.

Sendo os coeficientes de segregação dos elementos de dopagem menores que uma unidade, as impurezas tendem a ser rejeitadas pelo cristal em crescimento, conforme descreve a teoria de solidificação e resfriamento. Desta forma, a concentração de impurezas torna-se maior na interface sólido/líquido do que no fundido líquido. A curva esquemática da distribuição de impurezas é apresentada na Figura - 4.12.

Com o crescimento do cristal, a concentração de impurezas aumenta proporcionalmente no líquido (para  $k < 1$ ) resultando em cristais com perfis totalmente irregulares no que diz respeito a concentração de dopantes.

A dopagem com fósforo ( $P$ ) é ainda mais crítica, onde além do alto índice de segregação, o fósforo volatiliza-se rapidamente nas temperaturas do crescimento do  $Si$ .

Sob as condições de sub-resfriamento pequenas (ou logo abaixo da temperatura de fusão), pode-se estabelecer relações de rotação da semente e cadinho associadas a velocidade de puxamento, de tal forma que os valores dos coeficientes de segregação efetivos tendam a unidade\* .

As condições para que o crescimento seja interpretado sob o ponto de vista de sub-resfriamento são:

- 1) As distribuições de temperatura e impurezas são unidimensionais;
- 2) A difusão de impurezas no sólido é desprezível;
- 3) O *coeficiente de segregação* é constante e independente da concentração;
- 4) A distribuição real de temperatura (gradiente térmico externo) é linear.

Para crescimento a partir do fundido líquido parcialmente agitado, pode-se expressar a variação da concentração de dopantes pela distância no sólido e no líquido em função de  $k$ ,  $\delta$ , do coeficiente de difusão  $D$ , e da velocidade de puxamento do cristal  $R$ , segundo a teoria de Burton-Primm-Slichter (1953) como sendo:

$$C_L(x) = C_0 \left( 1 + \frac{(1-k_0)}{k_0} \right) \exp(-Rx/D) \quad (0 \leq x \leq \delta) \quad (4.80)$$

Esta é a expressão da distribuição de concentração no líquido  $C_L$  em função da concentração no sólido  $C_O$  na interface.

Mas a concentração do sólido  $C_S = C_O$  na interface segundo as condições de líquido parcialmente agitado pode ser expressa como:

$$C_S = \frac{k_0 C_L}{k_0 + (1-k_0) \exp(-R\delta/D)} \quad (4.81)$$

Definiu-se o coeficiente de segregação efetivo como sendo:  $C_S/C_L(\delta)$ , ou seja de (4.73) tem-se:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0) \exp(-R\delta/D)} \quad (4.82)$$

substituindo-se (4.73) em (4.74) tem-se a concentração no sólido dada por:

$$C_S(x) = C_0 \left[ 1 + \frac{(1-k_0)}{k_0} \exp(-Rx/D) \right] \frac{k_0}{\left[ k_0 + (1-k_0) \exp(-R\delta/D) \right]} \quad (4.83)$$

para  $(0 \leq x \leq \delta)$

---

\* Com o coeficiente de segregação igual a unidade, entende-se que todas as impurezas adicionadas sejam uniformemente agregadas ao cristal.

Burton-Primm-Slichter (1953), derivaram a expressão analítica para  $\delta$ , assumindo que o movimento de rotação do fundido líquido era o de um corpo sólido onde:

$$\delta = 1,6D^{1/3}u^{1/6}\omega^{1/2} \quad (4.84)$$

onde  $u$  é viscosidade cinemática do líquido fundido e  $\omega$  é a velocidade angular de rotação do cristal.

As condições de sub-resfriamento, isto é  $\delta$ ,  $D$  e  $k$  constantes estabelecem razões ou velocidades de crescimento,  $R$ , onde o *coeficiente de segregação* efetivo,  $k_{eff}$ , tende a unidade, ou seja, todas as impurezas adicionadas ao líquido seriam agregadas ao cristal em crescimento.

De acordo com Koderas as variações de  $k_{eff}$  com  $R$  estão apresentadas na Figura - 4.12.

As velocidades de crescimento expressas através das relações de sub-resfriamento são plenamente possíveis de obter-se em fornos de padrão Czochralski convencionais, como o Kokusay DP-1300A, o qual foi utilizado, garantindo, teoricamente, cristais com composições bem definidas.

Por outro lado esses cristais apresentam superfícies e espessuras irregulares, sendo policristalinos com estrias e grãos alongados na direção de crescimento (Octaviano 1991), os quais para os objetivos deste trabalho são satisfatórios, considerando que estes cristais serão encaminhados ao processamento cerâmico.

Com relação às perdas de portadores no processo de moagem (Mc Vay 1974) é possível superar esta diferença através da adição de pequenas quantidades dos elementos dopantes junto ao pó da liga de *Si-Ge* antes de ser sinterizados. Sendo que trabalhou-se a altas temperaturas e pressões e esperou-se provocar a difusão sólida dos elementos, atingindo assim o número de portadores necessários e estabelecidos pela literatura.

Será agora estabelecido uma expressão para o coeficiente de segregação efetivo da liga de *Si-Ge* usando-se os resultados encontrados no diagrama de fases da Figura - 3.7 no capítulo III, que também será válida para qualquer liga binária de fase única.

Usando a expressão (4.75) do  $k_{eff}$  deduzida por Burton-Primm-Slichter (1953) tem-se:

$$k_{eff} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1\right) e^{\frac{-R\delta}{D}}} \quad (4.85)$$

Reescrevendo-se (3.63) tem-se:

$$k_0^{A,B} = e^{-\frac{\Delta H_{A,B}^f}{R} \left( \frac{1}{T_{A,B}^f} - \frac{1}{T} \right)} \quad (4.86)$$

Substituindo-se a expressão (4.79) em (4.78) encontrada para o  $k_0$  da liga de silício-germânio tem-se:

$$k_{eff} = \frac{1}{1 + \left[ e^{\frac{\Delta H_A}{R} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right)} - 1 \right] e^{\frac{-R\delta}{D}}} \quad (4.87)$$

multiplicando-se e dividindo-se o expoente por  $T_A$  tem-se:

$$k_0 = e^{-\frac{\Delta H_A}{RT_A} \left( 1 - \frac{T_A}{T} \right)} = \left[ e^{-\left( 1 - \frac{T_A}{T} \right) \frac{\Delta H_A}{RT_A}} \right] \quad (4.88)$$

Na expressão (4.79) substituída em (4.78) a exponencial pode ser aproximada por  $e^x \approx 1 + x$  para  $x \rightarrow 0$  ou seja, para  $T \approx T_A$ , logo fica-se com:

$$k_0 = \left[ 1 - \left( 1 - \frac{T_A}{T} \right) \right] \frac{\Delta H_A}{RT_A} \quad (4.89)$$

logo

$$k_0 \cong \left( \frac{T_A}{T} \right) \frac{\Delta H_A}{RT_A} \quad (4.90)$$

usando-se a aproximação (4.81) acima para  $k_0$  a expressão (4.80) fica:

$$k_{eff} = \frac{1}{1 + \left[ \left( \frac{T}{T_A} \right)^{\frac{\Delta H_A}{RT_A}} - 1 \right] e^{\frac{-R\delta}{D}}} \quad (4.91)$$

substituindo-se a expressão (4.59) em (4.82) e usando-se a expressão (4.13) da velocidade Peltier tem-se que:

$$k_{eff} = \frac{1}{1 + \left[ \left( \frac{T}{T_A} \right)^{\frac{\Delta H_A}{RT_A}} - 1 \right] e^{\frac{-(v + \frac{\Pi \cdot J}{T_A \Delta s_V})\delta}{D}}} \quad (4.92)$$

Esta expressão é análoga a aquela proposta por Octaviano (1993) onde acrescentou-se apenas a correção do termo da velocidade Peltier  $v_p$  deduzido neste trabalho, sendo válida apenas para ligas binárias ideais.

Observe em (4.78) que  $k_{eff} \rightarrow 1$  (que corresponde a distribuição uniforme de soluto) se  $R \rightarrow \infty$ , o que significa que a forma mais eficiente de obter-se uma liga homogênea é usando as técnicas de RQM (Rapid Quenching Method) onde necessariamente  $R \rightarrow \infty$ .

Particularmente para ligas de Si-Ge tem-se  $\frac{R\delta}{D} \gg \frac{\Delta H_A}{RT}$  pois  $D \cong 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

#### 4.5 - Variação da taxa crítica de crescimento em função da composição: critério da homogeneidade de Dismukes

O diagrama de fases da liga de Si-Ge mostrado na Figura - 3.7, consiste numa completa série de soluções sólidas com larga separação entre a curva *solidus* e *liquidus* (Thurmond 1953). Esta característica combinada com a baixa taxa de difusão do germânio no silício sólido ( $D \cong 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  - McVay 1973), conduz a uma elevada segregação na liga, dificultando a obtenção de cristais com composições bem definidas.

As técnicas convencionais de homogeneização com tratamentos térmicos em atmosferas controladas e recozimentos não conduzem a resultados satisfatórios. A composição desejada deve então ser obtida através do controle dos parâmetros experimentais relacionados ao crescimento do cristal. Nesse sentido, Dismukes e Ekstrom (1965) estabeleceram as condições das velocidades de crescimento, onde composições definidas das ligas de Si-Ge podem ser conseguidas.

Os argumentos teóricos apresentados por Dismukes e Ekstrom (1965) baseiam-se essencialmente nos trabalhos de Smith et al (1955) e Tiller et al (1953).

Considerando que o fluxo de germânio rejeitado pelo sólido no líquido  $\rho\vec{V}$  seja igual ao fluxo de germânio removido da interface por difusão no líquido. Assim:

$$\vec{J} = \rho\vec{V}_C \quad (4.93)$$

usando a 1.ª lei de Fick tem-se:

$$\vec{J} = -D\nabla C \quad (4.94)$$

Igualando (4.83) com (4.84) tem-se:

$$\rho\vec{V}_C = -D\nabla C \quad (4.95)$$

mas a quantidade relativa rejeitada pelo sólido é  $\rho = C_L - C_S$ , logo (4.85) fica:

$$(C_L - C_S)\bar{v}_C = -D\nabla C \quad (4.96)$$

onde

$v_C$ : é a taxa crítica do crescimento do cristal

$C_L$  e  $C_S$ : são as concentrações na fase líquida e sólida, respectivamente.

$D$ : é o coeficiente de difusão do germânio no silício na fase líquida.

$\nabla C$ : é o gradiente de concentração de germânio a partir da interface sólido/líquido.

Fazendo:

$$\nabla C = \frac{dC}{dT} \frac{dT}{dr} \hat{r} \quad (4.97)$$

onde:

$T$ : é a temperatura de equilíbrio entre as fases líquida e sólida.

Substituindo (4.87) em (4.86) tem-se:

$$(C_L - C_S)\bar{v}_C = -D \frac{dC}{dT} \frac{dT}{dr} \quad (4.98)$$

reagrupando obtém-se:

$$v_C = \frac{D \left( \frac{dT}{dr} \right)}{\left( \frac{dC}{dT} \right) (C_S - C_L)} \quad (4.99)$$

Para um modelo unidimensional (onde  $\bar{v}_p / \bar{r}$ ) quando se supõe um estado estacionário, a concentração de soluto constante na direção radial e o fluido incompressível tem-se:

$$m = \frac{dT}{dC} \quad (4.100)$$

e

$$G_C = \frac{dT}{dr} \quad (4.101)$$

Substituindo (4.89) e (4.90) em (4.88) tem-se:

$$v_C = \frac{DG_C}{m(C_S - C_L)} \quad (4.102)$$

dividindo (4.91) por  $C_L$  tem-se:

$$v_c = \frac{C_L DG_c}{m \left( \frac{C_s}{C_L} - 1 \right)} \quad (4.103)$$

usando o chamado *coeficiente de distribuição*  $k$  dado por (4.51) tem-se:

$$v_c = \frac{C_L DG_c}{m(k-1)} \quad (4.104)$$

mas

$$C_L = \frac{C_s}{k} \quad (4.105)$$

obtém-se assim, a taxa ou a velocidade de crescimento do cristal  $v_c$  para a concentração na fase sólida  $C_s$  desejada, ou seja:

$$v_c = \frac{kD \left( \frac{dT}{dr} \right)}{\left( \frac{dT}{dC} \right) C_s (k-1)} = \frac{kDG_c}{mC_s(k-1)} \quad (4.106)$$

Dismukes (1965) cresceu vários cristais em diferentes condições de solidificação, variando-se a concentração e a taxa de crescimento, obtendo os pontos experimentais para as duas regiões da Figura - 4.13 que são separadas pela curva de  $v_c$  em função da composição a partir da expressão (4.92).

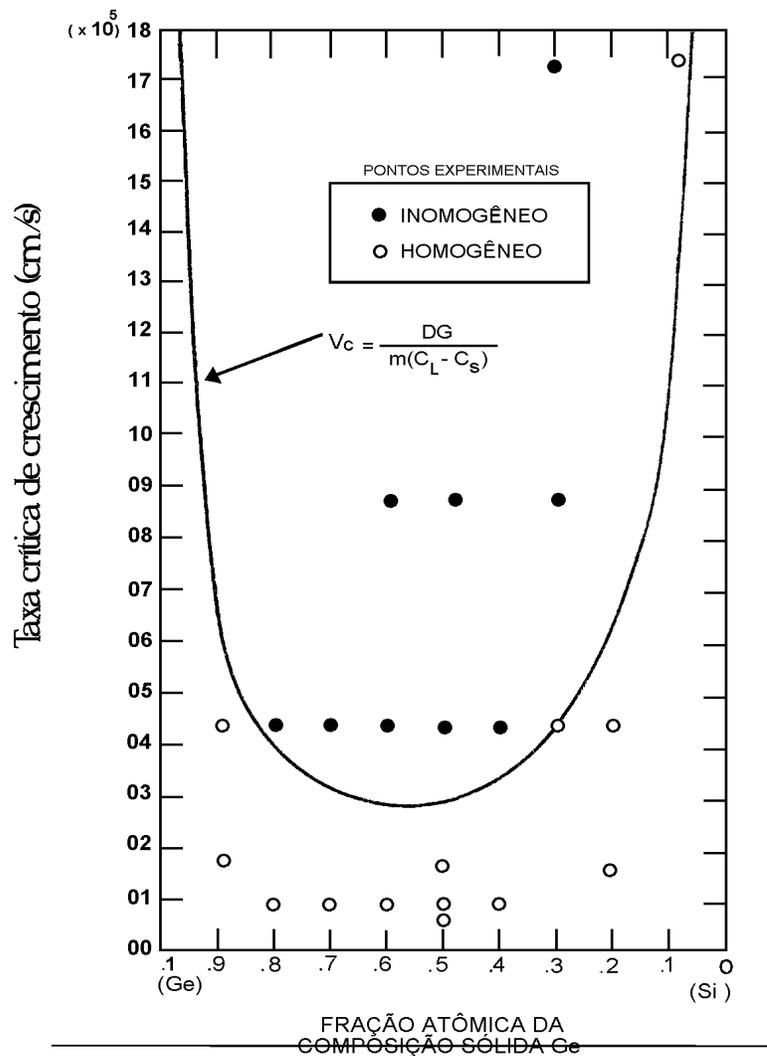


Figura - 4.13 Variação da razão crítica de crescimento  $V_c$  em função da composição; ○ região de cristais homogêneos, ● região de cristais inhomogêneos.

Este gráfico é interpretado da seguinte forma: para valores de  $v_c$  em regiões acima da curva, cristais não homogêneos são esperados, enquanto que para valores localizados abaixo da curva  $v_c \times C_S$ , pode obter-se composições homogêneas. Contudo, a rápida inclinação da curva nos limites da composição ( $\geq 80\% \text{ Ge}$  ou  $\geq 80\% \text{ Si}$ ), exige que se empregue altas taxas de crescimento, dificultando grandemente a obtenção de monocristais.

Realmente, as ligas obtidas por Dismukes (1965) nestas condições são policristalinas com grãos alongados e estrias paralelas a direção de crescimento e não apresentam composições totalmente homogêneas.

Outro problema prático a ser enfrentado são as limitações experimentais. Em fornos convencionais de crescimento, é impossível atingir puxamentos nas velocidades estabelecidas por Dismukes, ou seja, da ordem de  $10^5 \text{cm/s} = 1 \text{Km/s}$ .

Por outro lado, a literatura apresenta, sem muitos detalhes sobre o crescimento, a avaliação dos efeitos termoelétricos em monocristais de  $20\% \text{Ge}-80\% \text{Si}$  (Rowe 1969).

Calculando a partir destes dados, qual deve ser a taxa de resfriamento para obter-se um "Quenching", tem-se:

$$\frac{dT}{dr} = \frac{dT}{dt} \cdot \frac{dt}{dr} \quad (4. 107)$$

logo, substituindo (4.93) em (4.88) tem-se:

$$v_c = \frac{D \frac{dT}{dt} \frac{dt}{dr}}{\frac{dT}{dC} (C_s - C_L)} \quad (4. 108)$$

mas  $\frac{dt}{dr} = \frac{1}{v_c}$ , portanto:

$$v_c^2 = \frac{D \frac{dT}{dt}}{\frac{dT}{dC} (C_s - C_L)} \quad (4. 109)$$

portanto:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\frac{dT}{dC} (C_s - C_L) v_c^2}{D} \quad (4. 110)$$

ou

$$\frac{dT}{dt} = \frac{m}{D} (C_s - C_L) v_c^2 \quad (4. 111)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{m (k-1) C_s}{D k} v_c^2 \quad (4. 112)$$

obtem-se assim, a taxa de resfriamento do cristal  $\frac{dT}{dt}$ , para a concentração na fase sólida desejada.

Usando-se  $k_{eff}$  em vez de  $k$  na expressão (4.92) deduzida por Dismukes tem-se:

$$v_C = \frac{k_{eff}}{mC_S(k_{eff} - 1)} DG_C \quad (4.113)$$

reescrevendo tem-se:

$$\frac{(k_{eff} - 1)}{k_{eff}} = \frac{DG_C}{mC_S v_C} \quad (4.114)$$

$$1 - \frac{1}{k_{eff}} = \frac{DG_C}{mC_S v_C} \quad (4.115)$$

$$\frac{1}{k_{eff}} = 1 - \frac{DG_C}{mC_S v_C} \quad (4.116)$$

$$k_{eff} = \frac{1}{\left(1 - \frac{DG_C}{mC_S v_C}\right)} \quad (4.117)$$

fazendo-se  $v_C = v + v_P$  em (4.97) e usando a expressão da velocidade Peltier (4.13) pode-se escrever uma expressão para o  $k_{eff}$  em função da velocidade Peltier.

$$k_{eff} = \frac{v + \frac{\Pi J}{T_f \Delta s_V}}{\left(v + \frac{\Pi J}{T_f \Delta s_V} - \frac{DG_C}{mC_S}\right)} \quad (4.118)$$

Se  $v = 0$  em (4.98) tem-se:

$$k_{eff} = \frac{1}{\left(1 - \frac{DG_C T_f \Delta s_V}{mC_S \Pi J}\right)} \quad (4.119)$$

Esta expressão (4.99) estabelece a condição crítica de crescimento usando-se apenas a solidificação produzida exclusivamente pelo resfriamento Peltier. Observa-se que a densidade de corrente deve crescer infinitamente para se obter  $k_{eff} \rightarrow 1$ , mas isto não é possível por causa do efeito Joule na interface S/L que limita as condições de solidificação.

Usando-se as expressões (4.89) e (4.90) em (4.98) tem-se finalmente que:

$$k_{eff} = \frac{v + \frac{\Pi J}{T_f \Delta s_V}}{\left( v + \frac{\Pi \cdot J}{T_f \Delta s_V} - \frac{D}{C_s} \frac{dC}{dx} \right)} \quad (4.120)$$

Onde  $dC/dx$  é dado pela derivada de (4.73) e vale:

$$\frac{dC_L}{dx} = -C_0 \frac{(1-k_0)R}{k_0 D} \exp(-Rx/D) \quad (4.121)$$

Substituindo-se (4.101) em (4.100) e usando-se a substituição de (4.13) em (4.59), tem-se:

$$k_{eff} = \frac{v + \frac{\Pi J}{T_f \Delta s_V}}{\left( v + \frac{\Pi \cdot J}{T_f \Delta s_V} + \frac{(1-k_0)(v + \frac{\Pi J}{T_f \Delta s_V})}{k_0} \exp\left[-\left(v + \frac{\Pi J}{T_f \Delta s_V}\right)x/D\right] \right)} \quad (4.122)$$

Simplificando-se (4.102), obtém-se a expressão proposta por Octaviano (1993):

$$k_{eff} = \frac{1}{\left( 1 + \frac{(1-k_0)}{k_0} \exp\left[-\left(v + \frac{\Pi J}{T_f \Delta s_V}\right)x/D\right] \right)} \quad (4.123)$$

Observe que esta expressão é análoga (4.78) para o coeficiente de segregação efetivo  $k_{eff}$  descrita anteriormente, onde apenas acrescentou-se a correção do termo da velocidade Peltier (4.13) para  $R = v + v_p$ .

A partir do resultado (4.80) a expressão (4.96) pode ser escrita como:

$$v_C = \frac{\left( \frac{1}{1 + \left[ e^{\frac{\Delta H_A}{RT_A} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right)} + 1 \right] e^{\frac{-R\delta}{D}}} \right)}{mC_s \left( \frac{1}{1 + \left[ e^{\frac{\Delta H_A}{RT_A} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right)} + 1 \right] e^{\frac{-R\delta}{D}}} - 1 \right)} DG_C \quad (4.124)$$

simplificando temos:

$$v_C = \frac{DG_C}{mC_S} \left( \frac{e^{\frac{R\delta}{D}}}{\left[ e^{\frac{\Delta H_A}{RT_A} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right)} + 1 \right]} - 1 \right) \quad (4.125)$$

substituindo-se a expressão (4.105) em (4.59) e usando-se a expressão da velocidade Peltier em (4.58) tem-se que:

$$R = \frac{DG_C}{mC_S} \left( \frac{e^{\frac{R\delta}{D}}}{\left[ e^{\frac{\Delta H_A}{RT_A} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right)} + 1 \right]} - 1 \right) + \frac{\Pi \cdot J}{T_f \Delta S_V} \quad (4.126)$$

usando-se a aproximação (4.81), para  $R = 0$  tem-se:

$$\frac{\Pi \cdot J}{T_f \Delta S_V} = \frac{DG_C}{mC_S} \left( \frac{1}{\left[ \left( \frac{T_A}{T} \right)^{\frac{\Delta H_A}{RT_A}} + 1 \right]} - 1 \right) \quad (4.127)$$

Esta expressão nós dá uma idéia do quantidade de corrente mínima que precisa ser usada para se eliminar o *super-resfriamento constitucional*.

## 4.6 - Referências bibliográficas

- BATTEZZATI, L. GARRONE, E. Z. *Metallk.* v. 75, 305, 1984.
- BRYSKIEWICZ, T.; LAGOWSKI, J. AND GATOS, H. C. *J. Appl. Phys.* v. 51, n.2, February 1980.
- BURTON, J. A. ; PRIMM., R. C. ; SLICHTER, W. P. The distribution of solute in crystal grown from Melt. Part I. Theoretical. *J. Chem. Phys.* v. 21, n. 11, p. 1987, Nov., 1953. Part II. Experimental *J. Chem. Phys.* v. 21, n. 11, p. 1993, Nov., 1953.
- CAMPOS FILHO, Mauricio Prates; DAVIES, Graeme John. *Solidificação e fundição de metais e ligas.* Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A./EDUSP, 1978.
- CHADWICK, G. A. *Metallography of phase transformations.* Butterworth & Co (Publishers) Ltd. 1972.
- CHALMERS, Bruce. *Principles of solidification.* Robert E. Krieger Publishing Company, INC/Malabar, Florida, 1982, John Wiley & Sons, INC/New York, 1964.
- DOMENICALI, Charles A. Stationary temperature distribution in an electrically heated conductor. *Joun. Appl. Phys.*, p. 1310, v. 25, n.10, October, 1954a.

- DOMENICALI, C. A. Irreversible thermodynamics of thermoelectricity. *Review of Modern Physics*, v. 26, n. 2, p. 237, 1954b.
- DISMUKES, J. P., & EKSTROM, L. Homogeneous solidification of Ge-Si alloys. *Trans. Metall. Soc. AIME*. v. 233, p. 672-680, April, 1965.
- DISMUKES, J. P. & ROSI, F. D. *A. I. Chem. E.*, SYMPOSIUM Séries n. 5, p. 553, (London Instr. Chem. Engrs.), 1965.
- DISMUKES, J. P. & YIM, W. M. A survey of interface stability criteria in the elemental alloy system: Ge-Si, Bi-Sb and Se-Te. *J. Crys. Growth*, v. 22, p. 287-294, 1974.
- DUBEY, K. S. AND RAMACHANDRARAO, P. *Acta Metall.* v. 32, p. 91, 1984.
- EGLI, Paul H. *Thermoelectricity*. Including the Proceedings of the Conference on Thermoelectricity Sponsored by the Naval Research Laboratory, September, 1958, John Wiley & Sons, Inc., New York & London, 1960.
- FEISST, A. AND RAÜBER, A. *Journal of Crystal Growth*. v. 63, n.2, p. 337-342, 1983.
- FLEMINGS, Merton. C. *Solidification processing*. New York, Mc. Grow-Hill Book COMPANY, 1974. (Materials Science and Engineering Series).
- GROOT, S. R. De. *Thermodynamics of irreversible processes*. Chap. 8, p.141 . Interscience Publishers, Inc, New York, 1952.
- IOFFE, A. F. *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*; English edition translated from Russian , Infosearch London, 1957.
- IOFFE, A. F. The revival of thermoelectricity. *Scien. Amer.*, v. 99, n.5, p. 31, 1958.
- GATOS, H. C.; *J. Electrochem. Soc.* v. 120, p. 583, 1973.
- GATOS, H. C.; *J. Electrochem. Soc.* v. 120, p. 1119, 1973.
- GOLD, Louis. The electric field contribution to impurity distribution in the crystal growth process. *Japan, J. Appl. Phys.* v. 2, p. 131-132, 1963.
- HARTMAN, P. *Crystal growth: An introduction.*, Edited by BARDSLEY, W., HURLE, D. T. and Mullins, J. B., Amsterdam, North-Holland Publishing Company, (North Holland Series in Crystal Growth 1), 1973.
- HAY, D. R. AND SCALA, E. Zone-Refining Tungsten in the presence of a superimposed direct current. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. v. 233, p. 1153-1155, June, 1965.
- HOFFMAN, J. D. *J. Chem. Phys.* v. 29, 1192, 1958.
- HUME-ROTHERY, W. *The structure of alloys of iron*. Oxford, Pergamon Press, 1966.
- JASTRZEBSKI, L.; LAGOWSKI, J. GATOS, H. C. AND WITT, A. F. *J. Appl. Phys.* v. 40, n. 12, December, 1978.
- JONES, D. R. H. AND CHADWICK, G. A. *Phil. Mag.* v. 24, p. 995, 1971.
- JONES, H. *Treatise on materials science and technology*. v. 20, p.1, H. HERMAN, Ed., New York, Academic Press, 1981.
- KELTON, K. F. Crystal nucleation in liquids and glasses. In: SOLID STATE PHYSICS. v. 45, Academic Press, Inc. 1991.
- KODERA, Hiroshi. Constitutional supercooling during the crystal growth of Germanium and Silicon. *Jap. J. Appl. Phys.* v. 2, n. 9, p. 527, 1963.
- KODERA, Hiroshi. Diffusion coefficients of lipurities in Silicon melt. *Jap. J. Appl. Phys.* v. 2, n. 4, p. 212, 1963.
- KODERA , H. & Tauchi, S. Diffusion of impurities in the semiconductor melt III: Dynamical analysis of impurity redistribution in the melt process, *Jap. J. Phys.* v. 2 n. 4, p. 220, 1963.
- LELE, S.; DUBEY, K. S. AND RAMACHANDRARAO, P., *Curr. Sci.* v. 54, p. 994, 1985.
- MACVAY, G. L.; DUCHARME, A. R. The diffusion of germanium in silicon. *Journ. of Appl. Phys.* v. 44, n. 3, March, 1973.
- MULLINS, W. W. AND SEKERKA, R. F. Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow"; *Journ. Appl. Phys.* v. 34, n. 2, p. 323-329, Feb., 1963.
- MULLINS, W. W. AND SEKERKA, R. F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. *Journ. Appl. Phys.* vl. 35, n. 2, Feb., 1964.

- NALBANDYAN, H. G. Electric phenomena at cristallization of ionic melts; Growth in electric fields. *Journal of Crystal Growth*, v. 98, p. 739-745, 1989.
- OCTAVIANO, Edson Salvador. Influência do campo elétrico na segregação de dopantes durante o processo de crescimento de cristais pelo método Czochralski. São Carlos-Brasil, Setembro, 1991. Tese (Doutorado) - Departamento de Física e Ciências dos Materiais, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- OCTAVIANO, E. S.; ANDREETA, J. P.; GALLO, N. J. H. Electric field influence in dopant segregation in  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$  crystal growth process. *Journ. of Mat. Scien.* v. 28, p. 65-68, 1993.
- OKAMOTO, A. LAGOWSKI, J. AND GATOS, H. C. Enhancement of interface stability in liquid phase eletroepitaxy. *Journ. Appl. Phys.* v. 53, n. 3, p. 1706-1713, March, 1982.
- PAMPLIM, Brian R. - *Crystal growth*. 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford-U. K., Pergamon Press, 1980.
- PORTER, David A.; EASTERLING, Keneth E. *Phase transformations in metals and alloys*. London, Ed. Chapman and Hall, 1990.
- PFANN, W. A. AND WAGNER, R. S. Principles of field freezing. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 224, p. 1139-1146, Dec., 1962.
- PFANN, William G. Zone melting, 2<sup>a</sup> Edition, Ed. John Wiley & Sons, INC, Chap. 2, p. 6-26, New York, 1966.
- REA, S. N.; LAWRENCE, J. P. AND ANTHONY, J. M. Effective segregation coefficient of Germanium in Czochralski Silicon. *J. Electrochem. Soc. SOLID STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*. v. 134, p. 752-753, March, 1987.
- ROWE, D. M. AND BUNCE, R. W. The thermoelectric properties of heavily doped hot-pressed gesi alloys. *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)*. v. 2, p. 1947, 1969.
- SEKERKA, R. F. A stability function for a explicit evaluation of the Mullins-Sekerka interface stability criterion"; *Journ. Appl. Phys.* v. 36, n. 1, Jan., 1965.
- SMITH, V. G. et alli *Can. J. Phys.* v. 33, p. 723, 1955.
- SUREK, T. Theory of a shape stability in crystal growth from melt. *Journ. Appl. Phys.* v. 47, n. 10, p. 4384-4393, Oct., 1976.
- TILLER, W. A.; JACKSON, K. A.; RUTTER, J. W. AND CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Matalurgica*. v. 1, p. 428-437, July, 1953.
- TILLER, W. A. AND AHN, KYUNG SOO. Interface field effects on the solute redistribution during crystallization. *Journal Crystal Growth*, v. 49, p. 483-501, 1980.
- THOMPSON, C. V. AND SPAEPEN, F., *Acta Metall.* v. 27, 1855, 1979.
- THURMOND, CARL D. Equilibrium Thermochemistry of solid and liquid alloys of Germanium and Silicon. The Solubility of Ge and Si in Elements of groups III, IV and V. *Journ. Eletrochem. Soc.* v.57, p. 827-830, Nov., 1953.
- TURNBULL, D., *J. Chem Phys.* 20, 411, 1952.
- UDA, SATOSHI AND TILLER, WILLIAM A. The influence of an interface electric field on the distribution coefficient of chromium in  $\text{LiNbO}_3$ . *Journal of Crystal Growth* 121, p. 93-110, 1992.
- VERHOEVEN, J. D. The effect of an electric field upon the solidification of Bismuth-Tin alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. v. 233, p. 1156-1163, June, 1965.
- VOJDANI, S.; DABIRI, A. E. AND ASHOORI, H. Diameter control of pulled Germanium crystals by means of Peltier cooling. *Jour. of Crystal Growth*, 24/25, p. 374-375, 1974.
- WANG, Franklin F. Y. *Treatise on materials science and technology*. v. 9, Editor: HERMAN, Herbert, Academic Press, New York, 1976.
- WARGO, M. J.; WITT, A. F. Determination of the Peltier coeficient from current induced growth layers:  $\text{InSb/Melt}$  . *Jour. of Crystal Growth*, v. 66, p. 289-298, 1984.

WHEELER, A. A.; CORIELL, S. R.; MCFADDIN, G. B. AND HURLE, D. T. J. The effect of an electric field on the morphological stability of the crystal-melt interface of a binary alloy. *Journ. Cryst. Growth*, v. 88, p. 1-15, 1988.

WITT, A. F. and Gatos, H. C. *Journ. Electrochem Soc.* v.113, p. 808, 1966.

WITT, A. F. and Gatos, H. C. *Journ. Electrochem Soc.* v.115, p. 70, 1968.

WULFF, J. (Ed.). *The structure and properties of materials*. 4 vols. Ed. John Wiley & Sons, New York-N. Y., 1964.

## Capítulo V

### TÉCNICAS DE FUSÃO E SOLIDIFICAÇÃO DE CRISTAIS, POLICRISTAIS DOPADOS E LIGAS SEMICONDUTORAS

#### Introdução

Diversas são as técnicas utilizadas na obtenção de materiais termoelétricos; normalmente o emprego dessas técnicas está vinculado aos recursos disponíveis em laboratório ou a viabilidade econômica. As técnicas por assim dizer, mais sofisticadas geralmente permitem obter um produto final de melhor qualidade no que diz respeito às propriedades mecânicas e ao controle da composição; embora, dependendo do emprego de tais materiais, nem sempre se faz necessário a utilização de técnicas de alto controle.

A dificuldade de preparação da liga de *Si-Ge* está fundamentalmente na homogeneização do material, visto que o germânio é altamente segregado no silício, dificultando a obtenção de materiais monocristalinos com composições bem definidas. De um modo geral, as ligas semicondutoras para uso termoelétrico são obtidas por crescimento epitaxial, crescimento de cristais, técnicas de simples fusão, etc. Em cada uma delas há subdivisão de técnicas, que preenche cada tipo de necessidade. Será sucintamente descrito a seguir cada uma delas, como também os processos mais utilizados na fusão e homogeneização do material, abordando os principais problemas encontrados na obtenção de ligas homogêneas de *Si-Ge*

#### 5.1 - Crescimento epitaxial

Utiliza-se o sistema MBE (Epitaxial Molecular Beam), com crescimento em camadas sobre substrato. Esta técnica é largamente utilizada em crescimento de filmes semicondutores mas economicamente inviável na produção de ligas para uso termoelétrico (Pamplim 1980).

## 5.2 - Crescimento de cristais

De uma forma geral, crescer um cristal, é produzir uma solidificação ordenada. Isto é, permitir que a ligação entre os átomos ou moléculas de um determinado tipo de matéria aconteça de forma regular, superpondo-os de tal maneira a minimizar a energia de interação entre eles. A minimização desta energia depende da preferência direcional das ligações químicas entre os átomos ou moléculas de uma substância. As camadas eletrônicas mais externas determinam esta preferência. Por exemplo a maioria dos metais apresentam na camada eletrônica mais externa de seus átomos, o orbital "s", que possui geometria esférica, dando lugar à ligações isotrópicas (não direcionais), produzindo por sua vez estruturas cristalinas altamente empacotadas, como é o caso das estruturas hcp e fcc de alguns metais e compostos iônicos. Porém no caso do silício e do germânio o orbital mais externo é um orbital "p" com quatro elétrons, o qual proporciona uma valência quatro por hibridização, com ligações direcionais como no caso do carbono, capaz de formar cadeias. Contudo o material puro apresenta uma componente metálica em suas ligações, mais predominante no germânio do que no silício. Mesmo assim, o crescimento de um monocristal segue as preferências direcionais das ligações, para que não haja armazenamento de energia na heterogeneidade das configurações, como no caso dos materiais amorfos, que caracterizam-se por estar em um estado energético metaestável em relação a um monocristal do mesmo material.

Nas técnicas convencionais de crescimento de cristais o material é obtido a partir da composição fundida (melt) por meio de uma semente cristalina cristalograficamente orientada e levemente mergulhada no fundido. O material desejado é conduzido ao crescimento regular orientado por resfriamento progressivo em torno da semente. No caso de ligas e materiais dopados, devido a alta segregação observada nesses tipos de crescimento, as dopagens normalmente apresentam-se distribuídas de forma irregular no cristal. Assim, geralmente é realizado o crescimento da liga base seguindo de dopagem posterior.

As técnicas convencionais de obtenção de monocristais por crescimento são classificadas em três grupos:

- i) Crescimento por Técnica Czochralski e Kyropoulos;
- ii) Crescimento por Técnica Bridgman, Stockbarger e Soker;
- iii) Crescimento por Técnica Verneuil e Técnicas de Zona Flutuante.

Essas técnicas são exaustivamente tratadas nas literaturas e periódicos da área (Pamplim 1980), e não há interesse aqui de descrevê-las detalhadamente. Porém o método mais comum é o crescimento por técnica Czochralski do qual será visto alguns fatos relacionados ao seu uso.

### 5.2.1 - Puxamento pelo método Czochralski

Este processo consiste na fusão do material seguido do puxamento da liga a partir do fundido, por meio de uma semente orientada posta num "dedo frio".

O silício e o germânio são fundidos num cadinho de quartzo a  $1410^{\circ}\text{C}$  num forno a indução ou a resistência, em vácuo ou em atmosfera inerte sob fluxo de argônio. Após a fusão, o conteúdo do cadinho é puxado a partir do fundido pelo dedo frio contendo a semente do cristal orientada, até a completa condensação do fundido em torno da semente. Dependendo da velocidade do puxamento  $v_p$  obtém-se um mono ou policristal (Figura - 5.1).

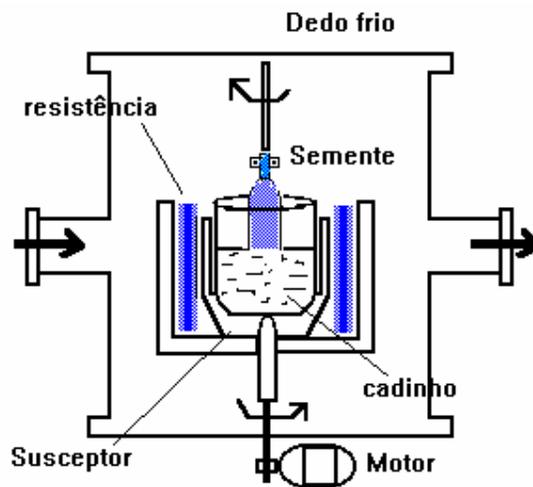


Figura - 5.1 Esquema de um aparelho de puxamento tipo Czochralski, com forno a resistência de carvão de silício ou grafite, para fusão da liga de  $\text{Si-Ge} + \text{Dopantes}$ .

Taxa de Crescimento:

Antes de tudo deve-se observar que neste tipo de técnica, a taxa de puxamento da semente  $v_p$  não é a mesma que a taxa de crescimento do cristal. Witt e Gatos (1966 e 1968) têm mostrado que a taxa de crescimento instantânea de qualquer cristal está sujeita a uma série de variações e que estas flutuações de crescimento são devidos às oscilações de temperatura no líquido ou à rotação do cristal sobre um outro eixo diferente daquele do eixo térmico. A taxa de crescimento real é portanto a média temporal da taxa de crescimento instantânea e inclui o nível de baixa do líquido.

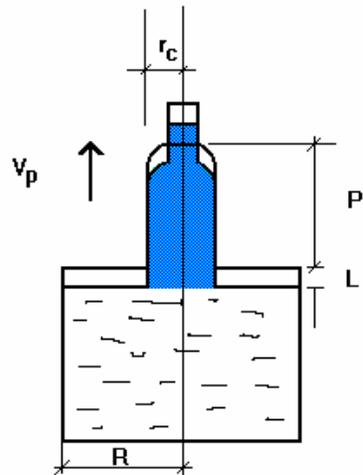


Figura - 5.2 Aspecto do cristal crescido por técnica Czochralski

A taxa de crescimento real mediada no tempo pode ser calculada usando o balanço de massa. Com referência à Figura - 5.2 e supondo um cadinho de secção transversal circular, a quantidade de líquido cristalizado por unidade de tempo é dado por:

$$dm_L/dt = \pi R^2 \rho_L dL/dt \quad (5.1)$$

onde

$R$ : é o raio do cadinho

$L$ : é a altura do líquido cristalizado

$\rho_L$ : é a densidade média do líquido

Uma análise similar para o cristal fornece:

$$dm_S/dt = \pi r_c^2 \rho_S dh/dt \quad (5.2)$$

onde

$r_c$ : é o raio do cristal

$h$ : é a altura do cristal

$\rho_S$ : é a densidade do cristal sólido

Além disso, da Figura - 5.2 é obvio que:

$$h = P + L \quad (5.3)$$

isto é, o comprimento total do cristal crescido é a soma da taxa de puxamento mais a taxa de abaixamento do líquido:

$$dh/dt = dP/dt + dL/dt \quad (5.4)$$

Supondo-se agora um cristal com uma secção transversal circular e uma interface plana, a equação (5.2) pode ser escrita como:

$$dm_S/dt = \pi r_C^2 \rho_S (dP/dt + dL/dt) \quad (5.5)$$

Desde que a quantidade de material solidificado seja igual a quantidade de material perdido, as equações (5.1) e (5.5) podem ser igualadas, fornecendo então para  $dL/dt$  o resultado:

$$dL/dt = r_C^2 (dP/dt)/(R^2 \rho_L/\rho_S - r_C^2) \quad (5.6)$$

a taxa de crescimento linear  $dh/dt$  é então dada por:

$$dh/dt = r_C^2 (dP/dt)/(R^2 \rho_L/\rho_S - r_C^2) + dP/dt \quad (5.7)$$

chamando as grandezas:

$$k = \rho_L/\rho_S \quad (5.8)$$

$$D = r_C/R \quad (5.9)$$

temos:

$$dh/dt = (k/(k - D^2)) dP/dt \quad (5.10)$$

Então, a taxa de crescimento real do cristal puxado, mediada no tempo, é dependente da razão  $k$  entre a densidade do líquido e do sólido, e da razão  $D$  entre o raio do cristal  $r_C$  (ou diâmetro) e do raio do cadinho  $R$  (ou diâmetro). Rearranjando a equação (5.10) temos:

$$(dh/dt)/(dP/dt) = (k/(k - D^2)) \quad (5.11)$$

Esta equação é graficada para vários valores de  $k$  na Figura - 5.3. Este gráfico serve como um guia útil para estimar as taxas reais de crescimento em qualquer sistema de puxamento de cristal. Além do mais, é evidente pela forma das curvas na Figura - 5.3, que para  $D \geq 0.5$ , pequenas variações nesta grandeza podem resultar em grandes variações na taxa de crescimento do cristal,  $(dh/dt)/(dP/dt)$ . Então, a "regra do polegar" diz que a razão do diâmetro do cristal pelo diâmetro do cadinho nunca deve exceder de 0.5-0.6 a fim de que os problemas associados com as flutuações na taxa de crescimento sejam minimizados. Um exemplo dos tipos de problemas encontrados quando este valor é excedido é dado por Brandle (1974). As taxas típicas de crescimento para técnicas de

puxamento tendem a cair em duas categorias: (0.1-1.2 cm/h) para óxidos e (2.5-8 cm/h) para semicondutores.

Um ponto a mais deve ser observado. Em crescimento de cristais de óxidos o cadinho é geralmente estacionário e a maioria dos valores de  $k$  são menores do que a unidade. Por outro lado, no crescimento de semicondutor, o cadinho é levantado durante o crescimento para compensar o abaixamento do nível do líquido; então a taxa de puxamento  $dP/dt$  é igual a taxa de crescimento do cristal. Também, todos os valores de  $k$  são maiores do que a unidade. Um valor de  $k$  maior do que a unidade causa problemas únicos de controle com semicondutores o qual não existe para óxidos.

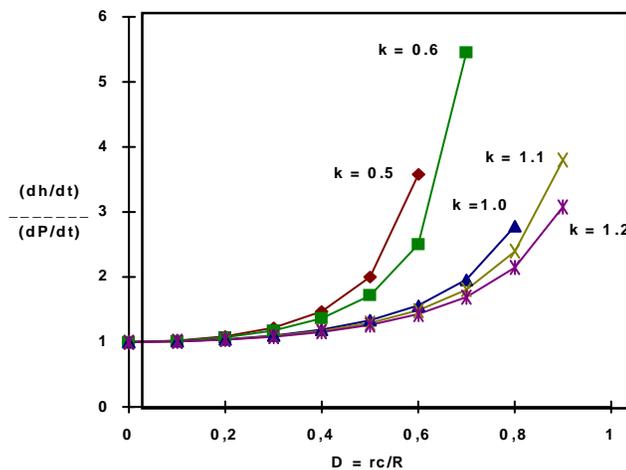


Figura - 5.3 Velocidade de puxamento do cristal versus a razão entre o seu diâmetro e o diâmetro do cadinho para vários valores de  $k = \rho_S/\rho_L$  (Pamplim 1980).

### 5.3 - Obtenção de policristais e ligas semicondutores por técnicas de simples fusão dos componentes da liga

Além das técnicas de crescimento de cristais existem ainda técnicas alternativas de simples fusão da liga, onde o material obtido é policristalino. Nestas técnicas as ligas de Si-Ge podem ser preparadas nas proporções desejadas por um processo de fusão num forno à temperatura de  $1410^\circ\text{C}$  (temperatura de fusão do silício). As técnicas de fusão adotadas são várias, dentre todas elas, destacam-se o puxamento, a fusão por zona, e as técnicas de Têmperas Ultra-Rápidas ou RQM (Rapid Quenching Methods), sob vácuo ou a atmosfera inerte (saturada com argônio). É bom observar que todas estas técnicas são variações das técnicas de crescimento de monocristais, mas sem

o controle rigoroso da estrutura do material. Tais métodos são largamente empregados, embora não apresentem o rígido controle de composição durante a fusão, baseam-se fundamentalmente na fusão de todos os elementos na proporção desejada em fornos. São processos economicamente viáveis, mais simples que os demais, e apresentam como vantagem, um material final policristalino, o qual acarreta na redução da condutividade térmica por espalhamento de fônons nos contornos dos grãos.

## **5.4 - Técnicas de homogeneização de ligas semicondutoras**

Devido a efeitos de segregação e inhomogeneidades produzidos pelas diferentes solubilidades das fases sólidas e líquidas das ligas e pelos baixos coeficientes de difusão dos elementos, os processos de crescimento de cristais ou fusão não são eficientes, e produzem materiais defeituosos e inhomogêneos sob o ponto de vista da composição química. A maioria das técnicas precisam ser alteradas, utilizando-se recursos alternativos de homogeneização. Para a obtenção de monocristais perfeitos, pode-se usar a aplicação de um campo elétrico durante o crescimento de forma a resfriar a interface sólido/líquido por meio do efeito Peltier e provocar o "aprisionamento" do soluto ou dopantes (no caso o germânio) na estrutura cristalina da liga. Por outro lado pode-se optar por uma etapa de homogeneização posterior ao crescimento ou a fusão do cristal. As técnicas de homogeneização mais comuns são: a fusão ou o nivelamento por zona através de uma solidificação isotérmica a partir do fundido líquido de composição constante, e as técnicas de Têmpera Ultra-Rápida ou RQM (Rapid Quenching Method).

Neste trabalho porém, utilizou-se a aplicação de um campo elétrico associado ao crescimento Czochralski, na tentativa de obter uma liga homogênea pelo controle da incorporação e/ou rejeição do soluto e dopantes no cristal. Contudo será descrito também aqui as principais técnicas de Têmpera Ultra-Rápida ou **RQM**, usadas por outros autores para a obtenção da liga homogênea de *Si-Ge*.

### **5.4.1 - Técnicas de homogeneização de ligas por Têmpera Ultra-Rápida ou RQM (Rapid Quenching Method)**

As técnicas de Têmpera Ultra-Rápida ou **RQM** se dividem em duas categorias principais: as técnicas de resfriamento rápido e as técnicas de super-resfriamento. Em todas elas o fator principal é a extração rápida de calor, ou a produção de uma solidificação rápida. Entretanto, o que as difere é o método como se produz esta extração. Para se entender esta diferença convém lembrar a teoria de fluxos de calor na solidificação e suas implicações na homogeneização de uma liga, feita no capítulo IV.

#### **5.4.1.1 - Solidificação por resfriamento rápido da liga (têmpera ou vazamento)**

Este método difere do crescimento pois inexistente o processo de puxamento do cristal. Baseia-se fundamentalmente na fusão em forno de todos os elementos na

proporção desejada, provocando em seguida, a solidificação rápida da liga em condições que mantenham a mesma composição homogênea do fundido líquido.

a) Carregamento

O silício e o germânio são pesados, misturados e carregados diretamente no cadinho, e os dopantes em pó, são adicionados diretamente à carga. Caso estes dopantes sejam adicionados na forma de gás, eles devem ser borbulhados diretamente no fundido, por exemplo, para o tipo-p, usa-se boro e para o tipo-n, usa-se fósforo, ambos a uma concentração de aproximadamente  $10^{19}$  átomos/cm<sup>3</sup>.

b) Atmosfera

Após o carregamento, a câmara é preenchida com argônio, mantendo-se uma pressão de aproximadamente  $0.96 \text{ atm}$ , até a fusão do material. Nesta técnica pode-se fazer a dopagem para obter as ligas tipo-p e tipo-n juntamente com a própria fusão dos elementos da liga.

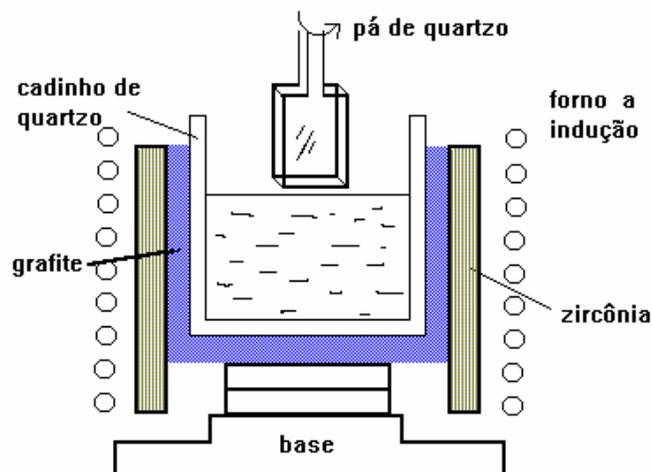


Figura - 5.4 Montagem do forno usado na solidificação por Têmpera Ultra-Rápida ou RQM, com pá de quartzo usada para agitar o fundido líquido e obter um material homogêneo.

c) Homogeneização

O material é fundido num cadinho de quartzo a  $1410^{\circ}\text{C}$ , num forno à indução ou de resistência, sob vácuo ou em atmosfera inerte (fluxo de argônio). Após a fusão, quando a observação visual indicar que todo o material está na fase líquida, é baixado manualmente uma pá de quartzo a qual é usada para agitar o fundido, sendo girada a  $100 \text{ rpm}$  durante  $5 \text{ min}$ , mantendo-se a atmosfera inicial. O resfriamento rápido do fundido, pode ser feito por "vazamento", despejando-se rapidamente o conteúdo do cadinho numa lingoteira de cerâmica ou quartzo resfriada, ou através da circulação de um fluxo de água a  $10^{\circ}\text{C}$  ao redor do cadinho, durante  $60\text{-}75 \text{ segundos}$ , provocando o "aprisionamento" do

germânio e dos dopantes na estrutura cristalina da liga, evitando desta forma a volatilização e a segregação dos materiais, vide Figura - 5.4 e 5.5.

d) Composição e Estrutura

A estrutura obtida é policristalina com grãos aciculares.

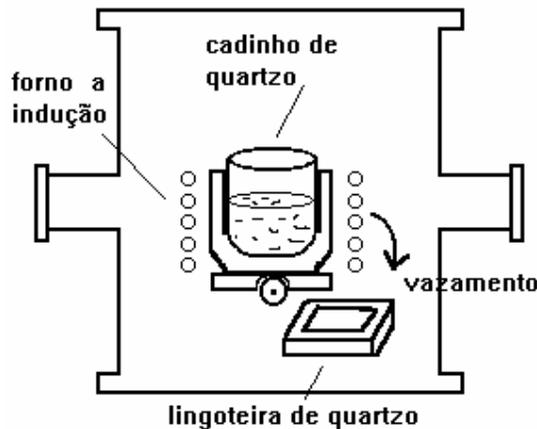


Figura - 5.5 Forno de Indução ou à resistência. Processo adotado pelo **JPL** e **Laboratórios Sandia** para a fusão da Liga de *Si-Ge + Dopantes*.

Esta técnica de "vazamento" faz uso de fornos com câmaras bastante volumosas dotadas de sistema móvel de suporte de cadinho, além de recipiente cerâmico receptor e elementos resistivos ou indutivos fixos ao cadinho, como detalhadamente apresentado por Baughman et al (1974). O grupo de Termoeletricidade da Universidade de Walles em Cardiff utiliza também esta técnica na preparação de suas ligas, ela é ideal na obtenção de cristais homogêneos. É de se imaginar que um forno com estas características foi construído ou no mínimo amplamente adaptado para este fim. Recursos desta ordem inexistem no Grupo de Materiais o que levou a um cuidadoso estudo das possíveis variantes que poder-se-ia lançar mão, na tentativa de se confeccionar cristais com características no mínimo próximas às obtidas por Baughman (1974). Por isso se optou pela adaptação de um forno de indução existente no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos para a realização da fusão com resfriamento rápido em água (têmpera).

#### 5.4.1.2 - Solidificação rápida por super-resfriamento

A técnica de fusão com solidificação rápida por super-resfriamento só é possível ser realizada em materiais que apresentam uma curva de resfriamento semelhante a curva da Figura - 5.6, onde existe uma temperatura limite  $T_S$  abaixo da

temperatura de fusão do material ( $T_S < T_f$ ) em que este permanece líquido, sem formar núcleos cristalinos.

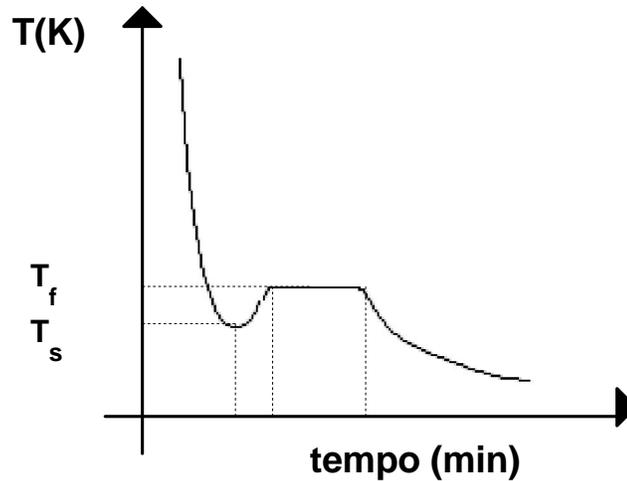


Figura - 5.6 Gráfico do resfriamento de um material (Temperatura X tempo) com barreira para nucleação

Esta técnica consiste em resfriar o material abaixo da temperatura de fusão, mantendo-o líquido até o limite do super-resfriamento máximo  $T_S$ , conforme mostra a Figura - 5.6. Em seguida produz-se a retirada do calor por um resfriamento rápido, trocando-se o calor do material com um meio de boa condução térmica a uma temperatura  $T_a \ll T_S$ .

Na prática o super-resfriamento é feito com vários ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento. Estes ciclos são necessários porque as impurezas no material tendem a produzir nucleações heterogêneas as quais impedem o abaixamento da temperatura de nucleação  $T_n$  até  $T_S$ . E quando no resfriamento, após uma fusão constatada visualmente, a medida que observa-se que o material se aproxima da nucleação ou cristalização, eleva-se a temperatura do material para tornar a fundi-lo. Assim são feitos vários ciclos térmicos de elevação e abaixamento da temperatura do forno conforme mostra a Figura - 5.7, a fim de que as impurezas sejam eliminadas por "fluxagem". Onde são absorvidas pelo meio "fluxor" que envolve o material, ou então, são expelidas através da bomba de vácuo. Isto permite abaixar a temperatura de nucleação  $T_n$  tornando-a cada vez menor, até que se consiga abaixar a temperatura do material de forma a atingir o valor mais próximo possível de  $T_S$ .

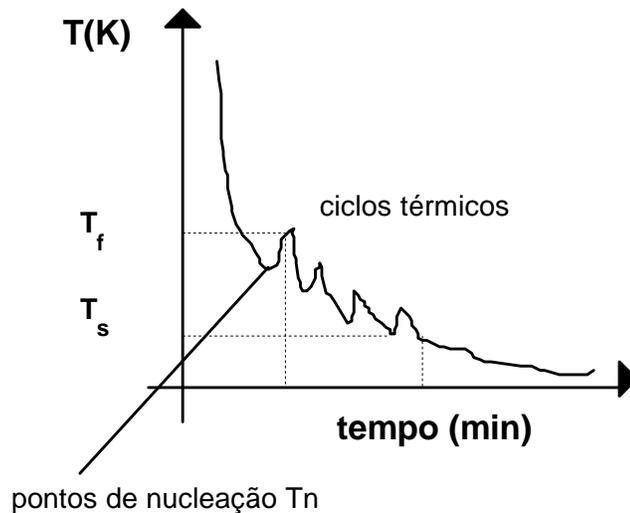


Figura - 5.7 Ciclos térmicos de resfriamento para obtenção de um material homogêneo numa Solidificação Ultra Rápida (RQM) por superesfriamento.

A "fluxagem" é feita envolvendo-se o material a ser fundido num meio que absorva as impurezas, tais como vidro fundido, ou quartzo fundido, rigorosamente limpo (sugere-se ácido clorídrico). A princípio pode-se fazer uma ampola com uma saída para vácuo, a fim de permitir a retirada das impurezas pela evacuação do sistema.

A operação descrita acima é repetida até quando o material a ser fundido e o material da ampola se unam, devido a diferença de pressão entre o vácuo e a pressão externa. Isto permitirá que o material "fluxor" recubra completamente o material a ser homogeneizado. O vácuo é mantido até produzir o estrangulamento natural do pescoço da ampola, permitindo o total envolvimento do material, conforme mostra a Figura - 5.8. No entanto, os ciclos térmicos devem permanecer até que  $T_n$  seja o mais próximo possível de  $T_s$ , nestas condições é feito imediatamente a retirada de calor por meio de uma têmpera.

O valor estimado do super-resfriamento máximo  $T_s$  da liga de  $Si-Ge$  com 80% $Si$ -20% $Ge$  (porcentagem atômica) é aproximadamente de 550K. Detalhes deste cálculo em função da concentração de silício e germânio foi descrito no Anexo - A5.

Uma vez realizada a fusão por um dos processos descritos acima, o material obtido é quebrado e processado por técnicas cerâmicas ou de Tecnologia do Pó para obtenção do termoelemento.

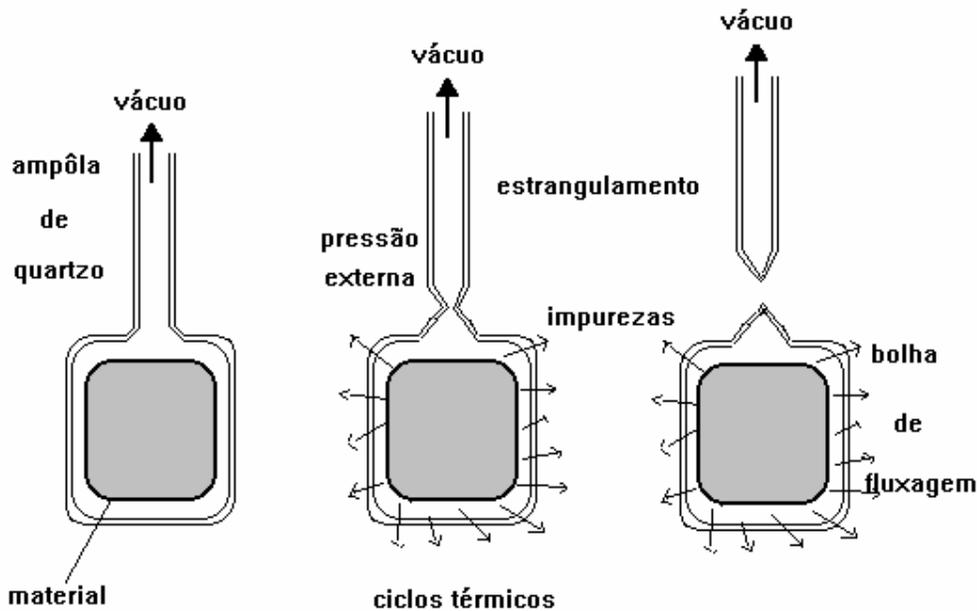


Figura - 5.8 Seqüência de passos na fluxagem com estrangulamento da ampola

## 5.5 - Ligamento mecânico (Mechanical Alloying)

Um método bastante econômico e muito recente foi proposto para eliminar as etapas de fusão em fornos, quebra, e pulverização da liga. Trata-se do método de ligamento mecânico (mechanical alloying), onde os pós dos elementos são misturados na proporção desejada e são levados diretamente a moagem em moinho planetário (An e Franzan 1994). A fusão local ocorre pela energia dos sucessivos impactos de compressão da moagem, fornecida pelas esferas de alta dureza, proveniente das vibrações simultâneas do moinho em três direções perpendiculares. Esta técnica é apropriada para a preparação de ligas onde os elementos constituintes apresentam uma grande diferença nos pontos de fusão; a formação da liga ocorre em temperaturas próximas a do meio ambiente através da interdifusão isotérmica na fase sólida. Deste modo, o "Mechanical Alloying" é um processo mais simples e de baixo custo quando comparados aos métodos tradicionais de fusão e lingotamento, onde por exemplo, a temperatura necessária para a preparação de ligas de  $Si_{1-x}Ge_x$  chega em torno de  $1500^{\circ}C$ . A formação da solução sólida  $Si_{0.80}Ge_{0.20}$  pode ser acompanhada em etapas através da difração de raios-X do pó. An e Franzan (1994), verificaram que para uma carga de *5,6 gramas* são necessários por meio desta técnica aproximadamente *24 horas* de moagem, usando-se uma razão entre os pesos das esferas e da carga de *5:1*.

## 5.6 - Referências bibliográficas

- AN, C. Y. E FRANZAN, A. H. Fabricação de ligas semicondutoras através de Mechanical Alloying. In: Anais do XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada em Caxambú-MG, de 7 a 11 de Junho de 1994, (Ciências dos Materiais, p. 182)..
- BAUGHMAN, R. J.; MCVAY, G. L. AND LEFEVER, R. A. Preparation of hot-pressed silicon-germanium ingots: Part I - Chill casting of silicon-germanium alloys. *Mat. Res. Bull.* v. 9, p. 685-692, Pergamon Press, Inc., 1974.
- BOETINGER, WILLIAM J.; In: 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Proc.... Sendai, August 24-28, 1981. v. I, p. 99-102, Edited by T. MASUMOTO & K. SUZUKI , The Japan Institute of Metals, Japan, 1982.
- BRANDLE, C. D. and BARNES, R. L.; *Journ. Cryst. Growth* v.26, p. 169, 1974.
- BURTON, J. A. ; PRIMM, R. C. ; SLICHTER, W. P. The distribution of solute in crystal grown from melt. Part I. Theoretical. *J. Chem. Phys.* v. 21, n. 11, p. 1987, Nov., 1953. Part - II. Experimental - *J. Chem. Phys.* v. 21, n. 11, p. 1993, Nov., 1953.
- CAHN, R. W. *Physical metallurgy*. Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 3<sup>th</sup> Edition, Cap. 9, p. 403-469, 1977.
- CAHN, R. W. and HAASEN, P. *Physical metallurgy - Part - I*. Amsterdam, North-Holland Physics Publishing, 3<sup>th</sup> Edition, Cap. 6-9, p. 271-579, 1983.
- CAHN, R. W. AND HAASEN, P. *Physical metallurgy - Part - II*. Amsterdam, North-Holland Physics Publishing, 3<sup>th</sup> Edition, cap. 28, &2, p. 1793-1804, 1983.
- COOPER, K. P.; ANDERSON, I. E. AND PEREPEZKO, J. H.; In: 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Proc.... Sendai, August 24-28, 1981. v. I, p. 107-110, Edited by T. MASUMOTO & K. SUZUKI , The Japan Institute of Metals, Japan, 1982.
- DISMUKES, J. P., & EKSTROM, L. Homogeneous solidification of Ge-Si alloys. *Trans. Metall. Soc. AIME.* V. 233, p. 672-680, april, 1965.
- GOGISHVILI, O. SR. ET AL. Highly homogeneous Si-Ge thermoelectric alloys produced by using mechano-chemical synthesis. In: 9th Int. Conf. on Thermoelectrics. Proc... Calif. (USA), p. 271-275, 1990.
- GOHTA, T. et alli. Solid solution formation process on (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> based n-type thermoelectric materials by PIES method"; In: 9th Int. Conf. on Thermoelectrics. Proc.... Calif. (USA), p. 16-26, 1990.
- HARTMAN, P. *Crystal growth: An introduction.*, Edited by BARDSLEY, W., HURLE, D. T. and Mullins, J. B., Amsterdam, North-Holland Publishing Company, (North Holland Series in Crystal Growth 1), 1973.
- HUME-ROTHERY, W. *The structure of alloys of Iron*. Oxford, Pergamon Press, 1966.
- JONES, H. *Treatise on materials science and technology*. v. 20, p.1, H. HERMAN, Ed., New York, Academic Press, 1981.
- KOBAYASHI, KOJIRO AND SHINGU, P. HIDEO. In: 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Proc... Sendai, August 24-28, 1981. v. I, p. 103-106, Edited by T. MASUMOTO & K. SUZUKI. The Japan Institute of Metals, Japan, 1982.
- LEFEVER, R. A.; MCVAY, G. L. AND BAUGHMAN, R. J. et al. Preparation of hot-pressed Si-Ge ingots - Part III. *Mater Res. Bull.* n. 7. v. 9, p. 863-872, 1974.
- MACVAY, G. L.; DUCHARME, A. R. The diffusion of germanium in silicon. *Journ. of Appl. Phys.* v. 44, n. 3, March, 1973.
- MCVAY, G. L.; LEFEVER, R. A.; BAUGHMAN, R. J. Preparation of hot-pressed Si-Ge ingots - Part II. *Mater. Res. Bull.* n. 6. v. 9, p. 735-744, 1974.
- MUNITZ, A.; COTLER, C. The impact of the supercooling on solidification. In: 4th Israel Materials Engineering Conf. Proc.. *Israel Journ. Technology.* v. 24, p. 133-148, 1988.
- OCTAVIANO, Edson Salvador. Influência do campo elétrico na segregação de dopantes durante o processo de crescimento de cristais pelo método Czochralski. São

Carlos-Brasil, Setembro, 1991. Tese (Doutorado) - Departamento de Física e Ciências dos Materiais, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PAMPLIM, Brian R. - *Crystal growth*. 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford-U. K., Pergamon Press, 1980.

PFANN, W. A. AND WAGNER, R. S. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 224, p. 1139-1146, Dec., 1962.

PFANN, William G. Zone melting, 2<sup>a</sup> Edition, Ed. John Wiley & Sons, INC, Chap. 2, p. 6-26, New York, 1966.

PISHARODY, R. K. & GARVEY, L. P. In: 13<sup>th</sup> Int. Energy Conv. Conf. Proceedings, v. 3, p.1963, 1978.

ROWE, D. M. AND BUNCE, R. W. The thermoelectric properties of heavily doped hot-pressed GeSi alloys. *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)*, v. 2, p. 1947, 1969.

WITT, A. F. and Gatos, H. C. *Journ. Electrochem Soc.* v.113, p. 808, 1966.

WITT, A. F. and Gatos, H. C. *Journ. Electrochem Soc.* v.115, p. 70, 1968.

## Capítulo VI

### TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DOS ELEMENTOS TERMOELÉTRICOS: TECNOLOGIA DO PÓ

#### Introdução

Após se obter a liga homogênea, por uma das técnicas descritas no capítulo - V, é necessário fazer o processamento cerâmico deste material para se otimizar os parâmetros de eficiência termoelétrica, pois um melhor desempenho do material é obtida através do controle da microestrutura, ou seja, através do controle do tamanho dos grãos, e da otimização da densidade. A sinterização de uma forma geral consiste basicamente na união das partículas de um compacto moído e prensado, por meio de um tratamento térmico apropriado, sendo portanto a etapa mais importante na obtenção final do termoelemento. Estudos de ligas cerâmicas sinterizadas têm sido feitos (Parrot 1969), e os resultados demonstram que um aumento do valor da *figura termoelétrica de mérito* pode ser alcançado, diminuindo-se a condutividade térmica ainda mais pelo espalhamento de fônons de baixa frequência nos contornos de grão da microestrutura cerâmica, além daquele aumento obtido na dopagem com germânio, para fônons de alta frequência.

O procedimento de sinterização de semicondutores utilizado na confecção de termoelementos é bastante recente e ainda está em aperfeiçoamento (vide o quadro "HISTÓRICO DO PROCESSAMENTO E TÉCNICAS PARA FABRICAÇÃO DOS ELEMENTOS TERMOELÉTRICOS" no Anexo - A2), sendo encarado como desafiador, considerando que as técnicas ou os procedimentos de metalurgia do pó são de uso comum dos físicos nucleares, pois a maior dificuldade reside na necessidade de se controlar com precisão os parâmetros experimentais, visto que os semicondutores são materiais que necessitam de muito cuidado.

Os tipos de processamento cerâmico ou de tecnologia do pó mais utilizados para a confecção de elementos termoelétricos são: o Mechanical Alloying, o método **PIES** (*Pulverized and Intermixed Elements of Sintering*), o método cerâmico Convencional

(tecnologia do pó) e o método de Prensagem a Quente (Hot-Pressing). Certamente, a técnica de prensagem a quente é muito vantajosa, porque permite obter um produto de ótima qualidade, uma vez que a compactação do pó e a sinterização cerâmica da liga são realizadas simultaneamente com um rígido controle da microestrutura pelo controle do tempo de nucleação e crescimento. Contudo a técnica **PIES** (também chamada de Método ou Procedimento **PIES**) é relativamente usual no processamento de ligas metálicas em metalurgia do pó, mas só recentemente tem sido explorada na confecção de ligas semicondutoras (Ohta 1990). Entretanto, o método cerâmico convencional apresenta vantagens em relação ao método **PIES** devido ao fato que a fusão da liga é feita previamente, enquanto que no método **PIES** o pó é formado pelos elementos discretos apenas misturados.

Descrevemos a seguir brevemente quatro procedimentos de sinterização que podem ser utilizados na confecção de termoelementos:

## **6.1 - Sinterização dos pós dos elementos misturados**

### **6.1.1 - Método dos Pós Discretos ou PIES (Pulverized and Intermixed Elements of Sintering):**

Este procedimento baseia-se no ligamento químico (interdifusão) a partir da mistura e compactação dos pós dos elementos da liga (silício e germânio). A formação da liga é feita durante o processo de sinterização pela interdifusão destes elementos no momento da formação dos grãos da microestrutura cerâmica. A energia de ativação para a ocorrência deste processo é parcialmente fornecida pela pressão de compactação, e o restante pelo tratamento térmico.

Inicialmente moe-se separadamente os pós de silício, germânio e dos dopantes boro ou fósforo, (conforme o tipo de semicondutor  $p$  ou  $n$  que se deseja obter), a um tamanho médio de partículas menor ou igual a  $5,0\mu m$ , faz-se a mistura dos pós dos elementos da liga e dos demais componentes nas proporções nominais desejadas. Em seguida, faz-se a homogeneização da mistura dos pós num cilindro rotatório por algumas horas ( $\approx 4-8$  horas), depois compacta-se o pó da mistura em pastilhas cilíndricas por prensagem uniaxial ou isostática a frio (numa prensa hidráulica) a pressões entre  $200-600$  MPa. Finalmente, o compacto obtido é levado a sinterização num forno a vácuo (a uma pressão de  $10^{-5}$  torr) ou em atmosfera inerte (argônio) por algumas horas ( $\approx 2-3$  horas), a temperatura de  $\approx 1200^\circ C$ . Esta temperatura está acima da linha *solidus* do diagrama de fase, a fim de que ocorra a difusão do soluto líquido (nesta temperatura) no solvente (que está na fase sólida) e um conseqüente ligamento químico que dá origem à fase da liga binária.

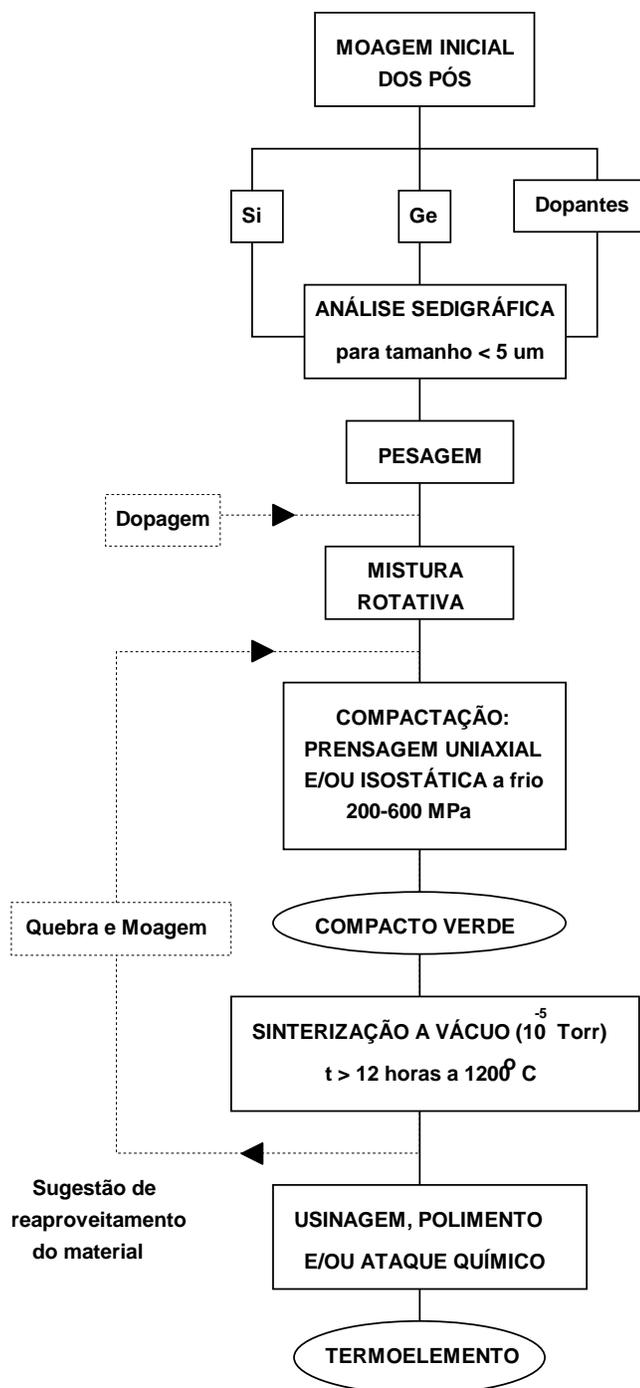


Figura - 6.1 Fluxograma do procedimento padrão de preparação das cerâmicas segundo o método dos Pós Discretos ou **PIES** (*Pulverized and Intermixed Elements of Sintering*)

O procedimento padrão de preparação das cerâmicas termoelétricas, segundo o método **PIES** está esquematizado no fluxograma da Figura - 6.1, adaptado para ligas semicondutoras.

A técnica **PIES** é relativamente usual no processamento de ligas metálicas mas só recentemente explorada na confecção de ligas semicondutoras, tornando-se a cada dia

uma alternativa para preparar amostras cerâmicas semicondutoras com propriedades termoelétricas. Por outro lado, este método só é viável com elementos os quais apresentam altas taxas de interdifusão. O tempo necessário para o tratamento térmico (Porter 1990) neste processo é inversamente proporcional ao coeficiente de interdifusão dos materiais e é dado aproximadamente por:

$$t \cong \frac{l^2}{4\pi D_{SiGe}} \left( \frac{1}{X^2} \right) \quad (6.1)$$

onde:

$l$ : é o tamanho médios do grãos dos pós dos elementos

$D_{Si-Ge}$ : é o coeficiente de interdifusão do germânio no silício

$X$ : é a concentração (porcentagem atômica) final do silício, desejada na matriz

O tempo requerido para a total homogeneização por essa técnica, na temperatura de sinterização de  $1473\text{ K}$ , onde  $D = 1.88 \times 10^{-13}\text{ cm}^2/\text{s}$ , desejando-se uma concentração final  $X = 80\%$  (porcentagem atômica) é dado na Tabela - VI.1 para diversos tamanhos de grãos:

**Tabela - VI.1 Valores típicos do tempo de homogeneização das ligas de Si-Ge**

$l$ ( $\mu\text{ m}$ )	1	10	100
<b>tempo (hora/dia)</b>	1.84 (h)	7,655 (d)	765,5 (d)

As principais desvantagens desta técnica são:

- A necessidade de se aplicar altíssimas pressões de compactação para se obter um compacto verde e de fácil manuseio (não frágil).
- A baixa densidade do compacto obtido após sinterização devido ao crescimento irregular dos grãos.
- A difícil homogeneização, no caso de elementos com baixos coeficientes de interdifusão, requerendo por sua vez um longo tempo de sinterização.

É possível adaptar um procedimento preliminar ao método **PIES** nos casos onde o material de partida é a própria liga fundida de  $Si-Ge$ , (fabricada por quaisquer um dos métodos descritos anteriormente no capítulo V) e não os pós, e pretende-se apenas utilizar as vantagens do processamento cerâmico e o controle da microestrutura através deste método. Com isso, tem-se a moagem inicial da liga, com o rigoroso controle do tamanhos das partículas e a opção de dopagem junto com o pó da liga, conforme descreve o esquema da Figura - 6.1.

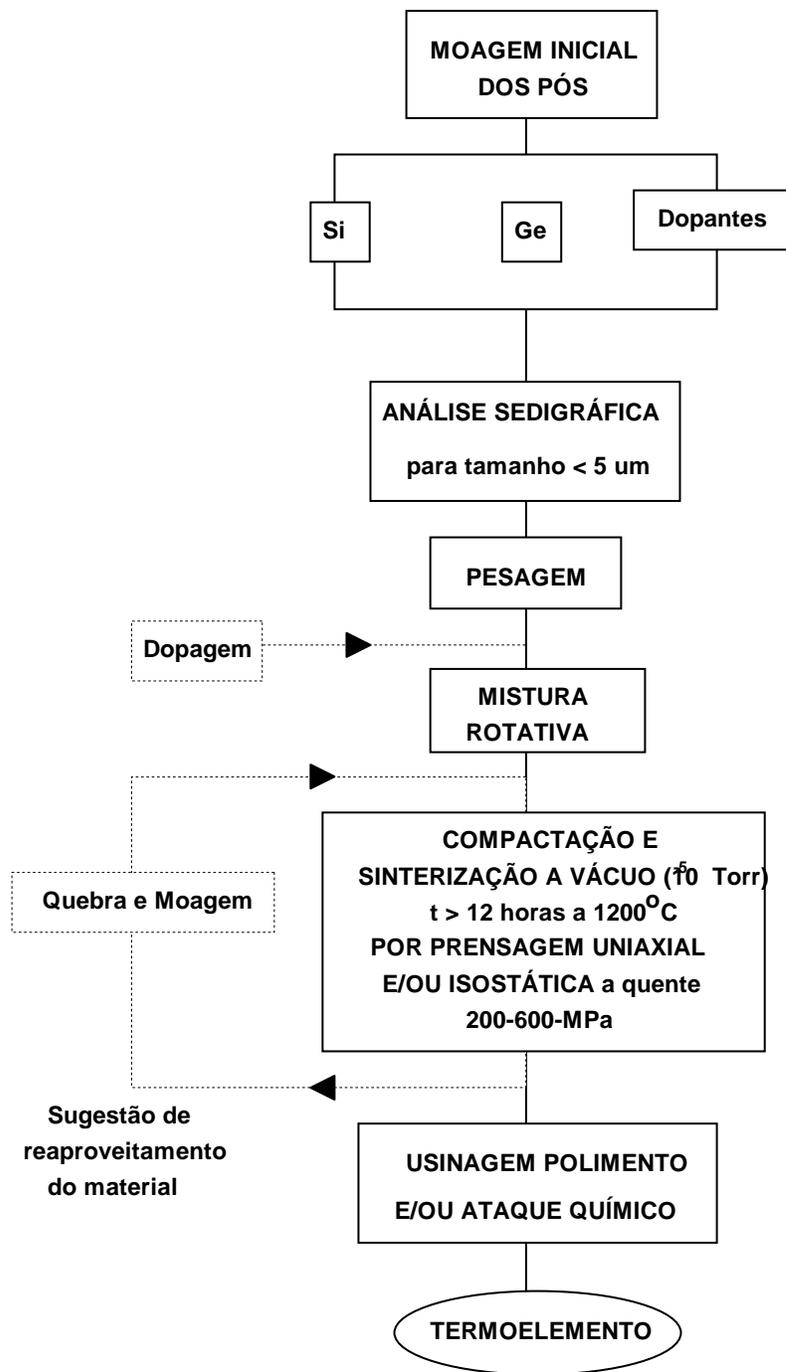


Figura - 6.2 Fluxograma do procedimento padrão de preparação de cerâmicas segundo o método dos Pós Discretos Prensados a Quente ou **Hot-Pressed-PIES** (*Pulverized and Intermixed Elements of Sintering Hot -Pressed*).

### 6.1.2 - Método dos Pós Discretos misturados e Prensado a Quente (Hot-Pressed-PIES)

O procedimento do item anterior 6.1.1 pode ser feito com as mesmas etapas, aproveitando porém, a compactação e a sinterização dos pós misturados numa só etapa à

quente, sob vácuo ( $10^{-5}$  torr) ou em atmosfera inerte (argônio) por algumas horas a  $1400^{\circ}\text{C}$ . Normalmente usa-se uma pressão de  $5,0\text{Ton}/\text{cm}^2 \approx 500\text{MPa}$

Esta técnica é uma combinação das técnicas **PIES** e Hot-Pressing (Figura - 6.2), pois permite realizar a fusão dos elementos da liga e a sinterização das cerâmicas simultaneamente, podendo ser realizada numa prensa uniaxial ou isostática à quente desde que as pressões estejam entre  $200$  a  $600\text{ MPa}$ . Em todas estas técnicas descritas em 6.1.1 e 6.1.2, existem algumas etapas que coincidem, e estas são mostradas na Figura - 6.3.

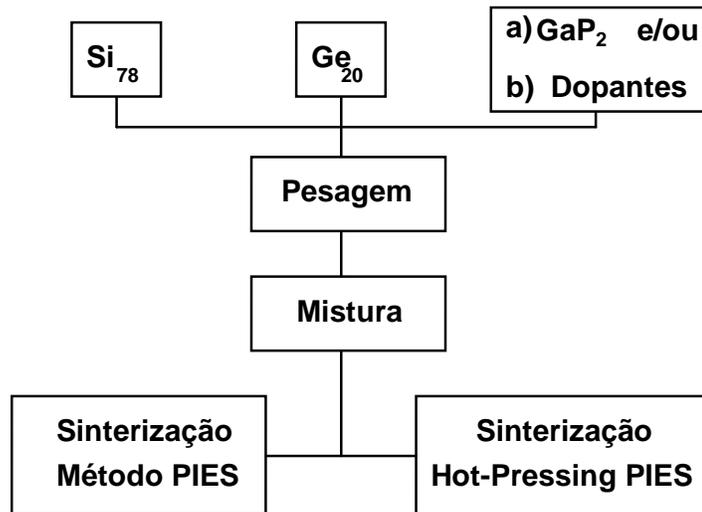


Figura - 6.3. Fluxograma geral dos processamentos cerâmicos: dos Pós Discretos (**PIES**) e dos pós Discretos Prensados a Quente (**PIES-Hot Pressing**).

Qualquer outra forma de se obter o elemento cerâmico possui o processo preliminar de fusão da liga por qualquer uma das técnicas citadas na capítulo V, e então segue o processamento cerâmico por meio das seguintes técnicas:

## 6.2 - Fusão, seguido do processamento cerâmico

A partir da liga previamente fundida pode-se seguir duas rotas principais de processamento cerâmico: o Método Cerâmico Convencional e a Técnica de Prensagem a Quente, conforme será descrito a seguir:

### 6.2.1 - Método Cerâmico Convencional de Tecnologia do Pó

Nesta técnica, a liga de *Si-Ge* é obtida preliminarmente por fusão, por uma das técnicas descritas anteriormente no capítulo V, e depois esta é quebrada e moída a seco com atmosfera inerte (argônio) ou úmido com proteção de tolueno ou xileno até se obter um tamanho de partículas na faixa de  $(0,01-10)\ \mu\text{m}$ . Depois é feita a compactação ou prensagem a frio (numa prensa hidráulica uniaxial, ou isostática) com pressões entre  $(200-$

600) MPa e por último a sinterização a vácuo ( $10^{-5}$  torr) ou em atmosfera inerte (argônio) por (2-3) horas a  $1200^{\circ}\text{C}$  num forno convencional.

Neste método o tempo de homogeneização na sinterização é dado por (Cahn 1983):

$$t = \frac{-\lambda^2 \ln\left(\frac{X_m(t) - X_o}{X_m^o - X_o}\right)}{4\pi^2 D} \quad (6.2)$$

onde:

$\lambda$ : é o tamanho médio do grão

$D_{\text{Si-Ge}}$ : é o coeficiente de difusão do germânio no silício

$X_m$ : é a concentração final desejada para o silício

$X_m^o$ : é a concentração inicial do silício

$X_o$ : é a concentração média do silício

As principais vantagens desta técnica são:

- Pouco tempo de sinterização
- Homogeneidade química igual ou melhor do que a do pó do fundido

Contudo o produto final pode apresentar baixa densidade e alta porosidade, sendo necessário ainda controlar o crescimento dos grãos.

### 6.2.2 - Método de Prensagem a Quente (Hot-Pressing)

Este método segue a mesma rota anterior, mas a sinterização do elemento cerâmico é feita simultaneamente com a prensagem a vácuo ou numa atmosfera inerte de argônio por 2-3 horas a  $1200^{\circ}\text{C}$ , com uma pressão entre 200 a 600 MPa.

A obtenção preliminar da liga de Si-Ge por fusão, pode ser feita seguindo as seguintes rotas:

a) Fusão ou crescimento do cristal da liga com composição nominal de  $\text{Si}_{78}\text{Ge}_{20}\text{GaP}_2$  seguindo qualquer um dos processos cerâmicos citados acima, com adição de dopantes antes da sinterização

ou

b) Fusão ou crescimento do cristal da liga com composição nominal de  $\text{Si}_{78}\text{Ge}_{20}$  + Dopantes, seguindo qualquer um dos processos cerâmicos citados acima, com a adição de  $\text{GaP}_2$  antes da sinterização.

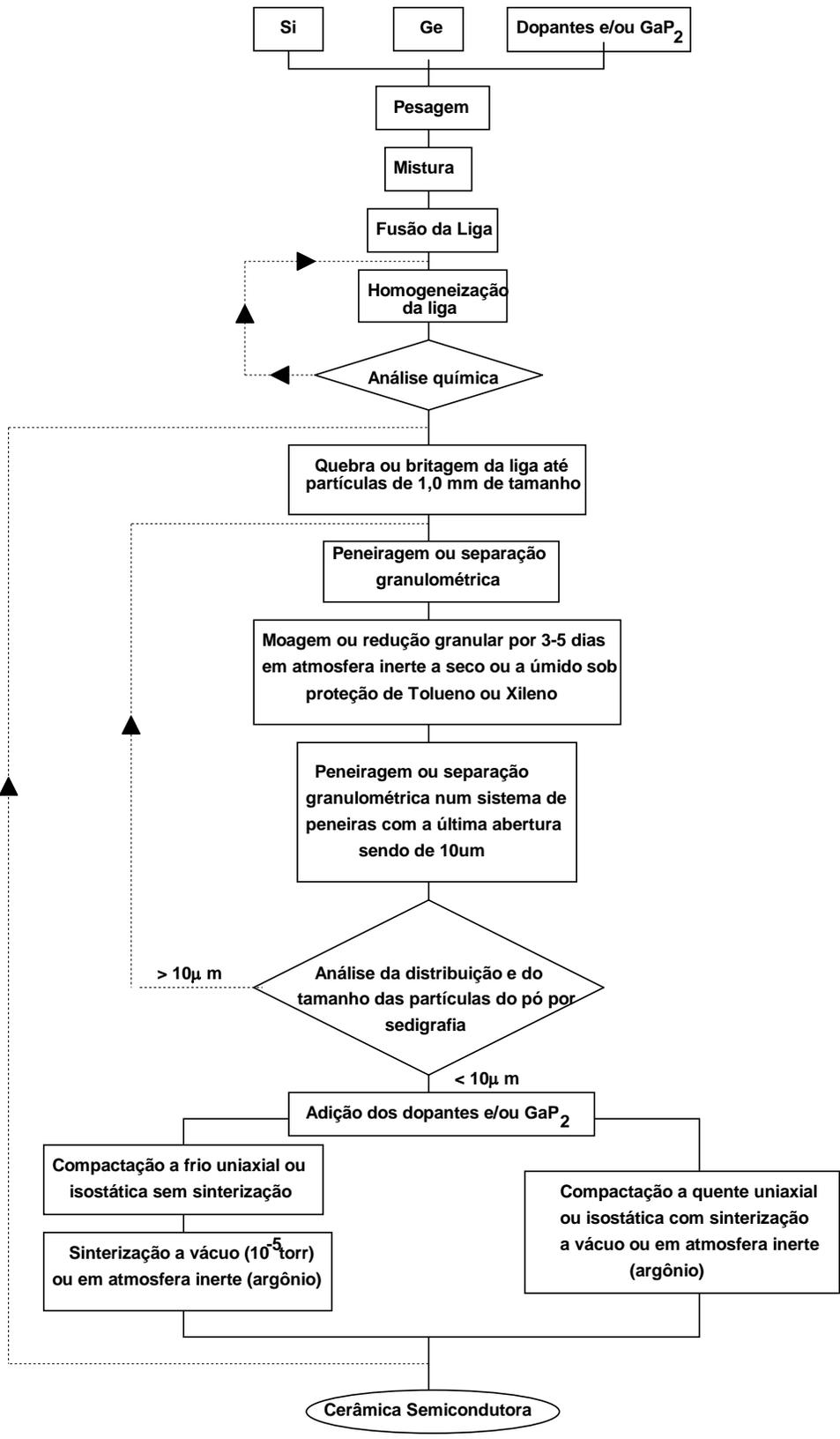


Figura - 6.4 Fluxograma geral do procedimento padrão de preparação de cerâmicas segundo as técnicas de processamento: Convencional e Prensagem a Quente (Hot Pressing) a partir da liga previamente fundida.

As principais etapas deste método estão mostradas na Figura - 6.4. Nos procedimentos cerâmicos descritos em 6.2.1 e 6.2.2 existem algumas etapas que coincidem e estas são resumidas no fluxograma da Figura - 6.5.

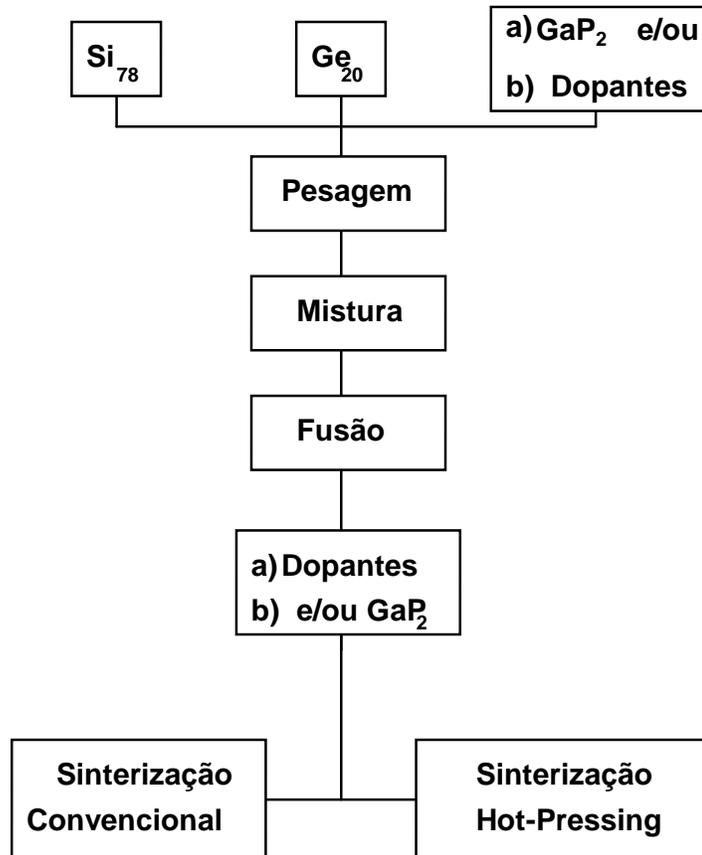


Figura - 6.5 - Fluxograma geral dos processamentos cerâmicos: Convencional e Prensagem a Quente (Hot-Pressing) a partir de pós.

### 6.3 - Referências bibliográficas

AMANO, T. et al.; *J. Appl. Phys.* v. 63, n.3, p. 819-823, 1987.  
 AN, C. Y. e FRANZAN, A. H. Fabricação de ligas semicondutoras através de Mechanical Alloying. In: XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Anais.... Caxambú-MG de 7 a 11 de Junho de 1994. (Ciências dos Materiais, p. 182).  
 BAUGHMAN, R. J.; MCVAY, G. L. AND LEFEVER, R. A. Preparation of hot-pressed silicon-germanium ingots: Part I - Chill casting of silicon-germanium alloys. *Mat. Res. Bull.* v. 9, p. 685-692, Pergamon Press, Inc. 1974.

- CAHN, R. W. AND HAASEN, P., *Physical metallurgy* Part - II. Amsterdam, North-Holland Physics Publishing, 3<sup>th</sup> Edition, Cap. 28, &2, p. 1793-1804, 1983.
- DISMUKES, J. P., & EKSTROM, L. . Homogeneous Solidification of Ge-Si Alloys. *Trans. Metall. Soc. AIME*. V. 233, p. 672-680, April, 1965.
- GOGISHVILI, O. Sr. et al. Highly Homogeneous *Si-Ge* thermoelectric alloys produced by using mechano-chemical synthesis. In: 9th Int. Conf. on Thermoelectrics. Proc.... Calif. (USA), p. 271-275, 1990.
- LEFEVER, R. A.; MCVAY, G. L. AND BAUGHMAN, R. J. Preparation of Hot-Pressed *Si-Ge* ingots - Part III. *Mater Res. Bull.* n. 7. v. 9, p. 863-872, 1974.
- MEDDINS, H. R. AND PARROT , J. E. The thermal and thermoelectric properties in sintered Ge-Si alloys. *J. Phys. C.: Solid St. Phys.* 9, p. 1263, 1976.
- MCVAY, G. L.; LEFEVER, R. A.; BAUGHMAN, R. J. Preparation of Hot-Pressed *Si-Ge* ingots - Part II". *Mater. Res. Bull.* n. 6, v. 9, p. 735-744, 1974.
- OHTA, T. et alli. Solid solution formation process on (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> based n-type thermoelectric materials by PIES method"; In: 9th Int. Conf. on Thermoelectrics. Proc.... Calif. (USA), p. 16-26, 1990.
- PARROT, J. E. The thermal conductivity of sintered semiconductor alloys. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 2, p. 147, 1969.
- PENN, A. W., British Patent n. 1, 265, 318, 1972.
- PISHARODY, R. K. AND GARVEY, L. P. Modified *Si-Ge* alloys with improved performance. In: 13th Int. Soc. Energy Conv. Eng Conf., Proceedings Warrendale, Pa, v. 3, p. 1963, 1978.
- PORTER, David A.; EASTERLING, Keneth E. *Phase transformations in metals and alloys*. London, Ed. Chapman and Hall, 1990.
- ROWE, D. M. AND BHANDARI, C. M. Fine grained *si-ge* alloys as superior thermoelectric materials. In: 2nd ICTEC. Proc... Arlington (USA), p. 32, 1978.
- ROWE, D. M. AND BUNCE, R. W. The thermoelectric properties of heavily doped hot-pressed *gesi* alloys. *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)*. v. 2, p. 1947, 1969.
- ROWE, D. AND SHUKLA, V. S. The effect of phonon-grain boundary scattering on the lattice thermal conductivity and thermoelectric efficiency of heavily doped fine-grained, hot-pressed *si-ge* alloy. *J. Appl. Phys.* v. 52, n. 12, p. 7421, Dec., 1981.
- ROWE, D. M. The preparation of fine grained thermoelectric alloys by vacuum hot pressing. In: 5th Int. Round. Table Conf. on Sint. Proceedings, Yugoslavia, p. 487, Sept., 1981.
- VINING, C. et al.; *J. Appl. Phys.* v. 69, n. 8, p. 4333-4340, 1991.
- WANG, Franklin F. Y. Treatise on materials science and technology. v. 9, Editor: HERMAN, Herbert, Academic Press, New York, 1976.

## **Parte - II**

### **DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL**

# Capítulo VII

## PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### Introdução

Neste capítulo será descrito os procedimentos usados na preparação dos pós dos elementos *Si* e *Ge*, os diferentes processos e ensaios de fusão da liga, e os processamentos cerâmicos realizados, como também a obtenção e a preparação das amostras cerâmicas termoelétricas para a análise. Tomando-se como base o "Plano de Trabalho do Programa de Mestrado" proposto, iniciou-se as primeiras tentativas de obtenção da liga de *Si-Ge*, através das seguintes etapas:

### 7.1 - Procedência dos elementos químicos

Os elementos de partida usados possuíam as seguintes características:

- O silício em pó com partículas com tamanho médio de  $3.0\mu\text{m}$  (*Si* - 99.99% de pureza, material de grau eletrônico) foi comprado da Wacker.
- O silício em pedra (*Si* - 99.99% de pureza, material de grau eletrônico) foi comprado da Wacker.
- O germânio em pó com partículas com tamanho médio de  $3.0\mu\text{m}$  (*Ge* - 99.9999% de pureza, material de grau eletrônico) foi comprado da Aldrich Chemical Company, Inc.
- O germânio em pedra (*Ge* - 99.9999% de pureza, material de grau eletrônico) foi comprado da Aldrich Chemical Company, Inc.

### 7.2 - Pesagem do Si e Ge

Conforme descrito no capítulo - I, uma das ligas de silício-germânio útil nas aplicações termoelétricas deve ter uma composição homogênea de  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  porcentagem atômica.

Os pós de silício (massa atômica 28.0862 *u.m.a.*) e de germânio (massa atômica 72.510 *u.m.a.*), foram pesados nas proporções atômicas de 80% e 20% ( $Si_{80}Ge_{20}$ ) respectivamente.

O cálculo destas quantidades em unidades de massa as quais foram tomadas para realizar a mistura na proporção acima, foi feito da seguinte forma: expressando-se as massas atômicas dos elementos *Si* e *Ge* em gramas, obtêm-se o número de átomos para cada uma delas igual ao número de Avogadro ( $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ ). Logo:

$$1 \text{ mol de Si: } 28.086 \text{ gramas de silício contém } 6.02 \times 10^{23} \text{ átomos} \quad (7. 1)$$

$$1 \text{ mol de Ge: } 72.510 \text{ gramas de germânio contém } 6.02 \times 10^{23} \text{ átomos} \quad (7. 2)$$

Tomando-se 80% dos átomos de 1 mol de átomos de silício, para misturar com 20% dos átomos de 1 mol de átomos de germânio. Isto é multiplicando-se as massas atômicas acima: do silício por 0.8 e a massa do germânio por 0.2 obtêm-se a porcentagens em massa a serem misturadas para a proporção desejada para a liga (80%*Si* e 20%*Ge* porcentagem atômica) na fusão, ou seja:

$$0.8 \times 28.086 \text{ (Si)} = 22.4688 \text{ g (Si)} = 0.8 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ átomos} = 4.816 \times 10^{23} \text{ átomos} \quad (7. 3)$$

$$0.2 \times 72.510 \text{ (Ge)} = 14.5020 \text{ g (Ge)} = 0.2 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ átomos} = 1.204 \times 10^{23} \text{ átomos} \quad (7. 4)$$

Portanto num total de  $6.02 \times 10^{23}$  átomos onde 80% é de silício e 20% é de germânio tem-se uma pesagem de:

$$22.4688 \text{ g de silício} \quad (7. 5)$$

$$14.5020 \text{ g de germânio}$$

para uma massa total de:

$$36.9708 \text{ g de mistura total} \quad (7. 6)$$

Logo basta misturar 22.4688 gramas de silício com 14.5020 gramas de germânio para obter a proporção de 80% *Si* e 20% *Ge* porcentagem atômica. Mas é necessário saber se for posto *Xg* de germânio quantas gramas deve ser posta de silício. Para isto é feito a seguinte regra de três simples:

$$14.5020 \text{ g (Ge)} \text{ ----- } 22.4688 \text{ g (Si)} \quad (7. 7)$$

$$Xg \text{ (Ge)} \text{ ----- } Yg \text{ (Si)}$$

portanto

$$Yg \text{ (Si)} = 22.4688 \text{ g (Si)} Xg \text{ (Ge)} / 14.5020 \text{ g (Ge)} \quad (7. 8)$$

Esta proporção de 80%Si e 20%Ge porcentagem atômica corresponde a uma relação em massa de aproximadamente:

$$Yg \text{ (Si)} = 1.549358709 Xg \text{ (Ge)} \quad (7. 9)$$

a porcentagem em massa para cada uma das frações de pó do total da mistura será:

$$\%Si = 22.4688 \text{ g} / 36.9708 \text{ g} = 0.60774479 \cong 60.77\% \quad (7. 10)$$

$$\%Ge = 14.5020 \text{ g} / 36.9708 \text{ g} = 0.392255509 \cong 39.23\%$$

Portanto uma mistura que contém 80% de Si e 20% de Ge porcentagem atômica corresponde a uma proporção de 60.77% de Si e 39.23% de Ge em massa ou gramas.

Usando-se esta proporção em massa foi feita a pesagem dos elementos tanto na forma de pós como na forma de pedras, para fusão da liga.

### 7.3 - Preparação da mistura dos pós de Si e Ge

Após a pesagem dos pós de silício e germânio nas proporções descritas acima, estes foram misturados e inseridos num recipiente cerâmico cilíndrico, para homogeneização da mistura, num sistema mecânico rotatório (numa montagem igual a de um moinho cilíndrico, porém sem as bolas conforme mostra a Figura - 7.1) por um período de 4 horas.

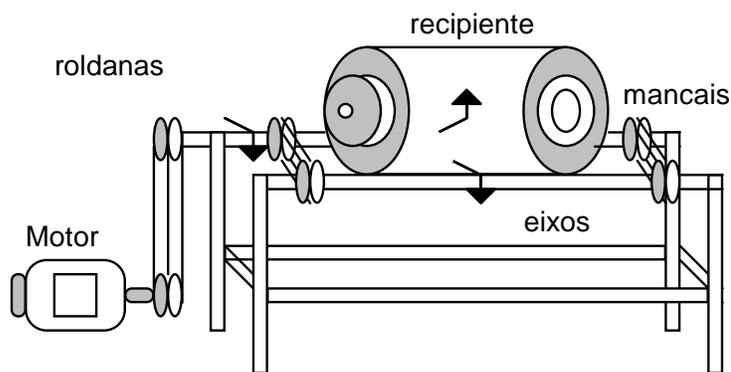


Figura - 7.1. Sistema rotativo de mistura dos pós

## 7.4 - Descrição detalhada das tentativas e ensaios de obtenção das LIGAS de Si-Ge

Foram usadas várias técnicas na tentativa de se fundir a liga de *Si-Ge*, as quais foram divididas em duas classes principais de processos de obtenção. Tentou-se obter o material por processos de crescimento de cristais usando-se a técnica Czochralski num equipamento Kokusay DP-1300A, sem (CZ) e com (ECZ) campo elétrico aplicado, como também por processos de simples fusão dos pó dos elementos puros, misturando-os, e fundindo-os por meio de outras duas técnicas para comparação: usando-se um arco voltaico e um forno a indução, ambas com um resfriamento rápido em água.

Vários ensaios foram feitos em cada uma destas técnicas com o intuito de se aperfeiçoar o processo e obter um material cada vez melhor. Portanto as ligas de *Si-Ge* foram obtidas conforme descreve-se a seguir:

### 7.4.1 - Processos de simples fusão

Os pó dos elementos silício e germânio misturados nas proporções descrita anteriormente no item 7.2, foram levados a fusão pelas duas técnicas seguintes:

#### 7.4.1.1 - Fusão dos pó misturados por Arco-Voltaico ou por Feixe de Elétrons com resfriamento rápido em água (Quenching)

Na busca de equipamento e tecnologia acessível para a obtenção da liga, pensou-se em várias formas de fundir-se o pó da mistura, e uma delas foi, usando-se uma diferença de potencial de um arco-voltaico.

Neste processo os pó dos elementos puros *Si* e *Ge* foram misturados e prensados uniaxialmente (antes da fusão) formando um compacto cilíndrico, o qual foi tentado fundir por meio de um arco-voltaico, obtido numa máquina de solda elétrica, e resfriado rapidamente em água (Quenching), de acordo com as seguintes etapas.

#### Preparação do compacto:

Após a mistura e homogeneização dos pó dos elementos esta foi prensada da seguinte forma: uma pequena quantidade de pó da mistura de silício com germânio foi prensada numa matriz compactadora por um peso de aproximadamente *10 Toneladas*, sobre uma área circular com *1,4 cm* de diâmetro, onde a pressão exercida foi calculada da seguinte forma:

$$A = \pi d^2/4 \quad (7. 11)$$

portanto a pressão exercida é dada por:

$$P = F / A \quad (7. 12)$$

logo

$$P = 4 F / \pi d^2 \quad (7. 13)$$

substituindo os valores tem-se:

$$P = 4 \times 104 \text{ Kg} \times 9,8 \text{ m/s}^2 / 3,14159 \times (1,4 \cdot 10^{-2} \text{ m})^2 \quad (7. 14)$$

ou seja

$$P = 6.366203 \cdot 109 \text{ dina/cm}^2 \quad (7. 15)$$

Um compacto cilíndrico foi obtido com uma área de:

$$A = 1.53938 \text{ cm}^2 \quad (7. 16)$$

e uma altura de aproximadamente:

$$h \cong (0.4 \text{ a } 1) \text{ cm} \quad (7. 17)$$

o qual foi levado a fusão em arco voltaico.

### **Fusão do pó compactado:**

O arco voltaico foi aberto em atmosfera ambiente, com uma tensão de *75 Volts* de abertura, para teste de fusão do compacto feito com o pó da mistura de silício com germânio. Foi usada a máquina de solda da oficina mecânica do IFQSC - USP, que tinha as seguintes características:

Máquina de Solda Elétrica: MASTER AC/DC

Entrada: *220/380/440 Volts - 50/60 Hz*

Saída: *75V* de abertura e *28 Volts* de arco

Estabilizador de arco: Dyna Tig 600

Fabricante: Prodelec Eutetic Castolin Ind. Met. Ltda.

Logo após a abertura do arco, este foi trazido para cima do compacto e neste momento a corrente foi elevada para *115 Ampéres*, a qual produziu um feixe de íons sobre o mesmo. O arco falhou por várias vezes e a operação descrita acima foi repetida até que se conseguiu fundir o compacto.

Após a fusão o material obtido foi resfriado rapidamente com água fria. O resultado foi uma fusão relativamente rápida do pó da mistura, porém como a atmosfera

era a ambiente, nenhum cuidado para evitar a contaminação e oxidação da liga foi tomado. Mas este teste serviu para estudar-se a viabilidade de obtenção da liga por arco-voltaico ou por feixe de elétrons, num forno aquecido por um canhão de elétrons com uma atmosfera inerte por exemplo.

Por causa da presença de oxigênio no ar, o aquecimento e resfriamento da liga embora tenha sido relativamente rápido, produziu uma oxidação dos elementos da liga (silício e germânio) na superfície do material, aparentemente desprezível pois era difícil de ser notada a olho nú.

Tentando-se este método alternativo de obtenção da liga, pôde-se observar a necessidade de um tempo muito longo para fundir-se uma pequena quantidade de material, devido a fusão ser localizada. Demonstrando assim que a eficiência deste método é muito baixa. Pois umas das únicas formas de aquecimento, e também aquela que mais contribui para o processo, é a passagem de uma alta corrente elétrica (ou seja Efeito Joule) o que neste caso, não é muito fácil de obter-se devido a alta resistividade elétrica dos pós.

Durante a fusão foi formada uma gota líquida de material (com um aspecto brilhante como um metal polido) que logo se solidificou à atmosfera ambiente. Como as perdas térmicas eram grandes devido a pequena quantidade de material, não se observou nenhuma segregação visível do germânio. Porém para tentar evita-la de qualquer forma, devido a um possível resfriamento lento, o fundido foi resfriado abruptamente (temperado) com uma quantidade de água fria lançada sobre este, que possivelmente provocou uma contaminação e uma adsorção desta na superfície do material.

#### **7.4.1.2 - Fusão dos pós misturados, num forno a indução com resfriamento rápido em água (Quenching)**

Neste processo o pó da mistura dos elementos, foi fundido num forno a indução e resfriado rapidamente em água (Quenching).

Em busca da determinação das condições ideais do resfriamento rápido (quenching), tentou-se obter a liga também usando-se o aquecimento (por correntes de Foucault) de um forno a indução. A principal vantagem deste forno é o rápido aquecimento que ele produz no material a ser fundido, em relação a um forno a resistência a qual tem o seu aquecimento produzido por efeito Joule, e cuja transferência de calor se dá basicamente por condução e radiação. Além do mais é possível fazer vácuo numa pequena câmara externa ao corpo do forno, proporcionando um manuseio prático e com possibilidade de verter-se ou resfriar-se o cadinho, para obter-se um resfriamento rápido, ou um super-resfriamento.

Desta forma uma pequena quantidade do pó da mistura de silício com germânio foi fundida num forno à indução e resfriada rapidamente mergulhando-se o cadinho num recipiente com água em abundância. Pois sabia-se a princípio que a segregação do

germânio poderia ser contida por meio de uma têmpera (resfriamento rápido - quenching). As etapas seguidas neste experimento para efetuar a fusão dos pós misturados será detalhado a seguir:

### Preparação do cadinho:

Foi fabricado um cadinho cilíndrico de grafite com as seguintes dimensões: 3.0 cm de diâmetro externo, 10.0 cm de altura e 0.2 cm de parede (vide Anexo - A6.1).

### Ensaio de fusão da mistura dos pós:

Foram feitos dois ensaios de fusão do pó da mistura para obtenção da liga da seguinte forma:

Uma pequena quantidade do pó da mistura foi posta no cadinho e este foi levado para o interior do solenóide do forno a indução POLITRON (10.000 Watts, 220 V, 35 A, 1-450 KHz) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos para fusão conforme mostra a Figura - 7.2.

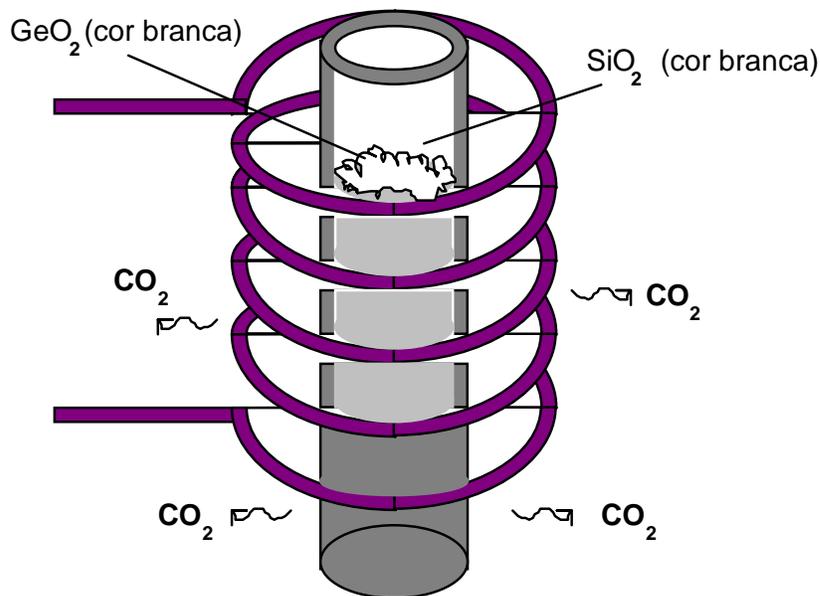


Figura - 7.2 Aspecto externo da montagem do cadinho no solenóide do forno a indução usado, mostrando a pequena oxidação superficial.

Tudo isto foi feito em atmosfera ambiente sem nenhuma precaução contra oxidação e contaminação. Após alguns segundos, em que o forno tinha sido ligado, o cadinho contendo o pó da mistura, apresentava-se totalmente incandescente e uma

pequena evaporação de  $\text{CO}_2$  vindo da reação ( $\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ ) do grafite da superfície externa do cadinho com o oxigênio do ar, era formado durante o aquecimento do mesmo. Enquanto isso o conteúdo do cadinho se revolia e borbulhava, a ponto do pó quase saltar fora, por causa da saída dos gases aprisionados no seu interior e também pela dilatação térmica do silício, a qual é muito grande.

Logo em seguida o conteúdo do cadinho se mostrou fundido porém com uma pequena camada superficial oxidada, com óxido de silício e de germânio (possivelmente  $\text{SiO}_2$  e  $\text{GeO}_2$  respectivamente).

Após a fusão do pó, o cadinho foi rapidamente mergulhado num recipiente contendo água fria em abundância onde o choque térmico produziu um grande barulho, contudo nada se rompeu a não ser a liga que ficou totalmente trincada. Este resfriamento rápido foi feito para se tentar evitar a segregação do germânio.

Constatou-se a fusão dos materiais, porém, o fundido após a têmpera apresentou múltiplas trincas e fragmentos, por causa do choque térmico, de tal forma que todo o material se despedaçou com o manuseio do mesmo, formando uma grande quantidade de pequenos pedaços de fundido.

Figura -7.3 Micrografia do aspecto da superfície polida mostrando a fase de silício e germânio, com o grafite no canto superior direito - 2<sup>o</sup> ensaio. Aumento de 200X (Imagem de relevo - SEM).

Ao se tentar retirar o fundido do cadinho, havia aparentemente sido formada uma fase pela fusão do silício impregnado no grafite. A princípio imaginava-se que a difusão do silício para dentro do carbono do cadinho havia dado origem a uma nova fase, que supunha-se ser *Carbeto de Silício (SiC)* mas ao fazer-se o polimento com lixa de uma amostra do material, e em seguida com diamante na forma de pó para ser levado rapidamente a um estudo no microscópio eletrônico de varredura. Constatou-se pelas microfotografias que não houve a formação de Carbeto de Silício, e que a difusão do silício para dentro do grafite foi mínima, conforme mostra a fotografia da Figura - 7.3 e 7.4. Como se pode notar pelas fotografias que as fases do silício e grafite são bastantes distintas e a passagem de uma fase para outra é abrupta. Contudo aparentemente o fundido parecia estar contaminado, e apenas algumas partes pareciam estar puras, ou seja livres do carbono.

Por causa do silício o qual aderiu ao grafite, o fundido se pegou ao cadinho de tal forma que não havia maneira de retirá-lo de lá de dentro, e isto obrigou a quebrar o cadinho, já no segundo ensaio.

Figura - 7.4 Micrografia da amostra do fundido, mostrando a interface da liga com o grafite no canto superior direito - 2º ensaio. Aumento de 200X (Imagem obtida por eletrons retroespalhados - SEM-BSE).

As partes mais claras da foto acima é formada de material mais denso e com certeza é o germânio, e as partes em cinza corresponde ao silício; e a escura no canto

superior direito é o grafite. Conforme vê-se, as fases ricas em germânio e em silício são abundantes.

Uma análise qualitativa destas regiões do fundido mostrou um crescimento dendrítico devido ao *super-resfriamento constitucional* produzido na tentativa de obter-se um resfriamento rápido do fundido, com o germânio nos contornos dos núcleos cristalinos conforme demonstram as microfotografias das Figuras - 8.8 e 8.9. A discussão deste e de outros fenômenos será feita detalhadamente no capítulo de resultados experimentais.

#### **7.4.1.3 - Fusão num forno a resistência com fluxo de argônio sem puxamento do cristal e resfriamento feito sem e com campo elétrico aplicado (por efeito Peltier)**

Este procedimento foi realizado no forno Kokusay, do tipo puxador de cristal, modelo DP-1300A. Os elementos silício e germânio na forma de pedras também foram pesados nas proporções de 80%Si e 20% Ge (porcentagem atômica). Amostras mono e policristalinas nesta composição são de grande importância, principalmente no segundo caso, porque o espalhamento dos fônons na fronteira dos núcleos cristalinos, produz uma melhor eficiência termoelétrica, devido a diminuição da condutividade térmica do material, conforme a definição do fator de mérito. Para isso se empregou dois métodos:

- Simples fusão sem campo elétrico aplicado,
- Usando-se o mesmo equipamento de puxamento de cristal, foi colocado a semente e o eletrodo em contato com a fase fundida. Começou-se a aplicação de um campo elétrico, e sem fazer o puxamento do cristal, desligou-se o forno após a fusão. Para que o resfriamento rápido da massa fundida, produzido com a ajuda do campo elétrico, proporcionasse o material desejado.

#### **7.4.2 - Processos de crescimento de cristais**

Agora serão descritos a fusão e o puxamento do cristal pela técnica de crescimento Czochralski num forno a resistência com fluxo de Argônio, sem (CZ) e com (ECZ) campo elétrico aplicado. Onde tentou-se obter o material também da seguinte forma:

Utilizou-se o mesmo procedimento para a obtenção do *Si-Ge* monocristalino, mas na germinação não foram tomados os cuidados necessários para a obtenção de um monocristal. Para tanto, usou-se “uma semente policristalina”, e/ou iniciou-se o crescimento com uma velocidade de puxamento alta.

##### **7.4.2.1 - Fusão e puxamento do cristal pela técnica de crescimento Czochralski sem (CZ) e com (ECZ) campo elétrico aplicado.**

Este procedimento foi realizado num forno Czochralski, do tipo puxador de cristal, modelo Kokusay DP-1300A, Figura - 7.5). O método de crescimento de cristais Czochralski é largamente empregado e conhecido na literatura especializada. A aplicação

de um campo elétrico (crescimento de cristal pelo método Eletro-Czochralski - ECZ) para o controle da velocidade de crescimento e segregação vem sendo a cada ano que passa grandemente utilizada, nesta e noutras técnicas tais como a eletroepitaxia (vide quadro resumo dos PROCEDIMENTOS DE PREPARAÇÃO DAS LIGAS E DAS CERÂMICAS TERMOELÉTRICAS no Anexo -A2).

Figura - 7.5 Esquema do forno puxador de cristal de Si por técnica Czochralski, Kokusay DP-1300A, com uma fonte DC - TECTROL 120 V - 20 A, ou 30 V - 60 A, para aplicação do campo elétrico.

A idéia de usar-se o campo elétrico está baseada na possibilidade de induzir-se um resfriamento ou aquecimento Peltier nas vizinhanças próximas da interface sólido-líquido. A passagem da corrente elétrica através da interface também pode causar eletromigração do

soluto (ou dopantes) na direção da interface de crescimento, de forma a alterar a sua taxa de incorporação no material.

Figura - 7.6 Aspecto externo do forno puxador de um único cristal por técnica Czochralski, (**Kokusay DP - 1300A**).

### Dificuldades experimentais do puxador:

O equipamento está mostrado esquematicamente na Figura - 7.5 e 7.6. Ele possui limitações as quais fazem com que os cristais obtidos sejam de dimensões reduzidas, e possuam concentrações de impurezas relativamente altas com inhomogeneidades provocadas por variações no diâmetro. Estas limitações existem devido as próprias características físicas do equipamento.

- Dimensões reduzidas da zona quente e da câmara de crescimento
- Inexistência de sistemas de vácuo e de purificação de gás de arraste e de controle automático de diâmetro.

A aplicação do campo elétrico no crescimento de silício não era possível até então, devido a não se conseguir um contato elétrico com o cadinho, e qualquer tentativa de um contato via fase fundida com algum condutor metálico também se mostrava impossível, porque o silício fundido ataca quimicamente e dissolve a maioria desses contatos.

Empregou-se então um contato com um eletrodo também de silício, onde o mesmo agia como uma segunda semente. Este contato foi introduzido através de uma abertura auxiliar, na ponta de uma haste de alumina. Este eletrodo foi ligado a uma fonte DC, sendo que o cristal estava ligado a outra polaridade da fonte através do dedo frio e de um contato móvel. Este sistema é empregado quando se quer aplicar um campo elétrico durante o processo de crescimento. Neste processo o eletrodo é introduzido na fase fundida próximo a borda do cadinho.

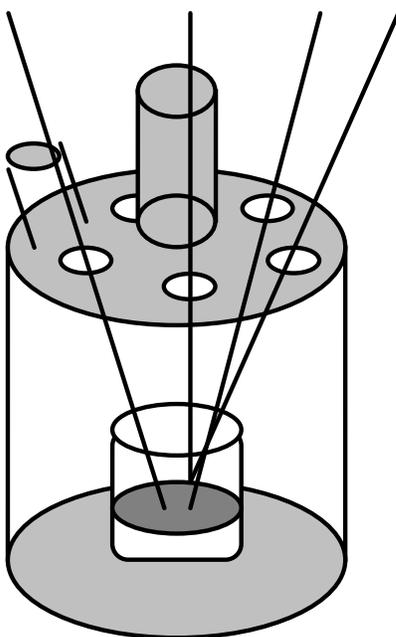


Figura - 7.7 Sugestão da montagem de vários eletrodos no forno Kokusay DP-1300A.

Tal montagem apresenta a desvantagem de que a área da secção transversal deste eletrodo de silício é pequena para a corrente que o atravessa, provocando desta forma um superaquecimento deste no ponto de contato, o que provoca o seu rompimento, por causa da alta densidade de corrente e da dissipação de calor por efeito Joule neste ponto ( $P_J = \sigma LAJ^2$ ). A única forma disponível para corrigir este problema seria pela injeção de corrente, paralelamente por vários eletrodos similares de forma diminuir a densidade de corrente e distribuir melhor o calor do efeito Joule. Mas isto só seria possível abrindo-se novos orifícios na carcaça do forno para penetrar outros eletrodos de silício, conforme mostra a Figura - 7. 7.

### **Ensaio de fusão da liga:**

Após a pesagem dos materiais, estes foram postos num cadinho de quartzo com um susceptor de grafite e levados para dentro do forno para fusão. O forno foi ligado e o material foi conduzido à fusão por três tentativas. Sendo que, a primeira foi mal sucedida (devido a sublimação do germânio na forma de pó) e somente na última tentativa é que se obteve êxito completo, conforme será descrito a seguir:

#### **1º Ensaio**

Uma massa de 312.8565 g de silício sólido foi misturada com 201.9732 g de germânio sólido e também na forma de pó, fazendo uma carga total de 514.8297 g, a qual foi posta num cadinho de quartzo e num susceptor de grafite e levado ao forno Kokusay DP-1300A para fusão e puxamento do cristal pelo método Czochralski.

O forno foi ligado e levado a temperatura de fusão da liga, porém, em torno de  $1000^{\circ}\text{C}$  o germânio em pó começou a sublimar devido a sua elevada pressão de vapor, e o gás formado começou a poluir a sala e por isso foi interrompida a fusão, para ser efetuada posteriormente com a possibilidade de se usar um campo elétrico para resfriar o fundido e o cristal, pelo Efeito Peltier, a fim de se evitar a segregação do germânio na matriz de silício.

#### **2º Ensaio**

Neste segundo ensaio partiu-se com o mesmo material do primeiro ensaio, isto é, novamente com uma massa inicial de 312.8565 g de silício sólido, apenas substituindo o germânio em pó por germânio sólido em pedras, ou seja com 201.9732 g de Ge, fazendo um total de 514.8297 g de material, para manter a mesma relação de 80 Si : 20 Ge (porcentagem atômica) e massa igual ao primeiro ensaio.

Conseguiu-se fundir a liga, no entanto não foi possível evitar a segregação, devido a problemas no forno, apesar de se tentar usar o campo elétrico. Pois ao se tentar aplicar o campo elétrico o eletrodo partiu no meio do experimento, e o crescimento do cristal não pôde ser efetuado, mas de qualquer forma conseguiu-se fundir o material, e observar os seus hábitos térmicos de aquecimento e resfriamento, os quais forneceram informações valiosas para as futuras experiências. O material obtido está mostrado nas fotografias das Figuras - 7.8 e 7.9; onde pôde-se observar distintamente a separação das fases do Si e do Ge.

Figura - 7.8. Liga de *Si-Ge*, vista frontal (2<sup>o</sup> ensaio)

Figura - 7.9. Liga de *Si-Ge*, vista superior (2<sup>o</sup> ensaio)

### 3º Ensaio

Neste ensaio resolveu-se portanto aproveitar o material do segundo ensaio para uma nova tentativa de fusão aplicando-se um campo elétrico. A massa foi completada de forma a ter-se 284.32 g de silício e 181.12 g de germânio num total de 465.44 g de material onde a relação de massa entre silício e germânio passou a ser Si : 1.569 Ge ou uma relação entre porcentagem atômica de Si 80.2085 : Ge 19.7915. Este procedimento foi feito pelo fato de não haver uma disponibilidade muito grande de germânio sólido, para poder-se completar a carga mínima de operação do forno que é de 0.5 Kg.

Aplicou-se o campo elétrico e obteve-se uma liga com uma segregação muito menor do que no 2º ensaio conforme mostra as fotografias das Figuras - 7.9 e 7.11. Porém após o início do processo de puxamento, quando já se havia obtido uma liga policristalina de aproximadamente 3.0 centímetros de comprimento por 1.0 centímetro de diâmetro, com um campo aplicado na polarização + semente / - fase fundida (Figura - 7.10), aconteceu um imprevisto; o dedo frio veio a soltar-se do engate no crescedor. Neste ponto o crescimento teve de ser interrompido, e a liga não pôde ser retirada da fase fundida. As Figuras - 7.10 e 7.11 mostram a fase fundida com o material obtido.

Impedidos de prosseguir o crescimento, desligou-se o forno, e o fundido que ficou no cadinho foi resfriado com a ajuda do campo elétrico, pois se deixou a fonte ligada com tensão de 11,0 Volts e corrente de 10 Ampéres, atravessando a semente e o eletrodo. Foi obtido então um padrão de resfriamento diferente, (devido ao efeito Peltier) daquele encontrado no segundo ensaio, conforme mostra as Figuras 7.9 e 7.10. Observando o fundido pôde-se ver que as fases de Si e Ge não são tão distintas quanto no segundo ensaio.

Figura - 7.10. Liga de *Si-Ge*, vista frontal (3º ensaio)

Este resultado se deve a atenuação da segregação pelo efeito Peltier. Quanto ao fundido que ficou no cadinho, este foi resfriado com a ajuda do campo elétrico, onde se pôde observar a olho nú, apenas um setor dele onde a segregação é visível, isto se deve a assimetria do campo elétrico e conseqüentemente do efeito Peltier. Pois como os eletrodos estavam numa posição diferente do eixo de simetria do cadinho, observa-se que a atuação do campo elétrico e por sua vez a ação do Efeito Peltier foi irregular na homogeneização do germânio na matriz de silício. E isto explica por que a liga apresenta o lado esquerdo razoavelmente homogêneo a olho nú e o lado direito com uma fase de germânio aparentemente quase pura.

Figura - 7.11. Liga de *Si-Ge*, vista superior (3<sup>o</sup> ensaio)

## 7.5 - Tentativa de homogeneização da liga de *Si-Ge*

Existem vários critérios para se fazer a homogeneização de um material. O critério termodinâmico, o morfológico, o critério de fluxo de calor, o cinético e o estrutural para a formação de vidros (Cahn 1983). Para as propostas deste trabalho foi escolhido o critério morfológico.

O tempo necessário para este recozimento foi estimado a partir da dimensão media das microestruturas presentes. Pois estas eram alongadas, com um espaçamento entre si de aproximadamente  $1,0 \mu m$ , cuja dimensão foi tomada como base de cálculo para este tempo segundo a expressão (7.1), extraída a partir da Figura - 7.12.

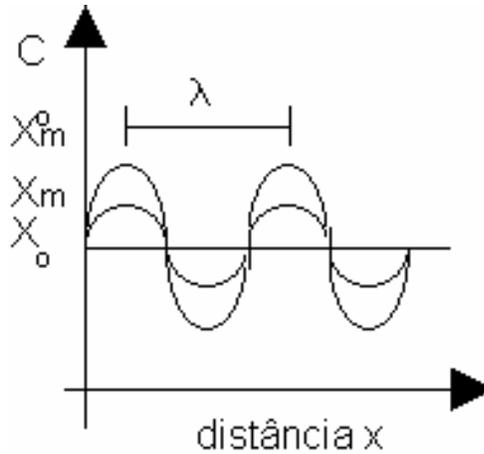


Figura - 7.12. Variação da concentração de soluto numa liga inhomogênea (modelo senoidal)

$$t = \frac{-\lambda^2 \ln\left(\frac{X_m^f(t) - X_o}{X_m^o - X_o}\right)}{4\pi^2 D} \quad (7.18)$$

onde:

$\lambda$ : é a dimensão dos espaçamentos das microestruturas.

$X_o$ : é a concentração média do germânio na matriz de silício.

$X_m^o(t)$ : é a concentração inicial de pico do germânio sobre as microestruturas da matriz de silício.

$X_m^f(t)$ : é a concentração final de germânio desejada para a matriz de silício.

$D_{Si-Ge}$ : é o coeficiente de difusão do germânio no silício na temperatura em que se deseja fazer o recozimento, que é dado por:

$$D = D_o \cdot e^{-E/KT} \quad (7.19)$$

onde:

$$E = 7.5302892 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$D_o = 1535 \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (McVay 1973)}$$

$$k = (\text{constante de Boltzmann}) 1.38041 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8.3122 \text{ J/Kmol}$$

$T$ : é a temperatura em que se deseja recozer o material, que no caso foi de 1300°C

$D$ : é o valor do coeficiente de difusão do soluto (Ge) no solvente (Si) na temperatura de tratamento (1300°C)  $\cong 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Portanto substituindo-se os valores acima na expressões (7.1) e (7.2) tem-se:

$$t = \ln(0.2/2.1) \cdot 12 / [4 \times (3.14159)^2 \cdot 10^{-12}] \quad (7.20)$$

cujo resultado é:

$$t = 5,9561758423.44 \cdot 10^{10} \text{s} \quad (7.21)$$

que corresponde a *1888,691 anos*.

A tentativa de homogeneizar a liga obtida pela técnica Czochralski, foi feita por meio de um recozimento isotérmico a  $1300^{\circ}\text{C}$ . Encapsulou-se amostras da liga em ampôlas de quartzo num vácuo de  $10^{-6}$  torr e levou-se ao forno *F-1700* da EDG, para efetuar o recozimento durante (*64 horas e quinze minutos*) quase três dias completos.

Ao retirar-se as ampôlas de quartzo (contendo as amostras) do forno, observou-se que uma delas estava achatada e a outra não. Isto pode ser explicado pela qualidade de vácuo que cada uma teve, ou pela espessura de cada ampola, a qual favoreceu o achatamento devido o amolecimento do quartzo em altas temperaturas. Após a análise química e microestrutural da amostra recozida, concluiu-se que esta tentativa era inútil, mesmo a  $1300^{\circ}\text{C}$  (aproximadamente a  $100^{\circ}\text{C}$  do ponto de fusão do silício), o que confirmou os cálculos realizados acima.

## **7.6 - Preparação das amostras das ligas para caracterização**

Após a fusão, o material obtido foi preparado para ser observado e analisado quimicamente no microscópio eletrônico digital Zeiss - DSM-960 conforme descreve-se seguir:

### **7.6.1 - Usinagem**

O fundido foi cortado em 5 fatias, com serra de diamante, e em seguida tentou-se realizar o polimento das superfícies das fatias do material fundido, com lixas 320, 400 e 600, mas não foi possível por causa da dureza do material, e porque o tempo necessário para isso seria muito longo. Por isso se optou em usar um rolo esmeril para fazer este polimento mecânico, e em poucos minutos cada face se apresentava plana e espelhada. Depois disso o material foi encaminhado para o polimento e ataque químico

### **7.6.2 - Polimento**

Uma vez que as superfícies do material tinham sido aplanadas, fez-se o polimento de alta qualidade, começando com as lixas, 320, 400, 600, por aproximadamente 1 hora em cada lixa, e depois se aplicou o óxido de cromo (abrasador de metais), e com leve movimentos sobre a superfície de um feltro, adaptada num polidor giratório (DP 9U PANTEC STRUERS/Panambra Industrial Técnica S. A.), durante 15 minutos, fez-se o polimento final. Em seguida, o material foi lapidado com pó de Alumina ( $0.05\mu\text{m}$ ) sobre um tecido especial num outro polidor giratório, por 15 minutos também.

### 7.6.3 - Ataque Químico

Neste procedimento foi preparada uma solução contendo ácido hidrofúrico ( $HF$ ) e ácido nítrico ( $HNO_3$ ) na proporção de 1:4 em volume, num total de aproximadamente 100ml e mergulhou-se as superfícies (a serem observadas no Microscópio Eletrônico) em tempos de 5, 10, 15 e 30 segundos, e foi observada a evaporação de um gás amarelo escuro (possivelmente  $HNO_2$  ou  $H_2SiF_6$ ). Ao final desta operação notou-se que o polimento ideal era feito a um tempo de 15 segundos, e o ataque químico ideal a um tempo de 30 segundos. Pois nestes tempos o aspecto final de uma superfície era espelhada e da outra mostrava os contornos das microestruturas cristalinas.

Após a fusão, as ligas de  $Si-Ge$  obtidas pelas várias técnicas em vários ensaios foram metalograficamente analisadas no microscópio eletrônico digital Zeiss DSM-960 e comparadas umas com as outras a fim de encontrar-se a melhor técnica. Para isto várias amostras destas ligas foram quimicamente analisadas por técnica EDX pelo sistema de análises EDS/EDX Link QX 2000 acoplado ao microscópio eletrônico para constatação da fusão, formação e composição da liga, microestrutura dos núcleos cristalinos, verificação dos fenômenos de nucleação, crescimento e segregação, onde foram obtidas as micrografias.

Em seguida a liga foi quebrada e o seu pó foi processado por técnicas cerâmicas; convencional ou de "metalurgia" do pó e Hot-Pressing para obtenção do termoelemento, conforme será descrito detalhadamente a seguir:

## 7.7 - Obtenção das CERÂMICAS: Procedimentos dos processamentos cerâmicos

Os principais processos de obtenção de cerâmicas a partir das ligas de  $Si-Ge$  podem ser divididos em três classes de sinterização, que difere na forma inicial do pó e/ou na técnica de sinterização. As cerâmicas das ligas de  $Si-Ge$  foram obtidas por três técnicas de sinterização diferentes: pelo método PIES (*Pulverized and Intermixed Elements of Sintering*), pelo procedimento cerâmico convencional, e pela técnica prensagem a quente (Hot-Pressing). Em cada uma destas técnicas de processamento, o pó da liga foi dopado misturando-se este com pó de boro amorfo e depois prensado, para obter-se elementos cerâmicos semicondutores tipo-p. Uma amostra preparada pela General Electric por meio da técnica de prensagem a quente, foi usada como padrão de comparação.

### 7.7.1 - Formação da liga e sinterização dos pós misturados, pelo Método dos Pós Discretos ou PIES (*Pulverized and Intermixed Elements of Sintering*)

Nesta técnica a tentativa de preparação da cerâmica termoelétrica foi feita a partir dos pós dos elementos silício e germânio da seguinte forma:

### **Pesagem, preparação da mistura e dopagem dos pós de Si e Ge:**

A pesagem dos pós de silício e de germânio, foi feita na proporção  $Si_{80}Ge_{20}$  + *Dopantes*, conforme descrito no item (7.2) deste capítulo. O tamanho médio de suas partículas eram de  $5\mu m$ . O dopante usado foi pó de boro.

### **Análise Sedigráfica:**

A análise sedigráfica dos pós de silício e germânio foi feita, num equipamento Sedigraph - 5100 (Micromeritics) para determinação da distribuição e do tamanho médio das partículas, a fim de se refinar o processamento cerâmico. Estes pós apresentaram os perfis de distribuição mostrados na Figura - 8.1, para duas medidas feitas.

### **Moagem:**

Os pós dos elementos foram moídos separadamente no moinho cilíndrico (VIBROMIL) por *8 horas*. Este possuía um recipiente cilíndrico de ágata fechado de aproximadamente  $15 \times 35 \text{ cm}$  de comprimento, contendo duas pequenas bolas também de ágata, com  $5 \text{ cm}$  de diâmetro para moagem. Esta moagem foi realizada em atmosfera protetora (argônio) e a carga empregada não foi superior a *20 gramas*. Este procedimento foi usado para prevenção de oxidação do material.

As bolas possuíam tamanhos diferentes para acelerar o processo e conseqüentemente reduzir o tempo de moagem. Estes moinhos são acomodados em mancais ligados a motores onde através de movimentos circulares ocorre o processo de moagem conforme mostra a Figura - 7.1.

Para redução das ligas de *Si-Ge* já dopadas, usou-se dois moinhos (com conjuntos de bolas) separadamente um para a liga *tipo - p* (dopada com Boro - *B*) e outro para a liga *tipo - n* (dopada com fósforo - *P*). Este procedimento foi usado para evitar a contaminação do material com diferentes elementos de dopagem.

### **Separação granulométrica:**

Após a moagem os pós foram peneirados e os grãos maiores foram novamente moídos até que todo o material foi reduzido a um tamanho menor do que  $38\mu m$ . Após estas operações estes pós foram misturados conforme a descrição do item 7.3 num recipiente cilíndrico igual ao mostrado na Figura - 7.1 por um período de *4 horas*.

### Compactação ou prensagem:

A compactação foi feita numa prensa uniaxial a frio (Schulz - Mod. 30 Ton), tendo sido o pó da mistura depositado dentro de uma matriz de aço inoxidável (VC-131) e prensado com pressões de 200, 300, 350, 450 e 600 MPa, para cada amostra preparada, onde foram obtidos compactos cilíndricos de dimensões médias de:  $\phi = 6 \text{ mm}$  de diâmetro por 14 mm de comprimento e depois foram levados a uma prensagem isostática todos com a mesma pressão usada na prensagem uniaxial, para evitar os problemas de distribuição irregular de pressão na compactação uniaxial. Usou-se como lubrificante e desmoldante nitreto de boro na forma de pó. A Figura - A6.4 e A Figura - 7.13 mostra o desenho da matriz e da prensa usada.

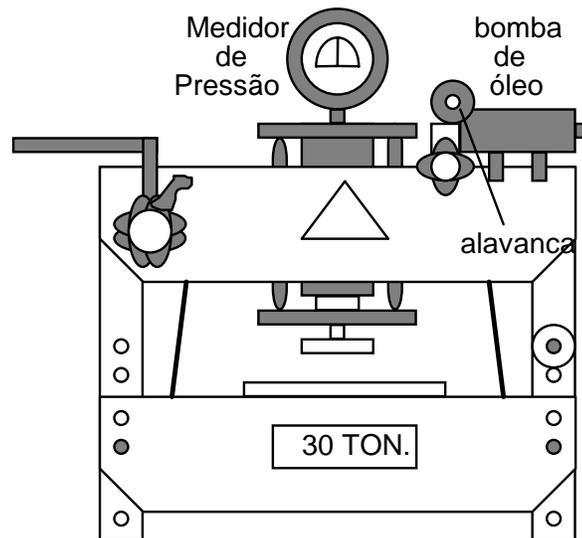


Figura - 7.13 Desenho esquemático da prensa hidráulica uniaxial usada na compactação (Marca: SCHULZ - Mod. 30T)

Infelizmente não foi possível obter as medidas de densidade do compacto verde em consequência da fragilidade do mesmo, apresentada antes da sinterização.

### Medidas da densidade:

As densidades foram obtidas pelo método de pesagem com imersão (método de Arquimedes) e estão apresentadas na Tabela - VIII.14 e dispostas no gráfico da Figura - 8.49.

## Sinterização PIES

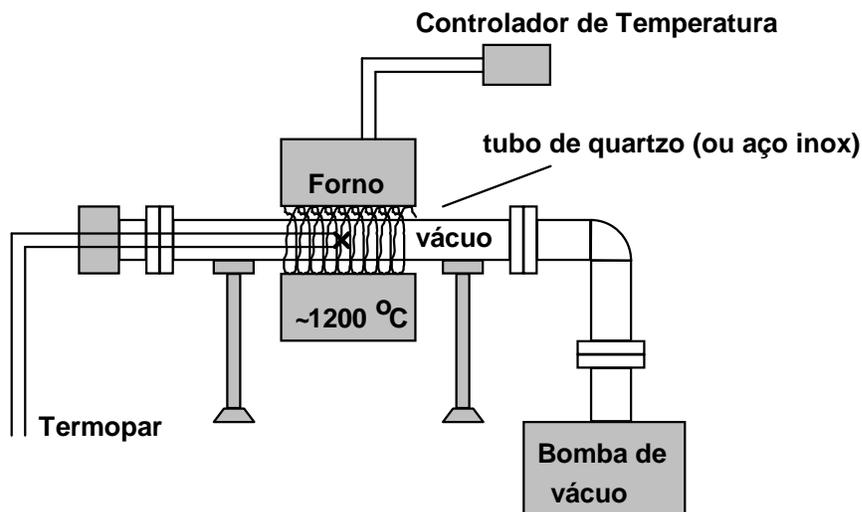


Figura - 7.14. Esquema do forno de sinterização usado no método dos Pós Discretos ou PIES.

A sinterização foi realizada num forno de câmara cilíndrica sob *vácuo* ( $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  torr) durante 1,5 a 2,0 horas, à temperatura entre 1200°C a 1300°C. A Figura - 7.14 esquematiza e detalha o forno usado e apresenta o seu aspecto externo.

### 7.7.2 - Processamento cerâmico Convencional da liga de $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$

Uma vez obtida a liga de  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  inicialmente pela técnica Czochralski com campo elétrico aplicado, amostras possuindo uma homogeneidade razoável (satisfatória) foram quebradas e moídas para processamento cerâmico, cujo pó apresentou uma densidade de  $(2,9865 \pm 0,0004)\text{g/cm}^3$ . A preparação da cerâmica termoelétrica foi feita a partir deste pó percorrendo as seguintes etapas para o processamento cerâmico convencional:

#### **Britagem do material:**

O fundido obtido pela técnica de crescimento Czochralski foi quebrado em partículas de até 1,0 mm aproximadamente conforme mostra o desenho da Figura - 7.15.

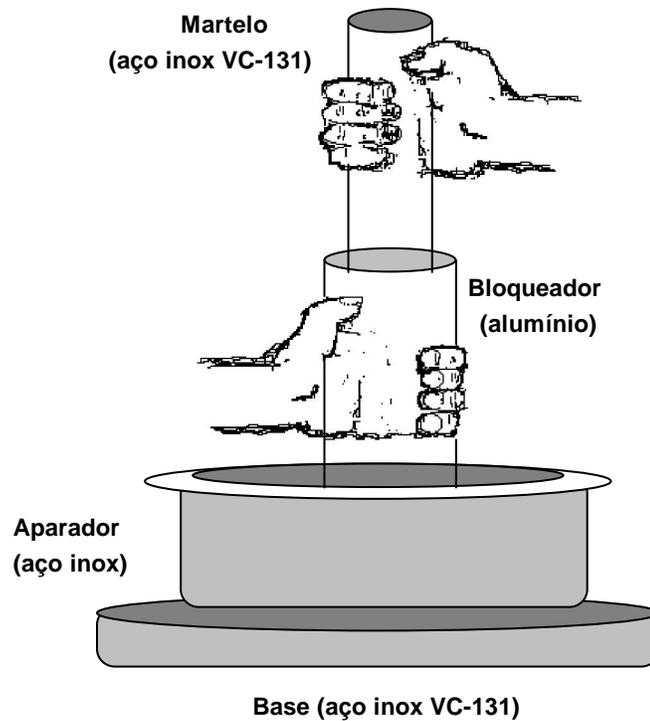


Figura - 7.15. Desenho do aparelho de britagem usado na quebra da liga de *Si-Ge*; material: aço inox VC - 131; dureza: 57-62 RC - temperado e tratado termicamente.

### **Separação granulométrica convencional ou peneiramento:**

Após a quebra e a britagem do material da liga obtido por técnica Czochralski, este foi levado para o processo de separação granulométrica, num jogo de peneiras. Fez-se a separação granulométrica convencional dos grãos usando-se um sistema de peneiras da Bertel (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda) com diminuição gradual das aberturas ou tamanho das malhas, até a abertura mínima de  $38\mu m$ , agitadas, em agitador mecânico (BERTEL), pelo mesmo mecanismo de vibração do moinho vibratório. Obteve-se as seguintes proporções em peso para os diferentes tamanhos de partículas resultantes da britagem, conforme demonstra a Tabela - VII.1:

Após o processo de britagem o material foi levado para moagem num moinho vibratório, com almofariz e bolas de ágata.

**Tabela - VII.1. Proporções em peso para os diferentes tamanho de partículas obtidos após a britagem na separação granular em peneiras (Massa total usada = 127,61 g, com uma tara de 160,79g)**

Peneiras Bertel			Massa (g)	
Abertura (mm)	USS/ASTM	TYLER/MESH	Retido	Passado
1.00	18	16	33.95	93.65
0.5	35	32	19.75	73.64
0.106	140	150	48.36	24.52
0.075	200	200	7.17	16.38
0.045	325	325	6.90	9.40
0.038	400	400	7.24	1.64

#### **Moagem ou redução granular:**

Como procedimento corrente em metalurgia do pó, o primeiro passo após a obtenção das ligas consiste na redução granular do cristal, em partículas até o tamanho (granulação) desejado. Como já visto é influente o tamanho das partículas usadas na compactação dos elementos. As técnicas de moagem são várias, contudo, quando se trata de materiais dopados a serem usados em dispositivos eletrônicos, a primeira preocupação com a redução desses elementos é no que diz respeito a contaminação. Neste sentido, Mc Vay et al (1974) realizaram importantes estudos sobre os diferentes procedimentos de moagem e os graus de impurezas associados a eles. Dentre várias técnicas avaliadas por Mc Vay, a única não contaminante seria a "Redução a Laser" (vide Tabela - VII.2) Contudo, os sistemas conhecidos de redução a laser não permitem o controle do tamanho de grão das partículas, sendo assim, esta técnica é descartada para a concretização dos objetivos deste trabalho. As demais, todas em menor ou maior grau ocasionam contaminação ao material moído.

Na necessidade de escolha, optou-se pelo sistema de moinhos de bolas de ágata, que dentre as demais técnicas de redução mecânica estes moinhos apresentam baixíssimos índices de contaminação (vide Tabela - VII.2).

Por outro lado Duncan et al (1990) realizou estudo sobre o acréscimo de estanho e chumbo às ligas de Si-Ge, para aumentar a condutividade elétrica e observaram que a condutividade térmica era diminuída em 10%. Baseado neste estudo sugere-se o uso de bolas de chumbo ou estanho (mergulhadas na temperatura do nitrogênio líquido para aumentar sua rigidez) ao invés de bolas de ágata ou alumina, para que a contaminação que houver no processo de moagem contribua para uma melhor eficiência final da liga.

TABLE 1  
 Impurity Analysis of Various Reduction Techniques for Chill Cast Si-Ge Alloy. †

Impurity Element	Chill Cast	Coarse Red.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mill & Balls	VC Mill & Balls	Rubber Mill & Flint Stones	Poly. Mill & Flint Stones	Agate Planetary Mill	Impact Mill	Uniform Particle Grinder	Explosive Shock	Laser Red.
Ag	ND* < 5	0	0	0	0	0	0	50-200	0	0	0
Al	ND < 5	0	~7000	0	5-15	5-15	0	50-200	50-200	~50	0
Ca	< 5	0	200-500	0	5-15	5-15	0	0	10-15	0	0
Co	ND < 5	0	0	~50	0	0	0	0	40-70	0	0
Cr	ND < 5	0	100-300	0	5-15	5-15	5-15	50-200	0	~50	0
Cu	< 5	0	10-50	5-15	5-15	5-15	~5	20-50	0	0	0
Fe	< 5	0	~50	0	0	0	0	~2000	50-200	~200	0
Li	ND < 5	0	0	0	0	0	0	0	0	50-200	0
Mg	ND < 5	0	100-300	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	ND < 5	0	0	0	0	0	0	5-15	0	0	0
Ni	ND < 5	0	0	0	0	0	0	~800	50-200	0	0
Sn	ND < 20	0	0	0	0	0	0	200-500	0	0	0
W	ND < 20	0	0	~1200	0	0	0	300-500	~1400	0	0
C	ND < 10	0	0	900	2700	6000	0	600	400	700	0

† Impurezas por técnicas de redução dadas somente como impurezas acrescentadas por esta técnica. Impurezas dado como ppm por peso. \* ND: significa não detectável.

Outra dificuldade que deve ser superada consiste na perda da concentração dos portadores por tempo de moagem (Mc Vay 1974), tentou-se conseguir a menor granulação possível (< 5µm) sendo necessário para isso prolongar os tempos de moagem

(acima de 8 hs). Pois no processo de redução mecânica, ocorre uma rápida diminuição dos teores de dopante do cristal, conforme mostra a Figura - 7.16.

Algumas das formas de se compensar as perdas do nível de dopagem são feitas através de pequenas adições dos elementos (*Boro B e Fósforo P*) junto a matriz de sinterização, antes do processo de compactação, esta alternativa porém possui a desvantagem de não se ter um controle rígido do grau de dopagem. Uma outra alternativa porém, é deixar o processo de dopagem para uma etapa posterior a moagem conforme descrito no item dopagem.

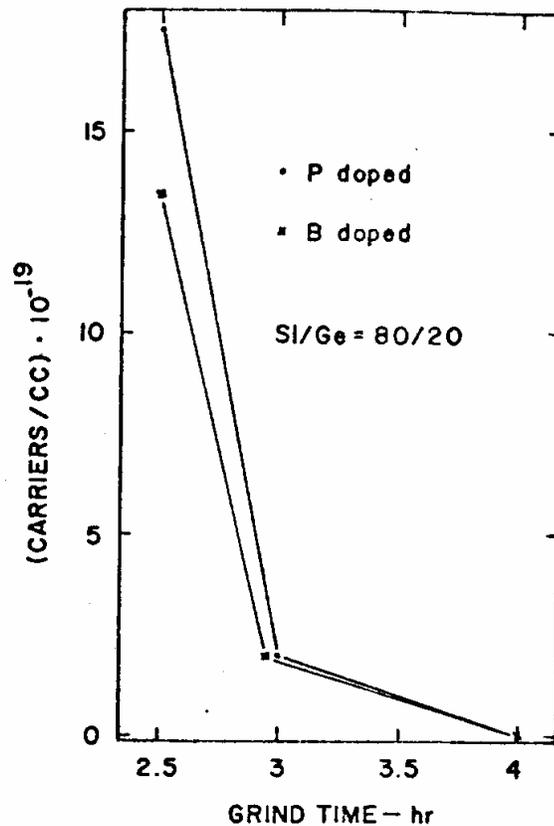


Figura - 7.16. Variação do nível de dopagem com o tempo de moagem.

O material (policristalino previamente fundido) foi moído a fim de reduzir o tamanho médio das partículas para o intervalo entre *0.01 a 10 microns*, num moinho vibratório MLW (110 V, tipo KM-1 da VEB - Metallverarbeitung) durante vários dias (*1-5 dias*).

Na primeira tentativa de moagem observou-se uma possível oxidação do pó o qual mudou sua cor de cinza escuro para marrom escuro. Isto aconteceu porque não usou-se nenhum recurso para evitar a oxidação, ou seja a moagem foi feita em atmosfera ambiente. Contudo alguns autores sugerem a moagem úmida usando-se tolueno ou xileno

como atmosfera de moagem (Penn 1972). Por outro lado a moagem sob atmosfera inerte (argônio) também pode ser feita com a vantagem de não haver contaminação do pó.

Após a moagem fez-se uma nova separação granular convencional usando-se o mesmo sistema de peneiras, também com diminuição gradual da malha, até a abertura mínima de  $38 \mu m$ , da mesma forma que antes. O restante do material que ficou retido foi novamente britado, moído e peneirado, até passar todo ele, por esta última peneira de malha mais fina. O pó passante através desta peneira foi levado em seguida para análise por técnica de sedigrafia, para determinação do tamanho médio e da distribuição do tamanho das partículas conforme será descrito a no item 8.3.1.2:

### Lavagem do pó da liga com HF por filtragem rápida:

Após a primeira tentativa de moagem, detectou-se impurezas no pó moído. Ou seja, houve aparentemente uma oxidação do material (reação do silício com o oxigênio do ar).

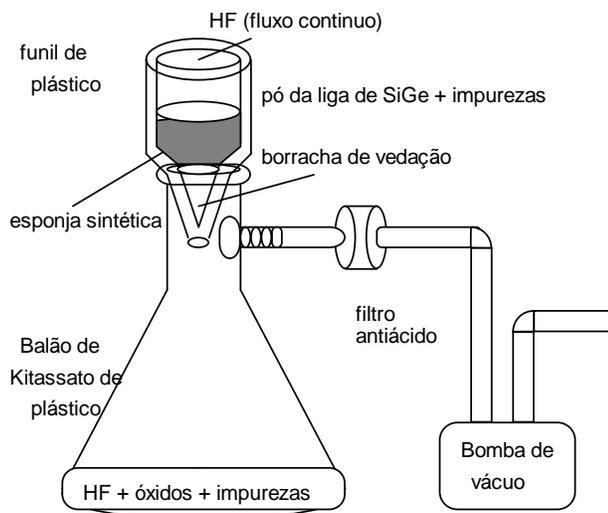


Figura - 7.17. Montagem do aparelho de filtragem rápida para lavagem do pó da liga

Pareceu curioso que a energia fornecida pelo choque da esfera de ágata com o material contido no moinho vibratório, fosse capaz de produzir uma fina camada de óxido de cor marrom escuro sobre as partículas do pó. Tornando-se necessário a lavagem deste pó com alguma substância que apenas atacasse o óxido e deixasse os elementos da liga livres. A substância recomendada para isto é o ácido fluorídrico, pois este reage com os óxidos do silício e do germânio e deixa-os seus respectivos elementos livres para utilização. Desta forma a lavagem foi feita usando a montagem mostrada na Figura - 7.17.

Após a lavagem com ácido, o pó foi ainda lavado com toluol (pois este é solvente do HF) para tirar o excesso de ácido e secado numa estufa à vácuo para eliminar

os resíduos, pois como o toluol é volátil a operação de evacuação tornou-se bastante eficiente, e o resultado foi um pó de *Si-Ge* quase que totalmente puro.

Notou-se que, quando o toluol misturado com água era despejado sobre o pó da liga com oxidação superficial, num bequer por exemplo, a água dispersava o óxido, e o toluol que tem um aspecto oleoso não se misturava muito bem com esta (água e toluol são quase insolúveis), mas servia para encapsular o pó puro (por um fenômeno de tensão superficial) fazendo-o ficar por um tempo em suspensão na forma de gotículas, separadas do óxido, mas que logo se precipitava no fundo do recipiente, quase que totalmente livre deste, enquanto que, o óxido permanecia em suspensão (totalmente disperso na água).

Este fenômeno mostrou-se útil na separação do óxido do semi-metal no caso do pó da liga de *Si-Ge*. Pois despejando-se vagorosamente a água do bequer, e repetindo-se o procedimento descrito acima por várias vezes, foi possível remover quase todo o óxido do material. Em seguida foi necessário porém secar o pó em estufa a vácuo para remover o toluol remanescente.

#### **Análise sedigráfica:**

O pó passante através da última peneira aquela de  $38\mu m$  de abertura menor foi analisado por técnica de Sedigrafia num equipamento Sedigraph - 5100 (MICROMERITICS) para determinação da distribuição e do tamanho médio das partículas, o qual apresentou o perfil de distribuição mostrado na Figura - 8.38.

Aproximadamente  $0.5g$  do pó da liga de *Si-Ge* foi dissolvido num bequer contendo  $25 ml$  de água destilada, com uma gota de sal de amônio do ácido policarboxílico, o qual foi usado como defloculante. O PH ficou entre 10.0-11.0. Em seguida todo o conteúdo do bequer foi dispersado por ultrassom durante  $1.0 minuto$ . Tempo no qual resultou no aparecimento do mesmo óxido observado na moagem, ou seja, uma cobertura de cor marrom característica surgiu sobre as partículas do pó que se supôs ser algum dos óxidos do silício ( $SiO$  ou  $SiO_2$ , vide Tabela VII.3).

**Tabela - VII.3 Comparação dos fenômenos de oxidação do pó de Si com o da liga de *Si-Ge*.**

<b>Moagem do silício na presença do ar (contendo <math>O_2</math>)</b>	<b>Ultrassom na dispersão do silício ou <i>Si-Ge</i> em <math>H_2O</math> para sedigrafia</b>
$Si + O_2 \Rightarrow SiO_2$	$Si + 2H_2O \Rightarrow SiO_2 + 2H_2$
ou	ou
$2Si + O_2 \Rightarrow 2 SiO$	$Si + H_2O \Rightarrow SiO + H_2$

Tanto num caso como no outro, este óxido se mostrou mais fino (partículas muito menores) e menos denso que o pó da liga, ou que o pó de silício puro, o qual logo se precipitou no fundo do bequer. Além disso este óxido mostrou-se mais "solúvel" inclusive em água do que o restante do pó, ficando em suspensão e só precipitou-se depois de muito tempo sobre o pó da liga (ou de silício) que já estava no fundo.

Como o aparecimento do mesmo óxido se deu também na dispersão do silício puro feito com ultrassom, quando se fez a sedigrafia dos pós usados na técnica PIES, conclui-se que: talvez fosse sílica ( $SiO_2$ ) ou monóxido de silício mas a constatação final só pôde ser feita por meio da análise de espalhamento de Raios-X.

Contudo segundo referência do Merck Index (No. 8327 - Silicon, §.2) a forma amorfa do pó de silício apresenta-se numa cor marrom escuro.

### **Dopagem:**

Uma quantidade de 8,97 g do pó da liga de *Si-Ge* foi misturado com 0,89 g de pó de boro amorfo, para dopagem da cerâmica na sinterização e produção de um termoelemento tipo-p.

### **Prensagem e compactação uniaxial a frio do pó da liga:**

Uma vez constatado o tamanho médio e obtido a distribuição ideal das partículas pela técnica de sedigrafia, o pó da liga foi processado conforme descreve-se a seguir:

Após a dopagem, o pó moído foi umedecido com toluol, o qual foi usado como ligante deste pó para a compactação e também como lubrificante da matriz de compactação, devido as suas características químicas e físicas (hidrocarboneto de aspecto oleoso), no lugar do nitreto de boro ou pó de grafite (normalmente usados como desmoldante).

A compactação ou a prensagem a frio foi feita numa prensa uniaxial (SCHULZ, Mod. 30T) a uma pressão de 600MPa, usando-se uma matriz de aço VC-131 retificada, onde foram obtidos compactos cilíndricos de dimensões médias  $\Phi 14 \times 6 \text{ mm}$  de espessura. Em média a pressão usada na compactação foi de 5.0 toneladas por um tempo de 5.0 minutos, porém observou-se que, a medida que diminuía-se a massa contida na matriz, a pressão necessária para obter-se um compacto mais resistente, era menor. Em todo caso os compactos obtidas por este processo de prensagem são muito frágeis, de difícil manuseio e ejeção da matriz.

Tabela - VII.4 Resultados obtidos na compactação uniaxial a frio do pó da liga Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub>

Peso (Ton)	Tempo (min)	Massa do compacto (g)	Espessura final do compacto (cm)	m/e = d. A (g/cm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
6.0	5.0	3.004	0.945	3.179 ± 0.003	2.065 ± 0.002
6.0	20.0	2.429	0.698	3.480 ± 0.004	2.261 ± 0.003
6.0	20.0	2.206	0.650	3.394 ± 0.004	2.205 ± 0.003
5.0	-	1.341	0.435	3.083 ± 0.006	2.003 ± 0.004
5.0	-	1.465	0.469	3.124 ± 0.005	2.029 ± 0.004
4.0	-	1.545	0.502	3.077 ± 0.005	1.999 ± 0.003
3.5	-	1.718	0.550	3.124 ± 0.005	2.029 ± 0.003
3.5	-	1.204	0.400	3.010 ± 0.006	1.955 ± 0.004
3.5	-	1.412	0.448	3.152 ± 0.006	2.047 ± 0.004

Para evitar a quebra dos compactos no transporte das mesmas, sugere-se portanto que a prensagem seja feita no mesmo local do forno de sinterização.

A Tabela - VII. 4, mostra os valores usados e os resultados obtidos na prensagem. Os dados da Tabela - VII. 4 foram obtidos após a compactação, a massa de cada compacto, foi medida numa balança analítica (Marca: Helmac HM 100) e a sua altura foi medida por um relógio medidor de espessura (Mitutoyo: 0.01-10 mm, Nro. 2046-08) calibrado sobre uma placa plana de vidro onde estava apoiada o compacto. O diâmetro de cada compacto era fixo e foi atribuído o seu valor pelo diâmetro interno da matriz de compactação que era de 1.40 cm.

É certo que a densidade obtida é aparente e o método é um tanto rudimentar, mas fornece um dado importante na previsão da densidade final após a sinterização. Estas medidas prévias de densidade foram obtidas da forma descrita acima devido a fragilidade dos compactos, as quais não possibilitaram o uso de métodos mais sofisticados e mais precisos. Tendo sido considerado como satisfatório para as previsões desejadas.

Como exemplo tem-se a densidade aparente após a sinterização, do segundo compacto da Tabela VII.4. Que para uma massa de (2.284 ± 0.001) g e uma espessura de (0.720 ± 0.001) cm, a densidade de (2.061 ± 0.004) g/cm<sup>3</sup> demonstra que a evaporação do ligante (toluol) proporcionou uma diminuição desta densidade em relação ao valor inicial de (2.261 ± 0.003) g/cm<sup>3</sup>, e um aumento na espessura em relação ao valor inicial de 0.698 cm, produzindo conseqüentemente um aumento de ≈ 8,846% na porosidade do material. A massa do ligante evaporado foi de : 2,429 - 2,284 = 0,145g).

### Sinterização Convencional:

#### a) Sinterização num forno a vácuo (EDG - FIV)

A princípio se tentou fazer a sinterização dos compactos num forno FIV - EDG a uma temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  por *12 horas* (Figura - 7.18 e 7.19), com uma evacuação de *68 mm* de mercúrio (Hg) feita por uma bomba de vácuo mecânica (IBAV - São Carlos -SP, Mod. BRD - 12, n. 84 0716). Contudo a sinterização não foi atingida apesar do vácuo oferecido pelo forno ser razoável, e de no lugar haver-se saturado a atmosfera interna do forno com argônio comercial após a evacuação. A vedação oferecida por este forno era suficiente (muito melhor do que a do forno EDG F-1700 usado em outras tentativas de fusão da liga).

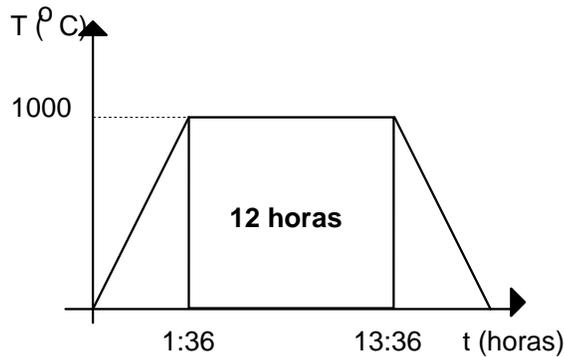


Figura - 7.18. Programa usado na sinterização a vácuo no forno EDG-FIV.

O motivo pelo qual não se conseguiu sinterizar a cerâmica, é explicado pela insuficiência térmica do forno EDG-FIV, pois este só atinge no máximo  $1100^{\circ}\text{C}$  e só pode trabalhar nesta temperatura poucas horas (porque se não as resistências do forno podem fundir-se). E a temperatura necessária para a sinterização está em torno de  $1200^{\circ}\text{C}$ . A temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$  encontra-se abaixo da linha *solidus* do diagrama de fase da liga de *Si-Ge*, sendo a taxa de difusão na fase sólida muito baixa ( $\approx 10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$ ), era necessário elevar a temperatura do material até a  $1200^{\circ}\text{C}$ , onde esta se encontra sobre a mesma linha *solidus* para uma composição de 80:Si e 20:Ge, a fim de produzir uma sinterização na fase líquida, onde a taxa de difusão do germânio no silício é muito maior ( $\approx 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ ).

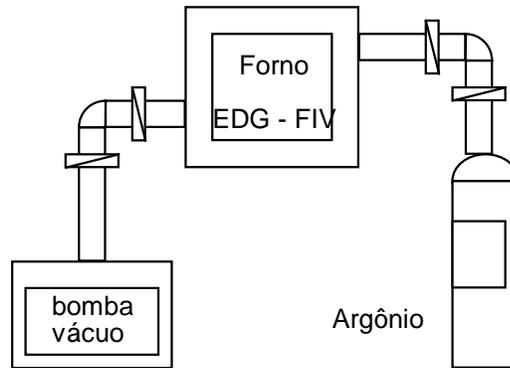
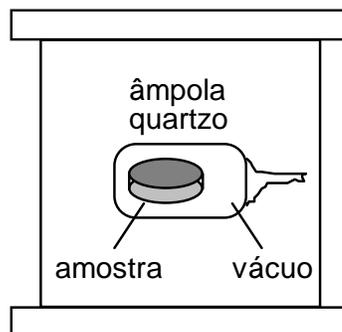


Figura - 7. 19 Montagem do forno usado na tentativa de sinterização a vácuo num forno mufla EDG-FIV.

b) Sinterização em ampôlas de quartzo (evacuadas) num forno comum (EDG - F-1700)

Contudo optou-se em fazer ampôlas de quartzo evacuadas ( $\approx 10^{-6}$  torr), contendo amostras do compacto verde, as quais foram inseridas no forno EDG-1700 ( Figura - 7.20) deixando-as a uma temperatura de  $1200^{\circ}\text{C}$  por um intervalo de tempo entre 2-2.5 horas. Desta forma conseguiu-se obter várias amostras cerâmicas sinterizadas por este método.

No forno:



No compacto:

passivação protetora

$\text{SiO}_2$  ( $>800^{\circ}\text{C}$ )

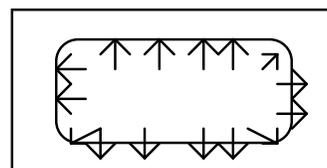


Figura - 7.20. Montagem do forno usado na sinterização em ampolas de quartzo num forno comum (EDG-F-1700)

As ampôlas contendo as amostras cerâmicas (compacto verde) foram confeccionadas a partir de um tubo de quartzo policristalino. Um massarico de alta potência (PM2D Model - B, da Bethlehem Bench Burner), montado sobre um torno Litton-USA foi usado para fundir o tubo de quartzo e fechar as ampôlas a vácuo, por meio de uma bomba mecânica Balzers DUO - 1,5A e uma bomba turbo molecular também da Balzers modelo TSH-060-220V. Este vácuo favoreceu o fechamento das ampôlas.

Durante o processo de sinterização a pressão de vapor do boro fizeram as ampolas estourar dentro do forno, quebrando-as. Mas as amostras puderam ser salvas a tempo, antes de ocorrer qualquer oxidação e prejuízo.

### **7.7.3 - Técnica Hot Pressing**

Tentou-se obter uma amostra cerâmica sinterizada pela técnica Hot-Pressing, no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), no Rio de Janeiro, usando-se o único sistema Hot-Pressing para altas temperaturas ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ) conhecido no país.

Para isso uma matriz de grafite (MR-1032) de alta densidade foi confeccionada em São Carlos e levada ao Rio para ser previamente testada num Equipamento Universal de Ensaio Mecânico - MEM - EMIC de capacidade nominal de *2000 Kgf*, usando-se uma pequena quantidade de alumina A-21 (fabricada pela Alcoa) na prensagem teste de *680 Kg*.

O equipamento de prensagem a quente da Thermal Technology Inc. do INT foi operado sob uma atmosfera de nitrogênio (de pureza *99,995%*) a uma taxa de *25 NL/min*, sendo levado rapidamente a  $800^{\circ}\text{C}$  e depois vagorosamente até uma temperatura de  $1350^{\circ}\text{C}$  onde foi deixado durante *30 minutos* para sinterização do pó da liga. Após este tempo o forno foi desligado e resfriado rapidamente com fluxo contínuo de água fria até a temperatura ambiente.

Observou-se durante a elevação da temperatura de *250 a 500°C* uma dilatação do material, a qual produziu um aumento de pressão, entretanto acima de  $600^{\circ}\text{C}$  houve uma descompressão forçada, por causa da fusão do material. Em seguida houve o abaixamento da pressão aplicada devido a fusão e o escorrimento do material para fora da matriz danificando-a. A temperatura de  $1350^{\circ}\text{C}$  fornecida para a sinterização foi entretanto, demasiadamente alta, produzindo a fusão completa do material, de forma que soldou as partes da matriz inutilizando-a parcialmente. E assim a sinterização não pode ser concluída nem mesmo com outras tentativas, sendo necessário refazer algumas partes da matriz.

De qualquer forma foi conseguido através do CTA, uma amostra usada como padrão em termos de cerâmica de *Si-Ge*, para aplicação em geradores termoelétricos de potência (GTE). Este material foi preparado e caracterizado pela General Electric em 1985 (Amano 1987 e Vining 1991). Conforme a descrição fornecida, esta amostra foi feita a partir de uma liga contendo 80%Si e 20%Ge (porcentagem atômica), dopada com boro para obter-se um semicondutor extrínseco tipo-p, a qual foi denominada de amostra GEP-3, cujos dados de caracterização estão descritos no Anexo - A8.

## **7.8 - Preparação das amostras das cerâmicas para caracterização**

### **7.8.1 - Usinagem**

As amostras obtidas pela técnica PIES foram cortadas e levadas ao polimento cerâmico conforme descreve-se no item abaixo.

As cerâmicas obtidas pela técnica convencional foram coladas com cola Super-Bonder nas faces planas de tarugos de alumínio previamente torneados, para serem faceadas, isto é, usinadas com o objetivo de deixar as suas faces paralelas. Após o faceamento de um lado de cada compacto estes foram descoladas com acetona comercial e coladas novamente com a outra face para garantir a planicidade e o paralelismos das faces. Após esta operação obteve-se, compactos cerâmicas com faces bastante paralelas. Em seguida as cerâmicas foram finalmente lavadas com acetona para tirar todo o resíduo de cola.

### **7.8.2 - Polimento Cerâmico**

Uma vez que as superfícies das amostras das cerâmicas tinham sido aplanadas, fez-se o polimento de alta qualidade, começando com as lixas, 320, 400, 600, 1000 e 4000 por um tempo de aproximadamente 1 hora em cada lixa, e depois se aplicou o óxido de cromo (abrasador de metais), e com leve movimentos sobre a superfície de um feltro, adaptada num polidor giratório (DP 9U PANTEC STRUERS/Panambra Industrial Técnica S. A.), durante 15 minutos, onde fez-se o polimento final. Em seguida, as amostras foram lapidadas com pó de Alumina (0.3 - 0.05) $\mu$ m e diamante (0.25  $\mu$ m) sobre um tecido especial num outro polidor giratório, por 15 minutos também. (todas estas operações foram feitas no Depto de Materiais da EESC).

### **7.8.3 - Ataque Químico**

Neste procedimento preparou-se uma solução de ácido hidrofúrico (HF), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), e ácido acético glacial nas proporções de 5:3:3 em volume (reagente CP4-A), num total de aproximadamente 100ml e mergulhou-se as superfícies (a serem observadas no Microscópio Eletrônico) em tempos de 5, 10, 15 e 30 segundos, e observou-se a mesma evaporação do gás amarelo escuro (possivelmente HNO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) semelhante a aquele observado no ataque químico das ligas. Ao final desta operação constatou-se que o polimento ideal foi obtido a um tempo de 5 segundos, e o ataque químico ideal a um tempo de 10 segundos, para se evidenciar as microestruturas. Pois nestes tempos o aspecto final das superfícies eram bem diferentes.

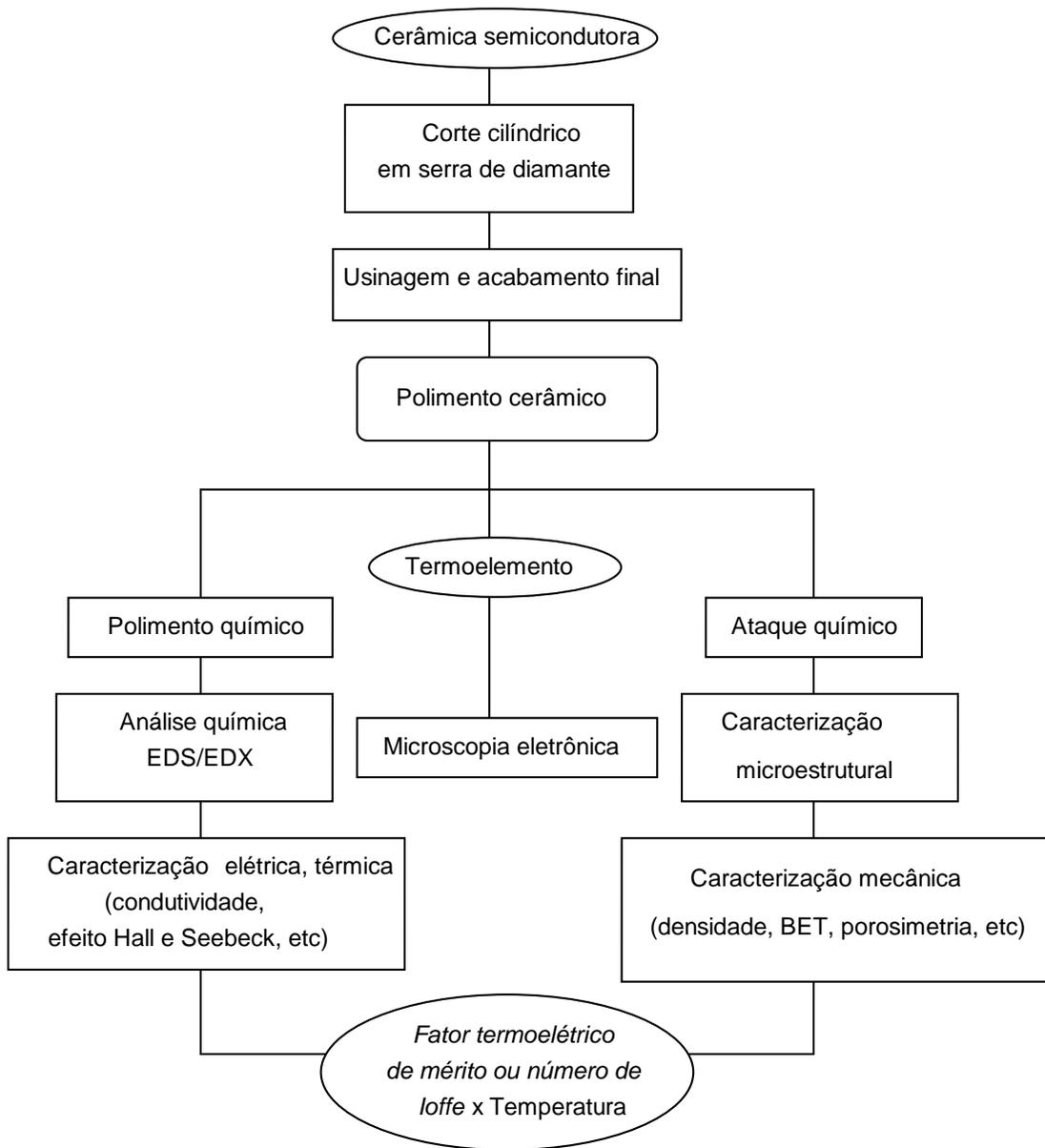


Figura - 7.21 Fluxograma geral contendo o resumo dos procedimentos de preparação e de caracterização das cerâmicas termoeletricas (etapa comum a todas as técnicas)

Assim como as ligas, várias amostras destas cerâmicas foram metalograficamente estudadas, onde foi determinado o tamanho médio dos grãos e, quimicamente analisadas por técnicas EDX no microscópio eletrônico digital Zeiss DSM-960 equipado com o sistema de análises EDS/EDX Link QX 2000, onde foram obtidas as micrografias (Figura - 7.21). A caracterização do material em termos do *número de Ioffe* também foi feita conforme será descrito no capítulo VIII de resultados experimentais.

## 7.9 - Referências bibliográficas

- ALVES, L. M. et al In: Con. Bras. de Cerâmica (38. : 1994 : Santa Catarina). *Anais...* Blumenau-SC : Ass. Bras. Cer., de 18 a 21 de Junho de 1994, p. 885-890.
- ALVES, L. M. et al. In: Col. Bras. de Micros. Eletrôn. (14. : 1993 : Minas Gerais). *Anais...* Caxambú-MG : Soc. Bras. Micros. Eletrôn., 1 a 3 de Setembro de 1993. v. III, p. 163-164.
- ALVES, L. M. et al. In: Con. Bras. de Cerâmica (41. :1997 : São Paulo). *Anais...* São Paulo-SP : Ass. Bras. Cer., de 3 a 6 de Junho de 1995
- AMANO, T. ; BEAUDRY, B. J. ; GSCHNEIDER, Jr., K. A. High-temperature heat contents, thermal diffusivities, densities, and thermal conductivities of n-type *Si-Ge(GaP)*, p-type *Si-Ge(GaP)*, and p-type *Si-Ge* alloys. *Journ. Appl. Phys.*, v. 62, n. 3, p. 819-823, Aug. 1987.
- AN, Chen Y. et al In: Con. Bras. de Engenharia e Ciência dos Materiais (11. : 1994 : São Paulo) *Anais ...* Águas de São Pedro-SP : Univers. de São Paulo, 11 a 14 de Dezembro de 1994. v. I, p. 127-130.
- AN, C. Y. ; FRANZAN, A. H. Fabricação de ligas semicondutoras através de mechanical alloying. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada : Ciências dos Materiais (17. : 1994 : Minas Gerais). *Anais ...* Caxambú-Minas Gerais : Sociedade Brasileira de Física, de 7 a 11 de Junho de 1994. p. 182.
- ASHCROFT, N. W. & MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Holt, Reinchar and Winston Public, 1th Edition, New York, 1976.
- BAUGHMAN, R. J.; MCVAY, G. L. ; LEFEVER, R. A. Preparation of hot-pressed silicon-germanium ingots: Part I - Chill casting of silicon-germanium alloys. *Mat. Res. Bull.*, v. 9, p. 685-692, Pergamon Press, Inc., 1974.
- BOETINGER, William J. In: 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Proc... Sendai, August 24-28, 1981, v. I, p. 99-102, Edited by T. MASUMOTO & K. SUZUKI, The Japan Institute of Metals, Japan 1982.
- COOPER, K. P.; ANDERSON, I. E. AND PEREPEZKO, J. H., In: 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Proc.... Sendai, August 24-28, 1981. v. I, p. 107-110, Edited by T. MASUMOTO & K. SUZUKI , The Japan Institute of Metals, Japan, 1982.
- COOK, B. A. ; BEAUDRY, B. J. ; HARRINGA J. L. et al. Mechanical alloying as an alternative method of producing n-type  $Si_{80}Ge_{20}$  thermoelectric materials. In: Int. Conf. on Thermoelectrics (9. : 1990 : Calf. USA). *Proc....* California, USA : 1990. p. 234-241.
- DISMUKES, J. P.; EKSTROM, L.; PFAFF, R. J. *Journ. Phys. Chem.*, v. 68, n. 10, p. 3021-3027, Oct., 1964a.
- DISMUKES, J. P.; EKSTROM, L.; STEIGMEIER, E. F.; KUDMAN, I.; BEERS, D. S. *J. Appl. Phys.*, v. 35, p. 2899, 1964b.
- DISMUKES, J. P., & EKSTROM, L. Homogeneous solidification of *Ge-Si* alloys. *Trans. Metall. Soc. AIME.*, v. 233, p. 672-680, april 1965a.
- DISMUKES, J. P. & ROSI, F. D., In: A. I. Chem. E., SYMPOSIUM Séries Nº 5, p. 553, (London Instr. Chem. Engrs.), 1965b.
- EGLI, Paul H. *Thermoelectricity*. Including the Proceedings of the Conference on Thermoelectricity Sponsored by the Naval Research Laboratory, September, 1958, John Wiley & Sons, Inc., New York & London, 1960.
- FLEMINGS, Merton. C. *Solidification Processing*. Materials Science and Engineering Series, Mc. Grow-Hill Book COMPANY, New York, 1974.
- GERLICH, D. ; ABELES, B. ; MILLER, R. E. High-temperature specific heats of Ge, Si, and Ge-Si alloys. *Journal of Appl. Phys.*, v. 36, n. 1, p.76-79, Jan. 1965.

- GOGISHVILI, O. Sh. ; LAVRINENKO, I. P. ; LALYKIN, S. P. et al. Highly homogeneous Si-Ge thermoelectric alloys produced by using mechano-chemical synthesis. In: Int. Conf. on Thermoelectrics (9. : 1990 : Calif. USA). *Proc....* California, USA : 1990. p. 271-275.
- HOLT, D. B.; JOY, D. C. , editors. *SEM microcharacterization of semiconductors*. Academic Press, New York, 1989.
- HUME-ROTHERY, W. *The structure of alloys of iron*; Pergamon Press, Oxford, 1966.
- JONES, H. *Treatise on Materials Science and Technology*, v. 20, p.1, H. Herman, Ed., Academic Press, New York, 1981.
- JOHNSON, V. A. and LARK-HOROVITZ, *Phy. Rev.* v. 92, n. 2, October, 1953.
- KOBAYASHI, KOJIRO AND SHINGU, P. HIDEO, In: 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, *Proc....* Sendai, August 24-28, 1981. v. I, p. 103-106, Edited by T. MASUMOTO & K. SUZUKI , The Japan Institute of Metals, Japan, 1982.
- LEFEVER, R. A. ; MCVAY, G. L. ; BAUGHMAN, R. J. Preparation of hot-pressed silicon-germanium ingots: Part III : vacuum hot pressing. *Mat. Res. Bull.*, v. 9, n.7, p. 863-872, 1974.
- MEDDINS, H. R. AND PARROT , J. E. The thermal and thermoelectric properties in sintered Ge-Si alloys *J. Phys. C.: Solid St. Phys.* V. 9, p. 1263, 1976.
- MACVAY, G. L.; DUCHARME, A. R. The diffusion of germanium in silicon, *Journ. of Appl. Phys.* v. 44, n. 3, March, 1973.
- MCVAY, G. L. ; LEFEVER, R. A. ; BAUGHMAN, R. J. Preparation of hot-pressed silicon-germanium ingots: Part II : reduction of chill casting material. *Mat. Res. Bull.*, v. 9, n.6, p. 735-744, 1974.
- MUNITZ, A.; Cotler, C. The impact of the supercooling on solidification. In: 4th Israel Materials Engineering Conf. *Proc....*, Israel Journ. Technology, v. 24, p. 133-148, 1988.
- OCTAVIANO, Edson Salvador. Influência do campo elétrico na segregação de dopantes durante o processo de crescimento de cristais pelo método Czochralski. São Carlos-São Paulo, 1991. Tese (doutorado em física aplicada) - Departamento de Física e Ciências dos Materiais, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, Setembro, 1991.
- OHTA, T. ; SUGIMOTO, K. ; TOKIAI, T. et al. Solid solution formation process on (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> based n-type thermoelectric materials by PIES method. In: Int. Conf. on Thermoelectrics (9. : 1990 : Calif. USA). *Proc....* California, USA: 1990. p. 16-26.
- PFANN, W. A. AND WAGNER, R. S. Principles of field freezing. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 224, p. 1139-1146, Dec., 1962.
- PISHARODY, R. K. & GARVEY, L. P., In: 13<sup>th</sup> Int. Energy Conv. Conf. Proceedings v. 3, p.1963, 1978.
- REA, S. N.; LAWRENCE, J. P. AND ANTHONY, J. M. Effective segregation coefficient of Germanium in Czochralski Silicon. *J. Electrochem. Soc. SOLID -STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, v. 134, p. 752-753, March, 1987.
- ROWE, D. M. ; BUNCE, R. W. Vacuum hot-pressing of germanium and silicon-germanium alloys. p. 307-318
- SAMUELS, L. E. Metallographic polishing by mechanical methods. Third Edition, American Society for Metals, Metals Park Ohio, 1982.
- THE PATENT OFFICE LONDON, British Patent, Alan William Penn. *Improvements in or relating to thermoelectric elements and their manufacture*. Int. H 01 v 1/02. U. K. n. 1.265.318. 14 May 1968, 5 May 1969, 1 March 1972.
- VINING, Cronin B. Thermoelectric properties of pressure-sintered Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> thermoelectric alloys. *Joun. Appl. Phys.*, v. 69, n. 8, p.4333-4340, Apr. 1991.

## Capítulo VIII

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

#### Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos na caracterização do material, desde os pós dos elementos precursoros ( ou de partida) da liga, até a preparação das cerâmicas. Com estes resultados, pretendeu-se analisar as variações sofridas por estes pós e pela estrutura do material durante as várias etapas de preparação e processamento, tais como: fusão da liga, tratamento térmico, sinterização das cerâmicas, etc, como também a eficiência de cada técnica de preparação e a eficiência termoelétrica de cada cerâmica obtida.

A discussão de cada série de resultados, será feita logo em seguida, junto com os seus respectivos resultados, para cada tipo de material obtido, conforme os processos já descritos nos capítulos V, VI e VII.

As medidas feitas foram as seguintes:

#### **Pós dos elementos de partida da liga (secção - 8.1)**

Com os pós dos elementos foram feitas as seguintes caracterizações:

#### **Caracterização microestrutural e química dos pós dos elementos precursoros:**

- Densidade dos pós dos elementos precursoros da liga (fornecido pelo fabricante);
- Medida da distribuição do tamanho das partículas por técnica de sedimentação: Análise Sedigráfica (no aparelho *SediGraph - 5100 - Micromeritics*);

- Medida da área superficial por técnicas de sedimentação (no aparelho *SediGraph 5100 Micromeritics*), porosimetria de mercúrio (no aparelho *Hg Pore Sizer 9310 - Micromeritics*) e técnica BET (no *AccuSorb 2100E - Micromeritics*);
- Análise química dos pós dos elementos precursores da liga (fornecido pelo fabricante);
- Medidas dos parâmetros de rede dos pós dos elementos por técnica de difração de raios-X;

### **Ligas de Silício-Germânio (secção - 8.2)**

A liga foi obtida por: a) fusão num Arco-Voltaico, b) fusão num Forno a Indução, c) fusão num forno a resistência e crescimento por técnica Czochralski; e para cada uma das ligas obtidas por estas técnicas fez-se em seguida as caracterizações segundo a seqüência abaixo:

#### **Caracterização microestrutural e química da liga:**

- As medidas da densidade das ligas foram feitas por picnometria a hélio num aparelho *Multivolume Pycnometer 1305 - Micromeritics*.

Este aparelho consiste de duas câmaras de gás ligadas uma a outra por um conduto, cujas entradas e saídas são reguladas por válvulas, a pressão nas câmaras podem ser medidas por meio de um único medidor eletrônico de pressão. Esta técnica consiste em medir com precisão o volume da amostra através da relação entre a pressão de um gás nobre monoatômico (hélio) numa câmara com a amostra e a pressão do mesmo gás expandido logo em seguida noutra câmara sem amostra, onde as câmaras possuem volumes conhecidos e são comunicantes. A calibração do aparelho é feita com dois tipos de medida, uma sem amostra, ou seja com o aparelho totalmente vazio, e a outra com uma esfera de aço de volume conhecido, usando-se o mesmo procedimento de uma medida de uma amostra real. Após a medida do volume da amostra, esta é pesada e a densidade é calculada.;

- Microscopia eletrônica (*Microscópio Eletrônico Digital de Varredura DSM-960 - Zeiss*) e óptica (*Fluoval - 2 - Carl Zeiss*):

- Análise micrográfica da liga;
- Análise química da liga por técnica de Dispersão de Energia de Raios-X (EDX - Link 2000);

### **Pó da liga moída (secção - 8.3)**

A liga de melhor qualidade foi moída e caracterizada da seguinte forma:

#### **Caracterização microestrutural do pó da liga:**

- A medida da densidade do pó da liga foi feita por picnometria a hélio no aparelho *Multivolume Pycnometer 1305 -Micromeritics*;
- Medida da distribuição do tamanho das partículas por técnica de sedimentação: Análise Sedigráfica (no aparelho *SediGraph - 5100 - Micromeritics*);
- Medida da área superficial por técnicas de sedimentação (no aparelho *SediGraph 5100 - Micromeritics*), porosimetria de mercúrio (no *Hg Pore Sizer 9310 - Micromeritics*) e técnica BET (no *AccuSorb 2100E - Micromeritics*);
- Medida dos parâmetros de rede dos pós da liga por técnica de difração de raios-X;

#### **Caracterização física das ligas termoelétricas:**

- Análise Térmica Diferencial foi feita no aparelho *DTA/DSC 2910 - Thermal Analysis*;
- A medida do calor específico foi feita no aparelho *DTA/DSC 2910 - Thermal Analysis*; ambos dotado de um sistema de análise computadorizado *Thermal Analyst-2000* também fabricado pela Thermal Analysis Instruments.

### **Cerâmicas termoelétricas sinterizadas (secção - 8.4)**

Após a caracterização dos pós dos elementos de partida e do pó da liga, estes foram processados ceramicamente pelas técnicas: PIES, Processamento Cerâmico Convencional e pela técnica de Prensagem a Quente. Para cada uma das cerâmicas obtidas por estas técnicas fez-se em seguida a caracterização segundo a seqüência abaixo:

#### **Caracterização microestrutural e química das cerâmicas:**

- A medida da densidade das cerâmicas foram feitas por picnometria a hélio no aparelho *Multivolume Pycnometer 1305 -Micromeritics*;
- Medida da microdureza Vickers (Microhardness Tester);

- Medida da área superficial por técnica de porosimetria de mercúrio (no aparelho *Pore Sizer 9310 - Micromeritics*) e técnica BET (no *AccuSorb 2100E - Micromeritics*);

- Microscopia eletrônica (*Microscópio Eletrônico Digital de Varredura DSM-960 - Zeiss*) e óptica (*Fluoval - 2 - Carl Zeiss*):

- Análise micrográfica da cerâmica;

- Medida da distribuição e do tamanho dos grãos e cálculo do tamanho médio dos grãos;

- Análise química das cerâmicas por técnica de Dispersão de Energia de Raios-X (EDX - Link 2000);

### **Caracterização física das cerâmicas:**

- Medida da condutividade elétrica e do efeito Hall;

- Medida do coeficiente Seebeck;

- Medida da condutividade térmica;

- Medida do calor específico (no aparelho *DTA/DSC 2910 - Thermal Analysis*);

conforme será visto a seguir:

## **8.1 - Pós dos elementos de partida da liga**

Neta secção sera descrito a caracterização dos pós precursores da liga de Si-Ge, para comparação com o pó do material fundido posteriormente.

### **8.1.1 - Caracterização microestrutural e química dos pós dos componentes da liga**

A caracterização dos pós de partida se faz necessária por duas razões: uma porque necessita-se conhecer o estado inicial da materia prima para se entender as diversas transformações sofridas durante a fusão e homogeneização da liga até a sinterização da cerâmica, e outra porque preparou-se uma cerâmica diretamente a partir dos pós de partida por meio da técnica PIES.

#### **8.1.1.1 - Densidade dos pós dos elementos de partida da liga**

As densidades dos pós precursores da liga não foram medidas diretamente. Entretanto, foram consideradas as medidas fornecidas pelos fabricantes, cujos valores destas densidades são mostrados na Tabela - VIII.1:

Tabela - VIII.1 Densidade dos elementos da liga

Elementos	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Silício	2.328
Germânio	5.350

continuação da Tabela - VIII.1 Densidade dos elementos da liga

Boro	2.340
Fósforo	1.820

### 8.1.1.2 - Medida da distribuição do tamanho das partículas dos pós dos elementos da liga: Análise sedigráfica

A análise feita por técnica de sedimentação, da distribuição do tamanho das partículas dos pós precursoras da liga de *Si-Ge* apresentou para os pós de silício e germânio utilizados, os perfis de distribuição mostrados na Figura - 8.1 para duas medidas feitas.

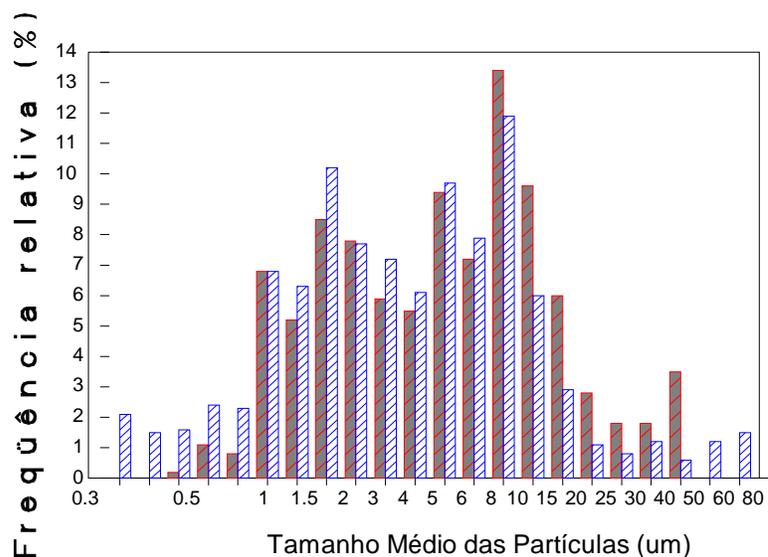


Figura - 8.1. Perfil de distribuição do tamanho das partículas do pó de silício. Análise feita por técnica de sedimentação (*SediGraph - 5100*)

Este resultado mostra uma larga distribuição do tamanho destas partículas, desde  $0.3$  até  $80\mu\text{m}$ , com uma distribuição bimodal entre estes valores. Observa-se ainda um tamanho médio em torno de  $2\mu\text{m}$  e  $8\mu\text{m}$ , que corresponde a um valor razoável para as aplicações termoelétricas.

### 8.1.1.3 - Medida da área superficial por técnicas de sedimentação, porosimetria de mercúrio e técnica BET dos pós dos elementos da liga.

As medidas da área superficial dos pós estão relacionadas com a porosidade e determinam a reatividade química do material no processo de sinterização. Estas medidas, feitas por sedigrafia e porosimetria de mercúrio, mostram uma larga dispersão da área superficial conforme a distribuição dos poros ou do tamanho das partículas (vide no item anterior a Figura - 8.1), possuindo seu valor máximo em torno de  $10\mu\text{m}$  para o germânio e  $1,5\mu\text{m}$  para o silício conforme mostra as Figuras - 8.2, 8.3a e 8.3b respectivamente. Comparando-se as Figuras - 8.1, 8.3a e 8.3b, observa-se um comportamento bimodal do pó do silício, análogo às medidas feitas por sedigrafia para o tamanho das partículas. Observa-se ainda que a área superficial ou a distribuição do tamanho de poros aumenta a medida que o tamanho das partículas diminuem.

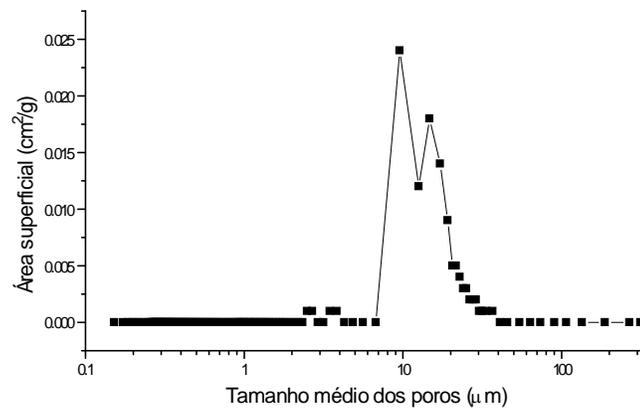
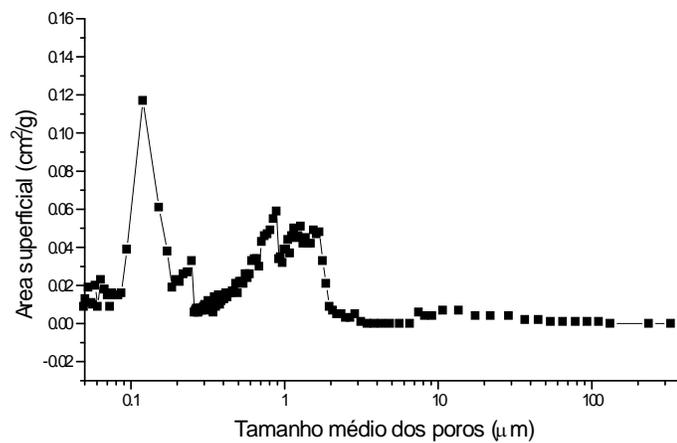
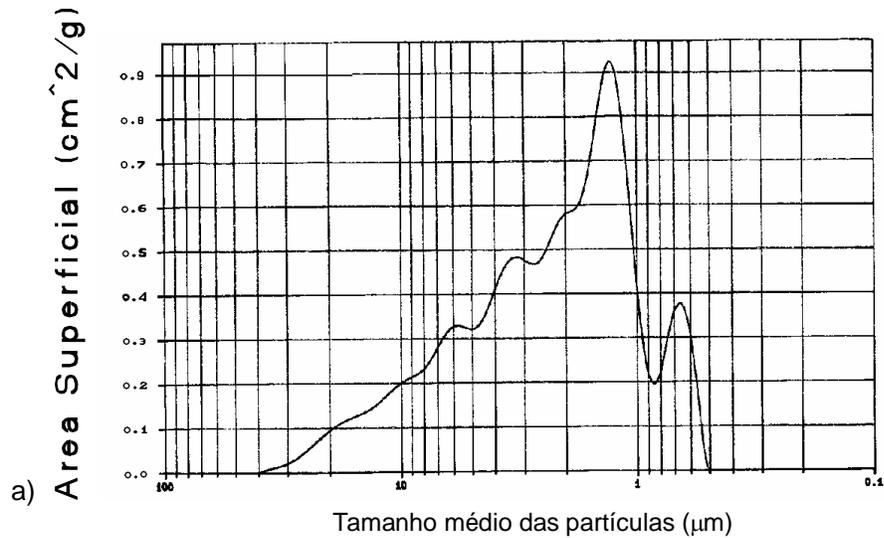


Figura - 8.2. Análise da área superficial das partículas do pó de germânio feita por porosimetria.

Comparando-se os resultados fornecidos pelas duas técnicas observa-se qualitativamente uma boa concordância entre eles. Os limites de sensibilidades do sedígrafo e do porosímetro são diferentes, por isso não se tem uma análise para partículas menores que  $1\mu\text{m}$  no sedígrafo.



b) Figura - 8.3 Análise da área superficial das partículas do pó de silício por: a) Sedigrafia  
b) Porosimetria.

As partículas de germânio e silício não apresentam poros internos ou fechados, por causa da sua estrutura cristalina altamente empacotada (diamante) e também por causa da dureza destes materiais, eles formam de agregados duros ou aglomerados.

#### 8.1.1.4 - Análise química dos pós dos elementos de partida da liga

Os pós dos elementos eram de alta pureza (material de grau eletrônico) e a análise química fornecida pela Aldrich Chemical Co. do pó de germânio (-100 mesh, 99,99+%) feita por difração de raios-X e espectroscopia de emissão de plasma, são mostrados na Tabela - VIII.2:

**Tabela VIII.2 - Análise química do pó de germânio fornecida pela Aldrich Chemical Co.**

<b>Traço de Impurezas Metálicas (Elemento)</b>	<b>Quantidade (ppm)</b>
Silício (Si)	70
Ferro (Fe)	4
Zinco (Zn)	0.6
Cálcio (Ca)	0.4
Titânio (Ti)	0.3

OBS: Segundo a Aldrich Chemical Co. os elementos não listados não foram detectados nem mesmo pelo limite de sensibilidade da emissão de plasma usando-se um espectrômetro medidor Baird PS-6 ICP, de 60 canais simultâneos.

#### **8.1.1.5 - Medida dos parâmetros de rede dos pós dos elementos da liga pela técnica de difração de raios-X**

A medida de difração de raios - X dos pós dos elementos da liga (silício e germânio) foi feita no laboratório de cristalografia do *DFCM/IFSC*. Esta técnica é útil na determinação de diferentes fases cristalinas. Entretanto aqui, esta medida serviu apenas para confirmar a obtenção da liga de *Si-Ge*, crescida posteriormente por técnica Czochralski ou formada após a simples fusão dos elementos. Esta confirmação foi feita comparando-se os difratogramas dos elementos *Si* e *Ge* puros, com aquele da medida de raios - X do pó da liga, pois a medida feita em materiais puros, como aquela mostrado nas Figuras - 8.4 e 8.5, não evidenciou nenhuma nova fase, mas foi útil na identificação do padrão fornecido pela liga de *Si-Ge*, visto que para uma liga substitucional como esta, os picos de difração apenas se deslocam em relação aos elementos puros, porque mantém a mesma estrutura cristalina.

Os números dispostos nos gráficos das Figuras- 8.4 e 8.5 para indexação dos picos, são os *índices de Müller* que correspondem a família dos planos cristalinos da estrutura do silício e do germânio. Os picos obedecem a *lei de difração de Bragg* e os seus índices foram obtidos de acordo com a teoria da difração de raios-X. Os parâmetros de rede encontrados para o silício e para o germânio forma de: 5,43 Å e 5,66 Å respectivamente.

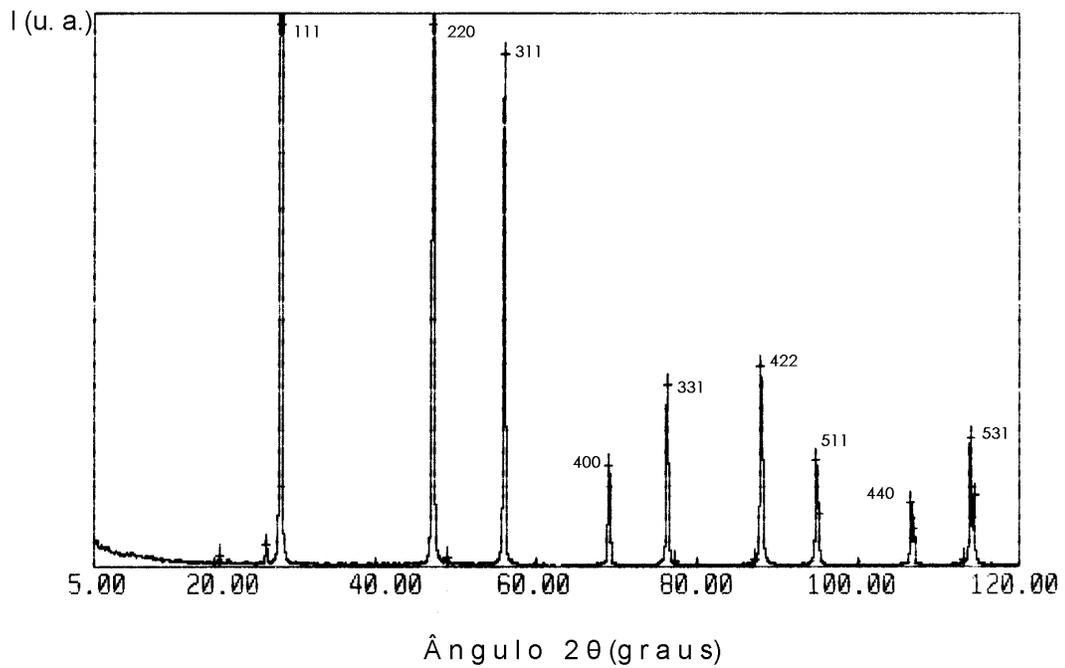


Figura - 8.4 Espectro de difração de raios-X do silício.

O padrão mostrado no difratograma da análise de raios - X do germânio e do silício apresentam espectros similares, porque estes materiais possuem a mesma estrutura cristalina (diamante). Comparando-se os picos destes espectros observa-se que estes estão apenas deslocados um em relação ao outro, porém com intensidades diferentes. Os picos a mais que aparecem no difratograma do germânio não aparecem no difratograma do silício, porque eles não foram intensos o suficientes para serem detectados.

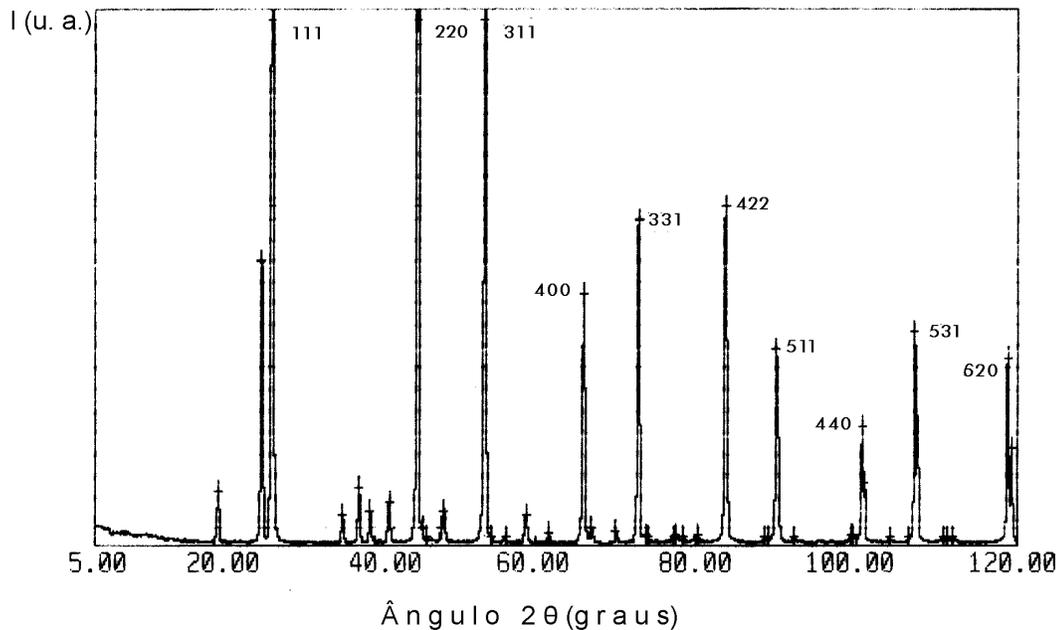


Figura - 8.5 Espectro de difração de raios-X do germânio.

### 8.1.2 - Discussão

A sinterização produz naturalmente um aumento no tamanho das partículas devido aos fenômenos de coalescência e crescimento dos grãos, que deslocam o valor médio do gráfico da Figura - 8.1 por exemplo, para números maiores do que  $2$  ou  $8\mu m$ . Entretanto, por falta de peneiras com aberturas menores, que  $38\mu m$  não foi possível separar a bimodalidade da distribuição e conseqüentemente diminuir este tamanho médio, para descontar aquele aumento. Esta providência seria ótima para obter-se um tamanho médio abaixo de  $10\mu m$  após a sinterização, pois este é o limite máximo para obter-se o espalhamento de fonons no contorno dos grãos conforme sugere Penn (1972). Contudo, a medida do tamanho das partículas servirá para esclarecer os problemas encontrados na sinterização dos elementos pela técnica PIES.

Para o cálculo da área superficial tem-se dois modelos diferentes no sedígrafo e no porosímetro. No primeiro adota-se um modelo de partícula esférica e no segundo um modelo de poro cilíndrico. Observa-se das Figuras - 8.3a e 8.3b que o resultado do sedígrafo majora o valor da área superficial em relação ao porosímetro. Isto acontece por causa da técnica em si, pois no sedígrafo as partículas estão em suspensão dispersas no líquido e seu tamanho é medido individualmente pelo feixe de raios-X, enquanto que no porosímetro elas estão unidas e são medidas conjuntamente em forma de aglomerados, proporcionando assim uma medida de área superficial menor.

Apenas o pó de silício foi analisado por sedigrafia. Infelizmente não foi possível medir o tamanho das partículas do pó de germânio por meio desta técnica e por isso não se

apresenta também, nenhuma medida de área superficial por sedigrafia, pois o germânio é muito denso ( $5.350 \text{ g/cm}^3$ ) e não forma suspensão em líquidos convencionais usados no sedígrafo como solvente. Não encontrou-se nenhum líquido mais denso do que a água e/ou viscoso o suficiente para manter o germânio em suspensão. O óleo nujol parece ser um bom solvente para o germânio, mas não foi testado.

Em relação as medidas de raios-X, a identificação da formação da liga nas várias técnicas de fusão e solidificação dos materiais utilizadas neste trabalho e na sinterização pelo método PIES, será feita comparando-se o deslocamento relativo dos picos dos espectros mostrados nas Figuras - 8.3 e 8.4 com aqueles que serão obtidos pelas medidas de difração de raios-X feitas para o pó da liga, preparada pelas várias técnicas de fusão e solidificação dos materiais utilizados neste trabalho.

No espectro de difração da liga, além dos deslocamentos dos picos pode-se ainda observar um ligeiro alargamento dos mesmos, em relação aos elementos puros, isto se deve as distorções da rede cristalina da matriz de silício, introduzida pelos átomos de germânio.

## 8.2 - Ligas de Silício-Germânio

Nesta secção são descritos os resultados de toda a caracterização das ligas preparadas pelas diversas técnicas. Esta caracterização foi feita para verificar a formação da liga e também para entender as transformações sofridas pelo material.

### 8.2.1 - Caracterização microestrutural e química da liga fundida por Arco-Voltaico com resfriamento rápido (Têmpera ou Quenching)

A caracterização microestrutural da liga foi feita com a finalidade de se medir a qualidade do material obtido antes mesmo da análise química. Tal caracterização é feita por meio da medida da densidade, e da análise metalográfica, além da análise química.

#### 8.2.1.1 - Medida da densidade

A medida da densidade junto com a análise microestrutural via microscópio eletrônico, proporciona de ante mão uma caracterização rápida da qualidade do material obtido. Para este tipo de liga esta medida é um bom indicador da qualidade do material e da composição química do mesmo conforme Dismukes (1964a).

**Tabela - VIII.3 Valor da densidade da liga fundida por Arco-Voltaico**

Técnica	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
Fusão por Arco-Voltaico	$2.750 \pm 0.003$

Os resultados obtidos nesta medida conforme mostrado na Tabela - VIII.3 mostram uma composição próxima ao valor nominalmente esperado para a composição de preparação, porém existe problemas de inhomogeneidades e irregularidades microestruturais que prejudicam a qualidade do material, conforme será visto a seguir.

### **8.2.1.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química da liga de Si-Ge fundida por Arco-Voltaico**

Após a preparação das amostras (polimento e ataque químico) obtidas por simples fusão num Arco-Voltaico, estas foram observadas no microscópio eletrônico. A análise metalográfica qualitativa preliminar foi feita em vários pontos da superfície do material, com vários aumentos, para as ligas preparadas por esta e pelas outras técnicas para comparação. Foram feitas várias micrografias e encontrou-se os resultados mostrados nas Figuras - 8.6 - 8.10.

#### **Análise metalográfica da liga**

Nesta secção será descrita a análise metalográfica qualitativa dos primeiros resultados de fusão da liga obtida pela técnica de simples fusão num Arco-Voltaico.

Figura - 8.6 Micrografia do fundido por Arco-Voltaico; Aumento 200X, mostrando o crescimento dendrítico (Imagem de relevo).

Figura - 8.7 Micrografia do fundido por Arco-Voltaico. Aumento 200X, mostrando as diferentes composições químicas (ou densidades) pelos tons de cinza (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

As amostras obtidas por esta técnica apresentaram os resultados mostrados nas Figuras - 8.6 e 8.7.

Observa-se destas micrografias que o processo de solidificação se deu a partir de um subresfriamento do fundido líquido. Este subresfriamento promoveu a formação de vários núcleos cristalinos no seio do líquido, que por sua vez cresceram irregularmente em todas as direções devido a alta instabilidade térmica produzida na interface destes núcleos.

As instabilidades térmicas foram produzidas pelo *super-resfriamento constitucional* da liga na região à frente da interface sólido/líquido dos núcleos formados no seio do líquido. Para este fenômeno o tipo de microestrutura produzida depende do valor do subresfriamento. E conforme mostrado aqui este se deu muito próximo da linha *solidus* cujo efeito principal foi um crescimento dendrítico (em forma de árvore) instável em todas as direções.

### **Análises químicas por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) da liga fundida por Arco-Voltaico**

#### 1) Análise química regional.

Inicialmente foi feita uma análise química regional, tomando a maior área possível detectada pelo microscópio eletrônico, que foi de 4.5 mm x 4.5 mm, para encontrar a composição média obtida e compará-la com a composição nominal de preparação (Tabela - VIII.4).

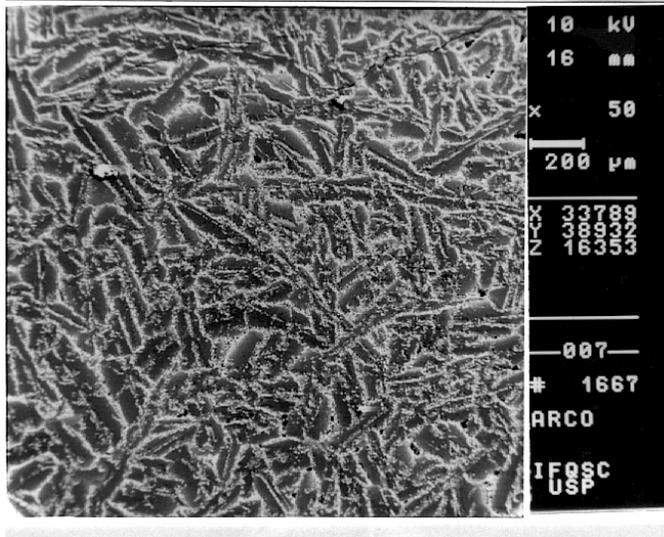


Figura - 8.8 Micrografia do fundido por Arco-Voltaico; Aumento 50X, na região analisada de 4.5 mm x 4.5 mm (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

**Tabela - VIII.4 Análise química regional da liga de *Si-Ge* fundida por Arco-Voltaico**

Composição (% atômica)	Si	Ge
De preparação	80	20
Medida pela análise química	78.4 ± 0.3	21.6 ± 0.5

2) Análise química linear:

Fazendo-se uma análise química linear, cruzando-se uma das microestruturas dendríticas, comprova-se o deslocamento do germânio para as regiões interdendríticas (dentro das dendritas). O fato de se encontrar o material do soluto nas regiões interdendríticas conforme mostra a Figura - 8.9 é um resultado típico de um coeficiente de segregação  $k < 1$ .

Figura - 8.9 Micrografia do fundido por Arco-Voltaico; Aumento 500X, mostrando os perfis de concentração de Si e Ge sobre uma microestrutura dendrítica (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

### 3) Análise química puntual:

Observa-se nesta amostra, basicamente duas microregiões distintas: a região dendrítica (escura) e a região interdendrítica (clara). Fazendo-se uma análise puntual destas microregiões encontra-se os seguintes resultados:

A micrografia da Figura - 8.10 foi feita usando-se o recurso de detecção de elétrons retroespalhados. Isto significa que as microregiões mais claras são compostas de material mais denso, que certamente é o germânio, e as microregiões mais escuras são compostas de material menos denso que corresponde ao silício. Uma análise puntual sobre estas microregiões comprova que nas áreas claras têm-se mais germânio do que nas áreas escuras conforme mostra a Tabela - VIII.5.

**Tabela - VIII.5 Análise química puntual da liga de *Si-Ge* fundida por Arco-Voltaico**

Composição (% atômica)	Si	Ge
Microregião escura - P1	85.4 ± 0.4	14.6 ± 0.5
Microregião clara - P2	62.0 ± 0.3	38.0 ± 0.6

Figura - 8.10 Micrografia do fundido por Arco-Voltaico; Aumento de 1000X, mostrando os pontos onde foram feitas as análises químicas EDX (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

### 8.2.2 - Discussão

A análise química regional demonstrou uma boa concordância com a composição nominal de preparação, conforme mostra a Tabela - VIII.4.

Porém foi visto pela micrografia da Figura - 8.8 que, nesta técnica houve um crescimento dendrítico em todas as direções, devido ao *super-resfriamento constitucional*. Isto mostra, que os gradientes térmicos impostos na interface sólido/líquido pelo resfriamento em água (quenching), não foram suficientes para produzir um resfriamento rápido o suficiente, capaz de "congelar" o germânio na estrutura cristalina do silício, a fim de manter a composição média do fundido quando líquido. O crescimento dendrítico conforme demonstra a teoria de solidificação dos materiais é típico do *super-resfriamento constitucional*.

O método não se mostrou viável pois a quantidade que pode ser fundida é pequena e o tempo para que toda a massa usada fosse fundida foi longo, por causa da fusão localizada a qual era rápida, mas que demorava a se espalhar por todo o material, necessitando também de altas potência e corrente de ionização, sendo necessário ainda uma câmara com atmosfera inerte para evitar a oxidação e a contaminação da liga, e facilitar a abertura do arco. O resfriamento deve ser feito de forma a não contaminar o material, ou pelo menos não prejudicar a qualidade da liga. Contudo uma análise qualitativa da amostra por meio do microscópio eletrônico revela que o resfriamento do fundido provocou um crescimento dendrítico, conforme mostra a micrografia da Figura - 8.8. Uma micrografia feita captando-se os elétrons retroespalhados mostra que o germânio (material mais denso, aparece na micrografia em tons claros) difundiu-se para os contornos

do crescimento dendrítico como era de se esperar, conforme mostra a Figura- 8.9. Através destas micrografias pode-se ver claramente que o material sólido formado por este processo não apresenta uma fase única homogênea, mas sim duas fases distintas uma composta basicamente de silício e a outra de germânio.

A caracterização feita nesta parte demonstrou a grande dificuldade de se obter um material homogêneo com regularidade na sua microestrutura.

### **8.2.3 - Caracterização microestrutural e química da liga fundida num forno à indução com resfriamento rápido (Têmpera ou Quenching)**

Nesta secção será descrita a caracterização microestrutural da liga fundida em um forno à indução. Para isto foi feito a medida da densidade e a análise metalográfica qualitativa, com a finalidade de se verificar a qualidade do material obtido antes mesmo da análise química.

#### **8.2.3.1 - Medida da densidade**

O valor da densidade obtido para a liga fundida num forno à indução é mostrado na Tabela - VIII.6.

**Tabela - VIII.6 Valor da densidade da liga fundida por indução**

<b>Técnica</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Fusão a Indução	2.860 ± 0.004

De forma análoga aos resultados obtidos para a fusão por Arco-Voltaico o resultado mostrado na Tabela - VIII.6 para a medida da densidade do material mostra uma composição próxima ao valor nominalmente esperado para a composição de preparação; porém existe também problemas de inomogeneidades e irregularidades microestruturais que prejudicam a qualidade do material, conforme será visto a seguir.

#### **8.2.3.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química da liga de Si-Ge fundida num forno à indução**

Estes resultados são análogos a aqueles encontrados na fusão por Arco-Voltaico, pois embora tentou-se modificar a técnica o resultado não foi muito diferente. O que se obteve foi um valor menor para o subresfriamento, que produziu dendritas maiores do que no primeiro caso.

## **Análise metalográfica da liga**

As amostras obtidas por esta técnica também foram observadas no microscópio eletrônico para uma análise metalográfica qualitativa preliminar, onde foram encontrados os resultados mostrados nas Figuras - 8.11 - 8.16.

A segregação dendrítica se repetiu nos dois ensaios de fusão realizados por esta técnica (Figuras - 8.13 e 8.14). Na análise metalográfica, observou-se a formação de defeitos cristalinos em forma de fendas, na microestrutura do material (Figuras - 8.15 e 8.16). Estas formações são típicas de defeitos de empacotamento dos planos atômicos do silício e germânio.

Figura - 8.11 Crescimento dendrítico para o 1º ensaio de fusão da liga num forno à indução com resfriamento rápido em água (Têmpera ou Quenching). Aumento de 35X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.12 Crescimento dendrítico para o 2º ensaio de fusão da liga num forno à indução com resfriamento rápido em água (Têmpera ou Quenching). Aumento de 35 X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.13 Micrografia do crescimento dendrítico, mostrando as diferenças entre as fases de silício e germânio. A região interdendrítica rica em germânio (regiões claras); e também os defeitos cristalinos em forma de fendas no 1<sup>o</sup> ensaio de fusão da liga num forno à indução com resfriamento rápido em água (Têmpera ou Quenching); Aumento de 200X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.14 Micrografia do crescimento dendrítico, mostrando a região interdendrítica rica em germânio (regiões claras) no 2<sup>o</sup> ensaio de fusão da liga num forno à indução com resfriamento rápido em água (Têmpera ou Quenching); Aumento de 200X (Imagem obtida por elétrons retroespalhados).



Inicialmente foi feita uma análise química regional, tomando também a maior área possível detectada pelo microscópio eletrônico, que foi de 4.5 mm x 4.5 mm, para encontrar a composição média a qual foi obtida e compará-la com a composição nominal de preparação (Figura - 8.17 e Tabela VIII.7).

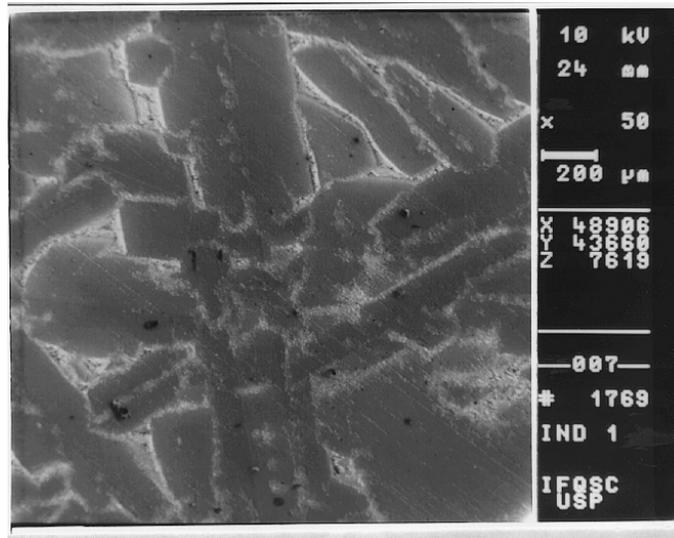


Figura - 8.17. Micrografia do fundido por indução, 1<sup>o</sup> ensaio; Aumento 50X, na região analisada de 4.5 mm x 4.5 mm (imagem obtida por elétrons retroespalhados).

Figura - 8.18 Micrografia do fundido por indução, 1<sup>o</sup> ensaio; Aumento de 50X, mostrando a distribuição de silício na amostra.

**Tabela - VIII.7 Análise química regional da liga de Si-Ge fundida por Indução**

Composição (% atômica)	Si	Ge
De preparação	80	20
Medida pela análise química	80.3 ± 0.3	19.7 ± 0.4

Figura - 8.19 Micrografia do fundido por Indução, 1<sup>o</sup> ensaio; Aumento de 50X, mostrando a distribuição de germânio na amostra.

Nas Figuras - 8.18 e 8.19 observa-se a distribuição de silício no interior das microestruturas dendríticas e a distribuição de germânio na periferia. Nas duas técnicas utilizadas até este ponto, foi obtido um crescimento dendrítico em todas as direções, devido ao *super-resfriamento constitucional*. Isto mostra que os gradientes térmicos na interface sólido/líquido não foram suficientes para produzir um resfriamento capaz de "congelar" o germânio na estrutura cristalina do silício, e manter a composição média do fundido líquido.

## 2) Análise química linear:

Fazendo-se uma análise química linear (Figura - 8.20), cruzando-se uma destas microestruturas dendríticas, comprova-se o deslocamento do germânio para as regiões interdendríticas, o qual é um resultado típico de um coeficiente de segregação  $k < 1$ .

Figura - 8.20 Micrografia do fundido por indução, 1<sup>o</sup> ensaio; Aumento de 100X, mostrando os perfis de concentração de Si e Ge sobre uma microestrutura dendrítica (imagem obtida por elétrons retroespalhados).

## 3) Análise química puntual:

Observa-se nesta amostra basicamente duas microregiões distintas, a região dendrítica escura e a região interdendrítica clara. Fazendo-se uma análise puntual (Figura - 8.21) destas microregiões encontrou-se os resultados mostrados na Tabela - VIII.8.

**Tabela - VIII.8 Análise química puntual da liga de Si-Ge fundida por Indução**

Composição (% atômica)	Si	Ge
Microregião escura - P1	85.1 ± 0.3	14.9 ± 0.4
Microregião clara - P2	9.9 ± 0.1	90.1 ± 0.5

Figura - 8.21 Micrografia do fundido por indução, 1<sup>a</sup> ensaio; Aumento de 200X, mostrando os pontos onde foram feitas as análises químicas EDX (imagem obtida por elétrons retroespalhados).

### 8.2.4 - Discussão

A análise química regional mostra uma boa concordância com a composição nominal de preparação, conforme mostra a Tabela - VIII.7. Os fatos mostrados pelas análises e micrografias são os mesmos encontrados na técnica de fusão por arco-voltaico.

Novamente obteve-se um crescimento dendrítico, tanto para o primeiro quanto para o segundo ensaio de fusão. Este fato como já foi dito anteriormente, é um resultado do *super-resfriamento constitucional*. Segundo a teoria da instabilidade morfológica (Chalmers 1964), a interface produz tal crescimento porque existe um valor para o

gradiente térmico a partir do qual o *super-resfriamento constitucional* acontece, produzindo microestruturas celulares ou dendríticas.

Dos dois métodos até então descritos, este parece ser o mais viável, em quantidade, controle e rapidez; porém com a desvantagem da impregnação do silício no grafite, que pode ser facilmente contornada pela inclusão de um cadinho de quartzo entre o grafite e o pó.

Como o silício não induz correntes de Foucault, o cadinho de grafite é indispensável, tal que não se pode usar o cadinho de quartzo sugerido, diretamente sem o de grafite.

Caso o processo venha a funcionar bem, torna-se necessário otimizá-lo com a construção de uma câmara para se trabalhar com atmosfera inerte, ou a vácuo, a fim de evitar a oxidação do silício e do germânio. Esta câmara deve permitir também o resfriamento rápido (quenching) para que se evite a segregação do germânio, da mesma forma que foi feito quando se mergulhou abruptamente o cadinho na água fria. Como o resfriamento feito nestes ensaios não foi suficiente para conter o germânio na estrutura do silício, deve-se agitar o fundido e tentar um resfriamento ainda maior e mais rápido, talvez em nitrogênio líquido, para que os gradientes térmicos na interface S/L sejam suficientemente elevados a fim de conter o *super-resfriamento constitucional*.

### **8.2.5 - Caracterização microestrutural e química da liga fundida num forno à resistência com fluxo de argônio sem puxamento do cristal**

Nesta secção será descrito os resultados para o caso da fusão com fluxo de argônio sem e com campo elétrico aplicado. Usando-se o mesmo forno de crescimento dos cristais.

O fundido que ficou no fundo do cadinho após o crescimento do cristal, e foi resfriado com campo elétrico apresentou os seguintes resultados:

#### **8.2.5.1 - Medida da densidade**

O resultado da medida da densidade da liga fundida num forno a resistência tipo Czochralski mas sem o puxamento do cristal está mostrado na Tabela - VIII.9.

**Tabela - VIII.9 Valor da densidade da liga fundida num forno a resistência**

<b>Técnica</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Fusão a Resistência	3.002 ± 0.002

#### **8.2.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química da liga de Si-Ge fundida num forno a resistência**

Após a preparação das amostras (polimento e ataque químico) estas foram levadas ao microscópio eletrônico onde foram observadas e analisadas. Inicialmente foi feita uma análise metalográfica qualitativa do material no microscópio eletrônico captando-se além das imagens de relevo, imagens obtidas por elétrons retroespalhados que tem a vantagem de mostrar as diferenças entre composições químicas ou as fases cristalográficas que possuem diferentes densidades, por meio dos tons de cinza, onde se encontrou os seguintes resultados:

#### **Observação e análise metalográfica qualitativa:**

Após o crescimento do cristal, o fundido que ficou no cadinho foi também resfriado com a ajuda do campo elétrico por efeito Peltier. Observa-se que devido a este tipo de resfriamento do material, e pelo *super-resfriamento constitucional* formou-se grandes dendritas, possíveis de serem vistas a olho nú na superfície do material conforme mostra a fotografia da Figura - 8.22.

Figura - 8.22 Fotografia da superfície do material mostrando as microestruturas dendritas.

Com um aumento de 1000 vezes, foi possível observar várias microestruturas dendríticas na sua fase inicial de formação, conforme mostra a fotografia da Figura - 8.23.

Usando-se o recurso de retroespalhamento do microscópio eletrônico foi possível observar as frentes de resfriamento que foram responsáveis pela segregação do germânio. Estas frentes seguiram a direção do fluxo de calor dirigindo-se da superfície do fundido para o centro do mesmo, como era esperado, conforme mostra a Figura - 8.24.



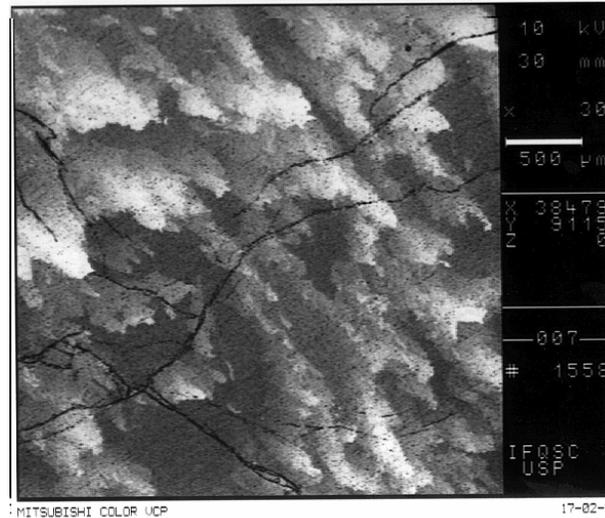


Figura - 8.25 Micrografia da amostra resfriada com campo elétrico apresentando as frentes de resfriamento. Aumento 30X (Imagem obtida por eletrons retroespalhados)

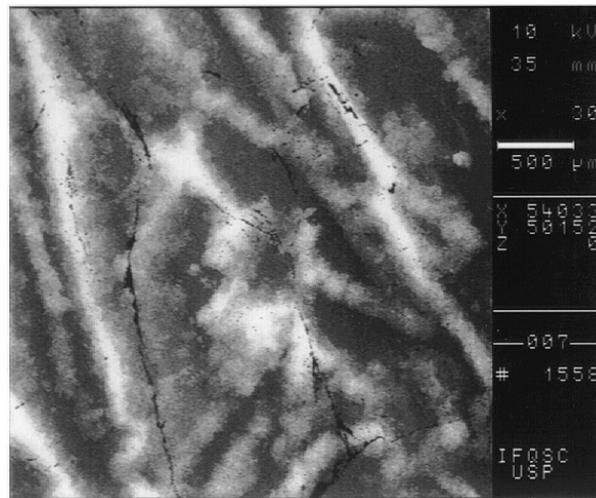


Figura - 8.26 Micrografia da amostra resfriada com campo elétrico, mostrando o encontro das duas frentes de resfriamento vindas das superfícies inferior e superior do material. Aumento 30X. (Imagem obtida por eletrons retroespalhados).

### 8.2.6 - Discussão

Observa-se que o material não possui uma homogeneidade na composição. No encontro das duas frentes de resfriamento vindo das duas superfícies (inferior e superior) tem-se o aspecto da mistura sólida mostrado na Figura - 8.26, numa micrografia feita novamente com elétrons retroespalhados.

Observa-se que a amostra resfriada com campo elétrico apresenta as mesmas frentes de resfriamento do processo de fusão por indução com resfriamento rápido em água (Têmpera ou Quenching) (vide itens 7.4.1.2 e 8.2.3 deste trabalho). Isto significa que

as técnicas apresentam resultados similares para o material fundido sem puxamento do cristal.

### 8.2.7 - Caracterização microestrutural e química do cristal da liga crescido por técnica Czochralski num forno a resistência com fluxo de argônio e campo elétrico aplicado

Nesta secção será descrito os resultados para o caso da fusão no forno à resistência com puxamento do cristal por técnica Czochralski sob fluxo de argônio e campo elétrico aplicado.

Para o cristal que durante o crescimento foi resfriado com campo elétrico aplicado, tem-se os seguintes resultados:

#### 8.2.7.1 - Medida da densidade

A Tabela - VIII.10 apresenta o resultado da medida da densidade do cristal da liga, preparado pela fusão num forno a resistência com puxamento pela técnica Czochralski com campo elétrico aplicado.

Tabela - VIII.10 Valor da densidade da liga crescida por técnica Czochralski

Técnica	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Fusão e Crescimento Czochralski	2.636 ± 0.002

#### 8.2.7.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química da liga de Si-Ge crescida por técnica Czochralski

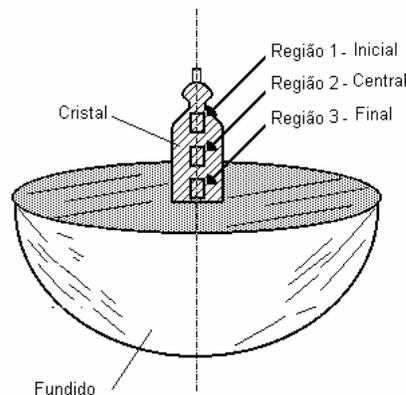


Figura - 8.27 Aspecto do cristal crescido, com as regiões de observações analisadas no microscópio eletrônico, mostrando o fundido logo embaixo.

Infelizmente não foi possível crescer um cristal suficientemente grande, mas o pequeno cristal crescido foi analisado no microscópio eletrônico por meio dos elétrons retroespalhados em três regiões diferentes, conforme mostra a Figura - 8.27.

#### **Análise metalográfica da liga:**

Nesta secção descreve-se a análise metalográfica do cristal crescido por técnica de puxamento Czochralski com campo elétrico aplicado nas regiões demarcadas na Figura - 8.27.

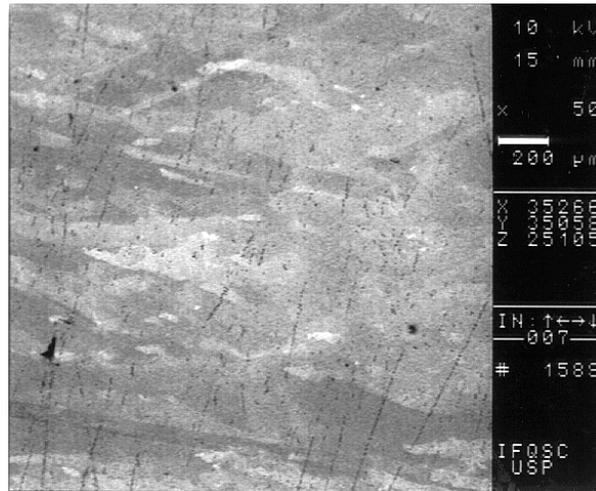


Figura - 8.28 Micrografia do cristal, crescido por técnica de puxamento Czochralski com campo elétrico aplicado (Imagem obtida por elétrons retroespalhados). Aumento 50X, região-1 - Início.

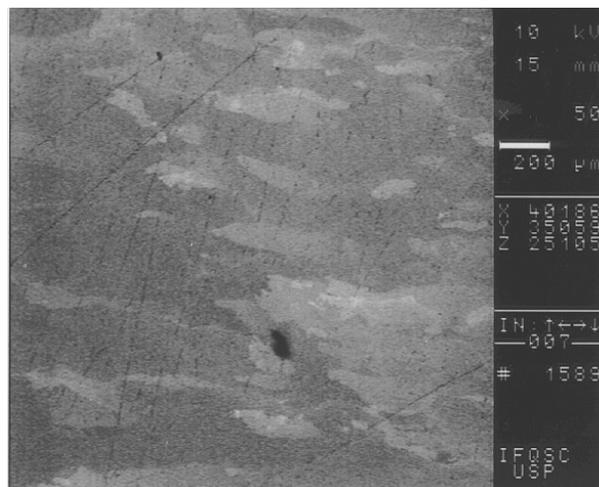


Figura - 8.29 Micrografia do cristal, crescido por técnica de puxamento Czochralski com campo elétrico aplicado (Imagem obtida por elétrons retroespalhados). Aumento 50X, região-2 - Meio.

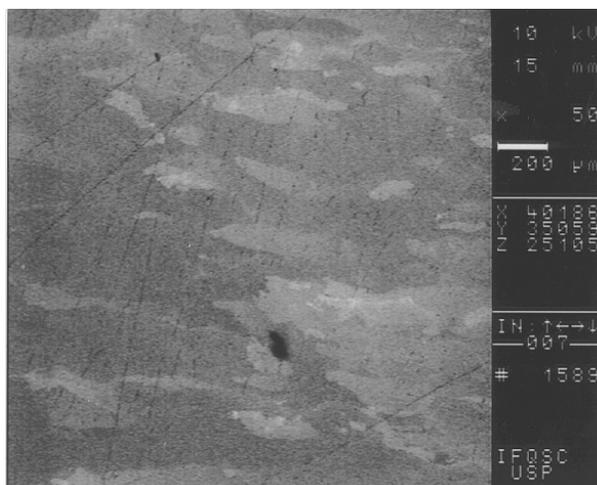


Figura - 8.30 Micrografia do cristal, crescido por técnica de puxamento Czochralski com campo elétrico aplicado (Imagem obtida por elétrons retroespalhados). Aumento 50X, região-3 - Fim.

### Análises químicas por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) da liga crescida pela técnica Czochralski com campo elétrico aplicado

Com a Microscopia Eletrônica de Varredura e a análise química EDX foi possível detectar diferenças de fases, diferenças na composição química e concentração de soluto ao longo de todas as amostras, principalmente naquelas crescidas sem campo elétrico aplicado. Porém nas amostras onde foi usado o campo elétrico, observou-se a atenuação da segregação do germânio conforme mostra as Figuras - 8.28 - 8.30.

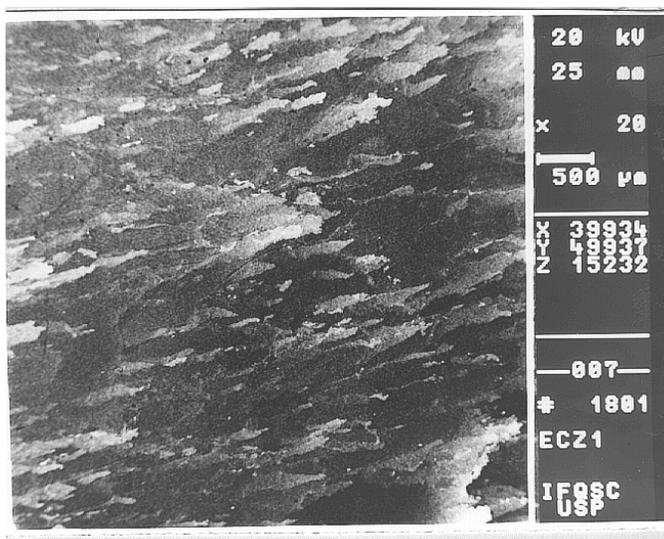


Figura - 8.31 Micrografia típica das regiões onde foram feitas as análises químicas, com um realçamento de contraste, para diferenciar as fases de composição química ligeiramente diferentes.

A análise química da liga obtida por crescimento Czochralski com campo elétrico aplicado é mostrada nas Tabelas - VIII.11 - VIII.14.

#### 1) Análise Química Regional.

Inicialmente foi feita uma análise química regional, tomando-se a maior área possível detectada pelo microscópio eletrônico que foi de 4.5 mm x 4.5 mm, para encontrar a composição média obtida pelo crescimento do cristal com campo elétrico, a fim de se comparar com a composição nominal de preparação e poder estimar a quantidade de soluto retida no fundido. O cristal media aproximadamente 17 mm de comprimento e a análise foi feita em três regiões distintas (conforme a Figura - 8.27), a fim de se ter uma idéia da composição e da distribuição do soluto ao longo de todo o cristal. Os resultados encontrados nestas três regiões analisadas estão mostrados na Tabela - VIII.11.

**Tabela - VIII.11 - Análise química regional do cristal da liga de Silício-Germânio crescida por técnica ECZ.**

<b>Região:</b>	<b>Si (% atômica)</b>	<b>Ge (% atômica)</b>
Inicial	93.5 ± 0.3	6.5 ± 0.1
Central	93.3 ± 0.3	6.7 ± 0.2
Final	92.9 ± 0.2	7.1 ± 0.2

Os resultados das análises químicas mostradas na Tabela - VIII.11 mostram de ante mão uma boa homogeneidade em todo o cristal em relação as técnicas anteriores. As micrografias destas regiões foram feitas, usando-se o recurso de detecção dos elétrons retroespalhados pelo material (Figura - 8.31), que tem a vantagem de diferenciar as fases químicas que possuem diferentes densidades. As regiões mais claras são apresentadas por materiais mais densos que certamente corresponde ao germânio e as mais escuras corresponde ao silício. A porcentagem de cada um destes elementos só pode ser medida em cada uma destas micro-regiões, através de uma análise química puntual.

#### 2) Análise Química Puntual

Observa-se em cada uma das três regiões analisadas (4.5 mm x 4.5 mm) acima (Figura 8.28 - 8.30), basicamente três microregiões distintas: uma clara, uma cinza e outra escura, conforme mostra a micrografia da Figura - 8.32. Numa análise química puntual em cada uma destas microregiões, encontrou-se os resultados mostrados na Tabela - VIII.12-VIII.14.

Comprova-se portanto uma porcentagem maior de germânio conforme a tonalidade de cinza, tende do preto ao branco. As regiões escuras possuem menos germânio que as cinzas e estas por sua vez menos que as regiões claras, e para o silício a relação é inversa.

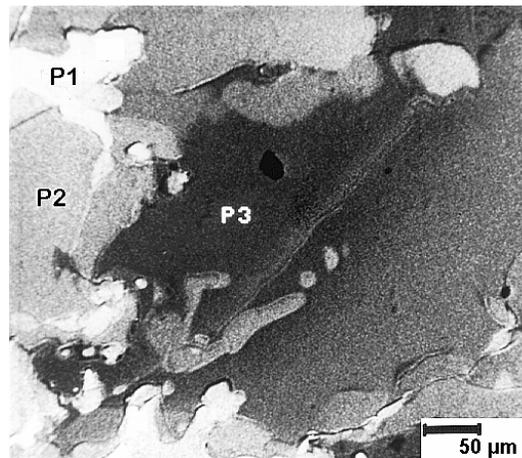


Figura - 8.32 Micrografia típica das microregiões onde foram feitas as análises químicas, com um realçamento de contraste, para diferenciar as fases de composição química ligeiramente diferentes.

**Tabela - VIII.12 - Análise química puntual do cristal da liga de Silício-Germânio.**

**Região Inicial**

<b>Microregião:</b>	<b>Si (% atômica)</b>	<b>Ge (% atômica)</b>
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

**Tabela - VIII.13 - Análise química puntual do cristal da liga de Silício-Germânio**

**Região Central**

<b>Microregião:</b>	<b>Si (% atômica)</b>	<b>Ge (% atômica)</b>
Clara	92.0 ± 0.3	8.0 ± 0.2
Cinza	92,1 ± 0,3	7,9 ± 0,2

O efeito do contraste (branco, cinza, preto) nas micrografias destas microregiões não pode ser diretamente relacionado com a medida feita pela análise química EDX, porque este contraste foi realçado para mostrar as diferenças entre as fases

encontradas, o que não seria possível ver estas diferenças sem este recurso de realçamento.

Fazendo-se uma análise química puntual em cada uma destas microregiões obteve-se os seguintes resultados.

**Tabela - VIII.14 - Análise química puntual do cristal da liga de Silício-Germânio**

**Região Final**

<b>Microregião:</b>	<b>Si (% atômica)</b>	<b>Ge (% atômica)</b>
Clara	88,5 ± 0.3	11,2 ± 0.2
Cinza	92,2 ± 0.3	7,8 ± 0.2
Escura	94.3 ± 0.3	5.7 ± 0.2

Os resultados apresentados na seção 8.2.7.2 pela técnica ECZ, mostram a eficiência do processo de homogeneização da liga pelo efeito Peltier, pois em outros pontos da amostra as análises químicas feitas também apresentam o mesmo grau de homogeneidade, conforme pode ser visto nas Tabelas - VIII.12 - VIII.14, para as diferentes regiões pré-estabelecidas (inicial, central e final).

### **8.2.8. - Discussão**

Pôde-se ver que a idéia de usar-se o campo elétrico para que fosse evitada a segregação do germânio (por meio do Efeito Peltier) foi boa, e os resultados encontrados até aqui foram satisfatórios, ou melhor, promissores. Porém é preciso alterar a geometria dos eletrodos para que o efeito seja homogêneo sobre todo o material conforme mostra a Figura - 8.33.

Sugestões:

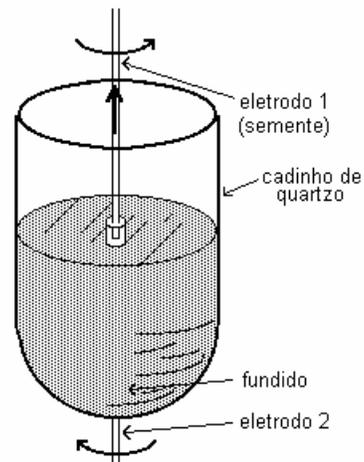


Figura - 8.33 Geometria dos eletrodos adequada para uma solidificação homogênea.

Se possível usar uma geometria cilíndrica com cadinho de fundo chato (Figura 8.34).

Uma outra sugestão, seria usar o forno à indução com fluxo de argônio e cadinho de fundo chato com campo elétrico aplicado (Figura - 8.35), pois conforme foi visto, este tipo de forno apresenta vantagens em relação a um puxador para este tipo de trabalho.

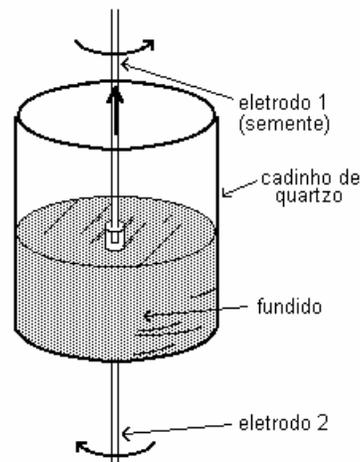


Figura - 8.34 Cadinho de fundo chato, com eletrodos na posição adequada para obter-se uma solidificação homogênea

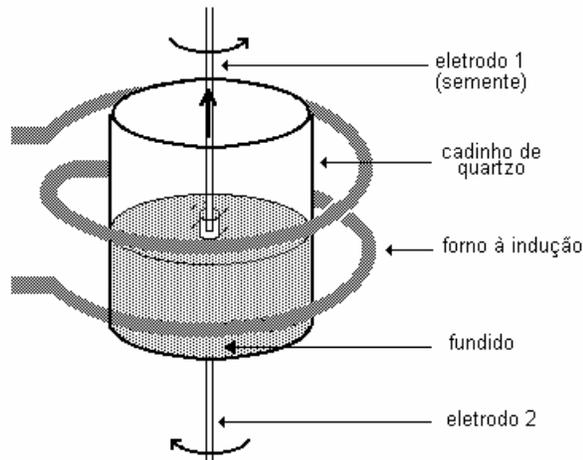


Figura - 8.35 Montagem da Figura - 8.34 num forno à indução

O efeito do campo elétrico sobre o crescimento favoreceu a homogeneização da liga conforme mostra as Figuras - 8.31 e 8.32, pois as ligas obtidas por crescimento Czochralski com campo elétrico (ECZ) apresentaram uma atenuação da segregação do germânio em todo o material e conseqüentemente, uma melhor distribuição deste, em relação àquelas ligas obtidas pela mesma técnica Czochralski sem campo elétrico aplicado (CZ), ou por técnicas de simples fusão. A alteração na incorporação de dopantes em semicondutores por técnicas de crescimento de cristais com campo elétrico aplicado é devido predominantemente ao efeito Peltier.

A eficiência na homogeneização pela aplicação do campo elétrico pode ser atribuída aos seguintes fatores:

- Ocorreu uma mudança na velocidade de solidificação de forma eficiente, produzida pelo efeito Peltier (resfriamento ou aquecimento da interface sólido/líquido) durante o crescimento, que levou o fundido a um aprisionamento do germânio na estrutura cristalina do silício.

- Esta mudança (resfriamento ou aquecimento Peltier) produziu convecções as quais agitaram o líquido logo após a interface S/L, de forma que destruiu os efeitos dos gradientes de concentração e térmicos do *super-resfriamento constitucional*, levando o líquido próximo a interface, a se solidificar de uma forma mais homogênea, do que aquela solidificação produzida pelas outras técnicas. Observa-se que as micrografias mostram *frentes de resfriamento* que se dirigem do cristal para o líquido mostrando a rejeição do germânio (soluto) pelo silício (solvente). Este fenômeno é típico de um coeficiente de segregação  $k < 1$ .

Comparando-se estes resultados com aqueles que foram obtidos por um processo de resfriamento normal de fusão de ligas, como foi o caso do fundido que ficou

no cadinho e foi tentado resfriar com o campo elétrico, vê-se 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 puxado por *técnica Czochralski* apresente uma estrutura parecida com a de um lingote, com um crescimento (muito semelhante ao columnar) que acompanha a direção do fluxo de calor, este crescimento foi impedido pelo efeito Peltier de chegar ao estágio *dendrítico*, que é altamente segregado. O que já não aconteceu com o fundido que ficou no cadinho e foi tentado resfriar com a ajuda do campo elétrico, por causa das instabilidades térmicas desta tentativa grosseira, tais como: maior massa de solidificação, geometria irregular (assimétrica) na aplicação do campo elétrico, perdas de calor por radiação e condução, contatos com massas térmicas maiores como por exemplo o cadinho e o suscepter, etc. Comparando-se um resultado com o outro, observa-se que embora apareçam microestruturas colunares no fundido do cadinho, estas são muito maiores que aquelas microestruturas que aparecem no cristal e apresentam um estágio *dendrítico*, o que implica numa maior segregação, mostrando que o resfriamento neste caso foi menor que o obtido no cristal devido as razões já mencionadas acima.

Esta método de crescimento de cristais pela técnica Czochralski com campo elétrico aplicado mostra ser uma alternativa para a fabricação de termoelementos, mais barata do que a técnica por Hot-Pressing, cujo equipamento é escasso no Brasil e apresenta resultados competitivos. Ainda se pode conseguir uma melhor homogeneidade com esta técnica, ajustando-se os parâmetros de crescimento do cristal, tais como: velocidade de puxamento, taxa de rotação, e o valor do campo elétrico, procurando a região ótima de trabalho. Porém este ensaio preliminar mostra de ante mão que os resultados com campo elétrico aplicado são melhores do que sem o mesmo, inclusive em relação as outras técnicas de fusão da liga.

### **8.3 - O pó da liga de Si-Ge**

Nesta secção serão mostrados os resultados referentes à caracterização física do pó da liga. A liga de melhor qualidade (uniformidade na microestrutura e na composição química) obtida pela técnica EZC, foi moída e caracterizada de várias formas, conforme mostram os seguintes resultados:

#### **8.3.1 - Caracterização microestrutural e física do pó da liga moída**

Esta caracterização tornou-se necessária devido ao fato de que algumas destas técnicas importantes só poderiam ser executadas com a liga na forma de pó, além da necessidade de se obter o material precursor das cerâmicas termoeletricas pulverizadas para o processamento cerâmico posterior.

### 8.3.1.1 - Medida da densidade do pó da liga

A medida da densidade do pó da liga apresentou um resultado de  $(2.987 \pm 0.004) \text{ g/cm}^3$ . Este resultado representa um parâmetro importante no atingimento ideal das propriedades da liga e das cerâmicas termoelétricas, pois corresponde à densidade máxima (teórica) que pode ser atingida pela cerâmica no processamento. Embora esta densidade dependa da concentração do germânio, é possível estimar a partir desta, a concentração e o parâmetro de rede da liga, que pode ser comparado com o resultado de difração de raios - X.

Os resultados que relacionam densidade, parâmetro de rede e concentração de germânio na liga foram obtidos por diversos autores, segundo Dismukes (1964a), e está mostrado na Anexo - A7.1 a título de ilustração e comparação com os resultados deste trabalho.

### 8.3.1.2 - Medida da distribuição do tamanho das partículas do pó da liga por técnica de sedimentação

A medida da distribuição do tamanho das partículas após a moagem foi feita da mesma forma que no caso do pó dos elementos discretos, e apresentou como resultado o gráfico mostrado na Figura - 8.36. O tamanho médio das partículas está em torno de  $10 \mu\text{m}$  que corresponde ao limite máximo para o espalhamento dos fônons no contorno dos grãos conforme Penn (1963). Após a sinterização este valor deve aumentar devido aos fenômenos de nucleação e crescimento dos grãos, o que pode prejudicar a eficiência termoelétrica, pois o fenômeno da condutividade térmica está intimamente ligado ao tamanho dos grãos, devido ao espalhamento dos fônons no contorno destes.

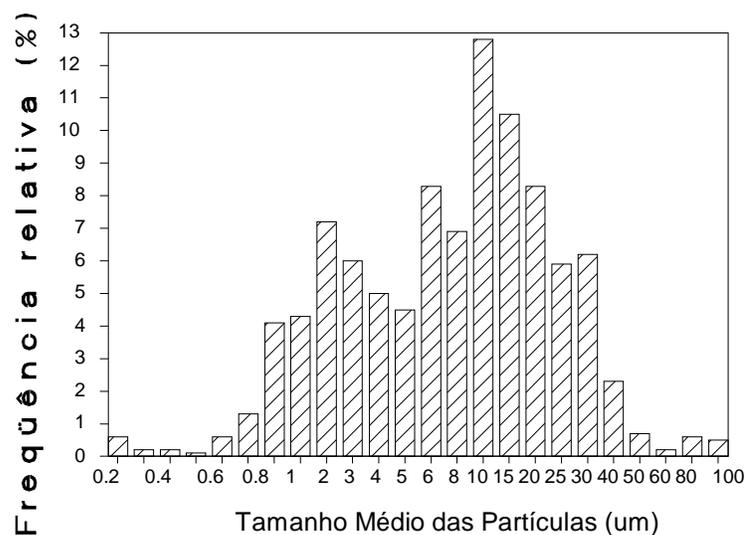
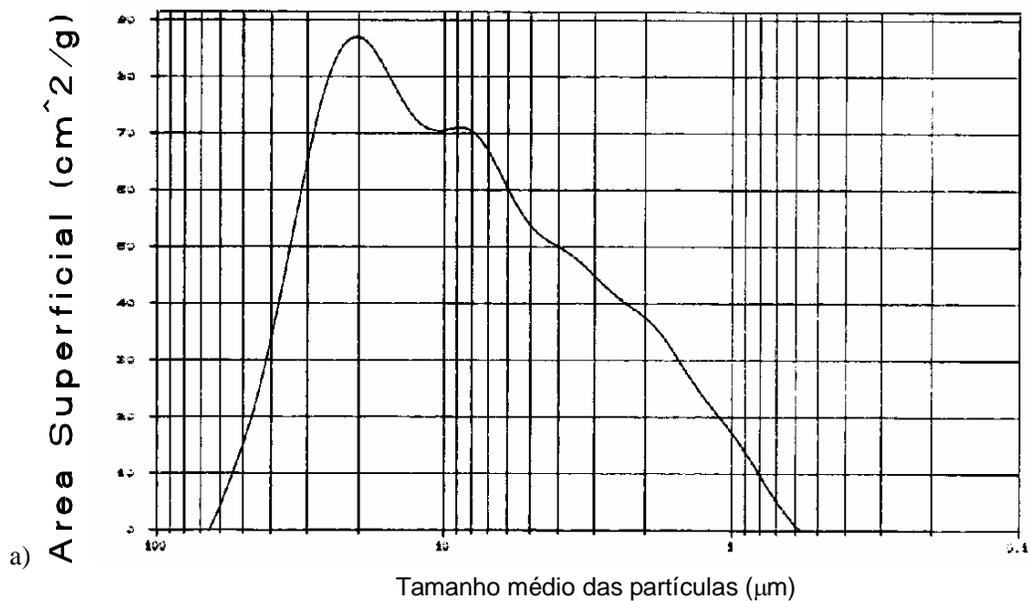


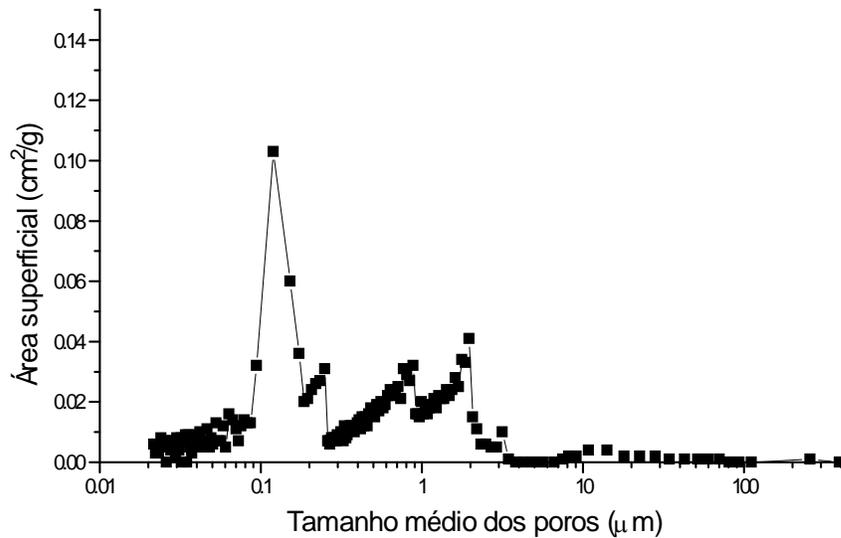
Figura - 8.36. Perfil de distribuição do tamanho das partículas do pó da liga de *Si-Ge* (moída). Análise feita por técnica de sedimentação (SediGraph - 5100).

### 8.3.1.3 - Medida da área superficial do pó da liga por técnicas de sedimentação, e porosimetria de mercúrio.

As medidas da área superficial foram feitas pela técnica de sedimentação considerando-se um modelo de partícula esférica e por porosimetria num porosímetro considerando-se um modelo de poro cilíndrico.

Observa-se das Figuras - 8.37a e 8.37b uma diferença entre as medidas destas áreas superficiais nos valores e no intervalo de sensibilidade dos aparelhos. Os pós formam aglomerados que produzem resultados diferentes entre estas duas análises. No sedígrafo estes aglomerados são destruídos pela dispersão do ultrassom e pelo efeito do defloculante, o que não acontece no porosímetro, onde a medida é feita diretamente sem nenhum tratamento prévio do material. Outra possível causa se deve aos modelos em si, pois no sedígrafo o cálculo da área superficial é feito a partir do tamanho médio do grão considerando-se uma geometria esférica de partículas individuais, enquanto que no porosímetro a medida é mais real e corresponde a situação de aglomeração presente no pó do material.





b)

Figura - 8.37 Análise da área superficial das partículas do pó da liga de *Si-Ge* obtida por técnica Czochralski a) no sedígrafo b) no porosímetro.

#### 8.3.1.4 - Medida do parâmetro de rede do pó da liga por técnica de difração de raios-X

A análise por difração de raios - X da liga foi feita pelo laboratório de cristalografia do DFCM do IFSC e apresenta um espectro similar ao do germânio e do silício (Figura - 8.38), por que estes possuem a mesma estrutura cristalina (diamante) formando uma liga substitucional e os picos deste espectro apenas se deslocam para um valor intermediário entre aqueles do silício e do germânio conforme a concentração de cada um deles.

O parâmetro de rede medido por esta técnica foi de  $(5,51 \pm 0,01)\text{Å}$ . A relação entre a densidade dos elementos puros com a densidade da liga, ambas calculadas pelo parâmetro de rede, é dado pela lei de Vegard (Dismukes 1964a).

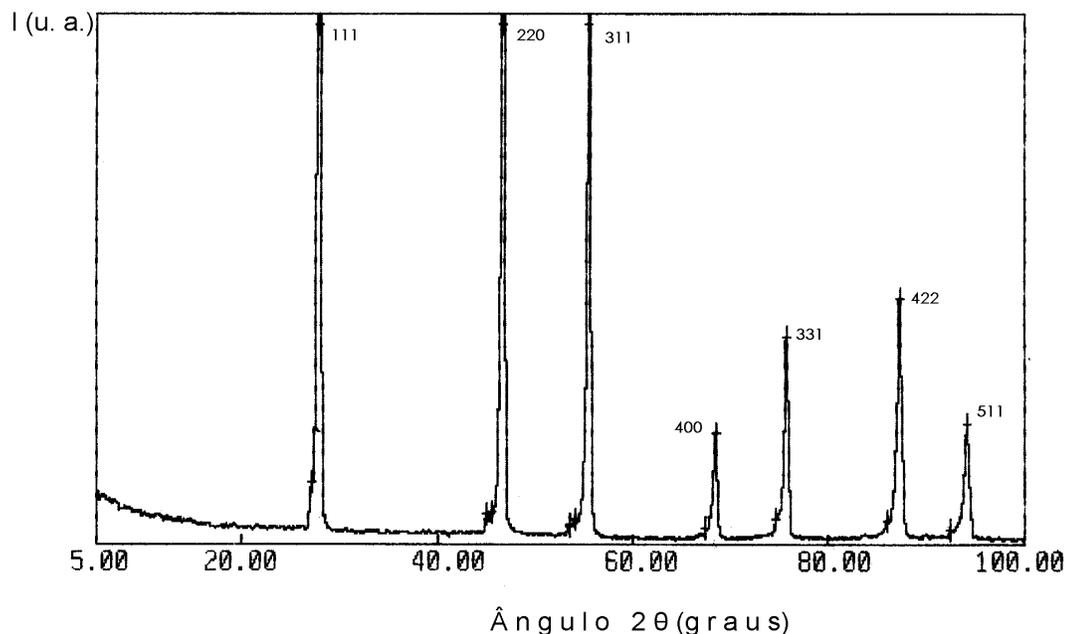


Figura - 8.38 Espectro de difração de raios-X da liga de *Si-Ge* obtida pela técnica de crescimento Czochralski.

### 8.3.2 - Caracterização física da liga termoelétrica

Nesta secção será descrita a caracterização térmica da liga obtida por técnica Czochralski, feita por meio da análise térmica diferencial e da análise térmica calorimétrica.

#### 8.3.2.1 - Medidas de Análise Térmica Diferencial - ATD

As medidas de análise térmica de uma forma geral constituem uma ferramenta útil no estudo das propriedades térmicas do material, tais como: identificação dos pontos de fusão, medida do calor latente de fusão e determinação das transformações químicas ou cristalográficas com a temperatura.

Estas medidas de análise térmica diferencial foram feitas para uma pequena amostra do pó da liga de *Si-Ge 80:20*. O equipamento foi calibrado usando-se zinco e prata metálica de altíssima pureza, sendo previamente traçada a linha de base para o pó de alumina de alta qualidade.

Foi usada uma massa de *11,5 mg* do pó da liga no cadinho da amostra e uma igual quantidade de pó de alumina de alta qualidade, no cadinho de referência. A alumina é usada como referência das medidas de diferença de temperatura em relação a amostra, devido a sua alta estabilidade química e alto ponto de fusão ( $> 2000^{\circ}\text{C}$ ).

A varredura da temperatura foi feita desde  $30^{\circ}\text{C}$  até  $1600^{\circ}\text{C}$  numa taxa de  $2^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$  para o aquecimento e numa taxa de  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para o resfriamento.

A taxa de resfriamento foi escolhida com este valor, de propósito, para que ela nunca fosse realmente atingida, a fim de produzir um resfriamento livre, porém, com o aparelho ligado para obter as medidas das temperaturas. Isto foi feito para observar-se quantitativamente os "hábitos" de resfriamento do material. Como resultado obteve-se o gráfico mostrado na Figura - 8.41.

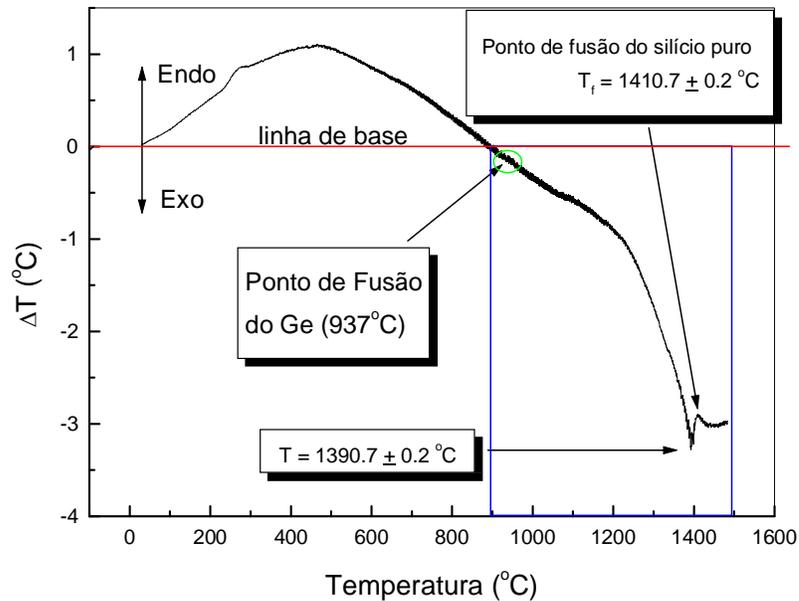


Figura - 8.39 Curva de aquecimento da análise térmica diferencial com taxa de 2°C/min

A liga não apresenta uma variação brusca de temperatura correspondente ao calor latente de fusão, porque esta variação se dá continuamente dentro de um intervalo de temperatura e concentração, conforme mostra a região em cor azul no gráfico da Figura - 8.39, o que está de acordo com o diagrama de fase da liga de *Si-Ge* da Figura - 3.7. A parte endotérmica mostrada no gráfico da Figura - 8.39, que vai desde a temperatura ambiente até próximo a ponto de fusão do *Ge* puro ( $\cong 937^{\circ}\text{C}$ ), é provavelmente devido a fenômenos de redistribuição dos átomos na liga, porque esta não estava completamente homogênea. Após este ponto porém, inicia-se um grande pico exotérmico devido a fusão da liga e das suas partes não homogêneas até o ponto de fusão do silício puro. Por outro lado, observa-se durante o aquecimento, que o material apresentou um pequeno pico exotérmico de variação de temperatura que iniciou-se aproximadamente em  $1200^{\circ}\text{C}$  e estendeu-se até  $1410.7^{\circ}\text{C}$  (Figura - 8.39), que corresponde a fusão do silício, pois a medida que o material cruza a região entre as linhas *solidus* e *liquidus* durante o aquecimento, o sólido torna-se cada vez mais rico em silício devido a rejeição do germânio para o líquido, e ao final a última porção de sólido a se

fundir apresenta um ponto de fusão próximo ao do silício puro como se vê na Figura - 8.39. Observa-se também que devido a algum grau de inhomogeneidade o material pode apresentar uma porção de silício puro que pode ter promovido este pico da Figura - 8.39, e como a concentração de silício é maior do que a de germânio, este pico é mais visível do que aquele que poderia existir no caso de se ter alguma porção de germânio puro no material. No resfriamento quando o material já estava quase que totalmente dissociado, devido a segregação, foi observado picos de variação de temperatura em  $1240^{\circ}\text{C}$  e  $1150^{\circ}\text{C}$  (Figura - 8.40) devido aos sub-resfriamentos dos elementos individuais da liga, deslocados do ponto de fusão original destes elementos, por causa do abaixamento do ponto de fusão do silício na presença do germânio e por causa do levantamento do ponto de fusão do germânio na presença do silício.

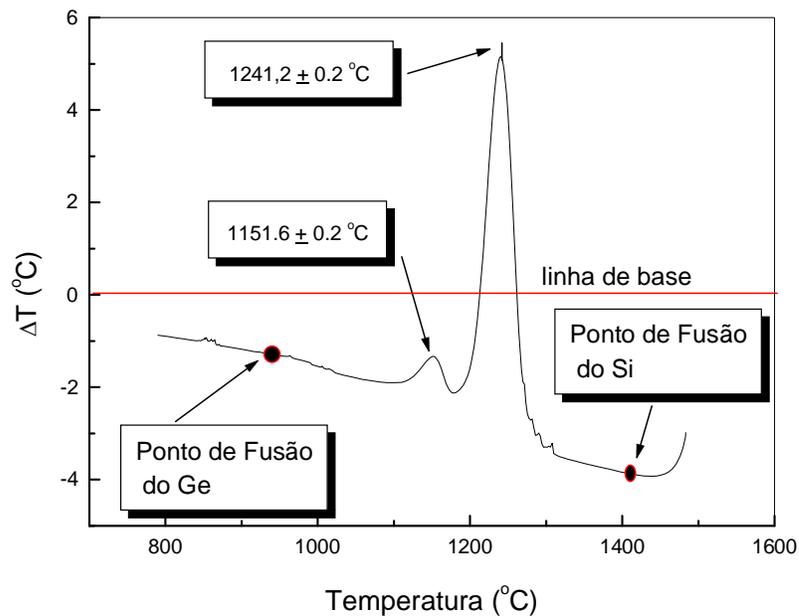


Figura - 8.40 Curva de resfriamento da análise térmica diferencial com taxa de  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Através das tabelas originárias dos gráficos das Figuras - 8.39 e 8.40 foi possível traçar o gráfico de resfriamento (temperatura versus tempo, Figura - 8.41) para o material em estudo, a fim de analisar as condições necessárias para se obter uma possível homogeneização da liga por técnicas de R.Q.M. (Rapid Quenching Method).

O gráfico foi obtido calculando-se a partir das tabelas a temperatura real da amostra da seguinte forma:

$$T_a = T_r + \Delta T \quad (8.1)$$

onde:

$T_a$ : é a temperatura da amostra

$T_r$ : é a temperatura de referência

$\Delta T$ : é a variação de temperatura

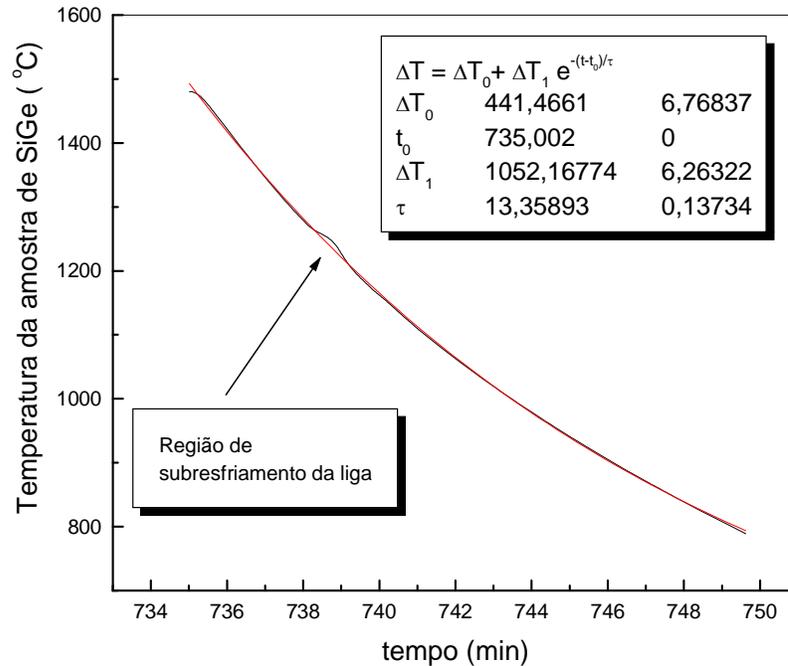


Figura - 8.41 Gráfico de resfriamento (temperatura versus tempo) do pó da liga feita durante a medida de Análise Térmica Diferencial (ATD).

Somando-se a temperatura de referência com a variação de temperatura medida pelo DTA obteve-se a temperatura da amostra em função do tempo, ao longo de todo o resfriamento. O respectivo gráfico apresentado na Figura - 8.41 mostra uma região de sub-resfriamento desde  $1240^{\circ}\text{C}$  até  $1200^{\circ}\text{C}$ . Este resultado indica que dependendo das condições de pureza química do material da liga e das condições de solidificação, é possível manter o material da liga na fase líquida em temperaturas abaixo do ponto de fusão, a fim de se obter uma solidificação homogênea ultra-rápida conforme foi descrito no capítulo - V.

### 8.3.2.2 - Medida do calor específico

A medida do calor específico é importante na identificação do comportamento térmico dos materiais em diferentes temperaturas, particularmente no caso de materiais

termoelétricos, esta medida está diretamente relacionada com o "fator de merito" que mede a qualidade e a eficiência termoelétrica do material.

No modelo harmônico da teoria dos sólidos cristalinos proposto por Einstein e Debye (Ashcroft 1976) o calor específico é dado pela seguinte relação:

$$C = C_{\text{fônons}} + C_{\text{elétrons}} \quad (8.2)$$

Onde o primeiro termo do lado direito é devido à contribuição das vibrações da rede cristalina (fônons) e o segundo termo é devido ao movimento dos elétrons.

O calor específico devido aos fônons é dado pela expressão deduzida por Debye, onde:

$$C_{\text{fônons}} = \frac{9NK}{V} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (8.3)$$

onde:

$$\theta_D = h\omega_D / k$$

E o termo do calor específico devido aos elétrons livres é dado por:

$$C_{\text{elétrons}} = \pi^2/2 (kT/E_f) n k \quad (8.4)$$

onde:

$n$ : é a densidade eletrônica que participa da condução que é dada por:

$$n = Z\rho N_a / M_0 \quad (8.5)$$

onde:

$Z$ : é a valência dos átomos do material

$\rho$ : é a densidade do material

$M_0$ : é a massa de 1 mol do material

$N_a$ : é o número de Avogadro =  $6.02 \cdot 10^{23}$

Para altas temperaturas o calor específico devido aos fônons é constante conforme a lei de Dulong-Petit, onde  $C_{\text{fônons}} = 3Nk$  e a parte eletrônica da expressão (8.2) é desprezível frente ao calor específico devido aos fônons no limite de altas temperaturas.

A análise térmica calorimétrica (DSC) foi realizada desde 30°C até 580°C numa taxa de 2°C/minuto tanto no aquecimento como no resfriamento. Os resultados obtidos

estão mostrados na Figura - 8.42 e o calor específico foi calculado neste intervalo de temperatura da seguinte forma:

$$C_p = 1/m \, dQ/dt \cdot dt/dT \quad (8.6)$$

onde:

$(1/m) \cdot dQ/dt$  é o fluxo de calor medido em Watts/grama

$dt/dT$ : é o inverso da taxa de aquecimento e resfriamento, e vale  $0.5 \text{ minutos}/^\circ\text{C}$

$m$ : é a massa utilizada que foi de  $10.7 \text{ mg}$

logo tem-se:

$$C_p = 60E/[2(10.7)] \text{ (min/mg}^\circ\text{C)} \, dQ/dt \quad (8.7)$$

onde:

$E = E(T)$ : é a constante da célula que é uma função da temperatura e  $dQ/dt$  é registrado pelo aparelho em função da temperatura, conforme mostra o gráfico da Figura - 8.42.

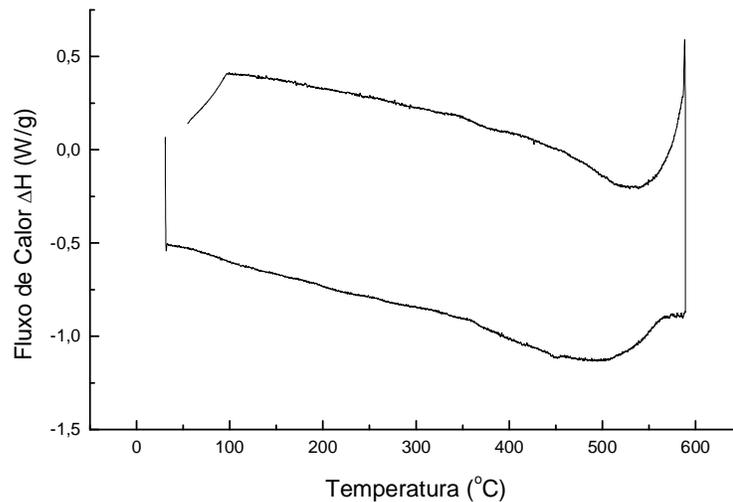


Figura - 8.42 Gráfico do fluxo de calor em função da temperatura para a liga de *Si-Ge* obtida pela técnica Czochralski.

Multiplicando os valores do gráfico obtido pelo DSC em função da temperatura, conforme a expressão (8.7), obteve-se o calor específico em função da temperatura conforme mostra o gráfico da Figura - 8.43, tanto para o aquecimento como para o resfriamento.

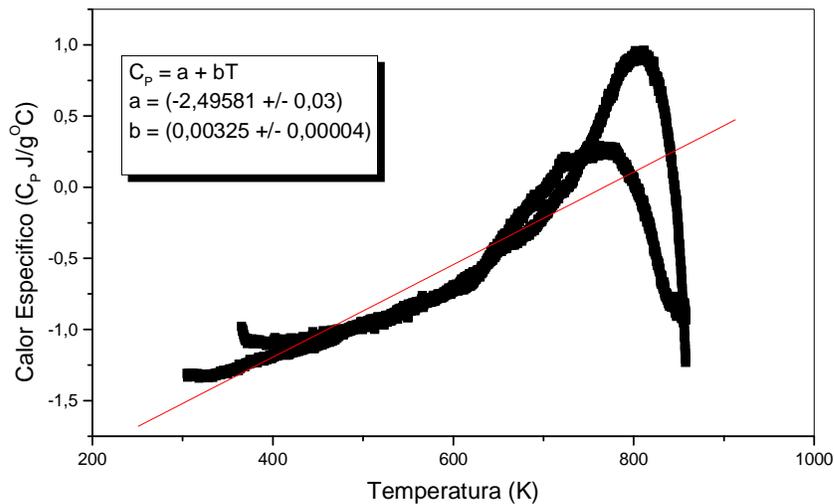


Figura - 8.43 Gráfico do calor específico em função da temperatura para a liga de Si-Ge obtida pela técnica Czochralski.

Observa-se uma dependência do tipo:

$$C_p = aT + b \quad (8.8)$$

devido as contribuições do calor específico dos elétrons o qual varia linearmente com a temperatura e também devido aos efeitos anarmônicos na rede cristalina segundo Gerlich (1965), obteve-se o comportamento mostrado na Figura - 8.43. O efeito de anarmonicidade no calor específico dos sólidos a altas temperaturas foi primeiro discutido por Born e Brody (1921) e Schrödinger (1922) apud Gerlich (1965). Um artigo de revisão sobre o assunto foi escrito por Foreman (1962) apud Gerlich (1965). A expressão usada por Foreman para interpretar o calor específico do germânio (Flubacher 1959 apud Gerlich 1965) poder ser escrita como:

$$C_v/C_{DP} = 1 + \alpha T / \Theta_D \quad (8.9)$$

onde:

$$\alpha = 0,68(\Theta_D/k)dk/dT - 8,63\delta\gamma\theta_D \quad (8.9a)$$

e

$k$ : é a compressibilidade do material

$\delta$ : é o coeficiente linear de expansão térmica

$\gamma$ : é a constante de Grüneisen.

Por outro lado, a expressão usada por Gerlich para interpretar o calor específico das ligas de *Si-Ge* (Steigmeier-Kudman 1963 apud Gerlich 1965) pode ser escrita como:

$$C_v/C_{DP} = 0.95 + 0.081T/\Theta_D \quad (8.9b)$$

Fazendo-se uma regressão linear do gráfico da Figura - 8.43 obtém-se para o coeficiente angular da reta em (8.9 e 8.9b) o valor de  $0.081C_{DP}/\Theta_D \cong (0,00325 \pm 0,00004) \text{ J/gK}^2$  para a liga de *Si-Ge*, que resulta em:

$$C_{DP}/\Theta_D \cong (0,0401 \pm 0,0005)\text{J/gK}^2 \quad (8.10)$$

e o coeficiente linear desprezando-se o sinal negativo, vale:  $0.95C_{DP} \cong (2.50 \pm 0.3)\text{J/gK}$  que corresponde a um valor de  $C_{DP} \cong (0.263 \pm 0.3)\text{J/g}^\circ\text{C}$ . Observa-se que o valor do calor específico de Dulong - Petit, para o pó da liga, está muito abaixo dos valores apresentados pelos elementos puros Si e Ge, conforme mostra o Anexo A3.2 onde  $C_{DP}(\text{Si}) \cong 0.678132 \text{ J/g}^\circ\text{C}$  e  $C_{DP}(\text{Ge}) \cong 0.305578 \text{ J/g}^\circ\text{C}$ . Dos dois coeficientes obtidos na regressão linear pode-se calcular também a temperatura de Debye do pó da liga, onde obtém-se um valor de  $\Theta_D \cong (65.5 \pm 9)\text{K}$ . Este resultado também está abaixo da estimativa feita para a temperatura de Debye a partir dos resultados de Gerlich para a liga de  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ , a qual está em torno de  $\Theta_D \cong 578\text{K}$ .

### 8.3.3 - Discussão

A medida da densidade do pó da liga não é uma medida aparente, porque a técnica de picnometria permite medir a densidade real para pós que não apresentam poros internos ou fechados como foi neste caso. O seu valor se encontra muito próximo do esperado para a liga de composição *80%Si 20%Ge*, conforme a correlação apresentada por Bush e Vogt (1960), Johnson e Christian (1954), Wang e Alexander (1955) apud Dismukes (1964a), sendo possível até mesmo estimar o valor da concentração e do parâmetro de rede por meio da lei de Vegard.

As medidas de área superficial feitas no sedígrafo a partir das medidas do tamanho de partículas usa o modelo de partícula esférica onde tem-se a seguinte relação para a area superficial:

$$A_S = 6f/\rho D \quad (8.11)$$

onde:

*D*: é o tamanho médio das partículas

*f*: é a porcentagem relativa destas partículas

$\rho$ : é a densidade do material

Porém, a medida de área superficial feita pelo porosímetro usa o modelo de poros cilíndricos

$$A_S = 4\pi/(8 - \pi)\rho \Phi \quad (8.12)$$

E o diâmetro médio do poro é dado por:

$$\Phi = -4\gamma \cos\theta/P \quad (8.13)$$

onde:

$\Phi$ : é o diâmetro do poro

$\gamma$ : é a tensão superficial do mercúrio

$\theta$ : ângulo de contato do mercúrio, que é aproximadamente  $\approx 130^\circ$  para a maioria dos materiais.

$P$ : é a pressão intrusão do mercúrio no material.

$$A_S = - \frac{16\pi\gamma \cos\theta}{(8 - \pi)\rho P} \quad (8.14)$$

Observe que a menos do coeficiente, os valores são teoricamente correspondentes para as duas técnicas.

As medidas de raios-X mostram a obtenção da liga de *Si-Ge* nas composições próximas ao valor nominal de preparação, pois o difratograma mostrado na Figura - 8.38 apresenta-se deslocado em relação a aqueles mostrados nas Figuras - 8.4 e 8.5 para o silício e o germânio respectivamente, conforme esperado para uma liga substitucional deste tipo.

As medidas de ATD reforçam ainda mais os resultados encontrados pelas outras técnicas mostrando a transição contínua da liga na fusão (aquecimento, Figura - 8.39) conforme esperado pelo diagrama de fase e a transição líquido para sólido dos dois elementos quase que totalmente dissociados na solidificação (resfriamento, Figura- 8.40).

A medida do calor específico em função da temperatura para o intervalo de  $30^\circ$  a  $600^\circ\text{C}$  mostra um efeito de anarmonicidade que concorda com as medidas de Gerlich (1965), porém com valores abaixo do obtido por Gerlich talvez por um efeito de impurezas ou humidade na amostra de pó.

## 8.4 - As cerâmicas termoeletricas

Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos na sinterização das cerâmicas termoeletricas preparadas por diversas técnicas.

### 8.4.1 - Caracterização microestrutural e química das cerâmicas preparadas pela técnica PIES (*Pulverized and Intermixed Elements of Sintering*)

A análise microestrutural proporciona uma apreciação da qualidade final do termoelemento, junto com a medida da densidade, desde que se tenha partido de uma liga com homogeneidade satisfatória.

#### 8.4.1.1 - Medida da densidade

Partindo-se de uma liga com boa homogeneidade, as medidas da densidade por si só definem a qualidade do material sinterizado. Contudo, para a técnica PIES este não é realmente o caso, pois nesta técnica não se parte da liga e sim dos pós dos elementos, tornando-se necessário a análise química ou a análise de difração de raios - X.

As medidas das densidades das cerâmicas obtida pela técnica PIES foram feitas por imersão e estão apresentadas na Tabela - VIII.15 e dispostas no gráfico da Figura 8.44.

**Tabela - VIII.15 - Densidades volumétricas das amostras preparadas pelo técnica PIES em função das pressões de compactação usadas.**

<b>Pressão de Compactação Uniaxial (MPa)</b>	<b>Densidade Sinterizada (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porcentagem (%) em relação á densidade teórica de 2,9499 g/cm<sup>3</sup></b>
200	1.754	59.46
250	2.235	75.77
300	2.389	80.99
350	2.407	81.60
400	2.496	84.61
600	-	-

Observa-se nesta técnica a estreita dependência da densidade sinterizada com a pressão de compactação. Isto se deve a dificuldade que os grãos do pó têm em se unir durante a sinterização visto que não há praticamente nenhuma força de coesão entre eles, a não ser aquela energia fornecida pela pressão de compactação antes da sinterização.

Observa-se também na Tabela - VIII.15 e no gráfico da Figura - 8.44 que a densidade sinterizada tende a um valor abaixo da densidade teórica que é de 2,9499 g/cm<sup>3</sup>, a medida que a pressão de compactação aumenta. Isto é razoável, visto que os vazios entre os grãos são eliminados a medida que a pressão de compactação aumenta,

embora exista um limitante superior para a compactação a frio, devido a rigidez mecânica do material, que explica o valor limite abaixo da densidade teórica.

Uma relação matemática que relaciona a pressão de compactação com a densidade sinterizada é dada por:  $\rho = \rho_{Teo} + (\rho_{Pó} - \rho_{Teo})e^{-(P - P_0)/P_\tau}$  a qual fita os dados da Figura - 8.44. Dando  $\rho_{Teo} \cong 2,47472 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{Pó} \cong 1,7558 \text{ g/cm}^3$   $P_0 = 200\text{MPa}$ ,  $P_\tau = 47,01278\text{MPa}$ .

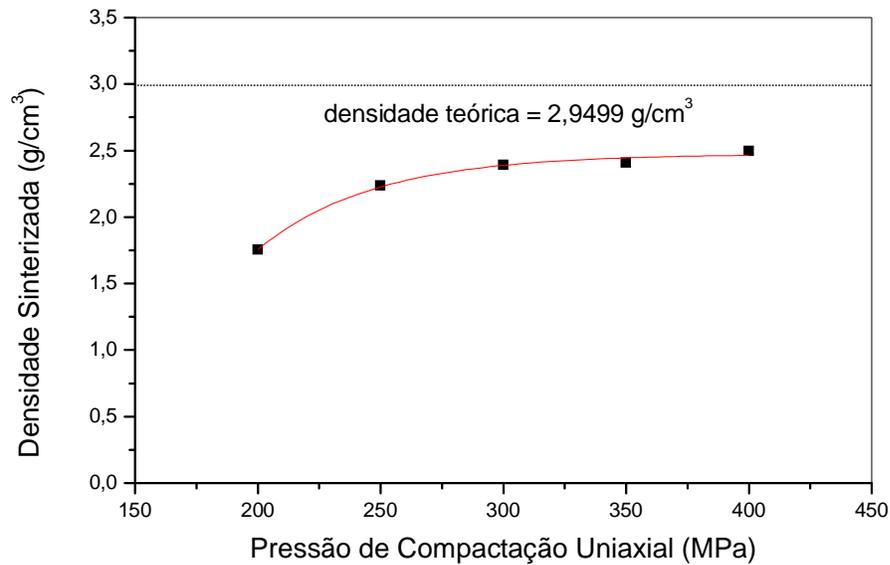


Figura - 8.44 Densidade do material sinterizado pelo método PIES em função da pressão de compactação (uniaxial)

A medida da densidade a temperatura ambiente de uma amostra típica apresentou um resultado de  $2.2770 \text{ g/cm}^3$ , em relação a uma densidade ideal para ligas de composição  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  igual a  $2.9906 \text{ g/cm}^3$ , observa-se uma diferença de  $0.7136 \text{ g/cm}^3$ , que demonstra a alta porosidade desta amostra, conforme mostra a fotografia da Figura 8.45.

A medida da densidade por si só é um bom indicador da qualidade da amostra. Porém, observa-se que esta amostra em particular não proporciona propriedades termoelétricas esperadas para aplicação em Geradores Termoelétricos (GTEs), o mesmo acontecendo para as demais amostras preparadas por esta técnica (vide Tabela - VIII.15). Para se conseguir um resultado melhor, os parâmetros de sinterização: tempo e temperatura, devem ser ajustados de acordo com o tipo de forno e a geometria de compactação utilizada.

.45 Microfotografia de uma amostra típica preparada pela técnica PIES, sem o polimento, para evidenciar os poros.

#### **8.4.1.2 - Medidas dos parâmetros de rede da cerâmica preparada pela técnica PIES por técnica de difração de raios-X**

Uma análise de raios-X da amostrada cerâmica preparada pela técnica PIES, foi feita, onde constatou-se a inhomogeneidade demonstrada pelas Figuras - 8.46a-8.46c.

Figura - 8.46 Espectro de difração de raios-X da amostra preparada pela técnica PIES.

O caso ideal de uma amostra homogênea ou de uma só fase, apresenta uma largura da intensidade dos raios-X espalhados de  $\approx 0.2$ . Esta amostra portanto apresenta uma largura de  $\approx 1$ , além de indicar a presença de picos duplos, como esta mostrado na Figura - 8.46a e 8.46b.

#### **8.4.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura, análise microestrutural e química das cerâmicas preparadas pela técnica PIES**

A análise microestrutural foi feita num microscópio eletrônico digital DSM-960 (Carl-Zeiss). Microfotografias foram obtidas em vários pontos da superfície da cerâmica com vários aumentos para as cerâmicas preparadas pelas técnicas PIES, convencional e Prensagem a Quente (Hot-Pressing).

#### **Análise Micrográfica Estrutural: Observação e Análise**

O aspecto visual da amostra mostrou-se bastante irregular, apresentando grãos de vários tamanhos e aglomerados de silício e germânio quase puros conforme mostra a Figura - 8.47.

Medidas do Tamanho Médio dos Grãos:

Estima-se da Figura - 8.45 e da Figura - 8.48 grãos e aglomerados variando desde 1 até 80  $\mu\text{m}$ .

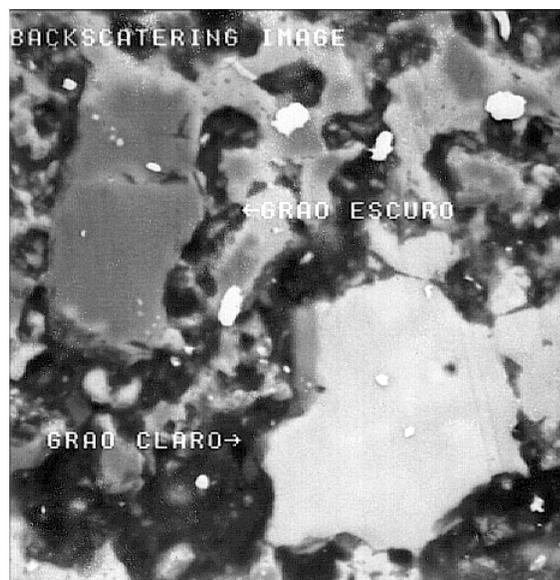


Figura - 8.47 Amostra da liga de  $\text{Si-Ge}$ : Aumento 1000 vezes - 20KV - 20 mm

## Análise química por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) da cerâmica preparada pela técnica PIES

Observou-se aglomerados de silício e germânio quase puro (grãos maiores da matriz). Uma análise feita inicialmente forneceu dados de uma porcentagem atômica de 99% e 1% respectivamente. Este resultado porém representou apenas uma estimativa inicial por causa do polimento de baixa qualidade.

Fê-se a análise química da %Si e %Ge de uma larga região da amostra e a distribuição de germânio na matriz de silício mostrou-se pouco uniforme, e está fora da proporção nominal de preparação desejada, que é de 80:Si e 20:Ge conforme mostra a análise feita pela ME/EDX. Além disto, constatou-se uma perda de germânio durante o processamento da liga.

A porcentagem de boro usado como dopante, não pode ser medida devido às limitações técnicas do método utilizado pelo microscópio eletrônico, pois este só detecta elementos com número atômico  $Z > 10$ .

Porcentagens atômicas de 95% para o silício e 5% para o germânio, 87,4%Si e 12,6%Ge, 94,1%Si e 5,9%Ge, foram observadas em outros pontos da cerâmica. Também foram analisadas regiões sobre os grãos e fora dos grãos, encontrando-se porcentagens de 89,5% Si e 10,5% Ge, sobre o grão e 97,7%Si e 4,3%Ge fora do grão.

Melhorando-se ainda mais o polimento anterior pôde-se observar numa outra região a imagem mostrada na Figura - 8.48:

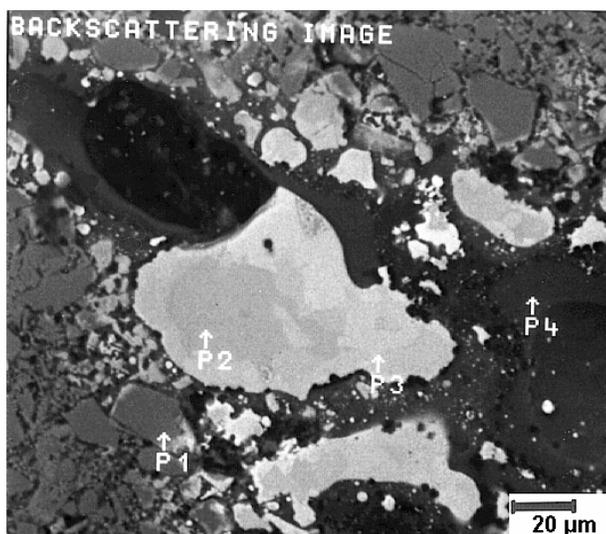


Figura - 8.48 Microfotografia mostrando o aspecto da microestrutura da cerâmica preparada pelo método PIES. Aumento de 500 vezes. Imagem obtida por elétrons retroespalhados.

A análise feita em vários pontos desta região, mostra uma péssima homogeneidade da amostra. Como vê-se há regiões ricas em silício (99% em P1 e 99,9%

em P4) e regiões ricas em germânio (37% em P2 e 60% em P3 , o que demonstra, além de uma proporção indesejada, uma irregularidade no tamanho dos grãos (Figura - 8.48).

Com um aumento de 1000 vezes observou-se dois tipos de grãos: um tipo claro e outro tipo escuro. Uma análise desses grãos mostra que suas respectivas porcentagens atômicas entre silício e germânio são diferentes entre si, conforme mostram as Figuras - 8.47, 8.48 e a Tabela - VIII.16 e VIII.17. Encontrou-se valores de 100% de silício nos grãos escuros, 88.4% nos grãos claros, 95% sobre alguns grãos pequenos e 90% na região fora dos grãos. Isto se deve a falta de homogeneização na mistura do pó de silício com pó de germânio e também durante a sinterização.

**Tabela - VIII.16 Análise química regional e densidade da amostra obtidas pelo método dos Pós Discretos (PIES)**

<b>Técnica</b>	<b>Si (% atômica)</b>	<b>Ge (% atômica)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
PIES	87.0 ± 0.5	13.0 ± 0.5	2.2770

Na cerâmica analisada acima, observa-se basicamente três microregiões (grãos) distintas: uma clara, uma cinza e outra escura, conforme mostram as microfotografias das Figuras - 8.47 e 8.48. Numa análise química puntual destes grãos encontra-se os resultados mostrados na Tabela - VIII.17:

**Tabela - VIII.17 Análise química puntual sobre as microregiões da amostra PIES**

<b>Grãos</b>	<b>Si (% atômica)</b>	<b>Ge (% atômica)</b>
Claro (P1)	40.0 ± 0.3	60.0 ± 0.2
Cinza (P2)	63.0 ± 0.3	37.0 ± 0.2
Escuro (P3)	99.0-100.0 ± 0.3	1.0-0.0 ± 0.2
Fora do Grão	90.0-95.0 ± 0.5	10.0-5.0 ± 0.5

Da Figura - 8.48 e da Tabela - VIII.17, observa-se uma porcentagem maior de germânio conforme a tonalidade de cinza tende do preto ao branco, isto é, as regiões escuras possuem menos germânio que as cinzas, e estas por sua vez menos que as regiões claras, e para o silício a relação é inversa. Entretanto o efeito do contraste (branco, cinza e preto) entre estas regiões nas microfotografias, não pode ser diretamente relacionado com a composição química, porque este foi realçado para demonstrar as diferentes fases encontradas, o que não seria possível observar as microestruturas sem este recurso de realçamento.

## 8.4.2 - Discussão

No estudo microscópico desta primeira amostra foi observado que as proporções atômicas entre silício e germânio diferem a cada ponto. Conclui que a proporção desejada  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  não foi atingida, exceto em em alguns poucos pontos da amostra. A distribuição de germânio não é uniforme sobre a matriz de silício, pois a cada ponto, pode-se dizer que encontra-se uma combinação diferente entre silício e germânio, isto porque o silício e o germânio formam liga em qualquer proporção (vide Figura - 3.7). Esta inomogeneidade pode ser explicada talvez, porque não houve uma boa homogeneização dos pós. Observamos também uma não regularidade no tamanho dos grãos. Um gráfico da Frequência Relativa *versus* Tamanho dos Grãos poderia ser feito para demonstrar este resultado, porém como esta amostra já apresentava visivelmente várias irregularidades, conforme mostra a foto da Figura - 8.48, esta análise tornou-se desnecessária e portanto optou-se por não fazê-la. Esta irregularidade é característica da técnica PIES, e só poderá ser corrigida futuramente pelo controle granulométrico dos pós na preparação da mistura, através da análise sedigráfica e pelo controle da sinterização.

Esta foi a primeira tentativa de utilização da técnica PIES, realizada no Brasil pelo Centro Técnico Aeroespacial (CTA/IEAv) na obtenção de ligas semicondutoras para a fabricação de termoelementos para um Gerador de Potência a Radioisótopos (GTR), particularmente não se esperava a princípio resultados satisfatórios, pois não foram tomados todos os cuidados adicionais necessários. O objetivo inicial era o de observar o comportamento da densidade, que apresentou-se abaixo daquela da amostra obtida por prensagem a quente, enquanto que a manuseabilidade e a resistência do compacto verde, apresentou-se frágil e de difícil ejeção da matriz. O ligamento químico (reação de estado sólido) por difusão durante a sinterização, apresentou-se irregular com regiões onde não houve efetiva difusão dos elementos. Contudo, a técnica PIES ainda pode ser estudada, e realizada com os cuidados necessários para se obter termoelementos cada vez melhores, com o intuito de se substituir as montagens de prensagem a quente acopladas a sistemas de alto vácuo que são raros em nossos laboratórios. Assim conclui-se que as características ideais da liga serão alcançadas quando:

- 1) Se obtiver uma baixa porosidade para não haver problemas na condutividade elétrica, e isto é alcançado com uma alta pressão de prensagem dos pós. Pelo que parece, a pressão usada nesta amostra ainda foi suficiente para atingir a densidade teórica da liga e portanto, não está dentro do que se espera para a liga de *Si-Ge*, porém medidas por técnicas de BET e porosimetria podem ser feitas na quantificação desta grandeza.

- 2) Uma distribuição uniforme de pequenos grãos (em torno de  $10\mu\text{m}$ ) da liga de Silício-Germânio, porém numa proporção em átomos maior do que aquela que se

apresenta nesta amostra. A especificação ideal é de aproximadamente de 20% para o germânio e 80% para o silício, onde obtém-se a máxima eficiência termoelétrica, conforme a literatura. Isto será alcançado evitando-se perdas de germânio no processamento (monitorando-se a pressão de vapor do germânio por exemplo).

3) Os fenômenos de segregação do germânio na matriz de silício forem evitados.

4) Se fizer diversos tratamentos térmicos em função da temperatura e tempo de sinterização, para se encontrar o tratamento ideal correspondente a distribuição e tamanho de grãos desejada.

### **8.4.3 - Caracterização estrutural e química das cerâmicas preparadas pela Técnica de processamento cerâmico CONVENCIONAL**

Nesta secção apresenta-se os resultados de várias amostras preparadas pela técnica de processamento cerâmico Convencional, obtidas a partir da liga de *Si-Ge* fundida num forno a resistência com campo elétrico aplicado e resfriada por efeito Peltier.

#### **8.4.3.1 - Medida da densidade das cerâmicas**

As medidas das densidades das cerâmicas obtidas pelo processamento cerâmico convencional foram feitas por picnometria a hélio, e apresenta os resultados mostrados na Tabela - VIII.8, para as quatro cerâmicas preparadas por esta técnica.

**Tabela - VIII.18 Medidas das densidades das amostras obtidas pelo método cerâmico convencional**

<b>Amostra</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
01	2,9 ± 0.4
02	2,9 ± 0.4
03	2,9 ± 0.8
04	2,8 ± 0.6

Estes resultados encontrados apresentaram um desvio percentual médio de 13% a 26% devido aos problemas de porosidade destas cerâmicas, pois durante a picnometria, estas amostras retiveram a humidade relativa do ar na sua microestrutura, não sendo possível eliminá-la totalmente na evacuação, quando a válvula de saída da câmara - 1 do picnometro foi aberta.

### 8.4.3.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise microestrutural e química das cerâmicas preparadas pela técnica de processamento CONVENCIONAL

Nesta secção apresenta-se os resultados da análise metalográfica e química das amostras preparadas pela técnica de processamento cerâmico convencional.

#### Análise metalográfica da cerâmica

As cerâmicas obtidas pelo método convencional foram observadas no microscópio eletrônico onde foi feita a medida do tamanho médio dos grãos pelo método planimétrico ou de Jeffrey (ASTM 1969), apresentando um tamanho médio de grãos mostrados na Tabela - VIII.19:

**Tabela - VIII.19 Medidas do tamanho de grão das amostras obtidas pelo método cerâmico convencional**

Amostra	Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )
01	$6,2 \pm 0,5$
02	$6,7 \pm 0,5$
03	$5,6 \pm 0,5$
04	-

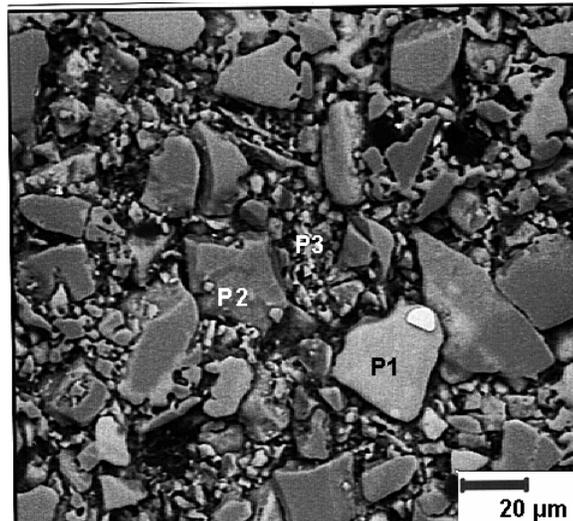


Figura - 8.49 Microfotografia mostrando o aspecto da microestrutura da cerâmica preparada pelo processamento convencional. Aumento de 1000 vezes. Imagem obtida por elétrons retroespalhados.

A partir da Figura - 8.49 é possível observar a alta porosidade do material, devido a evaporação do ligante utilizado (Toluol). Este material apresenta uma

microestrutura mais regular do que aquela da amostra preparada pela técnica PIES, mas não apresenta uma densidade satisfatória capaz de produzir melhores propriedades termoelétricas, além da possível contaminação com carbetos por causa dos resíduos deixado pelo toluol.

### **Análise Química por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) da cerâmica preparada pela técnica CONVENCIONAL**

Da mesma forma que foi feito para as ligas, fêz-se inicialmente uma análise química regional, tomando-se a máxima área possível, detectada pelo microscópio eletrônico, a qual foi de (4.5 mm x 4.5 mm), para se encontrar a composição média obtida na sinterização feita por esta técnica.

As cerâmicas eram compactos cilíndricos que mediam aproximadamente 3,0 mm de espessura, por 14 mm de diâmetro, sendo portanto a análise química feita também em várias regiões distintas, a fim de obter-se uma idéia da composição média e da distribuição do germânio ao longo de cada uma das cerâmicas, dentro e fora dos grãos. Os resultados encontrados nesta técnica estão mostrados na Tabela - VIII.20.

**Tabela - VIII.20 Análise química regional e densidade das amostras obtidas pela técnica Convencional**

<b>Técnica</b>	<b>Si (% atômica)</b>	<b>Ge (% atômica)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Convencional	80.5 + 0.2	19.5 + 0.3	2.2606

Em cada uma das quatro cerâmicas analisadas acima, observa-se basicamente três microregiões (grãos) distintas: uma clara, uma cinza e outra escura, conforme mostra as microfotografias das Figuras - 8.49. Numa análise química puntual destes grãos encontra-se os resultados mostrados na Tabela - VIII.21:

**Tabela - VI.21 Análise química puntual sobre as microregiões da amostra CONVENCIONAL**

<b>(Convencional)</b>	<b>Si (% atômica)</b>	<b>Ge (% atômica)</b>
Claro (P1)	65.6-75.5 + 0.2	34.4-24.5 + 0.5
Cinza (P2)	87.8-88.6 + 0.2	12.2-11.4 + 0.4
Fora do Grão (P3)	75.1-79.6 + 0.2	24.9-20.4 + 0.4

Destes resultados observa-se uma melhor homogeneidade química destas amostras em relação às preparadas pela técnica PIES. Porém a existência de poros nas amostras prejudicaram a qualidade do material.

#### **8.4.4 - Discussão**

Em termos de densificação, as técnicas PIES e a Convencional são equivalentes, pois não há outro meio de produzir a coesão dos grãos do pó a não ser pela pressão de compactação dada inicialmente. Entretanto, no caso da técnica convencional, foi usado o próprio toluol da moagem como lubrificante e ligante. Isto proporcionou um resultado um pouco melhor.

O toluol porém, é um hidrocarboneto muito volátil, o que significa que ele logo deixou a cerâmica, assim que o forno começou a esquentar, produzindo poros na microestrutura. Além da desvantagem de introduzir possivelmente resíduos de carbetos ou outras impurezas na cerâmica, por causa do toluol remanescente na estrutura

A vantagem do processamento convencional, com fusão preliminar da liga, está no fato do material partir com uma homogeneidade e densidade pré-definida pela própria liga, enquanto que na técnica PIES a fusão dos elementos e a formação da liga se dá durante a sinterização.

#### **8.4.5 - Caracterização estrutural e química das cerâmicas preparadas pela Técnica de processamento cerâmico de Prensagem a Quente (Hot-Pressing)**

Os resultados obtidos nesta parte, provém da análise feita numa cerâmica termoelétrica produzida pela General Electric Co. Esta foi usada como padrão de comparação, para determinação da qualidade das cerâmicas produzidas neste trabalho.

##### **8.4.5.1 - Medida da densidade das cerâmicas**

Esta amostra apresenta um valor da densidade de  $3.007 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ , que é muito próximo da densidade teórica do monocristal da liga que é de  $3.0098 \text{ g/cm}^3$  conforme Dismukes 1964a e portanto uma baixíssima porosidade, proporcionando uma alta eficiência termoelétrica. Os demais resultados da caracterização deste material estão dispostos no Anexo - A9.

##### **8.4.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura, análise metalográfica e química das cerâmicas preparadas pela técnica de processamento de prensagem a quente (Hot-Pressing)**

Embora as demais caracterizações desta amostra tenham sido fornecidas pela General Electric Co., a caracterização química e microestrutural deste material foi feita aqui

em São Carlos no microscópio eletrônico do Departamento de Física e Ciências dos Materiais e apresentou os seguintes resultados:

### **Análise metalográfica da cerâmica**

A partir da Figura - 8.50 observa-se uma alta qualidade do material produzido por meio desta técnica. Pelas microfotografias deste material praticamente não se observa nenhum poro externo ou aberto. O tamanho médio dos grãos estão abaixo de  $5\mu\text{m}$  em todas as observações feitas. O grão maior mostrado na Figura - 8.50 foi produzido pelo crescimento de um grão inicialmente maior já no pó de preparação. Entretanto, como tais grãos são raros, eles não prejudicam a qualidade do material.

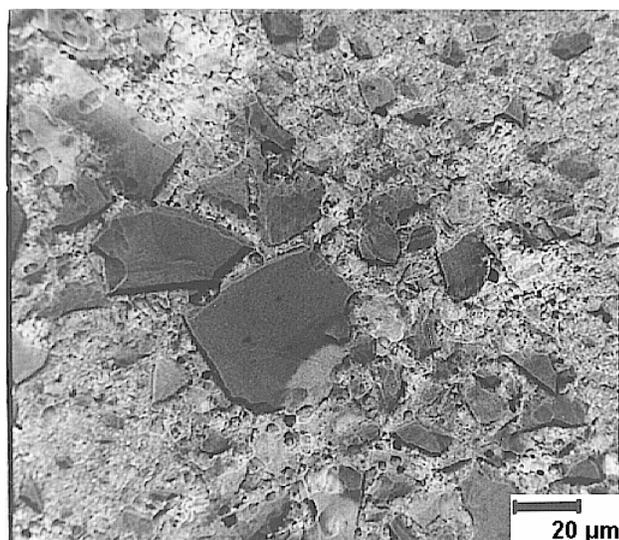


Figura - 8.50 Microfotografia mostrando o aspecto da microestrutura da cerâmica preparada pelo processamento de prensagem a quente. Aumento de 1000 vezes. Imagem obtida por elétrons retroespalhados.

Infelizmente não foi possível fazer uma análise da área superficial e nem da porosidade destas amostras, porque a única amostra que dispunhamos foi parcialmente destruída durante o polimento, não ficando portanto massa suficiente (conforme requisitado pelos manuais) para ser usada em tais equipamentos de medida.

### **Análise química por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) das cerâmicas termoeletricas preparadas pela técnica de prensagem a quente (Hot-Pressing)**

Semelhantemente em todas as amostras, fêz-se inicialmente uma análise química regional, tomando-se a máxima área possível detectada pelo microscópio

eletrônico, de (4.5 mm x 4.5 mm), para se encontrar a composição média obtida na sinterização feita por esta técnica.

As cerâmicas eram compactos cilíndricos que mediam aproximadamente 3,0 mm de espessura, por 14,0 mm de diâmetro, sendo portanto a análise química feita também em várias regiões distintas, a fim de se ter uma idéia da composição média e da distribuição do germânio ao longo de cada uma das cerâmicas, dentro e fora dos grãos. Os resultados encontrados nesta técnica estão mostrados na Tabela - VIII.22.

**Tabela - VIII.22 Análise química regional e densidade das amostras obtidas pela técnica Hot-Pressing**

<b>Técnica</b>	<b>Si (% atômica)</b>	<b>Ge (% atômica)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Hot-Pressing	76.9 ± 0.3	23.1 ± 0.5	3.0070 ± 0,0001

Assim como na técnica convencional, a cerâmica analisada acima, apresenta basicamente duas microregiões (grãos) distintas: uma cinza (fora do grão) e outra escura (sobre o grão), conforme mostra a microfotografia da Figura - 8.50. Numa análise química puntual destas microregiões encontra-se os resultados mostrados na Tabela - VIII.23:

**Tabela - VIII.23 Análise química puntual sobre as microregiões da amostra Hot-Pressing**

<b>(Hot-Pressing)</b>	<b>Si (% atômica)</b>	<b>Ge (% atômica)</b>
Escuro (P1)	86.8 ± 0.3	13.2 ± 0.4
Forado Grão (P2)	67.7 ± 0.3	32.3 ± 0.5

#### **8.4.6 - Discussão**

Os resultados apresentados por esta técnica de prensagem a quente, demonstram a eficiência do processo de sinterização com boa homogeneidade da cerâmica como um todo, pois em outros pontos da amostra as análises químicas feitas também demonstraram o mesmo grau de homogeneidade. A densidade se mostrou ótima e está dentro daquilo que se espera para uma cerâmica termoelétrica.

#### **8.4.7 - Caracterização física das cerâmicas termoelétricas**

A caracterização física das cerâmicas termoelétricas foi feita em termos de alguns dos parâmetros que definem o *Fator de Mérito* (ou *número de Ioffe*), o qual é definido como:

$$Z = S^2\sigma/\lambda \quad (8.13)$$

onde:

$S$ : é o coeficiente Seebeck ou potência termoelétrica

$\sigma$ : é a condutividade elétrica

$\lambda$ : é a condutividade térmica

Uma caracterização física completa da cerâmica ou do material termoelétrico deve ser feita medindo-se este *Fator de Mérito*  $Z$  em função da temperatura  $T$ , para um intervalo desde zero Kelvin até a temperatura de fusão do material onde:

$$Z = Z(T) \quad (8.14)$$

Normalmente esta caracterização também é feita desde a temperatura ambiente 300K até a temperatura máxima de operação do termoelemento.

Como a condução de calor acontece via fônons e via elétrons, a condutividade térmica e elétrica estão comprometidas uma com a outra. O que significa que uma não pode alterar sem afetar necessariamente a outra. Analiticamente pode-se espessar esta dependência da seguinte forma:

$$K = K_{\text{fônons}} + K_{\text{elétrons}} \quad (8.15)$$

Ainda a condutividade térmica está relacionada com a densidade e o calor específico da seguinte forma:

$$K = \alpha \rho (C_{\text{fônons}} + C_{\text{elétrons}}) \quad (8.16)$$

onde:

$\alpha$ : é o coeficiente de difusão térmica

$\rho$ : é a densidade do material

$C$ : é o calor específico

Portanto uma caracterização completa de um material termoelétrico em função da temperatura consiste em medir os parâmetros  $S(T)$ ,  $\sigma(T)$ ,  $\alpha(T)$ ,  $\rho(T)$  e  $C(T)$  nos intervalos já mencionados.

Para se otimizar o *Fator de Mérito*  $Z$ , é interessante diminuir a condutividade térmica sem alterar consideravelmente a condutividade elétrica, e isto é feito dopando-se o material de partida com um elemento que funcionará como centro espalhador de fônons na rede cristalina, que no caso das ligas de *Si-Ge*, é o germânio, que cumpre esta função. Como o germânio possui uma componente de ligação química metálica maior que a do

silício, esta dopagem é feita sem comprometer a condutividade elétrica do material (vide Figura - 1.2).

Na técnica PIES a maior dificuldade está em se obter grãos de liga de *Si-Ge* a partir dos elementos de partida na forma de pó. O que acontece neste caso é a formação de grãos ricos em silício tendo como vizinhos grãos ricos em germânio. Para evitar isso, um processo de obtenção da liga é feito previamente, por meio de uma fusão preliminar dos materiais de partida (Figura - 8.51).

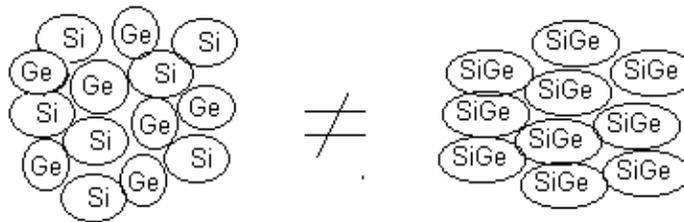


Figura - 8.51. Diferença entre os Pós Discretos dos elementos da liga misturados e o pó da liga moída.

Uma vez que se obtenha a liga com uma homogeneidade controlada, o processamento cerâmico deve acontecer seguindo uma das duas rotas principais: técnica de Processamento Cerâmico Convencional ou a técnica de Prensagem a Quente.

Ainda é possível aumentar um pouco mais o *Fator Termoelétrico de Merito* para se obter uma melhor eficiência termoelétrica final, diminuindo-se a condutividade térmica pelo espalhamento dos fônons na fronteira ou contornos dos grãos de uma microestrutura cerâmica, desde que esta microestrutura possua tamanhos típicos da ordem do comprimento de onda dos fônons.

Para amostras sinterizadas, os três parâmetros que são susceptíveis à alteração pelo controle da microestrutura são: a densidade, a condutividade térmica e a condutividade elétrica. Estas três possuem um compromisso entre si em termos da microestrutura, sendo que o acoplamento térmico e elétrico dos grãos que compõem esta microestrutura está relacionada com a densidade. No nível microestrutural após um processamento cerâmico, a densidade cai um pouco mas não o suficiente para impedir uma otimização de *Z*. Para evitar grandes perdas na densidade a liga mono ou policristalina é moída, prensada a altas pressões e sinterizada. Uma outra técnica que reúne as vantagens da prensagem de alta pressão e sinterização é a técnica de Prensagem a Quente (Hot-Pressing). Porém a condutividade elétrica sofre deficiências nestes processos. Mas, o acoplamento elétrico intergranular pode ser recuperado com a adição de fosfeto de gálio (GaP) neste espaço.

A dopagem da liga com impurezas trivalentes ou pentavalentes para se obter semicondutores tipo - p ou n, é feita para aumentar a condutividade elétrica que passa a ser também por elétrons e por lacunas ou buracos.

Dentro desta perspectiva a caracterização envolve além da medida do efeito Hall, uma análise minuciosa da microestrutura do material usando, inclusive uma análise química dos grãos e do material intergranular.

#### 8.4.7.1 - Medida do coeficiente Seebeck ou Potência Termoelétrica

O coeficiente Seebeck foi determinado a temperatura ambiente, para uma cerâmica semicondutora tipo-p (dopada com Boro) preparada pelo método cerâmico convencional. A medida foi feita, a partir da razão entre a voltagem desenvolvida entre as faces opostas do compacto cilíndrico; ligadas a dois eletrodos de Cromel (coeficiente Seebeck  $S_{Cr} = 23\mu V/^{\circ}K$ ); e a diferença de temperatura imposta entre elas, sendo uma das faces posta em contato com a temperatura produzida por uma fonte térmica fria (gelo fundente) e a outra em contato com uma fonte térmica quente (resistência elétrica variável).

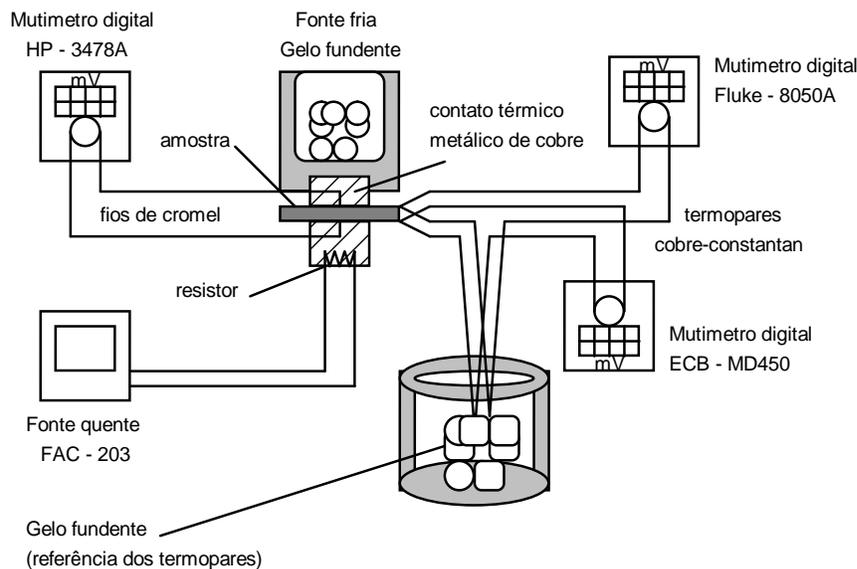


Figura - 8.52. Montagem usada na medida do coeficiente Seebeck a temperatura ambiente.

A diferença de temperatura entre as faces variou desde aproximadamente 7°C até 15°C, conforme medido pelos termopares de cobre-constantan colocados muito próximos aos pontos de contatos dos eletrodos com a amostra.

A montagem destas medidas está esquematizada na Figura - 8.52. O coeficiente Seebeck  $S$  da cerâmica é dado por:

$$S = \Delta V / (T_q - T_f) + S_{Cr} \quad (8.17)$$

onde:

$S_{Cr}$ : é o coeficiente Seebeck dos eletrodos de Cromel que vale  $23 \mu V/^{\circ}K$ .

Fazendo-se a regressão linear pelo método dos mínimos quadrados obteve-se para o coeficiente angular da reta da Figura - 8.53 o valor de  $(30.1 \pm 0.7) \mu V/^{\circ}C$  o qual deu um valor de  $(53.1 \pm 0.7) \mu V/^{\circ}C$  para o coeficiente Seebeck da cerâmica conforme a expressão (8.17).

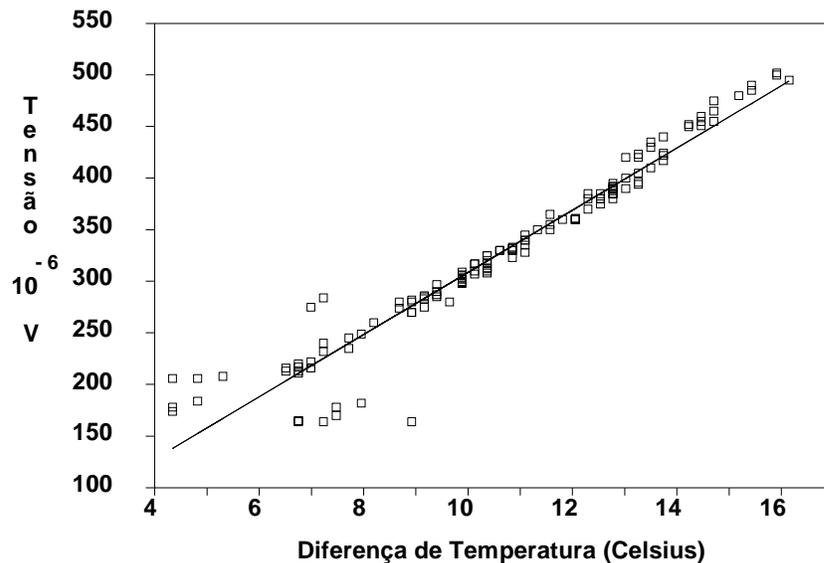


Figura - 8.53. Gráfico da tensão termoeétrica desenvolvida entre os eletrodos versus a diferença de temperatura.

Observa-se um coeficiente linear de  $(7.4 \pm 0.7) \mu V$  que corresponde a uma tensão residual nos eletrodos de cromel devido a alimentação elétrica do multímetro digital HP - 3478A.

#### 8.4.8 - Discussão

Os resultados obtidos pela medida do coeficiente Seebeck (Figura - 8.53) da amostra preparada pela técnica de processamento convencional, apresenta uma cerâmica com propriedades termoeétricas, porém muito abaixo daquilo que se espera para uma boa cerâmica, cujo valor típico a temperatura ambiente é de  $120 \mu V/K$ .

Como foi visto no capítulo II a própria definição do coeficiente Seebeck representa uma medida de entropia. Portanto a Figura - 8.53 representa uma medida desta entropia por unidade de carga transportada pelos portadores de carga elétrica do material.

Através desta técnica de medida do coeficiente Seebeck é possível identificar o tipo de portador pelo sinal do coeficiente Seebeck medido, que no caso mostrou ser do tipo-p confirmando a dopagem feita com Boro.

Pela teoria da mecânica estatística dos semicondutores (Egli 1960) o coeficiente Seebeck é definido como:

$$S(T) = K/e \ln [n^*(T)/n] \quad (8.18)$$

O gráfico da Figura - 8.53 representa uma medida do valor médio deste coeficiente, pois este é definido numa temperatura fixa como  $d\phi/dt$ , onde  $\phi$  é o potencial elétrico do sistema. Como se vê nesta figura, a temperatura varia e o valor do coeficiente Seebeck é dado pela derivada da curva mostrada neste gráfico que para o intervalo considerado se mantém constante, pois é aproximadamente uma reta, não sendo porém verdade quando se aumenta demasiadamente a diferença de temperatura entre a fonte fria e a quente.

Teoricamente é possível obter um valor estimado da densidade dos portadores simplesmente aplicando-se o operador exponencial ao valor encontrado para o coeficiente Seebeck conforme mostra a expressão (8.18).

## Referências Bibliográficas

- ALVES, L. M. et al In: Con. Bras. de Cerâmica (38. : 1994 : Santa Catarina). *Anais...* Blumenau-SC : Ass. Bras. Cer., de 18 a 21 de Junho de 1994, p. 885-890.
- ALVES, L. M. et al. In: Col. Bras. de Micros. Eletrôn. (14. : 1993 : Minas Gerais). *Anais...* Caxambú-MG : Soc. Bras. Micros. Eletrôn., 1 a 3 de Setembro de 1993. v. III, p. 163-164.
- ALVES, L. M. et al. In: Con. Bras. de Cerâmica (41. :1997 : São Paulo). *Anais...* São Paulo-SP : Ass. Bras. Cer., de 3 a 6 de Junho de 1995
- AMANO, T. ; BEAUDRY, B. J. ; GSCHNEIDER, Jr., K. A. High-temperature heat contents, thermal diffusivities, densities, and thermal conductivities of n-type Si-Ge(GaP), p-type Si-Ge(GaP), and p-type Si-Ge alloys. *Journ. Appl. Phys.*, v. 62, n. 3, p. 819-823, Aug. 1987.
- AN, Chen Y. et al In: Con. Bras. de Engenharia e Ciência dos Materiais (11. : 1994 : São Paulo) *Anais ...* Águas de São Pedro-SP : Univers. de São Paulo, 11 a 14 de Dezembro de 1994. v. I, p. 127-130.
- AN, C. Y. ; FRANZAN, A. H. Fabricação de ligas semicondutoras através de mechanical alloying. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada : Ciências dos Materiais (17. : 1994 : Minas Gerais). *Anais ...* Caxambú-Minas Gerais : Sociedade Brasileira de Física, de 7 a 11 de Junho de 1994. p. 182.
- ASHCROFT, N. W. & MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Holt, Reinchar and Winston Public, 1th Edition, New York, 1976.
- BAUGHMAN, R. J.; MCVAY, G. L. ; LEFEVER, R. A. Preparation of hot-pressed silicon-germanium ingots: Part I - Chill casting of silicon-germanium alloys. *Mat. Res. Bull.*, v. 9, p. 685-692, Pergamon Press, Inc., 1974.
- BOETINGER, William J. In: 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Proc... Sendai, August 24-28, 1981, v. I, p. 99-102, Edited by T. Masumoto & K. Suzuki, The Japan Institute of Metals, Japan 1982.
- COOK, B. A. ; BEAUDRY, B. J. ; HARRINGA J. L. et al. Mechanical alloying as an alternative method of producing n-type Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub> thermoelectric materials. In: Int. Conf. on Thermoelectrics (9. : 1990 : Calif. USA). Proc.... California, USA : 1990. p. 234-241.

- DISMUKES, J. P.; EKSTROM, L.; PFAFF, R. J. *Journ. Phys. Chem.*, v. 68, n. 10, p. 3021-3027, Oct., 1964a.
- DISMUKES, J. P.; EKSTROM, L.; STEIGMEIER, E. F.; KUDMAN, I.; BEERS, D. S. *J. Appl. Phys.*, v. 35, p. 2899, 1964b.
- DISMUKES, J. P., & EKSTROM, L. Homogeneous solidification of Ge-Si alloys. *Trans. Metall. Soc. AIME.*, v. 233, p. 672-680, april 1965a.
- DISMUKES, J. P. & ROSI, F. D., In: A. I. Chem. E., SYMPOSIUM Séries N° 5, p. 553, (London Instr. Chem. Engrs.), 1965b.
- EGLI, Paul H. *Thermoelectricity*. Including the Proceedings of the Conference on Thermoelectricity Sponsored by the Naval Research Laboratory, September, 1958, John Wiley & Sons, Inc., New York & London, 1960.
- GERLICH, D. ; ABELES, B. ; MILLER, R. E. High-temperature specific heats of Ge, Si, and Ge-Si alloys. *Journal of Appl. Phys.*, v. 36, n. 1, p.76-79, Jan. 1965.
- GOGISHVILI, O. Sh. ; LAVRINENKO, I. P. ; LALYKIN, S. P. et al. Highly homogeneous Si-Ge thermoelectric alloys produced by using mechano-chemical synthesis. In: Int. Conf. on Thermoelectrics (9. : 1990 : Calf. USA). *Proc...* California, USA : 1990. p. 271-275.
- JOHNSON, V. A. and LARK-HOROVITZ, Phy. Rev. v. 92, n. 2, October, 1953.
- LEFEVER, R. A. ; MCVAY, G. L. ; BAUGHMAN, R. J. Preparation of hot-pressed silicon-germanium ingots: Part III : vacuum hot pressing. *Mat. Res. Bull.*, v. 9, n.7, p. 863-872, 1974.
- MEDDINS, H. R. AND PARROT , J. E. The thermal and thermoelectric properties in sintered Ge-Sialloys *J. Phys. C.: Solid St. Phys.* V. 9, p. 1263, 1976.
- MCVAY, G. L. ; LEFEVER, R. A. ; BAUGHMAN, R. J. Preparation of hot-pressed silicon-germanium ingots: Part II : reduction of chill casting material. *Mat. Res. Bull.*, v. 9, n.6, p. 735-744, 1974.
- OHTA, T. ; SUGIMOTO, K. ; TOKIAI, T. et al. Solid solution formation process on (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> based n-type thermoelectric materials by PIES method. In: Int. Conf. on Thermoelectrics (9. : 1990 : Calf. USA). *Proc...* California, USA: 1990. p. 16-26.
- ROWE, D. M. ; BUNCE, R. W. Vacuum hot-pressing of germanium and silicon-germanium alloys. p. 307-318
- THE PATENT OFFICE LONDON, British Patent, Alan William Penn. *Improvements in or relating to thermoelectric elements and their manufacture*. Int. H 01 v 1/02. U. K. n. 1.265.318. 14 May 1968, 5 May 1969, 1 March 1972.
- VINING, Cronin B. Thermoelectric properties of pressure-sintered Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> thermoelectric alloys. *Joun. Appl. Phys.*, v. 69, n. 8, p.4333-4340, Apr. 1991.

# Capítulo IX

## CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

### 9.1 - Discussão geral dos resultados

Será descrito neste capítulo a discussão de todo o trabalho desde o tratamento teórico até a caracterização física final da cerâmica termoelétrica.

#### 9.1.1 - Tratamento teórico

Este trabalho teve como objetivo principal estabelecer as condições de obtenção de uma liga homogênea de *Si-Ge* para fabricação de elementos termoelétricos para Geradores Termoelétricos de Potência a Radioisótopos. Os processamentos cerâmicos realizados neste trabalho procuraram evidenciar os problemas encontrados no controle da microestrutura.

Os cálculos teóricos realizados e apresentados nos capítulos II, III e IV foram produzidos com o intuito de se entender melhor o problema da solidificação e homogeneização da liga de *Si-Ge*. Eles procuraram fornecer todos os subsídios necessários para o entendimento destes problemas. Além de prover dados uteis nas futuras tentativas de obtenção destas ligas, particularmente apresentando o diagrama de fases do sistema *Si-Ge* junto com a tabela contendo o coeficiente de segregação de equilíbrio mostrada no Anexo - A4.6.

O cálculo da entropia da liga feita no capítulo III serviu para se estimar de alguma forma o valor do coeficiente Peltier entre as fases sólido-líquido, que segundo a expressão (2.21) e (2.23) deveria ser igual a entropia de fusão por unidade de carga transportada na interface. O valor desta carga transportada foi estimado pela carga de valência do material que corresponde a  $4e$  ( $e$ : unidade elementar de carga) logo espera-se teoricamente um valor de  $0.780135 \text{ V/K}$ . Sabe-se porém que este valor não é verdadeiro, porque depende das condições de solidificação do material, que determinarão o valor da entropia de fusão e a quantidade de carga transportada na interface. O valor acima é

esperado para uma solidificação de equilíbrio que obedece rigorosamente o diagrama de fases em cuja solidificação não há problemas de difusão de soluto ou formação da camada de contorno. Na prática a definição do coeficiente Seebeck ou Peltier deve ser generalizada para envolver termos de potencial eletroquímico e não apenas de entropia. Isto só é possível usando-se cálculos da termodinâmica irreversível. Na verdade o coeficiente Peltier neste caso varia com a concentração de soluto na camada de contorno, porém um valor médio pode ser calculado, e comparado com medidas experimentais, desde que se faça a generalização predita acima.

Propõe-se em um futuro artigo um modelo para o coeficiente Peltier de ligas binárias ideais, onde são feitos os cálculos mencionados acima.

É possível encontrar diferentes tipos de comportamento no transporte eletrônico entre as fases sólida e líquida dos materiais existentes na natureza, mas ainda não se tem nenhum modelo que envolva uma boa quantidade destes casos. Os modelos que produzem bons resultados comparados aos experimentais, normalmente se aplicam a uma família muito particular de elementos como é o caso dos alcalinos.

Com os dados do coeficiente de segregação de equilíbrio  $k_0$ , extraídos do diagrama de fase e fitados numa expressão analítica (conforme feita no capítulo IV), é possível, pelo menos teoricamente, dispor de todos os parâmetros necessários a obtenção de uma liga homogênea, desde que se satisfaça o critério de estabilidade térmica de Tiller, numa solidificação normal. Porém, no caso de uma solidificação com campo elétrico aplicado, é necessário também dispor do coeficiente Peltier do material que para o sistema de *Si-Ge* foi determinado apenas teoricamente neste trabalho.

No capítulo IV fornece-se uma discussão da influência do campo elétrico na interface de solidificação de uma substância pura como também de uma liga. As expressões deduzidas neste capítulo possuem limitações e não pretende ser um modelo final para o problema da solidificação de ligas com campo elétrico aplicado, principalmente porque a influência dos efeitos Thompson e Joule na interface foram desprezados. Contudo, acredita-se que tenha sido dado os subsídios teóricos necessários, para um estudo sistemático do problema da segregação em ligas com campo elétrico aplicado, especialmente para o caso do *Si-Ge*. Os modelos apresentados são unidimensionais e aplicam-se somente para o efeito axial da segregação em cristais.

A literatura especializada trata extensivamente do problema do *super-resfriamento constituicional* e da estabilidade térmica na interface num líquido superaquecido ou super-resfriado e não houve necessidade aqui de se repetir o que se encontra normalmente nos livros textos sobre teoria de solidificação, embora tenha se usado estes conhecimentos na discussão dos problemas de inhomogeneidades na solidificação da liga de *Si-Ge*.

### 9.1.2 - Obtenção das LIGAS

Microestruturas dendríticas foram observadas nas amostras fundidas sem campo elétrico, estas microestruturas se formaram devido ao rápido resfriamento do fundido em água (quenching), principalmente nas técnicas onde não foi usada o campo elétrico, como por exemplo na fusão num forno a indução.

Para o caso do material cristalino puxado a partir do fundido por técnica Czochralski com campo elétrico (ECZ), é visto então que este apresenta de ante mão uma homogeneidade melhor, conforme mostra as microfotografias das Figuras - 8.28, 8.29, 8.30. Isto significa que vale a pena crescer o cristal a partir do fundido, aplicando-se um campo elétrico, na configuração de resfriamento por meio do efeito Peltier.

Uma vez que a melhor homogeneidade possível é obtida para um cristal crescido com campo elétrico e considerando que esta ainda não é satisfatória, resta apenas fazer uma outra homogeneização posterior do material (caso seja necessário), por meio das seguintes técnicas:

- Tratamento térmico (recozimento),
- Fusão zonada,
- ou no próprio processamento cerâmico, com a finalidade de atingir-se o limite prático de homogeneidade.

Se o crescimento com campo elétrico não apresentasse de forma alguma um resultado melhor, nota-se que o processo do resfriamento rápido (quenching) no forno a indução seria o ideal, pois este possui um aquecimento mais rápido e prático, porém, sendo necessária a etapa de homogeneização posterior do material, conforme já foi mencionada acima. Uma vez que as fases policristalinas podem ser obtidas por quaisquer um dos métodos, não haveria vantagem em tentar crescer um monocristal.

O método de crescimento de cristais pela técnica Czochralski com campo elétrico aplicado mostra ser uma alternativa para a fabricação de termoelementos, mais barata do que a técnica por Hot-Pressing, cujo equipamento é escasso no Brasil, e apresenta resultados competitivos. Ainda se pode conseguir uma melhor homogeneidade com esta técnica, ajustando-se os parâmetros de crescimento do cristal, tais como: velocidade de puxamento, taxa de rotação, e o valor do campo elétrico, procurando a região ótima de trabalho. Porém este ensaio preliminar demonstra de ante mão que os resultados com campo elétrico aplicado são melhores do que sem o mesmo, inclusive em relação as outras técnicas de fusão da liga.

### 9.1.3 - Obtenção das CERÂMICAS

Os procedimentos cerâmicos demonstram grandes diferenças nos produtos finais no que diz respeito à composição química e a densidade.

O método PIES produziu uma cerâmica de baixíssima qualidade. Particularmente, não esperava-se a princípio, resultados satisfatórios por esta técnica, pois esta foi uma das primeiras tentativas de utilizar-se a técnica PIES, realizada no Brasil, juntamente com o Centro Técnico Aero-Espacial, no sentido de obter-se cerâmicas semicondutoras, a fim de fabricar termoelementos para *Geradores Termoelétricos de Potência a Radioisótopos* (GTR) usados em satélites. Cuidados adicionais não foram tomados, pois o objetivo inicial era, observar o comportamento da densidade, que se apresentou abaixo daquela obtida por Hot-Pressing. A manuseabilidade e resistência do compacto a verde, se apresentou frágil e de difícil ejeção da matriz de compactação. O *ligamento químico* (reação de estado sólido) se apresentou irregular com regiões onde não houve efetiva difusão dos elementos. Observou-se ainda alta porosidade, crescimento irregular dos grãos, e grande número de inclusões (possivelmente óxidos). Contudo a técnica PIES se for bem estudada e realizada com os cuidados necessários pode tornar-se bastante promissora na obtenção de termoelementos, principalmente no Brasil, onde montagens de Hot-Pressing acoplados a sistemas de altos vácuos são raros, nos laboratórios de pesquisa do país.

O método cerâmico convencional apresenta melhoras em relação ao método PIES, no que diz respeito à homogeneidade dos grãos e à 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 os problemas no crescimento por técnica Czochralski, podendo ser aplicado a outras técnicas de crescimento com o mesmo sucesso. Em termos da manuseabilidade, resistência do compacto a verde, fragilidade, dificuldade de ejeção da matriz de compactação, densidade e porosidade, as duas técnicas são equivalentes, porém são satisfatórios.

A difusão no estado sólido para as dimensões da microestrutura destas cerâmicas na técnica convencional 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-se uma 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 à densidade, porosidade, controle do tamanho e crescimento dos grãos, homogeneidade e composição química é sem dúvida a prensagem a quente (Hot-Pressing). Porém no Brasil, atualmente só há um equipamento deste tipo, localizado no Instituto Nacional de Tecnologia no Rio de Janeiro. Logo a disponibilidade tecnológica para produção destes elementos para uso em satélites é muito pequena devido a sua apurada utilização.

As medidas do coeficiente Seebeck confirmam os resultados obtidos pelas análises microestrutural e química. Observa-se que a dopagem foi realmente obtida pela mistura do pó de Boro com o pó da liga, pois já nas medidas de coeficiente Seebeck observou-se um comportamento tipo-p das cerâmicas.

Em termos da microestrutura cerâmica sabe-se que a concentração de fronteiras nas quais o *espalhamento de fônons* pode ocorrer tem um efeito significativo na *condutividade térmica*. Tem sido mostrado por outros autores (Parrot 1969) que em ligas, uma proporção significativa da corrente térmica é levada pelos fônons de baixa frequência, porque os fônons de alta frequência são fortemente espalhados. O *espalhamento de fônons* de baixa frequência nas fronteiras pode tornar-se importante em comparação a outros efeitos de espalhamento, e tem sido mostrado (Parrot 1969) que este é especialmente significativo para ligas de silício-germânio a temperatura ambiente.

Acredita-se que os fatores que contribuem para a significância do efeito de espalhamento de fônons de baixa frequência são: a diferença na massa entre os elementos da liga, (tal que esta é comparativamente maior para as ligas de germânio-silício), e a razão entre as temperaturas de Debye e a temperatura máxima de operação (esta razão é comparativamente maior para ligas de silício-germânio, quando se opera a temperatura ambiente). Seguindo esta apreciação pode ser mostrado que a *condutividade térmica* diminui com o decréscimo no tamanho do grão da liga de silício-germânio e que uma significativa redução nesta condutividade pode ser atingida se o tamanho do grão é menor do que 10 microns.

Considerações teóricas indicam que um elemento da liga  $\text{Si}_{30}\text{Ge}_{10}$  (Penn 1972) tendo um tamanho de grão de 10 microns substancialmente uniforme pode ter, a temperatura ambiente, uma *condutividade térmica* de aproximadamente 20% mais baixa que a *condutividade térmica* de um monocristal da mesma liga.

Na prática tem sido mostrado que, sob certas condições de fabricação, a liga se forma com uma subestrutura interna dentro do grão tal que existem fronteiras desta subestrutura dentro das fronteiras do grão. Então onde a referência é feita ao efeito sobre a *condutividade térmica* de vários limites de tamanho de grão, pode ser mais correto relacionar os efeitos da *concentração de fronteiras* e efeitos de *espalhamento de fônons*, referindo-se a um *comprimento de espalhamento característico* mais do que ao tamanho do grão.

O *comprimento de espalhamento característico* é definido como o recíproco do número de fronteiras por unidade de comprimento, onde uma fronteira é a localização de uma variação na orientação do cristal. Acredita-se contudo que é importante atingir uma fina estrutura de grão, ambos pelo aumento da *concentração das fronteiras* dos grãos e pela manutenção da formação de subestruturas de fronteiras dentro dos grãos.

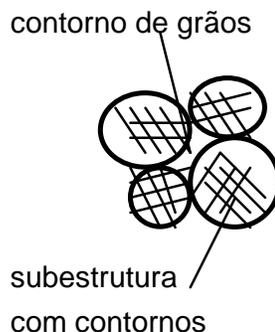


Figura - 9.1 Contorno de grãos de uma cerâmica com subestruturas cristalinas internas aos grãos.

Além disso, para as ligas termoelétricas, é importante evitar a *condução ambipolar*, que é uma *condução térmica* pelo par elétron-buraco o qual tem sido abandonado dentro da banda de condução associada com as propriedades do material semiconductor. Na prática isto é evitado ou reduzido pela forte dopagem, por exemplo: em muitas aplicações de semicondutores, a concentração de dopante pode ser da ordem de 1 parte em  $10^7$  enquanto que para aplicações termoelétricas é desejável ter uma concentração de dopantes da ordem de 1 parte em 100. Uma consequência disto é que o espalhamento elétron-fonon é aumentado no material semiconductor fortemente dopado e, se isto é levado em consideração, a porcentagem teoricamente predita para a diminuição na *condutividade térmica* com a diminuição no *comprimento característico de espalhamento* será de qualquer forma reduzida.

A redução no *comprimento característico de espalhamento* não tem por outro lado, qualquer efeito significativo sobre a *condutividade elétrica* ou sobre o efeito termoelétrico (*coeficiente Seebeck*) da liga, a menos que o *comprimento característico de espalhamento* seja reduzido da ordem de 0,01 microns ou menor.

Então, para as ligas de silício-germânio as quais possuem um *comprimento característico de espalhamento* na faixa de 0.01 a 10 microns, a *figura termoelétrica de mérito* será uma função inversa a esse comprimento, pois ela aumentará com a diminuição do *comprimento característico de espalhamento*. Se o *comprimento característico de espalhamento* é menor do que aproximadamente 0.01 microns, o *coeficiente Seebeck* e a *condutividade elétrica* diminuirão tão bem quanto a *condutividade térmica*, produzindo então um decréscimo líquido na *figura termoelétrica de mérito*. Para comprimentos característicos acima de 10 microns, a diminuição na *condutividade térmica* com a diminuição deste é também pequena e de pouco significado prático em geradores termoelétricos.

É de esperar-se que este limite de 10 microns não seja estreitamente definido, e representa apenas um limite máximo no *comprimento característico de espalhamento*. Nas ligas de silício-germânio, pode-se detectar uma significativa redução na *condutividade*

*térmica* quando comparada com aquela de um monocristal. Para outras ligas, por exemplo; com menos diferença na massa entre os componentes, o limite correspondente seria menor do que 10 microns. Acredita-se, contudo, que o limite inferior de 0,01 microns no *comprimento característico de espalhamento*, no qual correspondentes reduções no *coeficiente Seebeck* e na condutividade elétrica se estabelecem, seria substancialmente o mesmo para outras ligas semicondutoras.

A técnica Hot-Pressing provê um elemento termoelétrico consistindo de uma liga de silício germânio dopada de forma a ter propriedades termoelétricas melhoradas. É formada dentro de uma estrutura unitária substancialmente contínua constituída pela liga, tendo uma fina estrutura de contorno de grãos, para reduzir a condutividade térmica do elemento. Uma proporção de grãos da liga que tem uma estrutura de *comprimento característico de espalhamento* estendendo-se dentro da fina faixa de 0.01 a 10 microns, provê no mínimo, um termoelemento que possui uma *condutividade térmica* abaixo daquela de um monocristal da mesma liga.

## 9.2 - Conclusões

As causas principais da inhomogeneidade química e estrutural da liga de *Si-Ge* são explicadas pelo fenômeno de *super-resfriamento constitucional* e pelo baixo coeficiente de difusão do germânio no silício. O critério de Tiller para a estabilidade da interface S/L fornece uma ferramenta importante no controle do *super-resfriamento constitucional* na interface S/L desta liga, através da manipulação dos gradientes térmicos e das velocidades de solidificação impostos a interface. A aplicação do campo elétrico proporciona um controle da homogeneidade estrutural e química por meio da velocidade Peltier acrescentada a velocidade normal de solidificação, conforme o valor e o sentido da densidade de corrente elétrica que atravessa o material em solidificação.

Atentando-se para explicar o processo de fusão com controle de dopagem por campo elétrico, já tem sido proposto por outros autores que o efeito Peltier na interface de crescimento constitui uma contribuição dominante para o caso de materiais semicondutores e a eletromigração para os materiais óxidos.

Desta forma a proposta de crescimento da massa do monocristal a partir do fundido tem sido feita, porém não se tem obtido total sucesso na prática por causa das instabilidades convectivas no fundido e por causa de outras complexidades introduzidas pelo aquecimento do material.

Permanece o interesse em obter uma liga de *Si-Ge* homogênea de composição bem definida, sendo que a obtenção desta liga usando campo elétrico ainda está em estágio de desenvolvimento, mas as vantagens de atingir-se uma dopagem controlada com distribuições mais homogêneas de soluto já tem sido demonstrado neste trabalho e em estudos de crescimento e segregação de cristais.

A liga de Si-Ge obtida por técnica ECZ apresentou boa homogeneidade e foi possível preparar uma cerâmica melhor do que pelo método PIES, contudo a densidade, a regularidade e a composição química dos grãos da cerâmica depende do processamento cerâmico utilizado. O melhor método de controlar-se o crescimento dos grãos e a difusão do estado sólido é pela técnica de prensagem a quente, cujas vantagens são:

- aproveitamento total do material
- reprocessamento dos módulos já sinterizados
- aumento da eficiência média de 13.4% (em monocristais) para 17.5% (em materiais sinterizados), nas temperaturas de operação desde 800-1100°C conforme Vining (1991) .

Espera-se que este trabalho que aqui se iniciou, venha a ser útil na tentativa de diminuir a distância tecnológica, que ora nos separa dos países desenvolvidos nesta área de materiais termoelétricos para Geradores de Energia.

### **9.3 - Perspectivas futuras do trabalho**

Ao longo do desenvolvimento do trabalho gerou-se subprodutos de pesquisa tais como: esclarecer a dependência do efeito Peltier entre as fases sólido e líquido de um material qualquer, em termos das grandezas fundamentais da física. O tratamento dado no capítulo II e IV indica que o coeficiente Peltier depende diretamente do calor latente e da carga transportada na interface. Contudo, cálculos feitos usando-se diretamente os valores do calor latente (encontrados em tabelas) e da suposta carga de valência transportada na interface não proporcionaram um resultado concordante com a afirmativa feita na sentença acima, porém para alguns materiais tais como o silício e o germânio estes valores parecem concordar.

Um estudo fundamental da natureza do calor Peltier entre as fases sólido e líquido dos materiais permanece ainda em aberto, vários modelos tem sido propostos, tais como o modelo de Ziman (1960) para os metais puros, e outros, mas não abrange todos os casos e alguns fatos permanecem inexplicados. Tais respostas quando encontradas serão úteis no esclarecimento de várias propriedades dos materiais durante uma fusão com subresfriamento.

Um modelo da contribuição eletrônica e iônica para o calor Peltier na interface S/L de ligas foi proposto pelo autor deste trabalho (Alves 1996) e pretende ser um artigo para próxima publicação.

O trabalho apresenta ainda várias perspectivas teóricas; tais como: confrontar quais dos modelos existentes na literatura descrevem melhor o fenômeno da solidificação com resfriamento Peltier para o caso do crescimento Czochralski, utilizando inclusive o modelo proposto por Octaviano, além do estudo teórico da eficiência termoelétrica, Figura de Mérito de Ioffe e da condutividade térmica de amostras sinterizadas.

A parte mais difícil deste trabalho foi a obtenção da liga de silício e germânio sem efeitos de segregação e oxidação e com uma distribuição uniforme dos dopantes. Depois disso o que restou foi o processamento cerâmico convencional que já é bem dominado em nosso país, fazendo-se necessário ainda um estudo completo da sinterização destes materiais para controle da microestrutura. Com isso se espera atingir um termoelemento de boa qualidade com eficiência de pelo menos 10% além do desenvolvimento da tecnologia inédita no BRASIL

Também vê-se que a obtenção de uma liga homogênea não é um assunto fechado, e apresenta ainda várias perspectivas, tanto experimentais como teóricas. Contudo foi satisfatório até aqui, estabelecer as principais condições para se obter esta liga no crescimento do cristal com campo elétrico aplicado, de forma que o efeito Peltier (resfriamento ou aquecimento) na interface S/L seja efetivo na produção de um material com boa homogeneidade. Nos parece, que o "caminho das pedras" foi trilhado restando apenas o investimento das instituições nacionais interessadas na obtenção destas ligas.

No que diz respeito ao processamento cerâmico, não há grandes mistérios, e a técnica PIES poderá ser estudada para obtenção de resultados cada vez melhores e baratos, a fim de se contornar as dificuldades econômicas na obtenção destas cerâmicas termoelétricas, ou mesmo podendo-se utilizar o processo cerâmico convencional.

#### **9.4 Referências Bibliográficas**

ALVES, L. M.; MOKROSS, B. J. O coeficiente Peltier na interface sólido/líquido de uma liga. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, 19., Águas Lindóia, 1996. Resumos. São Paulo, SBF, 1996. p.601.

# Anexos

## A1 - Histórico do Avanço da Termoeletricidade

1819-1820 - Oersted descobriu o efeito de uma corrente elétrica sobre uma agulha imantada.  
- Ampère, Biot, Savart e Laplace elucidaram a relação entre as correntes elétricas e os campos magnéticos.

1822-1823 - O físico alemão Seebeck descobriu o primeiro efeito termoelétrico. "*The magnetic polarization of metals and ores produced by a temperature difference*" - Reports of the Prussian Academy of Sciences, ou seja: Correntes aparecem num circuito fechado feito de diferentes condutores em diferentes temperaturas das junções ( $\Delta V = S \cdot \Delta T$ ).

O fenômeno observado por Seebeck era devido à corrente elétrica, mas ele rejeitou esta explicação natural lutando contra isto durante vários anos, dizendo que "os expoentes" da teoria da corrente termoelétrica seguiam a moda iniciada pelas descobertas de Oersted.

Uma explicação da sua atitude dogmática no sentido da sua descoberta, pode ser achada na conclusão do seu longo tratado, no qual ele insiste em relacionar o magnetismo terrestre à diferença de temperatura entre o equador ou a faixa de vulcões do sul e a calota de gelo polar.

Suas hipóteses estavam mais relacionadas com o seu coração do que com a sua descoberta. Porém o valor de seu artigo não se estende apenas na sua hipótese pois ele mesmo mostrou que uma diferença de temperatura sem um circuito elétrico fechado, não produz qualquer efeito magnético e nem na atenção dada a existência de uma corrente elétrica. Entretanto, ele copiosamente acumulou registros cobrindo uma grande variedade de metais sólidos e líquidos, ligas, minerais e semicondutores onde o seu efeito aparecia.

A extensiva série de materiais termoelétricos compilada por Seebeck é agora, de grande interesse. O melhor acoplamento é feito entre o  $ZnSb$  (Antimoneto de Zinco) e  $PbS$  (Sulfeto de Chumbo) com eficiências da ordem de 3%.

1827 - Foi descoberta a Lei de Ohm ( $V = R \cdot I$ ).

1834 - O físico francês Peltier descobriu o segundo efeito termoelétrico. "*Anomalias na temperatura observada na vizinhança da fronteira entre dois diferentes condutores quando uma corrente passa através deles*" publicado na revista francesa "Annal. Phys. Chim (1834)".

O efeito descoberto consiste na geração ou absorção de calor, quando uma corrente  $I$  flui através de uma junção entre dois condutores diferentes, dependendo do sentido da corrente que atravessa a junção, (a uma taxa  $dQ/dt = \cdot I$ , onde  $\cdot$  é chamado de coeficiente Peltier).

O efeito Seebeck e o efeito Peltier estão presentes no mesmo experimento.

Os fenômenos termoelétricos não atraíram a atenção dos físicos, pois eles foram obscurecidos pelos intrigantes fenômenos do eletromagnetismo que levou Faraday à descoberta da lei de indução eletromagnética. Os físicos andaram na direção da generalização das leis da teoria de Maxwell, e a engenharia em direção dos maquinários elétricos. Trinta anos se passaram desde a descoberta de Seebeck, quando pela própria evolução da termodinâmica todos os tipos de conversão de energia se tornaram de interesse, incluindo a conversão de energia térmica em elétrica através dos efeitos Seebeck e Peltier. Este fato foi primeiro adotado por Thomson, um dos fundadores da termodinâmica.

1844 - Joule descobriu o calor dissipado por uma corrente elétrica percorrendo um material que apresenta uma resistência ôhmica ( $P = R \cdot I^2$ ).

1850 - Clausius descobriu a 2ª lei da termodinâmica ( $dQ \geq T \cdot dS$ ).

1854 - O físico inglês Thomson (Lord Kelvin) analisou o efeito Seebeck e Peltier sob o ponto de vista da termodinâmica e estabeleceu a relação teórica entre os coeficientes  $\cdot$  e  $S$ .

$$S = \frac{\Pi}{T}$$

Ele descobriu também um novo efeito, o efeito Thomson, que consiste na geração ou absorção de calor  $Q$  conforme o sentido da passagem de uma corrente  $I$  através de um condutor homogêneo o qual está submetido a um gradiente de temperatura,

$$\frac{dQ}{dt} = \tau \frac{\partial T}{\partial x} I dx$$

onde  $\tau$  é o coeficiente Thomson.

As relações de Kelvin não podem ser derivadas inequivocamente das leis básicas da física. Tentou-se reformular as leis básicas da física para embarcar a relação de Kelvin.

- 1857 - Thomson publicou sua teoria do fenômeno termoelétrico em cristais anisotrópicos.
- 1885 - Rayleigh calculou (não corretamente) a eficiência do gerador termoelétrico.
- 1900 - Bridgman mostrou que a absorção e geração de calor num cristal está relacionada com a mudança na direção da corrente, como no caso do efeito Peltier. Tal efeito Peltier interno foi chamado de efeito Bridgman.
- 1909 - Altenkirch retomou corretamente como um todo o problema da eficiência para o aquecimento e resfriamento. Contudo, como naquela época somente os condutores (metais) eram tecnicamente conhecidos, tais dispositivos não foram achados econômicos.

Gulcher, Coblenz e outros mostram que as eficiências dos metais não excedem a 0.6% e algumas vezes a 0.1% de rendimento, e portanto não fizeram grandes aplicações. Desta forma, novamente a termoeletricidade deu lugar a outros avanços na física junto com a luminescência, fotoeletricidade e piezoeletricidade.

Com o advento dos semicondutores estes fenômenos voltam a tomar lugar atraindo novamente a atenção dos físicos.

- 1920-1921 - Benedicks registrou a descoberta de mais dois efeitos termoelétricos dependentes do valor do gradiente de temperatura e não da diferença de temperatura entre as extremidades dos condutores. Quando as extremidades de um condutor estão a uma mesma temperatura, mas se existe uma porção quente (ou fria) entre eles, então de acordo com Benedicks, uma diferença de potencial aparece entre as extremidades do condutor quando a porção quente (ou fria) não está simetricamente localizada (isto é próximo a uma das extremidades).

Uma checagem cuidadosa do efeito Benedicks por outros investigadores não confirmaram sua existência. Pode ser presumido que, se este efeito existe ele é desprezível.

- 1929 - A antiga União Soviética com problemas de industrialização viu vantagens nos geradores termoelétricos feitos de semicondutores. E iniciou a pesquisas e destinando recursos para o desenvolvimento destes

- geradores, onde foram feitos prospectos de se atingir apreciáveis eficiências em geradores termoelétricos feitos de semicondutores, prevendo-se por meio de cálculos teóricos que poder-se-ia atingir eficiências de 2,5 a 4% com possibilidades de aumentos apreciáveis no futuro.
- 1930 - Maria Telkes nos laboratórios de pesquisa da Westinghouse fez um estudo completo do acoplamento  $PbS-ZnSb$  obtendo um rendimento de 0.5% - 5%. Nenhum uso prático foi feito devido a falta de estabilidade térmica.
- 1932 - Onsager formulou os princípios físicos do entendimento dos fenômenos irreversíveis.
- 1940 - Yu P. Maslakovets descreveu um termoelemento feito de sulfeto de chumbo com um excesso de chumbo e enxofre, com uma eficiência da ordem de 3%.
- 1946 - USA, a antiga URSS, Alemanha Ocidental, Noruega, Israel, Austrália, Índia e Vietnã iniciaram pesquisas em silício-germânio.
- 1949 - A. F. Ioffe definiu a figura de mérito e publica o livro " Energetic Principles of Semiconductors Thermoelectric Batteries "
- 1950 - Surgem novas ligas.
- 1955 - Justi e Meissner elaboraram também uma série de medidas modernas. Uma comparação das séries qualitativas de Seebeck com as medidas modernas da potência termoelétrica dos metais, mostraram boa concordância.
- 1956 - Ioffe publicou o livro "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling".
- 1960 - A firma americana R.C.A. iniciou pesquisas de crescimento e dopagem de semicondutores utilizando monocristais, para uso termoelétrico (construindo o primeiro RTG) porém interrompe publicações em 1965.
- 1968 - Inglaterra, desenvolveu ligas sinterizadas de  $Si-Ge$  através do prof. David. M. Rowe do Departamento de Engenharia Elétrica, da Universidade de Waller trabalhando nesta área até o dia de hoje.
- 1978 - O Jet Propulsion Laboratory (NASA) iniciou pesquisas com mono e policristais com adição de terras raras e fosfeto de gálio ( $GaP$ ) trabalhando nesta área até o dia de hoje.
- 1989 - O Brasil iniciou pesquisa em termoeletricidade no desenvolvimento de ligas de  $Si-Ge$  para geradores de potência a radioisótopos. Pesquisa realizada pelo Centro Técnico Aeroespacial/Grupo de Materiais Vítreos e Cerâmicos do Departamento de Física e Ciências dos Materiais - Instituto

de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (CTA/GMVtC-DFCM-IFQSC-USP).

Atualmente os módulos termoeletrônicos são comercialmente produzidos por: Borg-Warner Corporation - Illinois - USA, Mat. Electronic Products Corp. - Trenton - USA, Marlow Industries Inc.- Garland - USA, Cambion Corporation - Cambridge - England, General Electric - USA.

## **A2 - Quadro Histórico das Técnicas de Processamento para Fabricação dos Elementos Termoeletrônicos**

1819-1953	Pré-história da fabricação dos termoelementos
1953-1965	Monocristais: obtidos por técnica de crescimento Czochralski e Zona Flutuante
1965-1972	Policristal Irregular (lingote-as cast)
1972-1980	Sinterizado com controle do tamanho do grão <sup>4</sup>
1980-1990	Sinterização com fase líquida $GaP$ <sup>5</sup>
1990-Hoje	Tratamento térmico / Implantação iônica e elemento de liga.

Obs: O policristal da liga apresentou vantagens em relação ao monocristal devido ao espalhamento dos fônons no contorno dos grãos e a conseqüente diminuição da condutividade térmica.

## **A3 - Fatos relacionados aos elementos da liga**

Nesta seção será apresentado alguns dados referentes aos elementos silício e germânio, úteis no entendimento das propriedades físicas e químicas do material da liga, e também no processo de solidificação e homogeneização deste material.

### **A3.1 - Estrutura cristalina do silício e do germânio**

O silício e o germânio apresentam uma estrutura cúbica de face centrada (fcc), com átomos intersticiais a um terço das diagonais principais do cubo, formando uma estrutura análoga a do diamante (Figura - A3.1).

---

<sup>4</sup> Para diminuir a condutividade térmica por espalhamento de fônons no contorno dos grãos

<sup>5</sup> Para aumentar a condutividade elétrica

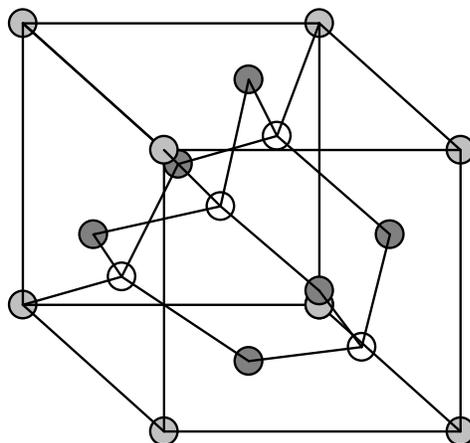


Figura - A3.1. Estrutura cristalina do silício e do germânio do tipo diamante, mostrando as ligações tetraédricas, cujos parâmetros de rede são:  $a(\text{Si}) = 5.4308$  Angstroms e  $a(\text{Ge}) = 5.6574$  Angstroms (Kittel 1978)

**Tabela - AIII.1. Principais parâmetros da estrutura cristalina do silício e do germânio**

Elementos		Distância interplanar (Å) para os planos				Densidade reticular de planos (átomos/Å <sup>2</sup> )		
		{100}	{110}	{111} <sup>I</sup>	(111) <sup>II</sup>	{100}	{110}	{111}
<b>Si</b>	5.4308	1.357 7	1.9411	2.3411	0.7828	0.0675	0.0948	0.0785
<b>Ge</b>	5.6574	1.414 3	2.0224	2.4467	0.8156	0.0625	0.0884	0.0721

**Tabela - AIII.2. Algumas propriedades físico-químicas do silício e do germânio**

Propriedades	<b>Si</b>	<b>Ge</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2.328	5.323
$\Delta E$ á 300 K (eV)	1.09	0.665
$v_n$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	1550	4400
$v_p$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	480	1900
Temperatura de fusão (°C)	1420	937
Temperatura de Debye (°K)	690	400
Calor de fusão (Kcal/g.átomo)	12.1	8.35
Energia de atomização (Kcal/mol)	204	178

### A3.2 - Silício e germânio: características físicas e químicas

Tabela - AIII.3. Propriedades físico-químicas do silício e do germânio

Características	Silício	Germânio
Símbolo	Si	Ge
Grupo periódico	IVA	IVA
Nº Atômico	14	32
Nº Massa (u.a.)	28.086	72.590
Dist. Eletrônica	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
Densidade(g/cm <sup>3</sup> )	2.328	5.323
Ponto de Fusão (°C)	1410	937.4
Ponto de Ebulição (°C)	2680	2830
Estado Natural	Sólido	Sólido
Valencia	4	4
Nº Oxidação	4	4
Estrutura Cristalina	Diamante	Diamante
Raio Covalente (Å)	1.11	1.22
Raio Atômico* (Å)	1.32	1.37
Raio Iônico** (Å)	2.71(-1) 0.41(+4)	0.93(+2) 0.53(+4)
Volume Atômico (W/D)	12.1	13.6
1ª Energia de Ionização (Kcal/g mol)	188	187
Eletronegatividade (Escala de Linus Pauling)	1.8	1.8
Calor de Vaporização no ponto de ebulição (Kcal / g átomo)	40.6	68
Calor de Fusão (Kcal / g mol)	11.1	7.6
Condutância Elétrica (μΩ) <sup>-1</sup> de 0º 20°C	0.10	0.022
Condutância Térmica (cal/cm <sup>2</sup> /cm <sup>º</sup> C/seg) a Temperatura ambiente	0.20	0.14
Calor Específico (cal / g ºC)	0.162	0.073
Amphotérico (óxido básico)	x	x
Energia do Gap (300K) (eV)	1.2	0.7

\* Raio Metálico para o nº de coordenação 12 \*\* Raio Iônico (cristal) para o nº de coordenação 6.

### A3.3 - Cálculos da mobilidade iônica em função do coeficiente de difusão

A partir dos dados de difusão do silício no silício, do germânio no germânio e do germânio no silício, temos:

$$D_{Si}^{Si} = 18100 \cdot \exp\left(\frac{-7,766395 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{KT}\right) \quad (\text{A3.3.1})$$

$$D_{Ge}^{Ge} = 3,55 \cdot \exp\left(\frac{-4,8065676 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{KT}\right) \quad (\text{A3.3.2})$$

$$D_{Ge}^{Si} = 1535 \cdot \exp\left(\frac{-7,5302892 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{KT}\right) \quad (\text{A3.3.3})$$

usando-se a relação de Einstein  $D = m KT/Ze$  pode-se calcular a mobilidade iônica em cada caso.

Sendo  $Z = 4$  e  $e = 1,621852 \cdot 10^{-15} \text{ C}$ , tem-se:

$$m_B^{Si-Si} = \frac{1,1599849 \cdot 10^{-14}}{KT} \exp\left(\frac{-7,7866395 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{KT}\right) \quad (\text{A3.3.4})$$

$$m_B^{Ge-Ge} = \frac{2,2622911 \cdot 10^{-18}}{KT} \exp\left(\frac{-4,8065676 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{KT}\right) \quad (\text{A3.3.5})$$

$$m_B^{Si-Ge} = \frac{9,8374416 \cdot 10^{-16}}{KT} \exp\left(\frac{-7,530289 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{KT}\right) \quad (\text{A3.3.6})$$

na temperatura de fusão tem-se:

$$m_B^{Si-Si} (T_f = 1685\text{K}) = 1,451081 \cdot 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{sV}} / \text{átomo} \quad (\text{A3.3.7})$$

$$m_B^{Ge-Ge} (T_f = 1210,4\text{K}) = 4,368811 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^2}{\text{sV}} / \text{átomo} \quad (\text{A3.3.8})$$

$$m_B^{Si-Ge}(T_f = 1550K) = 2,4020363 \cdot 10^{-11} \frac{cm^2}{sV} / \text{átomo} \quad (A3.3.9)$$

## A4 - Resultados referentes a Termodinâmica da liga de Si-Ge

Neste secção, será apresentado alguns resultados da Termodinâmica de equilíbrio, para o caso da transição *Sólido-Líquido* dos materiais e também resultados específicos da liga de *Si-Ge*, que foram usados no entendimento da solidificação deste sistema ao longo de todo este trabalho, principalmente nos capítulos III e V.

### A4.1 - Cálculo da variação da energia livre na transição *Sólido-Líquido* de uma substância pura.

A condição de equilíbrio é um estado onde a solidificação não ocorre. Os experimentos e a teoria, ambos mostram que a solidificação ocorre quando as condições diferem apenas ligeiramente do equilíbrio. Portanto a termodinâmica que rege os processos de nucleação e solidificação é a termodinâmica de não-equilíbrio.

Contudo a transição *Sólido-Líquido* é uma transformação que ocorre a pressão e temperatura constante, e por isso deve ser descrita por uma função termodinâmica conveniente, de forma que se possa medir a variação da energia disponível nestas condições.

A função termodinâmica adequada para isso é a função de Gibbs, ou a energia livre de Gibbs que é definida como:

$$G = U - TS + PV \quad (A4.1)$$

e a grandeza definida como:

$$H = U + PV \quad (A4.2)$$

é chamada de entalpia e descreve o "calor de reação" de uma transformação química ou física a pressão constante. Destas duas equações se pode escrever a uma temperatura  $T$  que:

$$G = H - TS \quad (A4.3)$$

onde:

$G$ : Energia livre de Gibbs

$H$ : Entalpia do sistema

$S$ : Entropia

$T$ : Temperatura

Mas  $H$  no caso de uma transformação *Sólido-Líquido* está relacionado com o calor latente de fusão. Logo a variação da energia livre a uma temperatura  $T$  qualquer, é dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (A4.4)$$

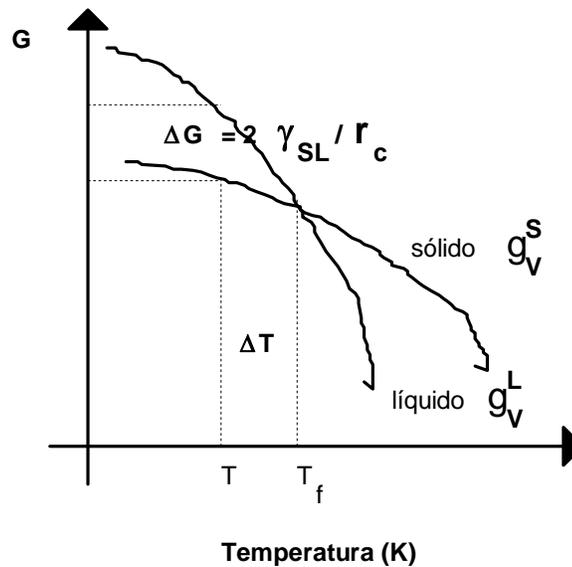


Figura - A4.1 Curvas da energia livre nas fases líquida e sólida de um metal, mostrando a diferença entre as suas energias livres num ponto perto do ponto de fusão, e a estabilidade relativa de ambos.

Mas na temperatura de fusão, ou de equilíbrio  $T_f$  as energias livres do sólido e líquido são iguais, isto é,  $G_L = G_S$ , conseqüentemente  $G = 0$ .

As energias livres do líquido e do sólido a uma temperatura  $T_f$  são dados pela expressão (A4.3), onde tem-se:

$$G_L = H_L - TS_L \quad (A4.5)$$

$$G_S = H_S - TS_S \quad (A4.6)$$

logo igualando (A4.5) e (A4.6) tem-se:

$$H_L - T_f S_L = H_S - T_f S_S \quad (A4.7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_f \Delta S = 0 \quad (A4.8)$$

$$\Delta H = H_L - H_S \quad (\text{A4.9})$$

$$\Delta S = S_L - S_S \quad (\text{A4.10})$$

logo de (A4.7) e (A4.8) tem-se:

$$S_L - S_S = \frac{H_L - H_S}{T_f} \quad (\text{A4.11})$$

e portanto em  $T_f$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_f} = \frac{L}{T_f} \quad (\text{A4.12})$$

onde:

S: é a variação da entropia na fusão

$T_f$ : Temperatura de fusão do material.

L: Calor latente de fusão

Este é último termo, conhecido como entropia de fusão. Observa-se experimentalmente que a entropia de fusão é uma constante  $R = 8,4 \text{ J/mol K}$  para a maioria dos materiais (metais por exemplos - regra de Richard). Isto não é sem razão, pois como os metais possuem ligações altamente fortes, deve esperar-se altos valores para ambos L e  $T_f$ .

Para pequenas variações de temperatura em torno do ponto de fusão pode-se calcular aproximadamente a variação da energia livre desprezando-se as pequenas correções para o calor específico, para a entalpia e para a entropia, substituindo o resultado (A4.12) em (A4.4) tem-se:

$$\Delta G = \Delta H \left(1 - \frac{T}{T_f}\right) \quad (\text{A4.13})$$

## A4.2 - Força promotora da solidificação dos materiais

No tratamento com transformações de fase refere-se freqüentemente a diferença da energia livre entre as duas fases e a temperaturas fora da temperatura de equilíbrio. Por exemplo, se um metal líquido é subresfriado por uma quantidade  $T$  abaixo de  $T_f$  (Figura - 5.6) antes que este solidifique, a solidificação será acompanhada por uma

diminuição da energia livre  $G$  ( $J/mol$ ) conforme mostra a Figura - A4.1. Esta diminuição da energia livre provê uma força promotora da solidificação. A magnitude desta variação pode ser obtida como segue:

$$F_s = (g_L - g_S)A_{SL} \quad (A4.14)$$

Para pequenos subresfriamentos  $T$  a diferença no calor específico do líquido e a do sólido ( $C_P^L - C_P^S$ ) pode ser ignorada.  $H$  e  $S$  são portanto aproximadamente independentes da temperatura. A partir da equação (A4.13) tem-se:

$$\Delta G = L\left(1 - \frac{T}{T_f}\right) \quad (A4.15)$$

expandindo-se em série de Taylor para pequenos valores de  $T$  em torno de  $T \rightarrow T_f$  tem-se:

$$\Delta G = L - \left(\frac{L}{T_f} T_f + \frac{L}{T_f} \Delta T\right)$$

$$\Delta G \cong \frac{L}{T_f} \Delta T \quad (A4.16)$$

Este resultado é muito útil e a energia livre por unidade de volume é dada por:

$$\Delta g \cong \frac{l}{T_f} \Delta T \quad (A4.17)$$

Portanto a força promotora da solidificação é dada substituindo (A4.17) em (A4.14) onde ficamos com:

$$F_s \cong \frac{l \Delta T}{T_f} A_{SL} \quad (A4.18)$$

Esta é uma expressão aproximada em vista da expressão (A4.16). Porém um resultado melhor pode ser obtido por meio de um cálculo mais refinado da variação da energia livre  $G$ , conforme Kelton 1991. A importância deste resultado é comprovada quando se estabelece as condições de resfriamento rápido para a obtenção de uma liga homogênea por meio das técnicas de RQM (Rapid Quenching Method).

### A4.3 - Coeficiente de segregação do equilíbrio do sistema Si-Ge

Nesta secção será apresentado os dados do coeficiente de segregação de equilíbrio  $k_O$  extraídos do diagrama de fases do sistema Si-Ge (Figura - 3.7) conforme descrito no capítulo - 3, secção - 3.2.2.

**Tabela -AIV. 1 - Coeficiente de segregação de equilíbrio da liga de Si-Ge extraído a partir do diagrama de fases.**

$T$ (K)	$C_S$ (Si)	$C_L$ (Si)	$k_O$ (Si)	$k_O$ (Ge)
1203	0	0	5.5	1
1250	0.142642	0.33783	4.222222	0.887334
1300	0.285285	0.82582	3.454545	0.779050
1350	0.420420	0.138888	3.027027	0.673060
1400	0.525525	0.198948	2.641509	0.592314
1450	0.623123	0.285285	2.184210	0.527310
1500	0.709459	0.386636	1.834951	0.473684
1550	0.792042	0.510510	1.551470	0.424846
1600	0.874624	0.656906	1.331428	0.365426
1650	0.953453	0.825825	1.154545	0.267241
1700	0.996254	0.992509	1.003773	0.5
1750	1	1	1	$\infty$

### A4.4 - Coeficiente de atividade ao longo da curva *liquidus*

Os coeficientes de atividade dos elementos Si e Ge ao longo da curva *liquidus* podem ser calculados a partir do calor de fusão e do ponto de fusão destes elementos e da diferença na capacidade calorífica entre os elementos sólido puro e líquido puro dando a seguinte expressão:

$$\ln \gamma_{A,B} = \ln \frac{1}{X_{A,B}^L} - \frac{\Delta H_{A,B}^f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{A,B}^f} \right) + \frac{\Delta C_P}{R} \left( \frac{T_{A,B}^f - T}{T} \right) - \frac{\Delta C_P}{R} \ln \frac{T_{A,B}^f}{T} \quad (\text{A4.19})$$

onde:

$\gamma_{A,B}$ : é o coeficiente de atividade dos elementos Ge ou Si na fase líquida a temperatura  $T$ .

$X_{A,B}$ : é a fração atômica dos elementos na fase líquida.

$\Delta H_{A,B}^f$ : é o calor de fusão dos elementos puros

$T_{A,B}^f$ : é a temperatura de fusão dos elementos puros

$\Delta C_P$ : é a diferença entre a capacidade calorífica dos elementos líquido super-resfriado e sólido puro a temperatura  $T$ .

**Tabela - AIV.2. Calores e Temperaturas de fusão dos elementos da liga**

Elementos	$\Delta H^f$ , cal/g átomo	$T^f$ , K
<b>Ge</b>	8.100 <sup>a</sup>	1210 <sub>a</sub>
<b>Si</b>	11.100 <sup>b</sup>	1703 <sub>d</sub>

Os calores de fusão e a temperatura de fusão do *Ge* e *Si* os quais têm sido usados, são dados na Tabela AIV.2. A diferença na capacidade calorífica entre o *Ge* sólido e o *Ge* líquido não é conhecida. Kubaschewski e Evans (1951) dão valores para as capacidades caloríficas do silício sólido e líquido as quais resultam numa diferença zero da capacidade calorífica no ponto de fusão. Assim a equação (A4.19) será usada com  $\Delta C_P = 0$ , logo:

$$\ln \gamma_{A,B} = \ln \frac{1}{X_{A,B}^L} - \frac{\Delta H_{A,B}^f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{A,B}^f} \right) \quad (\text{A4.20})$$

Os pontos experimentais da fase líquida foram escalados do diagrama de fase publicado por Thurmond e os correspondentes coeficientes de atividade foram calculados a partir da equação (A4.20).

Se estas soluções são "estritamente regulares" o coeficiente de atividade estará relacionado com a temperatura e com a composição pela seguinte expressão:

$$\ln \gamma_{A,B} = \frac{b_{A,B} (1 - X_{A,B})^2}{RT} \quad (\text{A4.21})$$

A equação (A4.21) foi testada pelo gráfico de  $\ln \gamma_{A,B}$  da equação (A4.20) como uma função de  $(1 - X_{A,B})^2 / RT$ . Uma linha reta foi considerada como uma boa aproximação dos dados experimentais em cada caso.

#### **A4.5 - Uma equação paramétrica para a curva *liquidus***

Combinando-se a equação (A4.20) com (A4.21) a seguinte equação é obtida para a temperatura *liquidus* como uma função da fração atômica:

$$T = \frac{\Delta H_{A,B}^f + a_{A,B}(1 + X_{A,B})^2}{\Delta S_{A,B}^f - R \ln X_{A,B} + b_{A,B}(1 - X_{A,B})^2} \quad (\text{A4.22})$$

onde

$$\Delta S_{A,B}^f = \frac{\Delta H_{A,B}^f}{T_{A,B}^f} \quad (\text{A4.23})$$

O *Si* e o *Ge*, os quais têm a mesma estrutura cristalina, têm um valor de  $\Delta\delta = 9,3$  e mostram completa miscibilidade (Tabela - AIV.3).

**Tabela - AIV.3. Cálculo do desvio do calor de fusão dos elementos**

Elemento m	$\delta = \sqrt{\Delta H^V/V} (\sqrt{\text{cal/cm}^3})$	$\delta_{Ge} - \delta_{Si}$	$\delta_{Ge} - \delta_m$
<b>Si</b>	78,5	-9,3	---
<b>Ge</b>	69,2	---	9,3

#### A4.6 - Anomalia na Curva de Resfriamento

O detimento térmico, que Stöhr e Klemm acharam em 930°C nas curvas de resfriamento, sugeriram para eles que tais curvas tenham sido tratadas como um sistema eutético com considerável miscibilidade de *Ge* e *Si*. Contudo eles mencionaram que estes resultados poderiam também ter sido simulados por um sistema no qual o equilíbrio entre a solução sólida e o fundido não tenha sido estabelecido.

Para esta última sugestão pode ser dado um tratamento quantitativo se certas suposições forem feitas:

- Não ocorre nenhuma difusão na fase sólida
- A fase sólida que precipita quando o fundido é resfriado de  $T$  para  $T - dT$  tem uma composição dada pela curva de equilíbrio do *solidus* em  $T$ .
- A curva de equilíbrio do *solidus* é dado pelas curvas de aquecimento
- A curva de equilíbrio do *liquidus* é dada pelas curvas de aquecimento e resfriamento
- Existe uma completa mistura em toda a fase líquida

Destas suposições pode ser mostrado que a fração do número total de átomos gramas de germânio na fase líquida  $n_A^L/n_A$ , está relacionada com a sua fração atômica total na fase líquida  $X_A^L$  pela equação:

$$\frac{d \ln(n_A^L/n_A)}{d \ln x_A^L} = \frac{k}{1-k} \quad (\text{A4.24})$$

onde  $k$  é o coeficiente de segregação ou distribuição, definido por:

$$k_{A,B} = \frac{x_{A,B}^S}{x_{A,B}^L} \quad (\text{A4.25})$$

e corresponde a razão da concentração de Germânio na fase sólida com a sua concentração na fase líquida com a qual ela está em equilíbrio.

Do diagrama de fase de equilíbrio,  $k$  é obtido como uma função de  $X_{A,}^L$ , e uma solução gráfica é feita para  $n_A^L/n_A$ . Do fato de que a quantidade total de cada componente é constante, a composição média da fase sólida pode agora ser computada. A curva sólida rotulada  $X_{AVS}$  na Figura - 3.7. é obtida desta forma, para uma mistura equimolar de germânio e silício. Mostra-se que uma considerável variação da composição da fase sólida ocorre numa temperatura essencialmente constante. Isto produziria um detimento na curva de esfriamento. Uma curva similar pode ser computada para cada composição total.

Figura - A4.2. A fração do **Ge** total o qual está na fase líquida quando sua composição é 0.9999 em **Ge** (aproximadamente 0.1° acima do ponto de fusão do **Ge**), como uma função de todas as composições.

O comprimento do detimento térmico pode ser estimado da fração de germânio que está na fase líquida em 0.1° acima do ponto de fusão do germânio (Isto corresponde a uma composição líquida de aproximadamente  $X_{A,}^L = 0,9999$ ). Esta fração,  $(n_A^L/n_A)\Delta T \approx 0,1^\circ$  é graficada na Figura - A4.2 como uma função da composição total

$x_A = n_A / (n_A + n_B)$ , onde  $n_A$  e  $n_B$  são as concentrações em átomos gramas total de germânio e silício presente, respectivamente.

Conclui-se que o detimento térmico existiria no ponto de fusão do Ge para todas as soluções, e que seu comprimento diminui conforme a composição total torna-se diluída em Ge. Desde que uma apreciável fração da liga será depositada como Ge quase puro, duas fases serão esperadas. Sabe-se que efeitos similares ocorrem em outros sistemas.

As suposições feitas levaram a conclusão de que o detimento térmico ocorreria no ponto de fusão do germânio. A discrepância de 10°C, entre o ponto de fusão do germânio e o observado detimento térmico, pode ser tomado como uma evidência de que o modelo proposto aqui, não se aplica, ou como evidência da existência de um erro experimental (Stöhr e Klemm acharam 940°C para o ponto de fusão do Ge e 1410°C para o Silício, usou-se 936°C e 1430°C na Figura - A4.2).

## A5 - Cálculo do super-resfriamento máximo das ligas de Si-Ge

Considera-se agora uma situação onde o super-resfriamento máximo de uma liga binária ideal é feito desde a temperatura de fusão  $T_f$  até uma temperatura  $T_S$  na qual o líquido se solidifica instantaneamente (o que não é realmente o caso). Por questões práticas, o estado termodinâmico do líquido super-resfriado na temperatura  $T_S$  é aproximado pelo estado do "sólido amorfo" formado logo em seguida na mesma temperatura.

As energias livres do líquido e do sólido na situação ideal acima são dadas a partir de (3.26) por:

$$G^L = X_A^L G_A^L + X_B^L G_B^L + RT_S \{X_A^L \ln X_A^L + X_B^L \ln X_B^L\} \quad (A5.1)$$

$$G^S = X_A^S G_A^S + X_B^S G_B^S + RT_S \{X_A^S \ln X_A^S + X_B^S \ln X_B^S\} \quad (A5.2)$$

Supondo-se a condição de um super-resfriamento de toda a massa líquida, a qual é instantânea e completamente transformada em sólida, tem-se:  $X_{A,B}^{L,S} = X_{A,B}^L = X_{A,B}^S$

Portanto subtraindo-se as expressões (A5.1) - (A5.2) acima tem-se:

$$\Delta G = X_A \Delta G_A + X_B \Delta G_B \quad (A5.3)$$

Reescrevendo-se a expressão (A4.16) tem-se:

$$\Delta G = L\Delta T/T_f = \Delta S_f\Delta T \quad (A5.4)$$

O valor do super-resfriamento máximo de uma liga binária ideal como a de Si-Ge, pode ser calculado, substituindo-se na expressão (A5.4) a diferença da energia livre de Gibbs dada por (A5.3) e a diferença da entropia de fusão entre as fases sólida e líquida dada por (3.71). Fazendo-se esta substituição tem-se:

$$X_A\Delta G_A + X_B\Delta G_B = \{X_A\Delta S_A^f + X_B\Delta S_B^f\}\Delta T \quad (A5.5)$$

usando-se em (A5.5) a expressão (A5.4) para os elementos A e B da liga tem-se:

$$\Delta T = (X_A\Delta S_A^f\Delta T_A + X_B\Delta S_B^f\Delta T_B)/(X_A\Delta S_A^f + X_B\Delta S_B^f) \quad (A5.6)$$

usando o fato de que  $X_A^L = 1 - X_B^L$  tem-se:

$$\Delta T = \{X_A\Delta S_A^f\Delta T_A + (1-X_A)\Delta S_B^f\Delta T_B\}/\{X_A\Delta S_A^f + (1-X_A)\Delta S_B^f\} \quad (A5.7)$$

mas  $\Delta S_{A,B}^f = \Delta L_{A,B}^f/T_{A,B}^f$  e usando o fato de que  $\alpha = \Delta T_A/T_A^f = \Delta T_B/T_B^f$  (Chalmers 1962 p. 73) pode-se rescrever (A5.7) como:

$$\Delta T = \alpha\{X_A\Delta L_A^f + (1-X_A)\Delta L_B^f\}/\{X_A\Delta L_A^f/T_A^f + (1-X_A)\Delta L_B^f/T_B^f\} \quad (A5.8)$$

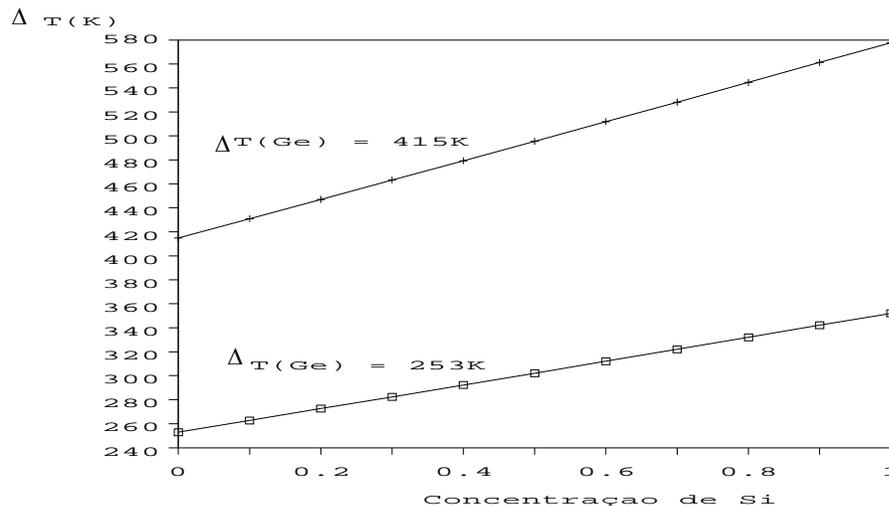


Figura - A5.1 Gráfico do super-resfriamento máximo da liga de Si-Ge em função da composição de Ge.

O germânio apresenta  $\Delta T_B(Ge) = 253 K$  (Kelton 1991) e  $T_B^f(Ge) = 1210.4 K$  portanto o parâmetro  $\alpha$  vale aproximadamente  $0.209$  e para um  $\Delta T_{Bmax}(Ge) = 415K$  (Kelton 1991) tem-se  $\alpha \cong 0.343$ . Portanto o valores de super-resfriamento para o silício puro podem ser estimados como:  $\Delta T_A(Si) = 352 K$  e  $\Delta T_{Amax}(Si) = 578 K$

respectivamente. Observe que da suposição acima tem-se:  $T_A^f / T_B^f = \Delta T_A / \Delta T_B = \Delta T_{Amax} / \Delta T_{Bmax} \cong 1.392$ .

Graficando-se a expressão (A5.8) para em função da composição do silício  $X_A(Si)$  tem-se a Figura -A5.1:

Portando do grafico da Figura - A5.1 conclui-se que o valor do super-resfriamento da liga de  $Si_{80}Ge_{20}$  é aproximadamente  $\Delta T_{AB}(Si_{80}Ge_{20}) = 330K$  para  $\Delta T_B(Ge) = 253K$  e  $\Delta T_A(Si) = 352 K$ , e  $\Delta T_{ABmax}(Si_{80}Ge_{20}) = 550K$  para  $\Delta T_{Bmax}(Ge) = 415K$  e  $\Delta T_{Amax}(Si) = 578 K$ .

## A6 - Fatos referentes ao desenvolvimento experimental

Nesta secção será apresentado os dados referentes ao procedimento experimental, desde a fusão da liga até sinterização das cerâmicas.

### A6.1 - Cadinho de grafite

Cadinho de grafite usado na fusão no forno à indução

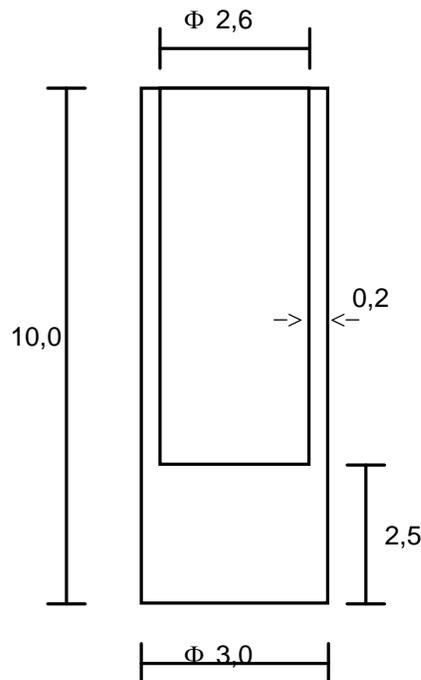


Figura - A9.1 Desenho do cadinho de grafite utilizado na fusão dos pós misturados num forno a indução. Escala (cm).

### A6.2 - Descrição do forno tipo puxador de cristais pela técnica de crescimento Czochralski

Este é um forno de crescimento de silício de um único cristal cujo aquecimento é feito por meio de uma resistência elétrica. O equipamento Kokusay DP-1300A tem uma capacidade de 1.3 Kg por carga e é capaz de um processo contínuo porque o forno é recarregável em quase toda a temperatura de crescimento.

**Tabela -AVI.1. Características experimentais do puxador de cristal Kokusay DP-1300A**

<b>Especificações</b>	<b>Dados</b>
Capacidade de silício	500 - 1300 g
Atmosfera	Gás Inerte (argônio)
Temperatura máxima de aquecimento do cadinho	1650°C
Zona quente	a maioria dos componentes os quais são: Aquecedor cadinho de quartzo (4" x $\Phi$ 4") fixador do cadinho pedestal, etc.
Termopar	Platina-Rhodio (tipo -B) 30%~ 6%
Comprimento do puxamento	600 mm
Taxa de puxamento	0.5 - 5 mm/min
Taxa de rotação da semente	3 - 25 rpm
Taxa de rotação do cadinho	3 - 20 rpm
Taxa de deslocamento do aquecedor	0.05 - 0.5 mm/min

OBS: - O aquecedor e o "braço de puxamento" pode ser movido para cima e para baixo por um volante de aço.

### **A6.3 - Parâmetros usados no 3º ensaio do crescimento do cristal de Si-Ge por técnica Czochralski**

**- Durante a germinação e o crescimento do cristal:**

- 1) Rotação; da semente: 4 rpm CW (sentido -horário)  
do cadinho: 4 rpm CCW (sentido anti-horário)
- 2) Velocidade de Puxamento;
  - i) No ombro do cristal (o ombro corresponde a aproximadamente 0.5 cm de comprimento do cristal): (0.6 - 1.3) mm/min
  - ii) No cristal (no início do cristal no trecho sem campo elétrico): 1.5 mm/min
  - iii) No cristal (após a aplicação do campo elétrico até o fim do cristal): 5.0 mm/min

3) Valor da tensão e corrente aplicados:

Tensão: 11,0 Volts

Corrente: 10,0 Ampéres

**- Na solidificação do fundido**

1) Rotação ; da semente: zero  
do cadinho: zero

2) Velocidade de Puxamento: zero

3) Valor da tensão e corrente aplicados:

Tensão: 11,0 Volts

Corrente: 10.0 Ampéres

**A6.4 - Medida da densidade do pó da liga moída**

<b>s/Amostra</b>			
<b>P1</b>	19,441	19,628	19,425
<b>P2</b>	11,218	11,323	11,207
<b>P1/P2</b>	1,733018363	1,733462863	1,733291693
<b>&lt;P1/P2&gt;-1</b>		0,73325764	0,000183057

<b>c/Esfera</b>			
<b>P1</b>	19,619	19,603	19,574
<b>P2</b>	9,74	9,723	9,709
<b>P1/P2</b>	2,014271047	2,01614728	2,016067566
<b>&lt;P1/P2&gt;-1</b>		1,015495298	0,000866287

<b>V<sub>sf</sub> =</b>	2,425	0,00179964
<b>V<sub>c</sub> =</b>	8,725186125	0,046358079
<b>V<sub>e</sub> =</b>	6,397809384	0,035589621

<b>c/Amostra</b>	liga Si-Ge		
<b>P1</b>	19,486	19,471	19,459

<b>P2</b>	10,716	10,732	10,73
<b>P1/P2</b>	1,818402389	1,814293701	1,813513514
<b>&lt;P1/P2&gt;-1</b>		0,815403201	0,002144531

<b>Volume =</b>	0,878994971	0,110640411
<b>Massa =</b>	2,626	0,00005
<b>densid.=</b>	2,987502873	0,376098338

#### A6.5 - Medida da densidade das cerâmicas termoelétricas

<b>s/Amostra</b>			
<b>P1</b>	19,521	19,574	19,599
<b>P2</b>	11,268	11,299	11,314
<b>P1/P2</b>	1,732428115	1,732365696	1,732278593
<b>&lt;P1/P2&gt;-1</b>		0,732357468	0,000061319

<b>c/Esfere</b>			
<b>P1</b>	19,66	19,671	19,698
<b>P2</b>	9,762	9,768	9,778
<b>P1/P2</b>	2,013931571	2,013820639	2,014522397
<b>&lt;P1/P2&gt;-1</b>		1,014091536	0,000308013

<b>Vesf =</b>	2,42124	0,00179964
<b>Vc =</b>	8,715165366	0,020549722
<b>Ve =</b>	6,38261644	0,015584146

<b>c/Amostra</b>	<b>01</b>			
<b>P1</b>	19,542	19,555	19,603	19,575
<b>P2</b>	11,11	11,117	11,145	11,128
<b>P1/P2</b>	1,758955896	1,759017721	1,758905339	1,759076204
<b>&lt;P1/P2&gt;-1</b>			0,75898879	0,000064274

<b>Volume =</b>	0,30579684	0,041794628
<b>Massa =</b>	0,88	0,00005

<b>densid.=</b>	2,877727583	0,39347547
-----------------	-------------	------------

<b>c/Amostra</b>	<b>02</b>			
<b>P1</b>	19,547	19,556	19,553	19,568
<b>P2</b>	11,123	11,129	11,127	11,134
<b>P1/P2</b>	1,757349636	1,75721089	1,757257122	1,757499551
<b>&lt;P1/P2&gt;-1</b>			0,7573293	0,00011026

<b>Volume =</b>	0,287369899	0,0423545
<b>Massa =</b>	0,8245	0,00005
<b>densid.=</b>	2,869124437	0,423044761

<b>c/Amostra</b>	<b>03</b>			
<b>P1</b>	19,559	19,52	19,576	19,532
<b>P2</b>	11,206	11,182	11,214	11,189
<b>P1/P2</b>	1,745404248	1,745662672	1,745675049	1,745643042
<b>&lt;P1/P2&gt;-1</b>			0,745596253	0,00011144

<b>Volume =</b>	0,154746216	0,042730788
<b>Massa =</b>	0,4455	0,00005
<b>densid.=</b>	2,878907229	0,795289068

<b>c/Amostra</b>	<b>04</b>			
<b>P1</b>	19,522	19,549	19,535	19,597
<b>P2</b>	11,156	11,17	11,164	11,199
<b>P1/P2</b>	1,749910362	1,750134288	1,749820853	1,749888383
<b>&lt;P1/P2&gt;-1</b>			0,749938472	0,000117768

<b>Volume =</b>	0,204311899	0,042666808
<b>Massa =</b>	0,5805	0,00005
<b>densid.=</b>	2,841244216	0,593586674

## **A6.6 - Montagens e Desenhos**

Nesta secção apresenta-se os desenhos das montagens e das peças produzidas na oficina mecânica para a realização deste trabalho.



## A7 - Relação entre concentração de soluto, parâmetro de rede e densidade para as ligas de Si-Ge

Tabela - AVII.1. Parâmetro de rede e densidade em função da concentração de germânio para as ligas de Si-Ge

<b>C (% Ge)</b>	<b>d (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>a (Å)</b>	<b>a - a<sub>v</sub> (Å)</b>
0	2.3277	5.4310	.....
5	2.5100	5.4419	-0.0004
10	2.6825	5.4522	-0.0014
15	2.8490	5.4624	-0.0026
20	3.0075	5.4722	-0.0041
25	3.1660	5.4825	-0.0051
30	3.3265	5.4928	-0.0062
35	3.4840	5.5038	-0.0065
40	3.6405	5.5149	-0.0067
45	3.7950	5.5261	-0.0068
50	3.9470	5.5373	-0.0069
55	4.0990	5.5492	-0.0063
60	4.2465	5.5609	-0.0060
65	4.3905	5.5727	-0.0055
70	4.5335	5.5842	-0.0053
75	4.6730	5.5960	-0.0048
80	4.8115	5.6085	-0.0027
85	4.9445	5.6206	-0.0019
90	5.0740	5.6325	-0.0023
95	5.1990	5.6448	-0.0013
100	5.3256	5.6575	.....

## A8 - Caracterização da amostra cerâmica GEP -3

Esta amostra foi produzida pela General Electric Co., tendo sido usada como padrão de comparação para as amostras cerâmicas produzidas neste trabalho, cujos dados de caracterização estão dispostos na Tabela - AVIII.1 abaixo:

\*Compactação = Prensagem = Pastilhamento.

## A9 - Alguns Resultados Termoelétricos Importantes

Os resultados obtidos na primeira parte deste trabalho foram apresentados no Congresso Brasileiro de Microscopia Eletrônica em Caxambú-MG de 1 a 3 de Setembro de 1993.

Como os potenciais químicos no ponto de fusão das fases sólida e líquida são iguais tem-se que:

$$G_B^S - G_A^S + RT\{\ln X_B^S - \ln X_A^S\} = G_B^L - G_A^L + RT\{\ln X_B^L - \ln X_A^L\} \quad (3.41)$$

$$\Delta G_A^{SL} - \Delta G_B^{SL} = RT\{-\ln X_B^S + \ln X_A^S + \ln X_B^L - \ln X_A^L\} \quad (3.42)$$

$$\Delta G_A^{SL} - \Delta G_B^{SL} = RT\{\ln(X_A^S/X_A^L) - \ln(X_B^S/X_B^L)\} \quad (3.43)$$

Usando o resultado (3.14) do Anexo - 3 têm-se:

$$\Delta H(1-T/T_A^f) - \Delta H(1-T/T_B^f) = RT\{\ln(X_A^S/X_A^L) - \ln(X_B^S/X_B^L)\} \quad (3.44)$$

### A9.1 - Figura de Mérito ou Numero de Ioffe

## **A9.2 - Gráfico da Figura de Mérito em Função da Temperatura**

{Apêndices gráficos e figuras, mais tabelas geradoras}

# Índice Remissivo