

PREPARACION DE THERMOELEMENTOS REFRACTORIOS MEDIANTE DEPOSITO QUIMICO AL VACIO EN FASE VAPOR

B. ARMAS, C. COMBESCURE Y M. MORALES,

Laboratoire des Ultra-Réfractaires, C.N.R.S.

B.P. n° 5 - ODEILLO - 66120 - FONT-ROMEU (France).

Han sido obtenidos termoélementos refractorios a base de boro y silicio por descomposición térmica al vacío de una mezcla gaseosa de SiBr_4 y BBr_3 . El material obtenido tiene un factor de mérito termoeléctrico elevado en temperaturas superiores a 1000°C .

INTRODUCCION.

Las aleaciones boro-silicio ricas en boro, presentan características termoeléctricas muy interesantes en altas temperaturas (1). Ellas podrían ser utilizadas en los generadores termoeléctricos solares.

ESTUDIO EXPERIMENTAL.

Las muestras obtenidas mediante la cofusión de boro y silicio son en general sumamente agrietadas y su moldeo es extremadamente difícil debido a la dureza y a la fragilidad de estos materiales. Sin embargo, se han obtenido muestras muy compactas en forma de discos directamente utilizables para las medidas del poder termoeléctrico, por pirólisis a bajas presiones, de una mezcla gaseosa de BBr_3 y SiBr_4 .

Se ha utilizado un reactor vertical con paredes frías. La cámara de reacción es un tubo de cuarzo de 40 mm de diámetro y 300 mm de longitud. El depósito se efectúa sobre un cilindro de grafito de 16 mm de diámetro y 8 mm de longitud, calentado mediante inducción en alta frecuencia. Los evaporadores de BBr_3 y SiBr_4 están realizados mediante ampollas en pyrex submergidas en sendos baños a temperatura controlada. El gasto de cada evaporador, está regulado con una llave con aguja y controlado con un medidor de gasto (rotámetro). Una bomba de paletas mantiene en el reactor una presión comprendida entre $1 \cdot 10^{-2}$ y 1 Torr. Los vapores de SiBr_4 y BBr_3 en exceso así como los productos de reacción son condensados en una trampa de nitrógeno líquido localizada entre el reactor y la bomba.

La falta de datos termodinámicos del material depositado impide el estudio termodinámico de las condiciones del depósito por lo que se debió efectuar únicamente un estudio experimental.

Cuando los gastos de BBr_3 y $SiBr_4$ han sido fijados así como la presión en el reactor, al principio la velocidad de depósito aumenta rápidamente con la temperatura; pasa por un máximo en las cercanías de $1400^\circ C$ y después disminuye ligeramente en temperaturas superiores (Figure 1).

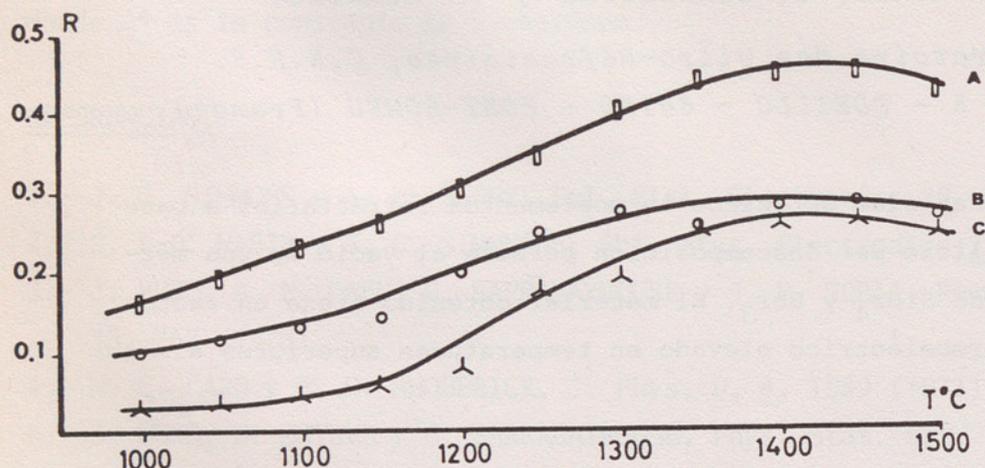


Figura 1

Velocidad de depósito en función de la temperatura

- A. $P = 10^{-1}$ Torr
 B. $P = 2.10^{-2}$ Torr
 C. $P = 1$ Torr.

Bajo las mismas condiciones, la cantidad de silicio en la capa depositada crece al principio con la temperatura hasta $1400^\circ C$ aproximadamente y después disminuye en temperaturas superiores (Figure 2). El contenido de silicio también depende de la composición inicial de la mezcla. La Figura 3 muestra la variación de la concentración de silicio en el depósito en función de la relación ponderal $\alpha = SiBr_4/BBr_3$ cuando la presión en el reactor es de $P = 2.10^{-2}$ Torr y la temperatura del frente caliente $T = 1400^\circ C$. Hay que notar que la concentración de silicio no aumenta más cuando $\alpha > 0,7$. No es posible obtener bajo estas condiciones los compuestos SiB_6 y SiB_4 , ni siquiera utilizando mezclas ricas en $SiBr_4$. En nuestro caso particular de dichos compuestos son muy malas. El aumento de la concentración de la mezcla inicial implica una importante disminución de la velocidad de depósito.

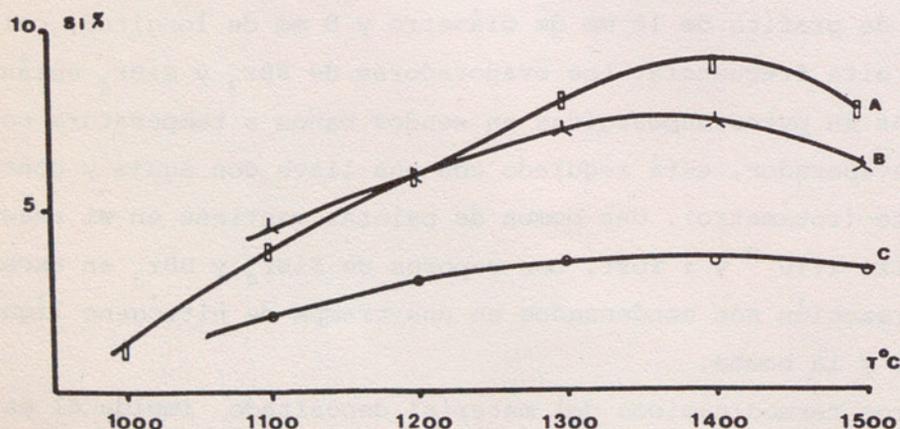


Figura 2

Concentración ponderada de silicio en función de la temperatura

- A. $P = 2.10^{-2}$ Torr
 B. $P = 10^{-1}$ Torr
 C. $P = 1$ Torr.

Los termoelementos boro-silicio han sido preparados bajo las condiciones siguientes :

- temperatura 1400°C
- presión $2 \cdot 10^{-2}$ Torr
- $\alpha = 0,75$.

La velocidad de depósito es de 50 $\mu\text{m/hora}$ aproximadamente. Después de 8 horas, se han obtenido discos de 0,4 mm de espesor que se separan del substrato de grafito sin romperse. La concentración ponderada de silicio es de 10% aproximadamente.

MECANISMO DE DEPOSITO.

El estudio cinético de la pirólisis del BBr_3 bajo presión reducida, nos ha permitido proponer un mecanismo de reacción (2) que podemos extender a la pirólisis simultánea de BBr_3 y SiBr_4 . Nosotros consideramos que el depósito se efectúa sobre un substrato ya recubierto por lo que no consideramos la formación de la primera capa.

A presión baja, el BBr_3 y el SiBr_4 se adsorben de forma disociativa sobre la superficie caliente, sin energía de activación. Los átomos de boro y de silicio se integran a la malla cristalina subyacente. El bromo es quimicoadsorbido en forma de átomos libres sobre la superficie. El puede desadsorberse en forma de átomos o moléculas, o bien reaccionar con los átomos de boro y silicio para formar bromuros de boro o de silicio. Las especies desadsorbidas, se adsorberían en la superficie sin energía de activación. El BBr_3 y el SiBr_4 gaseosos no reaccionan con el estrado adsorbido. Se excluye todo mecanismo del tipo Eley-Readel.

El mecanismo de depósito puede ser esquematizado por las siguientes reacciones :

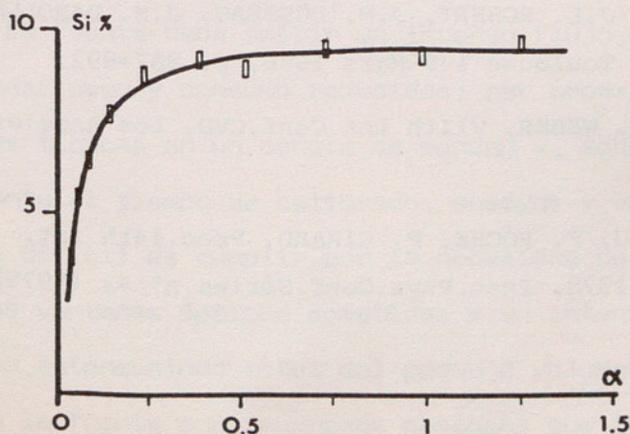
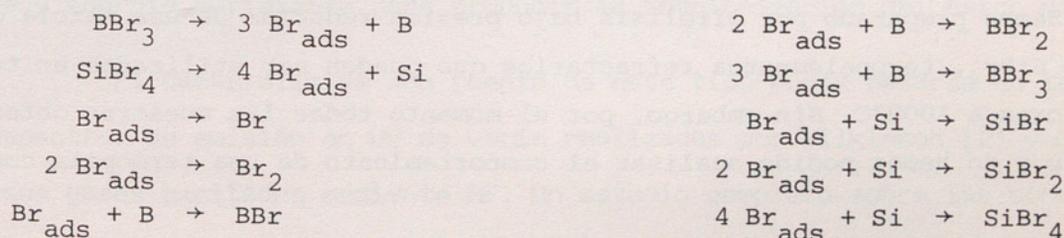


Figura 3

Concentración ponderada de silicio en función de la composición de la mezcla gaseosa
 ($P = 2 \cdot 10^{-2}$ Torr ; $T = 1400^\circ\text{C}$).

PROPIEDADES ELECTRICAS.

El material depositado es un semiconductor de tipo p. En continuación se encuentran los valores a 20°C de la resistividad ρ , del poder termoeléctrico α y de la conductividad térmica χ de algunas muestras

ρ (Ω cm)	α (μ V/K)	χ (W/cm.K)
$7,6 \times 10^{-4}$	340	0,015
$3,2 \times 10^{-4}$	280	0,03
$3,1 \times 10^{-4}$	300	-
$7,6 \times 10^{-3}$	220	0,02

Cuando la temperatura aumenta, la resistividad eléctrica disminuye rápidamente mientras que la conductividad térmica permanece prácticamente constante hasta 400°C. El poder termoeléctrico aumenta inicialmente con la temperatura, pasa por un máximo de 200°C aproximadamente y no es función de la temperatura más allá de 700°C.

El factor de mérito $Z = \alpha^2 / \rho \cdot \chi$ calculado a partir de los valores experimentales puede alcanzar valores de 10^{-3} K^{-1} a 1250°C y $3,75 \cdot 10^{-3}$ a 1700°C. Las propiedades eléctricas de las muestras obtenidas, son parecidas a aquellas observadas en los semiconductores amorfos y los mecanismos de conducción eléctrica pueden interpretarse por la existencia de fluctuaciones de potencial a media distancia (3).

El rendimiento de conversión termoeléctrica puede alcanzar el 20 % (1).

CONCLUSION.

Hemos preparado por pirólisis bajo presión reducida de una mezcla gaseosa de BBr_3 y SiBr_4 , termoelementos refractarios que pueden ser utilizados en temperaturas superiores a 1000°C. Sin embargo, por el momento todas las muestras obtenidas son de tipo p y no hemos podido analizar el comportamiento de una termopila completa.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) B. ARMAS, C. COMBESCURE, B. PISTOULET, J.L. ROBERT, J.M. DUSSEAU, J.M. DAROLLES, C.R. Colloque Int. Electricité Solaire, Toulouse 1-5 Mars 1976, p. 887-892.
- (2) C. COMBESCURE, B. ARMAS, M. ALNOT et B. WEBER, VIIth Int. Conf. CVD, Los Angeles, Oct. 14-18, 1979.
- (3) B. PISTOULET, J.L. ROBERT, J.M. DUSSEAU, F. ROCHE, P. GIRARD, Proc. 14th Int. Conf. Phys. Semicond., Edinburgh, Sept. 1978, Inst. Phys. Conf. Series n° 43 (1979), p. 793-796.