

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA
LABORATÓRIO DE ELETRÔNICA E DISPOSITIVOS

PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA PARA
FUSÃO ZONAL HORIZONTAL E SUA APLICAÇÃO
NO CRESCIMENTO E PURIFICAÇÃO DE
MONOCRISTAIS DE GERMÂNIO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da
Universidade Estadual de Campinas como requisito parcial
para a obtenção do título de "Mestre em Engenharia Elétrica"

Autor : Peter Jürgen Tatsch
Orientadores: Yukio Ishikawa
Carlos Ignácio Zamitti Mammana

Julho 1982

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico este trabalho à meus pais Karl Hermann Tatsch e
Frauke Tatsch, e à memória do Prof. Dr. Yukio Ishikawa,
meu primeiro orientador e incentivador.

Agradeço à Marli pela datilografia.
Agradeço à "Dodô" pelos desenhos.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da TELEBRÁS
através do contrato UNICAMP/TELEBRAS 143/76.

ÍNDICE

RESUMO

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1 - PURIFICAÇÃO DE MATERIAIS PELO PROCESSO DA FUSÃO ZONAL; DESCRIÇÃO

E MODELAMENTO

1.1	Introdução	1.1
1.2	Sobre a Purificação de Substâncias	1.1
1.3	Sobre a Solidificação de Fundidos	1.1
1.4	Solidificação Normal, Coeficiente de Segregação e Interface	1.1
1.4.1	Coeficiente de Segregação k_0	1.1
1.4.2	Coeficiente Efetivo de Segregação k	1.2
1.4.3	Coeficiente de Segregação k^*	1.4
1.4.4	Segregação Durante a Solidificação Normal	1.4
1.4.5	Sobre a Estabilidade e Estrutura da Interface	1.5
1.5	Purificação pelo Processo da Fusão Zonal	1.7

CAPÍTULO 2 - PROJETO E DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE FUSÃO ZONAL HORIZONTAL DESEN-

VOLVIDO

2.1	Introdução; Descrição Geral	2.1
2.2	O Forno	2.1
2.2.1	Descrição Geral	2.1
2.2.2	Cálculo da Potência Máxima	2.1
2.2.3	Alimentação dos Elementos Aquecedores	2.3
2.2.4	Controle da Temperatura	2.3
2.3	Sistema de Transporte do Forno	2.4
2.4	Sistema de Gases	2.5
2.5	Rotina de Operação do Sistema	2.8

CAPÍTULO 3 - CRESCIMENTO E PURIFICAÇÃO DE MONOCRISTAIS DE GERMÂNIO

3.1	Introdução	3.1
3.2	Sobre o Crescimento de Monocristais pelo Processo da Fusão Zonal	3.1
3.3	Obtenção das Sementes	3.3
3.4	Crescimento e Purificação dos Monocristais	3.6

CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO DOS MONOCRISTAIS DE GERMÂNIO

4.1	Introdução	4.1
4.2	Análise da Cristalinidade	4.1
4.3	Orientação Cristalográfica	4.2
4.4	Determinação do Tipo de Condutividade	4.2
4.5	Medida da Resistividade	4.4
4.5.1	Modelamento	4.4
4.5.2	Procedimento Experimental	4.5
4.6	Determinação das Espécies, Quantidades e Distribuições das Impurezas pelo Método SIMS	4.6
4.7	Análise das Medidas	4.7

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

5.1 Sobre o Sistema	5.1
5.2 Sobre os Monocristais de Germânio	5.1
5.3 Sobre a Aplicação dos Resultados Obtidos	5.2
APÊNDICE 1 - FUSÃO ZONAL : MODELAMENTO MATEMÁTICO	A1.1
APÊNDICE 2 - MÉTODO DA RETRO-REFLEXÃO DE RAIOS X DE LAUE	A2.1
APÊNDICE 3 - DETERMINAÇÃO DO TIPO DE CONDUTIVIDADE PELO MÉTODO DA PONTA QUENTE	A3.1
APÊNDICE 4 - MEDIDA DA RESISTIVIDADE PELO MÉTODO DAS QUATRO PONTAS	A4.1
APÊNDICE 5 - MÉTODO DA ESPECTROSCOPIA DE MASSA DE IONS SECUNDÁRIOS - SIMS .	A5.1
BIBLIOGRAFIA	

RESUMO

Este trabalho versa sobre o projeto e a construção de um sistema para fusão zonal horizontal e a sua aplicação no crescimento e purificação de monocristais de Germânio.

Inicialmente descrevem-se, de modo sucinto, as noções básicas e o modelamento do processo da fusão zonal horizontal. Seguem-se as descrições do projeto e da construção do sistema de fusão zonal horizontal que é constituído de um forno de 1,2 kW, aquecimento resistivo e temperatura máxima de operação - de $1100 \pm 0,3^\circ\text{C}$, que pode ser deslocado horizontalmente sobre dois barramentos - com velocidade variável. Finalmente descrevem-se os procedimentos utilizados - no crescimento e na purificação de monocristais de Germânio a partir de sementes geradas no próprio sistema. Estes monocristais, crescidos a partir de uma matéria prima de 99,9% de pureza foram analisados quanto à sua monocristalinidade, orientação cristalográfica e quanto às espécies e perfis de concentração de suas impurezas. Os resultados destas medidas mostram uma estrutura monocristalina em 85% da extensão dos cristais, uma pureza típica de 99,9998% e concentrações dos elementos eletricamente ativos P, Al, Ga e In menores que 0,5 ppm.

Os monocristais de Germânio crescidos foram utilizados na fabricação de dispositivos Hall e na confecção de lentes e janelas para a radiação infravermelha.

INTRODUÇÃO

Na confecção de dispositivos semicondutores e circuitos integrados é necessária a utilização de materiais de alto grau de pureza. Um processo comumente empregado na purificação destes materiais é o processo da fusão zonal.

Com o emprego de barquetas de quartzo ou grafite, o processo da fusão zonal horizontal permite a purificação e o crescimento de monocristais de vários elementos e compostos, metálicos e semicondutores.

O objeto deste trabalho é o estudo e o desenvolvimento de um sistema de fusão zonal horizontal para purificação e crescimento de monocristais de materiais com ponto de fusão de até 1100°C .

Foram crescidos e purificados monocristais de Germânio a partir de sementes geradas no próprio sistema. Após caracterizados, alguns cristais foram utilizados na confecção de dispositivos Hall, empregados como sensores nas medidas de campos magnéticos, e na confecção de janelas e lentes para a radiação infravermelha.

CAPÍTULO 1 - PURIFICAÇÃO DE MATERIAIS PELO PROCESSO DA FUSÃO ZONAL; DESCRIÇÃO E MODELAMENTO

1.1 Introdução

Neste capítulo, baseado essencialmente nas referências [1,2,3,4,5, e 6], apresenta-se uma descrição concisa dos princípios, da fenomenologia e do modelamento atinentes ao processo da fusão zonal. Não é o seu objetivo deter-se num estudo mais aprofundado, mas expor as noções básicas necessárias ao desenvolvimento deste trabalho.

1.2 Sobre a Purificação de Substâncias

Há vários séculos o fenômeno da separação de substâncias mais puras no início da cristalização de soluções líquidas integrou-se ao conhecimento humano. A recristalização de substâncias a partir de soluções e sobretudo a destilação, são processos de purificação largamente utilizados na química. Na metalurgia, um processo de purificação comumente utilizado é o da solidificação de metais fundidos.

1.3 Sobre a Solidificação de Fundidos

Na solidificação de metais fundidos em cadinhos, a cristalização ocorre de uma maneira não controlada, iniciando-se simultaneamente em vários pontos, aderindo-se aos gradientes de temperatura locais. O fundido que circunda cada núcleo de cristalização, em geral carrega as impurezas, até encontrar novas interfaces, onde se solidifica, provocando uma alta concentração de impurezas nos contornos de grão. Portanto, para se obter determinadas distribuições de impurezas, ou uma purificação, durante um processo de solidificação, se faz necessário um controle sobre a formação e o crescimento dos núcleos de cristalização.

Para se abordar o fenômeno da segregação das impurezas durante o processo da solidificação, descreve-se a seguir um antigo método de cristalização controlada, denominado solidificação normal.

1.4 Solidificação Normal, Coeficiente de Segregação e Interface

1.4.1 Coeficiente de Segregação k_0

Seja um cilindro composto por uma solução líquida de duas substâncias A (solvente) e B (soluto) em equilíbrio, que se solidifica a partir de uma das extremidades como é mostrado esquematicamente na figura 1.1.

Durante a solidificação, denominada solidificação normal, ocorre uma rejeição, pelo sólido, da substância de menor ponto de fusão, alterando as condições de equilíbrio do sistema sólido-líquido. Este processo pode ser observado no diagrama de fases parcial do sistema binário A-B, representado de uma forma idealizada na figura 1.2, para os casos em que a temperatura de fusão do solvente é maior (a) e menor (b) que a do soluto.

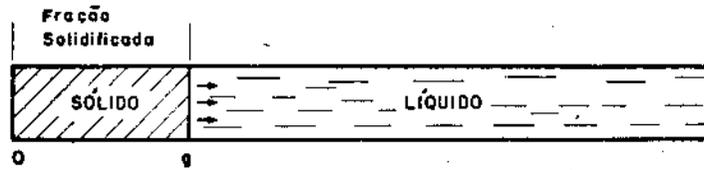


Figura 1.1 - Representação esquemática da solidificação normal.

Do diagrama de fases define-se o coeficiente de segregação $k_0 = C_S/C_L$, como sendo a razão entre a concentração do soluto C_S no sólido e C_L no líquido, em equilíbrio a uma temperatura T . Geralmente k_0 depende da concentração, exceto para soluções muito diluídas quando as curvas *Solidus* e *Liquidus* apresentam um comportamento aproximadamente linear.

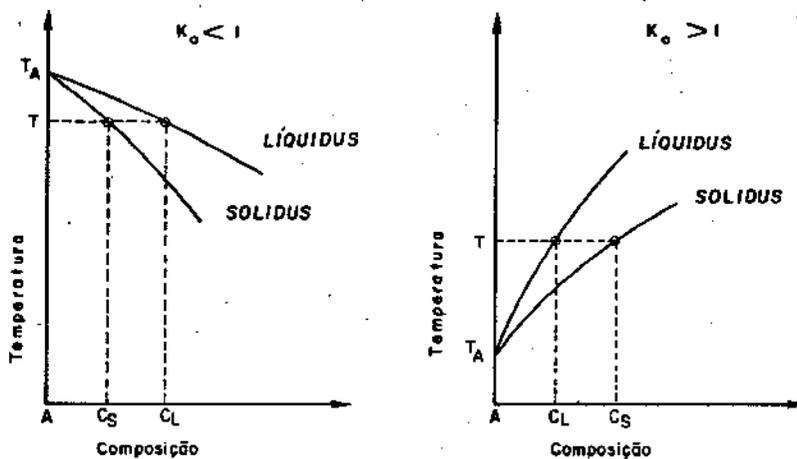


Figura 1.2 - Diagrama de fases parcial para temperatura de fusão do solvente maior (a) e menor (b) que a do soluto.

1.4.2 Coeficiente Efetivo de Segregação k

Para velocidades de solidificação extremamente baixas, o processo acompanha as curvas do diagrama de fases, mantendo o coeficiente de segregação k_0 . A dis-

tribuição da concentração de soluto para $k_0 < 1$ é representada na figura 1.3.

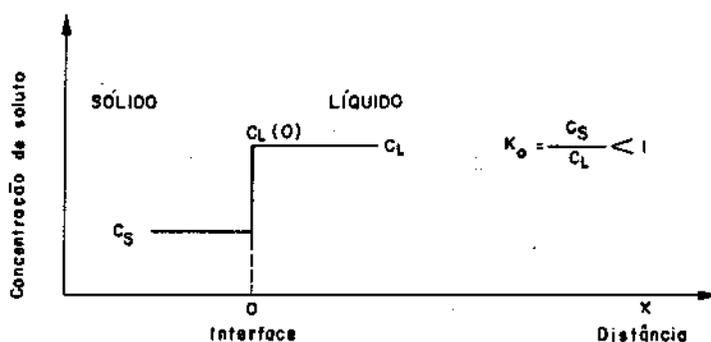


Figura 1.3 - Distribuição da concentração de soluto na região da interface para velocidades extremamente baixas e $k_0 < 1$.

Para velocidades maiores, tipicamente de 1 a 30 cm/hr, não há tempo suficiente para que a fase líquida entre em equilíbrio com todo o volume sólido, além de ocorrer para $k_0 < 1$, na fase líquida junto à interface, um acúmulo de soluto rejeitado como ilustra a figura 1.4. Isto se deve aos valores relativamente pequenos das constantes de difusão, tanto no sólido (de 10^{-14} a 10^{-6} cm²/s [7]) como no líquido (de 10^{-5} a 10^{-4} cm²/s [1]). Para $k_0 > 1$ pode-se fazer uma análise semelhante, considerando-se que $C_S > C_L$, o que corresponde a uma rejeição da solvente pelo sólido.

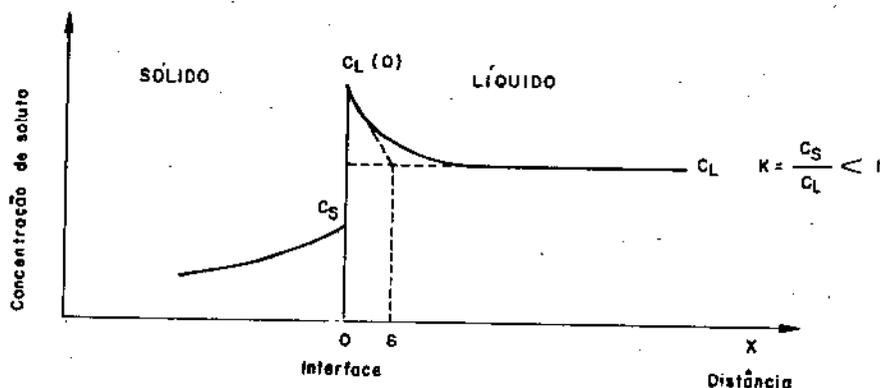


Figura 1.4 - Distribuição da concentração de soluto na região da interface, em equilíbrio, para velocidades finitas e $k_0 < 1$.

Quando o fluxo de soluto da interface devido à difusão, transporte fluido e incorporação ao sólido for igual ao fluxo de soluto para a interface devido à solidificação do líquido, define-se um coeficiente de segregação efetivo $k = C_S / C_L$. Na região junto à interface tem-se $k_0 = C_S / C_L(0)$.

Burton, Prim e Schlichter [8] analisaram o problema do coeficiente de segregação efetivo para o caso particular de um cristal em rotação puxado do fundido. Baseando-se nas equações da continuidade e da conservação dos átomos de soluto na interface sólido-líquido, os autores derivaram a seguinte expressão para o coeficiente efetivo de segregação:

$$k = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1\right) \exp\left(-\frac{v\delta}{D}\right)} \quad (1.1)$$

onde

v é a velocidade de crescimento do sólido,

D é a constante de difusão do soluto na fase líquido (a difusão no estado sólido é desprezada).

Independentemente do tipo de fluxo fluido, laminar ou turbulento que ocorra no líquido, existirá sempre junto à interface uma região de fluxo laminar, onde o principal processo de transporte do soluto acumulado é o da difusão. Esta região é denominada de camada de difusão, e tem uma largura designada por δ que varia entre 10^{-3} cm, para vigorosa agitação do líquido, que pode ser causada tanto pelas próprias correntes de convecção como por agentes externos, e 10^{-1} cm para pouca agitação [1]. O valor de δ depende essencialmente da difusibilidade do soluto e das condições de fluxo do fluido. Para distâncias da interface maiores que δ , o transporte de soluto é dominado pelo movimento fluido. Da expressão (1.1) de Burton, Prim e Schlichter tem-se que: para pouca agitação no líquido e altas velocidades de crescimento, $k \rightarrow 1$, havendo uma grande probabilidade de formação de estrutura dendrítica na interface. Para grande agitação e velocidades pequenas de crescimento, $k \rightarrow k_0$, o que aumenta a rejeição de soluto para $k < 1$.

1.4.3 Coeficiente de Segregação k^*

Weisberg e Celmer [9] observaram uma maior eficiência na segregação durante a solidificação de monocristais. Eles atribuíram a menor segregação em policristais à forma irregular da interface de certos cristais, devido a uma anisotropia da condutividade térmica, que agiria como armadilha para o soluto. Por outro lado, trabalhos de Hall [10], Millin e Hulme [11], mostraram, em alguns casos, uma dependência do coeficiente de segregação com a orientação dos monocristais solidificados. Este fato impôs, nestes casos, a definição de um coeficiente de segregação, comumente denominado por k^* , dependente da orientação, e que difere do coeficiente de segregação k_0 que é definido como a razão entre as concentrações médias de soluto nos volumes sólido e líquido em equilíbrio.

1.4.4 Segregação Durante a Solidificação Normal

Durante a solidificação normal pode-se desprezar, em geral, a difusão no estado sólido. A distribuição de soluto no sólido pode então ser descrita analiticamente por:

$$C = k C_0 (1-g)^{k-1} \quad (1.2)$$

onde C é a concentração de soluto no sólido junto à interface, g é a fração do cilindro líquido original solidificada e C_0 é a concentração inicial de soluto no fundido. O desenvolvimento da equação (1.2) é apresentado no Apêndice I.

A equação (1.2) não é válida para $g > 0,9$ quando, para $k < 1$, o grande incremento na concentração de soluto no líquido acarreta uma variação de k e a formação de composições eutéticas ou peritéticas.

Na figura 1.5 estão representadas algumas curvas da concentração de soluto em relação à fração solidificada, calculadas pela equação (1.2), tendo k como parâmetro.

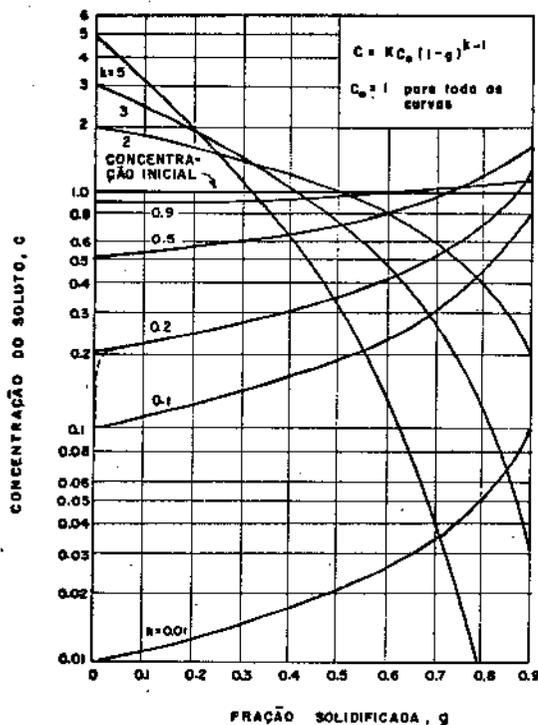


Figura 1.5 - Curvas da solidificação normal calculadas da equação (1.2) para alguns valores do coeficiente de segregação $k \neq 1$.

Deve-se observar que o coeficiente de segregação efetivo de equilíbrio é atingido somente quando a interface sólido-líquido avançou o suficiente para acumular uma quantidade de soluto na camada δ enriquecida correspondente ao equilíbrio. Este transiente é sugerido na figura 1.5 pela linha tracejada, indicando uma alteração do coeficiente de segregação de $k_0 = 0,1$ no início da solidificação para $k = 0,2$ no equilíbrio. Para uma velocidade de crescimento da ordem de 10^{-3} cm/s e agitação moderada, o transiente tem uma duração típica de alguns segundos [1].

1.4.5 Sobre a Estabilidade e Estrutura da Interface

Quando se deseja isolar duas substâncias pela solidificação de fundido, é importante que as condições sejam tais que permitam a formação de uma interface sólido-líquido plana, para uma maior eficiência na segregação [1].

A estabilidade da interface plana está relacionada com um fenômeno denominado superresfriamento constitucional [12], [13]. Este fenômeno pode ser melhor descrito com o auxílio da figura 1.6 onde estão representadas esquematicamente as curvas da concentração do soluto e da temperatura no líquido junto à interface.

Pelo diagrama de fases da figura 1.2, para $k < 1$, observa-se que o ponto

de solidificação do líquido junto à interface diminui para um acréscimo na concentração de soluto, o que ocorre para velocidades maiores de crescimento. Se o gradiente de temperatura no líquido não for suficiente para manter-se acima da curva $T_{Liquídus}$, forma-se uma região líquida superresfriada em frente à interface como é mostrado na figura 1.6b. Qualquer irregularidade na face sólida estará envolvida por um líquido superresfriado, tendendo a crescer e produzir uma estrutura não plana (celular ou dendrítica).

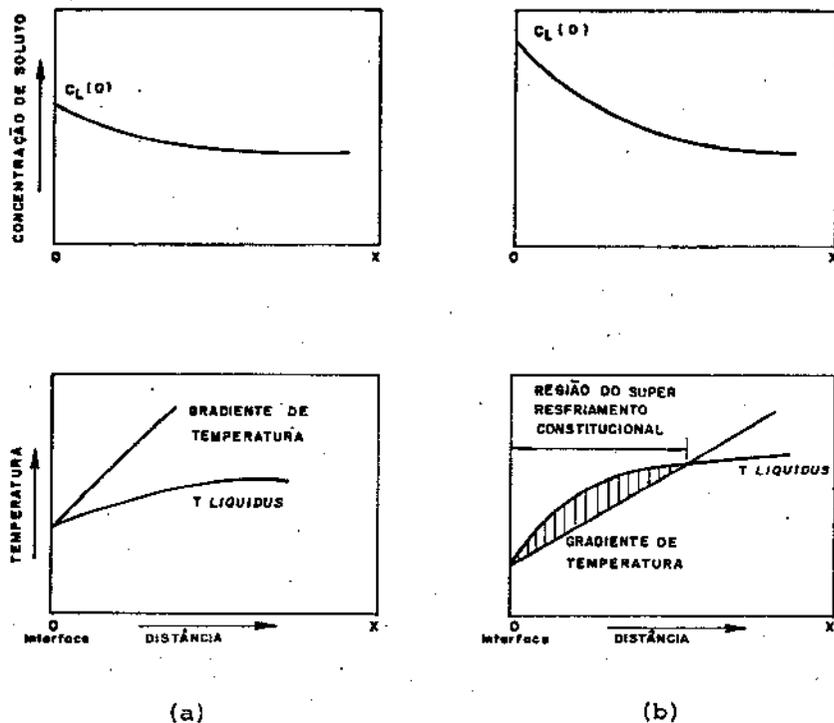


Figura 1.6 - Representação esquemática das curvas da concentração do soluto, do gradiente de temperatura no líquido e a curva $T_{Liquídus}$ correspondente, junto à interface.

Na figura 1.6a, uma eventual irregularidade estará envolvida por um líquido superaquecido e se refundirá, dando condições de estabilidade para a interface plana.

Os efeitos da composição da interface sobre sua estrutura é ilustrada junto ao diagrama de fases idealizado, mostrado na figura 1.7, para $k < 1$.

O quadro 1 da figura 1.7 mostra o esboço da forma da interface, para velocidades de crescimento baixas e soluções bastante diluídas.

No quadro 2, que se localiza na região das soluções sólidas do diagrama de fases, esboça-se uma estrutura celular, que ocorre quando a concentração de B ou a velocidade de crescimento excede um determinado limite, tendendo a aumentar o coeficiente k .

Para concentrações de B ainda maiores, a interface apresenta uma estru

fura dendrítica como mostra o quadro 3.

Na região representada pelo quadro 4, a concentração da substância A é relativamente pequena. Uma solidificação nestas condições produz um cristal rico em A na extremidade inicial.

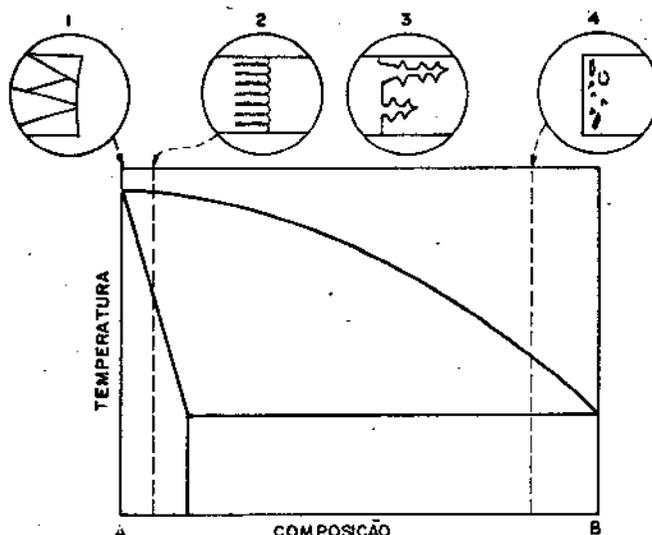


Figura 1.7 - Diagrama de fases e estruturas da interface de um sistema binário A-B [1].

Portanto, as condições ideais para uma segregação eficiente são: solidificação em baixa velocidade, grande gradiente de temperatura e agitação vigorosa no líquido, e diminuta concentração de soluto.

Para certos sistemas, devido à composição e condições de crescimento, não é possível evitar uma estrutura celular ou dendrítica. Isto não implica que a segregação não se realize, apenas o coeficiente efetivo de segregação tenderá à unidade.

1.5 Purificação pelo Processo da Fusão Zonal

O processo de solidificação normal, embora utilizado em trabalhos históricos como isolamento do Rádío e das Terras Raras, nunca chegou a ser empregado normalmente na preparação de substâncias puras por ser antieconômico e moroso. Frequentemente são necessárias várias refundições e solidificações, com remoção das extremidades onde se localizam as impurezas.

No processo da fusão zonal, uma pequena região líquida percorre longitudinalmente e lentamente um lingote do material em processo, redistribuindo as impurezas. A passagem de várias zonas líquidas pelo lingote numa mesma direção, como sugerido na figura 1.8, desloca as impurezas para as extremidades, sem a necessidade de remoção ou movimentação da carga, o que resulta em mínima perda de material.

O processo da fusão zonal foi utilizado pela primeira vez por Kapitza [14] em 1928, para crescimento de cristais. O primeiro trabalho sobre a fusão zonal aplicado à purificação de materiais foi publicado em 1952 por Pfann [15].

A distribuição da concentração da impureza B, para $k = 0,5$, após uma

passagem de zona líquida de comprimento l por um lingote de comprimento $10l$ é mostrada na figura 1.9. Para comparação, mostra-se na mesma figura a distribuição da concentração de B, para o mesmo lingote, resultante da solidificação normal.

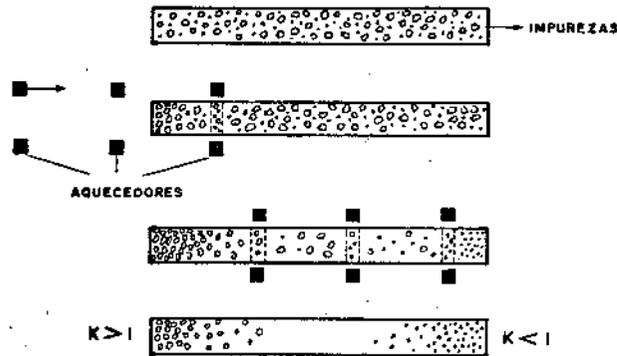


Figura 1.8 - Redistribuição de duas impurezas com $k < 1$ e $k > 1$ durante a fusão zonal.

Analicamente, a distribuição da concentração da impureza após uma passagem da zona, é dada pela equação:

$$C = C_0 \left[1 - (1-k) \exp\left(-\frac{kx}{l}\right) \right] \quad (1.3)$$

onde x/l é a distância ao longo da carga, expressa em comprimentos de zona l e C_0 é a concentração de impureza inicial no lingote. Deve-se notar que a última largura de zona que se solidifica obedece à equação da solidificação normal (1.2). O desenvolvimento da equação (1.3) é apresentado no Apêndice I.

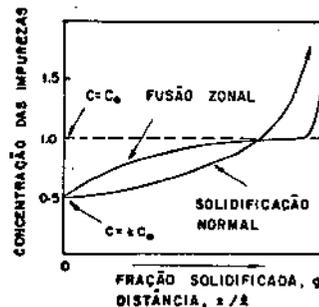


Figura 1.9 - Distribuição da concentração relativa da impureza B, resultante da solidificação normal e da fusão zonal de uma passagem, para concentração média inicial C_0 e para um coeficiente de segregação efetivo de 0,5. [3]

Pela figura 1.9 observa-se que, para uma passagem da zona, a purificação resultante é menor, na parte inicial do lingote, que a da solidificação normal. No entanto, para um maior número de passagens de zona, a concentração da impureza no início do lingote diminui mais e mais para $k < 1$, tendendo à uma distribuição final, como é mostrado na figura 1.10.

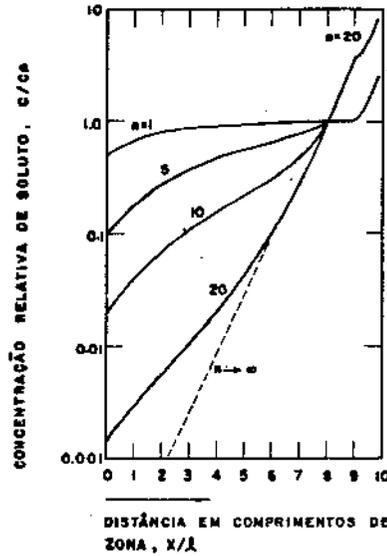


Figura 1.10 - Gráfico mono-log da concentração relativa de impureza ao longo de um lingote para vários números n de passagem de zona líquida e $k < 1$. [3]

A distribuição final de soluto pode ser descrita analiticamente, exceto para a última largura de zona, pela equação exponencial desenvolvida no Apêndice I:

$$C = Ae^{Bx} \quad (1.4)$$

onde x é a distância ao longo do lingote e A e B são constantes dadas pelas equações transcendentes:

$$k = \frac{B\ell}{\exp(B\ell) - 1} \quad e$$

$$A = \frac{C_0 BL}{\exp(BL) - 1}$$

onde L é o comprimento do lingote e C_0 a concentração média de soluto.

Curvas como as da figura 1.10 são geradas com auxílio de cálculo numérico devido à falta de soluções analíticas exatas para um número n determinado de passagens de zona líquida, como às existentes para uma passagem ou para a distribuição final. Programas de computador foram desenvolvidos para simular as diferentes condições da fusão zonal e confirmados por resultados experimentais [1].

CAPÍTULO 2 - PROJETO E DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE FUSÃO ZONAL HORIZONTAL DESENVOLVIDO

2.1 Introdução: Descrição Geral

Esta descrição geral refere-se à reprodução esquemática do sistema completo de fusão zonal horizontal apresentada na figura 2.1.

O conjunto desenvolvido é constituído de um forno (1) e seu sistema de transporte (2), de um controlador de temperatura (9), de um sistema de purificação de Hidrogênio (8) e de um tubo de quartzo (2) no qual é inserida a barqueta (3) que contém o material em processo.

Em operação, o forno se desloca no plano horizontal, ao longo do tubo de quartzo.

A coifa (14) permite a exaustão dos gases injetados no sistema.

2.2 O Forno

2.2.1 - Descrição Geral

O forno, mostrado esquematicamente na figura 2.2, tem como elementos aquecedores duas barras resistivas de carbeto de silício ligadas em série e montadas ortogonalmente ao tubo de quartzo. A isolamento é constituída por paredes de 50 mm de espessura de tijolos refratários, revestidas com chapas de alumínio de 2 mm de espessura. A boca do forno tem um diâmetro de 38 mm e a largura da câmara de aquecimento é de 30 mm.

2.2.2 Cálculo da potência máxima

Considerando-se uma temperatura máxima de operação de 1100°C e, em primeira aproximação, apenas as perdas de calor pelo mecanismo da condução através das paredes do forno, calcula-se a potência pela equação [17]:

$$P = k A \frac{\Delta T}{L} \quad \text{onde} \quad (2.1)$$

$$k = 0,0025 \left(\frac{\text{cal}}{\text{C.cm.s}} \right) \quad - \quad \text{coeficiente de condutibilidade de térmica do tijolo refratário Insulibar [18]}$$

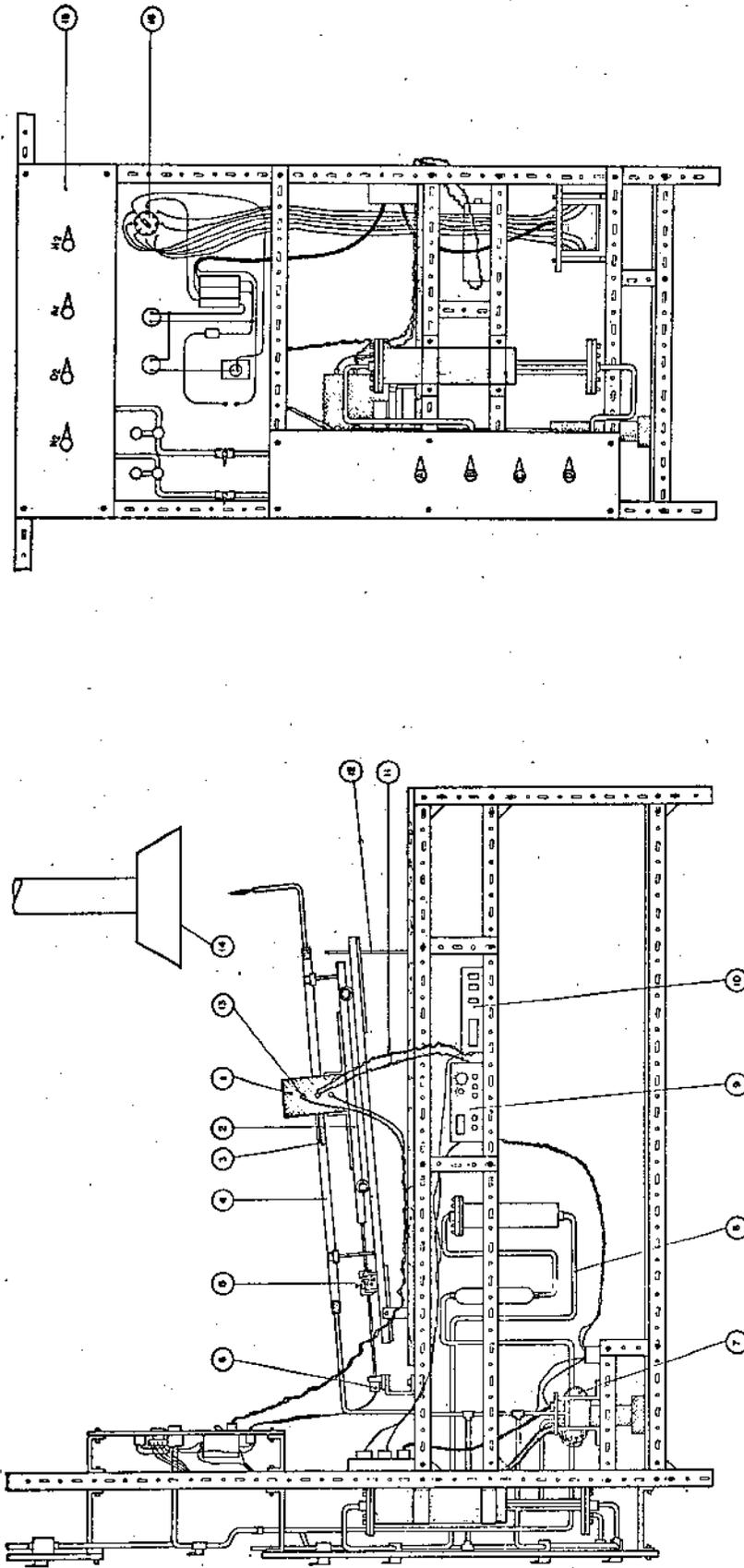
$$A = 700 \text{ cm}^2 \quad - \quad \text{área aproximada da câmara aquecida}$$

$$\Delta T = 800^{\circ}\text{C} \quad - \quad \text{diferença de temperatura entre a câmara e a parede externa do forno}$$

$$L = 5 \text{ cm} \quad - \quad \text{largura média das paredes do forno.}$$

Substituindo-se estes valores na equação 2.1 e usando-se o fator de conversão entre a unidade caloria e joule como sendo igual a 4, 18 [19] tem-se:

$$P = 1,2 \text{ kW}$$



- | | | | |
|---|---------------------------------------|----|---|
| 8 | SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE HIDRÓGENIO | 16 | SELETOR DE TENSÃO DE ALIMENTAÇÃO DO FORNO |
| 7 | TRANSFORMADOR DE ALIMENTAÇÃO DO FORNO | 15 | PAINEL DE ENTRADA DE GASES |
| 6 | MOTOR | 14 | EXAUSTÃO |
| 5 | REDUTOR | 13 | ELEMENTOS AQUECEDORES |
| 4 | TUBO DE QUARTZO | 12 | AJUSTADOR DE ÂNGULO |
| 3 | BARQUETA DE QUARTZO | 11 | TERMOPARES |
| 2 | SISTEMA DE TRANSPORTE DO FORNO | 10 | TERMOÔMETRO |
| 1 | FORNO | 9 | CONTROLADOR DE TEMPERATURA |

Figura 2.1 - Sistema de Fusão Zonal Horizontal.

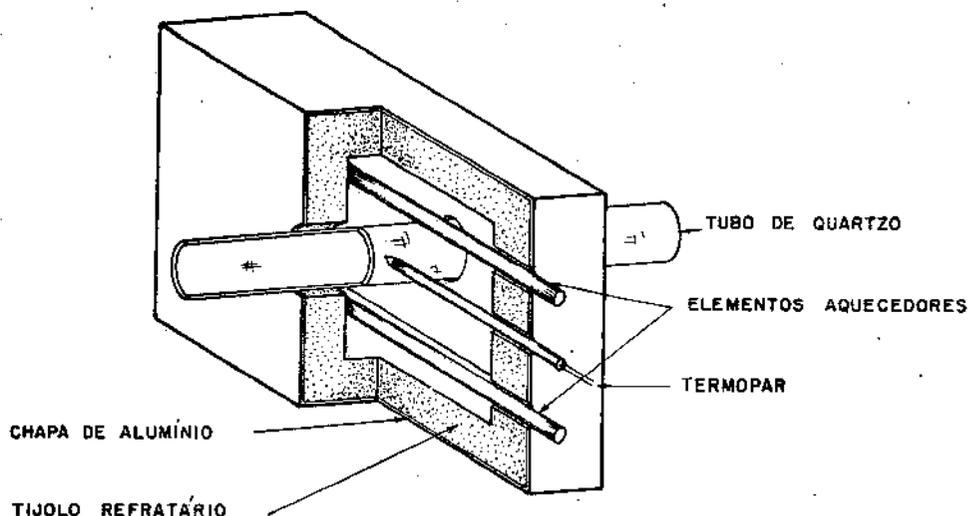


Figura 2.2 - Representação esquemática do forno.

Os elementos aquecedores *Life Line Global* tipo LL de Carbetto de Silício apresentam as seguintes características |20|:

- comprimento total: 432 mm
- comprimento efetivo de aquecimento: 152 mm
- diâmetro: 12,7 mm
- superfície radiante nominal: 60 cm²
- resistência nominal: 1,21 ± 15% Ω à 1071°C
- carga máxima de potência: 11 W/cm² à 1100°C

Para uma dissipação de 600 W por elemento, tem-se uma carga de 10 W/cm², que não ultrapassa a máxima permitida. Nestas condições a tensão e a corrente de alimentação do forno valem:

$$U = \sqrt{P \cdot R} = 25V$$

$$I = \frac{P}{U} = 25A$$

2.2.3 Alimentação dos Elementos Aquecedores

O sistema elétrico completo do forno é mostrado esquematicamente na figura 2.3.

A alimentação elétrica dos aquecedores é feita por meio de um transformador de corrente alternada, com primário de 220V e secundário de 10V a 80V em degraus de 10V, com corrente máxima de 25A. As tensões progressivas do secundário, cambiadas por uma chave, possibilitam a otimização da velocidade de aquecimento dos elementos, de modo a prolongar seus tempos de vida.

2.2.4 Controle da Temperatura

A potência fornecida aos elementos aquecedores é controlada no primário do transformador de alimentação, por um controlador de temperatura tipo PID

[21], que permite obter uma estabilidade de temperatura de $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ em 1000°C . No painel frontal do controlador estão situados os ajustes grosso e fino de temperatura, além dos indicadores de potência fornecida e desvio do ponto de operação.

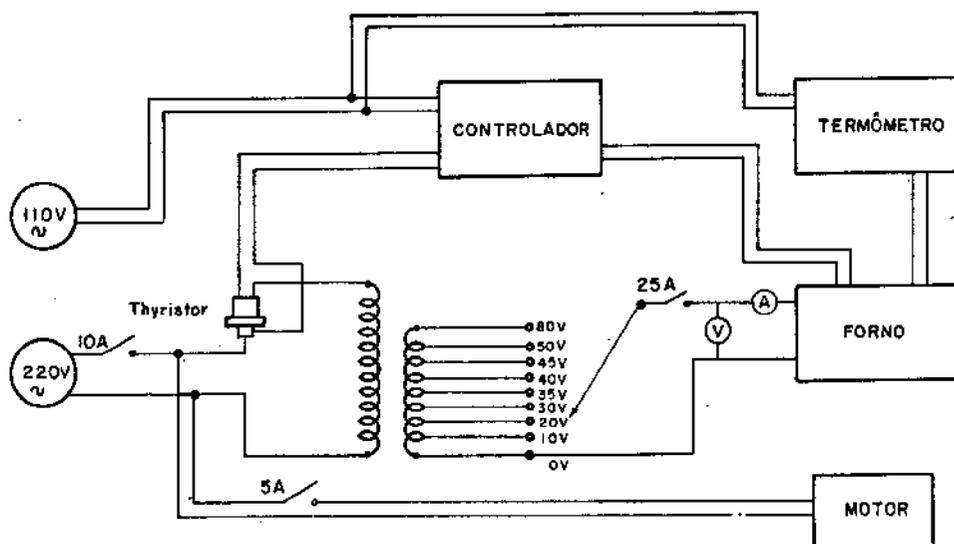


Figura 2.3 - Representação esquemática do sistema de alimentação do forno.

A medida da temperatura do forno é realizada por meio de um termômetro digital *Flyke* modelo 2100 A de 5 dígitos. Os sensores de temperatura utilizados, tanto para o termômetro como para o controlador de temperatura são termopares Cromel-Alumel.

2.3 Sistema de Transporte do Forno

O sistema de transporte do forno é mostrado esquematicamente na figura 2.4.

O forno é suportado por um carro apoiado sobre quatro rolamentos, que se desloca sobre dois barramentos horizontais com seção quadrada de 25 mm, de aço 1020. Os barramentos são mantidos solidários por duas chapas de aço 1020 de 2,5 mm de espessura. O movimento transversal do carro é impedido por dois rolamentos que correm na lateral de um dos barramentos, e um terceiro rolamento que corre pressionado por uma mola na lateral do outro barramento.

O carro é movido por meio de um fuso, acoplado a um motor por uma caixa de engrenagens intercambiáveis montada sobre o conjunto dos barramentos, que permite ajustar a velocidade do carro numa gama que varia de 0,05 mm/min até 1,8 mm/min. O motor (*Sermar*, série 2700) é do tipo indução, com rotação fixa de 1 rpm. O conjunto, montado sobre uma mesa de fórmica, está apoiado sobre uma camada de borracha macia que minimiza a trepidação. Para reduzir a transferência de vibrações, que pode provocar a formação de uma estrutura policristalina durante o crescimento de um cristal, fixou-se o motor, apoiado sobre uma camada de borracha macia, na estrutura da mesa.

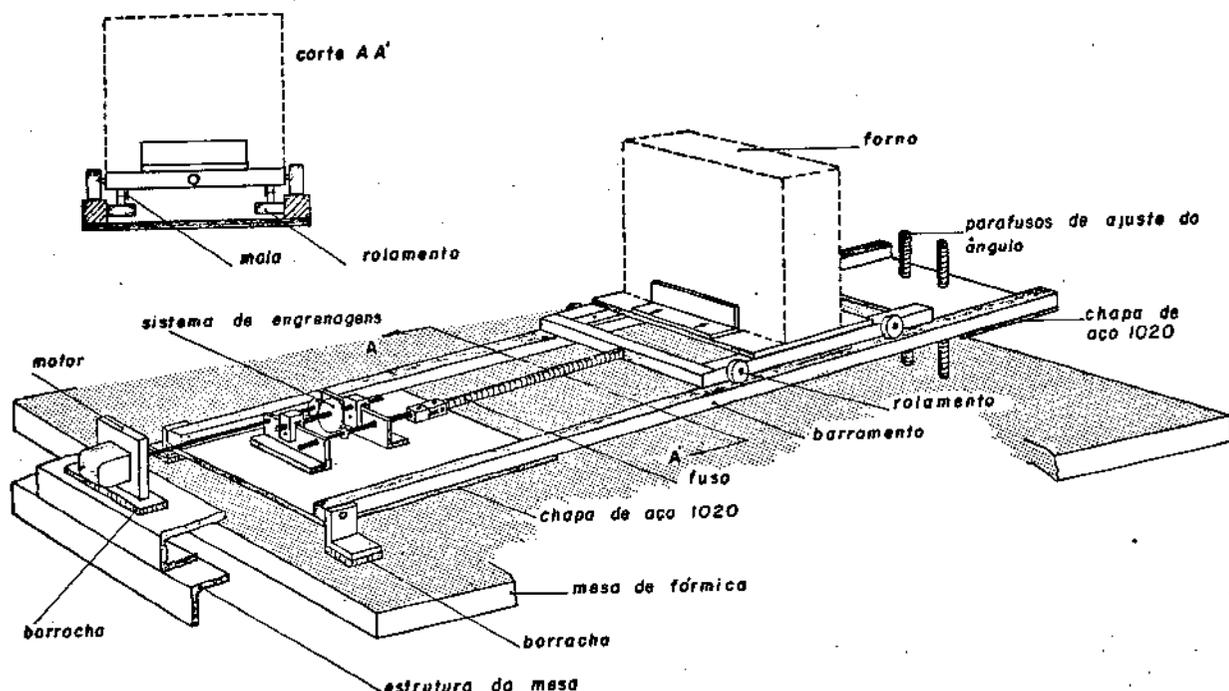


Figura 2.4 - Representação esquemática do sistema de transporte do forno.

O ângulo dos barramentos em relação ao plano horizontal é ajustável. Adotou-se a notação $+(-)$ para ângulos nos quais a extremidade da exaustão está situada acima (abaixo) da extremidade de entrada de gases.

2.4 - Sistema de Gases

O sistema de gases é mostrado esquematicamente na figura 2.5. A tubulação com 1/4" de diâmetro até a entrada do purificador de Hidrogênio (19) e a válvula (D) são de cobre com 1/4" de diâmetro. O restante da tubulação, assim como os dissecadores (20) e (21), são de aço inox 316.

A pressão dos gases utilizados, Nitrogênio UP (concentração de impurezas <3 ppm) e Hidrogênio UP, é reduzida na entrada do sistema pelos reguladores de pressão (17). O fluxo dos gases é controlado pelas válvulas de agulha (18). Em operação, mantêm-se fechadas as válvulas (A), (D) e (C), e o Hidrogênio é injetado no purificador de Hidrogênio *Deoxo* (19). No purificador, o Oxigênio, presente como impureza no gás, reage com o Hidrogênio produzindo água. Esta água é retirada ao fluir pelos dissecadores de Sílica Gel (20) e de *Molecular Sieve* (21), e pela serpentina (22) que é mantida em Nitrogênio líquido. A injeção do gás no *Deoxo* e nos dissecadores, que são posicionados verticalmente, é feita pela entrada superior, o que facilita a expulsão dos gases remanescentes devido à menor densidade do Hidrogênio.

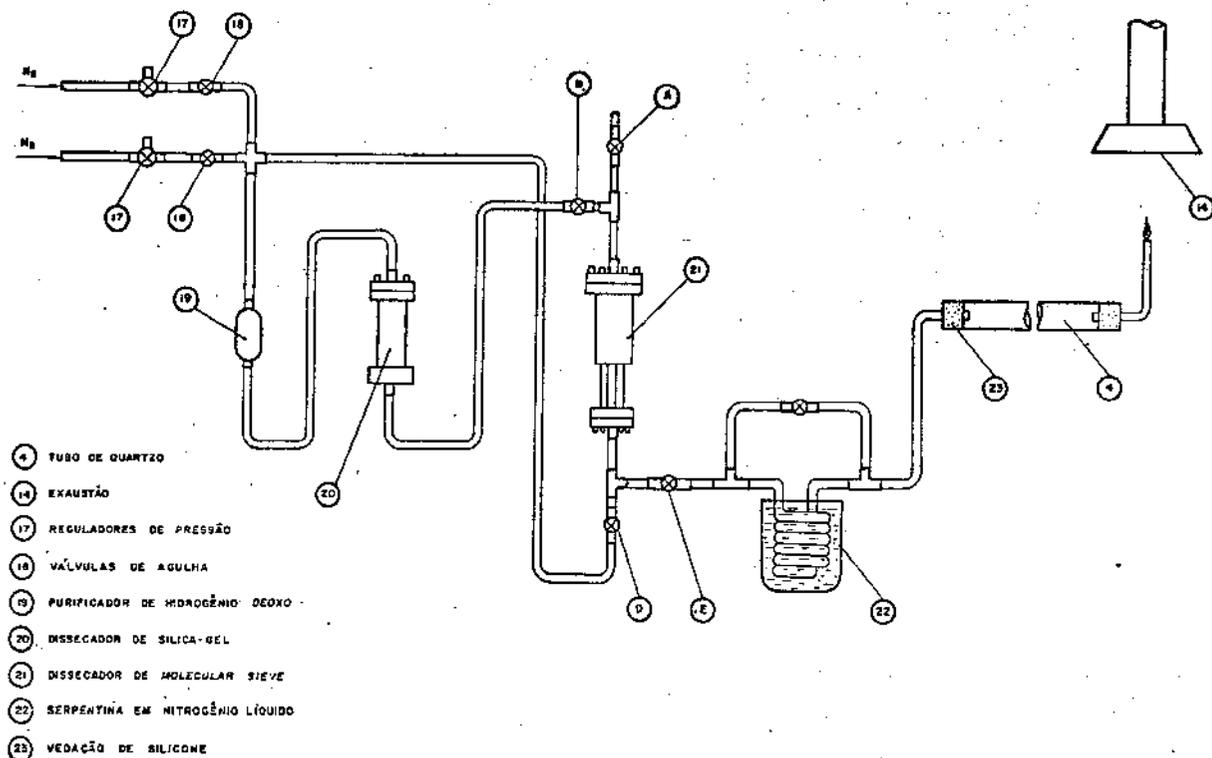


Figura 2.5 - Representação esquemática do sistema de gases.

O Hidrogênio purificado é introduzido pela vedação de Silicone (23) no tubo de quartzo (4) e queimado na exaustão. O tubo de exaustão, de cobre, possui a saída afilada e preenchida com pequenos cavacos de cobre para evitar o retorno da chama numa eventual queda de pressão no tubo de quartzo, o que poderia provocar a ocorrência de explosões. Os vapores, produtos da combustão, são exauridos pela coifa (14).

A válvula (C), de segurança, é utilizada numa eventual obstrução da serpentina pela formação de gelo.

O Nitrogênio é utilizado para purgar o sistema antes de cada operação, assim como para regenerar o *Molecular Sieve* quando este estiver saturado. Nesta operação de secagem, mantêm-se fechadas as válvulas (B) e (E) e abrem-se as válvulas (A) e (D). O secador de *Molecular Sieve* é aquecido a uma temperatura de aproximadamente 60°C e o vapor d'água é carregado para a atmosfera pelo fluxo de Nitrogênio pela válvula (A).

A montagem do sistema de gases foi precedida de uma limpeza, cujo conjunto de receitas é o que segue.

- peças de cobre:

a) etapa de desengorduramento

- banho em Tricloretileno em ultra-som a 70°C durante 10 min.
- banho em Metanol em ultra-som a 70°C durante 10 min.
- lavagem com água durante 15 min.

- b) etapa de limpeza
 - banho em solução de Ácido Clorídrico e água, 1:1, durante 10 min.
 - lavagem com água durante 15 min.
 - secagem com jato de Nitrogênio.
- peças de aço inox 316:
 - banho em Tricloretileno em ultra-som a 70°C durante 20 min.
 - banho em Metanol em ultra-som a 70°C durante 15 min.
 - lavagem com água durante 15 min.
 - secagem com jato de Nitrogênio.
- peças de quartzo:
 - a) etapa de desengorduramento
 - banho em Tricloretileno durante 10 min.
 - banho em Metanol durante 10 min.
 - lavagem em água durante 15 min.
 - b) etapa de limpeza
 - banho em solução de Ácido Sulfúrico, Peróxido de Hidrogênio e água, 1:1:8, durante 15 min.
 - lavagem em água durante 15 min.
 - banho em solução de Ácido Fluorídrico e água, 1:10, durante 10 min.
 - lavagem em água durante 15 min.
 - secagem com jato de Nitrogênio.
- vedações de Silicone:
 - banho em Tricloretileno durante 5 min.
 - banho em Metanol durante 10 min.
 - lavagem em água durante 15 min.

As substâncias utilizadas apresentavam as seguintes características:

- Tricloretileno (C_2HCl_3): grau de pureza pA (pró-análise): concentrações típicas de impurezas < 20 ppm.
- Metanol (CH_3OH): grau de pureza pA.
- água: deionizada com resistividade de 18 M Ω .cm.
- Ácido Clorídrico (HCl): concentração de 36% em volume, grau de pureza pA.
- Nitrogênio (N_2): gasoso, grau de pureza P.
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2): concentração de 36% em volume, grau de pureza PA.
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4): concentração de 96% em volume, grau de pureza pA.
- Ácido Fluorídrico (HF): concentração de 40% em volume, grau de pureza pA.

Após a montagem e uma purga de 2 horas com Nitrogênio, o sistema foi submetido a uma verificação de vazamentos de Hidrogênio como medida de segurança. Para tal utilizou-se o medidor de vazamentos *Edwards, Handy-Tector* Mod.D141-13-00. Esta verificação foi incorporada à rotina de operação do sistema.

Antes da primeira fusão zonal, operou-se o sistema com a barqueta sem carga, a 1100°C e fluxo de Hidrogênio. O forno foi deslocado por toda a extensão do tubo de quartzo, a uma velocidade de 1 mm/min, para eliminar os resíduos adsorvidos durante a limpeza.

2.5 Rotina de Operação do Sistema

A rotina de operação do sistema de fusão zonal é constituída da seguinte sequência de etapas:

- 1) mantém-se a exaustão ligada.
- 2) retira-se o tubo e a vedação de Silicone da exaustão.
- 3) introduz-se a barqueta, preenchida com a carga, com uma vareta de vidro
- 4) coloca-se a vedação de Silicone e o tubo da exaustão.
- 5) posiciona-se o forno na extremidade conveniente do tubo de quartzo, de modo a não aquecer a carga.
- 6) ajusta-se a velocidade e o ângulo do forno.
- 7) purga-se o sistema com fluxo de Nitrogênio de 1ℓ/min durante 30 min. O fluxo é aferido pela posição da válvula agulha graduada da entrada, calibrada após a montagem do sistema pela medida, com um fluxímetro calibrado, do fluxo na saída, para 1 atm de pressão na entrada.
- 8) fecha-se a válvula de entrada do Nitrogênio e simultaneamente abre-se a válvula de entrada do Hidrogênio ajustando-se um fluxo de 0,5 ℓ/min. Após uma espera de 3 min, acende-se o Hidrogênio na saída do sistema. A estimativa do fluxo é feita pelo controle da altura da chama e pelo mesmo método, descrito acima, utilizado na aferição do fluxo de Nitrogênio.
- 9) verifica-se a existência de vazamentos, como foi descrito no final do item 2.4.
- 10) liga-se a chave geral do sistema.
- 11) liga-se o termômetro.
- 12) liga-se o controlador de temperatura e ajusta-se aproximadamente a temperatura de operação.
- 13) aquece-se lenta e gradativamente o forno, como foi descrito no final do item 2.2.3, tomando-se a precaução de atingir, aproximadamente, o equilíbrio térmico para cada tensão, o que é indicado pela queda de potência fornecida ao forno.
- 14) após atingida a temperatura de operação, ajusta-se o controle fino de temperatura.
- 15) aguarda-se 30 min para garantir que seja atingido o equilíbrio térmico.
- 16) posiciona-se o forno sobre a carga no local conveniente.
- 17) após a fusão do material aguarda-se 5 min para se atingir o equilíbrio térmico.
- 18) inicia-se o movimento do forno.
- 19) repetem-se os itens 16 a 18, se conveniente, após a zona líquida ter percorrido toda a carga.
- 20) desliga-se o termômetro e o controlador do forno.
- 21) coloca-se o secundário ao transformador em tensão mínima (10V) e desliga-se a chave geral.
- 22) fecha-se a válvula de Hidrogênio e abre-se simultaneamente a válvula de Nitrogênio, ajustando-se um fluxo de 1ℓ/min.
- 23) aguarda-se o resfriamento do forno.
- 24) repete-se o item 2.
- 25) retira-se o cadinho com a carga.
- 26) repete-se o item 4.
- 27) ajusta-se e mantém-se o fluxo de Nitrogênio em 0,1ℓ/min.

CAPÍTULO 3 - CRESCIMENTO E PURIFICAÇÃO DE MONOCRISTAIS DE GERMÂNIO

3.1 Introdução

A técnica de obtenção de monocristais de Germânio de alta pureza pelo processo da fusão zonal constitui-se de duas etapas:

- a) crescimento da semente
- b) crescimento e purificação do monocristal

Neste trabalho, a opção da purificação de monocristais é motivada pela impossibilidade de se caracterizar policristais pelos métodos de medidas convencionais [22], embora recentemente tenha sido utilizada uma técnica em que pequenos monocristais são localizados e removidos de estruturas policristalinas, para subsequente análise [23]. As medidas realizadas nestes pequenos cristais mostraram-se representativas. A desvantagem deste método é a sua dependência na ocorrência de grãos monocristalinos suficientemente grandes para a análise isto é, $> 30 \text{ mm}^2$ de seção transversal, o que ocorre com maior probabilidade em policristais de diâmetro maior que 2,5 cm. Os policristais solidificados neste trabalho apresentaram um diâmetro médio de 1 cm, com grãos monocristalinos, em sua maioria, muito pequenos para serem utilizados na análise.

A necessidade da utilização de monocristais nas análises, decorre da ação perturbadora dos contornos de grão, onde a alta concentração de imperfeições da rede cristalina interfere e mascara as medidas. Por outro lado, como foi exposto no item 1.4.3, o crescimento de monocristais apresenta uma maior eficiência na segregação das impurezas.

3.2 Sobre o Crescimento de Monocristais pelo Processo da Fusão Zonal

Para a descrição da técnica de crescimento de monocristais pelo processo da fusão zonal, reporta-se à figura 3.1, onde estão representados esquematicamente um monocristal (2) sendo crescido a partir da semente (1).

Nesta técnica, a semente, um pequeno monocristal do mesmo material do cristal a ser crescido e de orientação conveniente, é colocado em contato com um lingote ou com fragmentos do material policristalino. A fonte de calor (6) é posicionada sobre a interface, de modo a fundir parte da semente e parte do policristal, e deslocada no sentido do policristal. Isto provoca, sob condições convenientes, o crescimento de um monocristal a partir da semente. A orientação cristalográfica do monocristal segue a orientação da semente.

Os fatores que condicionam o crescimento de monocristais pela técnica descrita, estão vinculados ao gradiente de temperatura no fundido, mantido pela fonte de aquecimento, e à extração do calor latente de solidificação. A fonte de calor deve ter condições de suprir um gradiente de temperatura que evite o superresfriamento do fundido na interface sólido-líquido, não permitindo a nucleação de novos cristais como descrito no início do item 1.3. O superresfriamento do fundido pode ser provocado pela extração do calor latente de solidificação através do

crystal, da barqueta (4) e do tubo de quartzo (5), por condução, e pelo gás injetado no tubo e o ar que envolve o tubo, por convecção, que tende a diminuir o gradiente de temperatura no líquido.

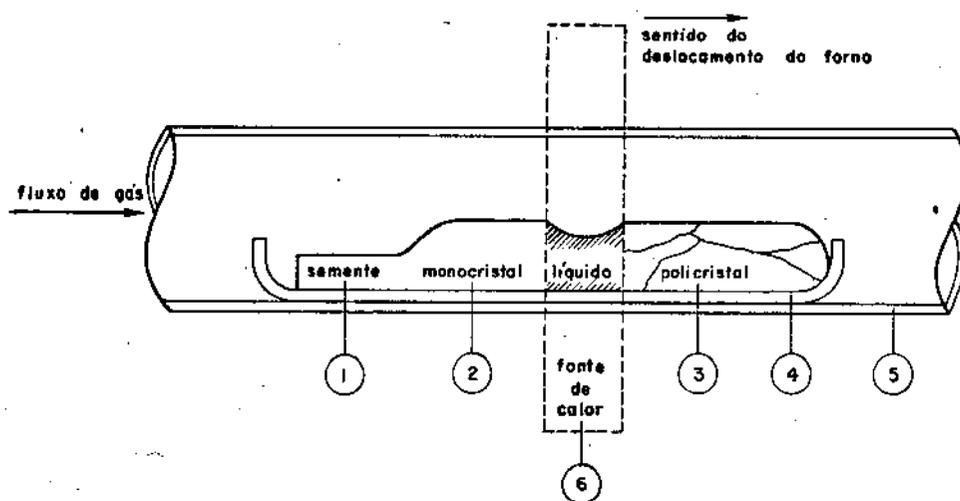


Figura 3.1 - Crescimento de um monocristal a partir de uma semente.

Uma dificuldade inerente à efetivação da técnica de crescimento de monocristais descrita é a obtenção das sementes. Normalmente elas são removidas de estruturas policristalinas, e orientadas pelos planos de clivagem ou com o auxílio de Raios-X. Portanto se faz necessária a consecução de policristais de grãos monocristalinos relativamente grandes. Os resfriamentos de fundidos efetuados sob um gradiente de temperatura, favorecem a formação de grãos passíveis de serem utilizados como sementes. O gradiente de temperatura permite a nucleação de grãos monocristalinos apenas no início da solidificação e o seu posterior crescimento e, eventualmente, o crescimento de um monocristal, que gradualmente domina e suprime os cristais vizinhos em grande parte da amostra [13], como é mostrado esquematicamente na figura 3.2. Pode-se aumentar a probabilidade desta ocorrência reduzindo-se a seção transversal da região do início da solidificação, o que leva a diminuição da quantidade de pontos de nucleação.

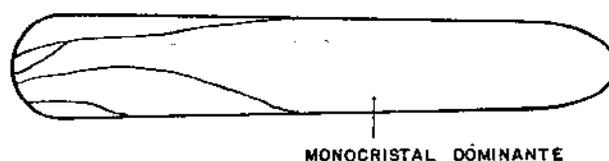


Figura 3.2 - Amostra solidificada sob um gradiente de temperatura, com domínio de apenas um monocristal.

3.3 Obtenção das Sementes

As sementes utilizadas neste trabalho no crescimento de monocristais, foram removidas de policristais solidificados em uma barqueta de quartzo de 5 mm de raio, 1 mm de espessura e 100 mm de comprimento, esquematizada na figura 3.3.

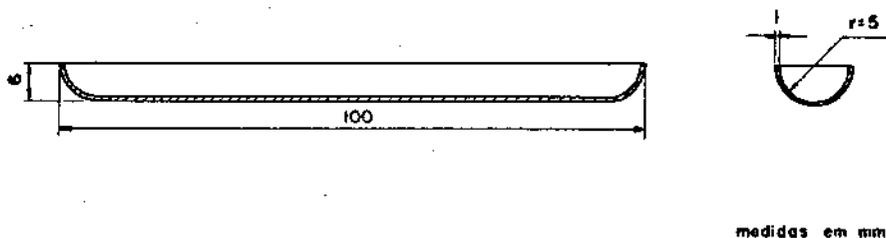


Figura 3.3 - Representação esquemática da barqueta de quartzo utilizada na obtenção das sementes.

Como matéria prima, empregou-se fragmentos de $\sim 4 \text{ mm}^3$ de Germânio de 99,999% de pureza fornecido pela Cerac.

Para se evitar a aderência do Germânio às paredes de quartzo, a parte interna da barqueta foi submetida a um jato de areia, de modo a torná-la despolida [4]. A rugosidade gerada pelo despolimento diminui a área de contato entre o Germânio e o quartzo, impedindo a aderência como mostra o esquema apresentado na figura 3.4.

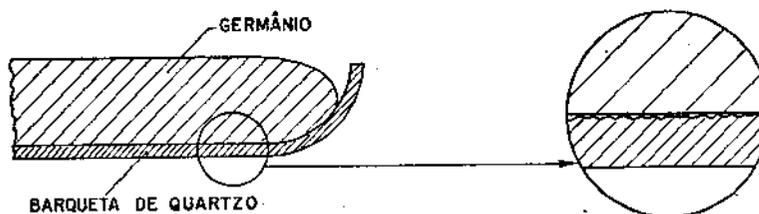


Figura 3.4 - Corte longitudinal mostrando a redução da área de contato entre o Germânio e a barqueta de quartzo submetida a um jato de areia.

Após o jateamento com areia, a barqueta foi limpa segundo a seguinte receita:

- a) etapa de desengorduramento
 - banho em Tricloroetileno durante 15 min.
 - banho em Metanol durante 15 min.
 - lavagem em água durante 15 min.

b) etapa de limpeza

- banho em solução de Peróxido de Hidrogênio, Ácido Fluorídrico e água, 1:1:4 durante 5 min.
- lavagem em água durante 15 min.
- secagem com jato de Nitrogênio.

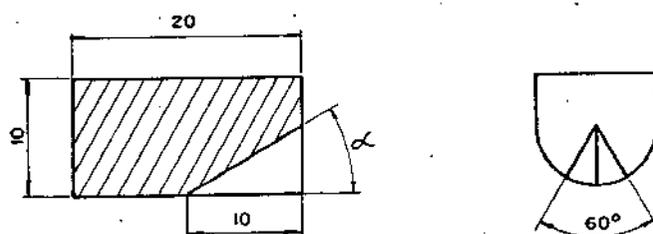
As características das substâncias utilizadas na limpeza foram apresentadas no item 2.4.

Para se diminuir a seção transversal da região do início da solidificação, e portanto minimizar a formação de pontos de nucleação como anotado no final do item 3.2, colocou-se, na extremidade da barqueta, uma peça de grafite, de 99,99% de pureza, com um rasgo em cunha na parte inferior, como esboçado na figura 3.5.



Figura 3.5 - Barqueta de quartzo com peça de grafite para diminuição da seção transversal do início da solidificação.

A peça de grafite, cujas dimensões são apresentadas na figura 3.6, foi limpa segundo a etapa a) da receita apresentada acima e seca em estufa durante 6 horas a uma temperatura de 110°C .



medidas em mm

Figura 3.6 - Peça de Grafite.

Foram crescidos um policristal para cada valor do ângulo α , variado de 10° a 40° em passos de 5° . Os melhores resultados foram obtidos para $20^{\circ} \leq \alpha \leq 30^{\circ}$. Isto pode ser explicado pela pouca penetração do fundido na cunha para $\alpha < 20^{\circ}$ devido a tensão superficial do líquido, e pelo aumento do volume da região inicial da solidificação para $\alpha < 30^{\circ}$.

Para os ângulos $20^{\circ} \leq \alpha \leq 30^{\circ}$ obtiveram-se grãos monocristalinos com 30 mm^2 de seção transversal, e, por vezes, domínio de apenas um monocristal como descrito no final do item 3.2.

No procedimento de obtenção dos policristais, colocaram-se os fragmentos de Germânio na barqueta de quartzo e seguiu-se a rotina de operação apresentada no item 2.5, posicionando-se o forno de modo a aquecer a extremidade onde se localizava a peça de grafite, como mostra o esquema da figura 3.7.

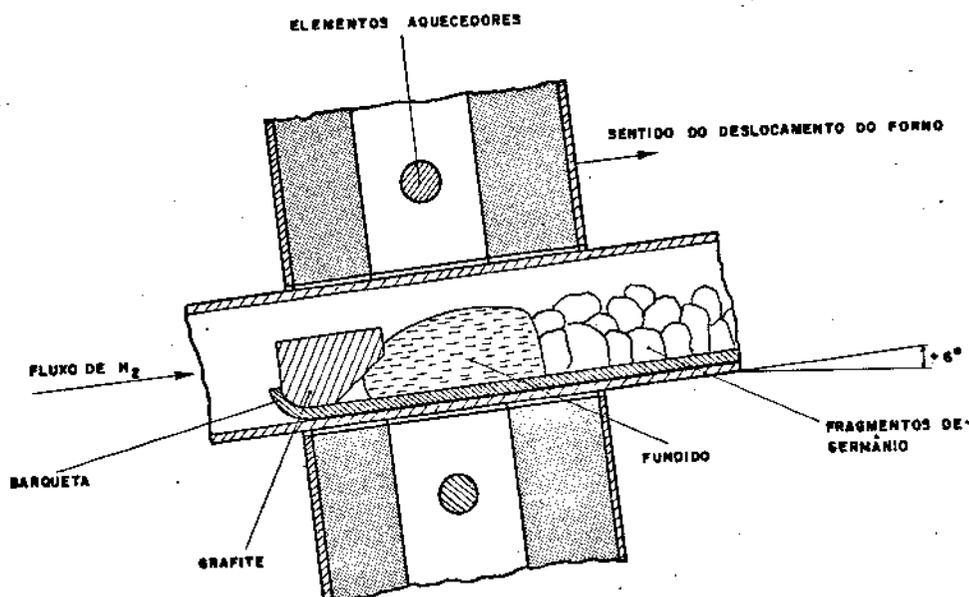


Figura 3.7 - Obtenção de policristais.

As condições de crescimento dos vários policristais foram:

- a) fluxo de Hidrogênio de 0,5 l/min,
- b) inclinação do tubo $+6^{\circ}$,
- c) velocidade do forno de 1 mm/min,
- d) largura da zona fundida de ≈ 35 mm.

Estas condições valem-se das seguintes justificativas:

- a) utiliza-se o Hidrogênio devido a sua ação redutora que elimina e evita a formação de Monóxido de Germânio,
- b) o ângulo de inclinação ajustado, mantido pela barqueta, provoca uma maior penetração do Germânio na cunha da peça de grafite, devido à ação gravitacional,
- c) a velocidade de 1 mm/min é recomendada para a obtenção de cristais com resistividade uniforme e maior perfeição cristalina [1],
- d) a largura da zona fundida de 35 mm corresponde à temperatura máxima de 1100°C do forno, sendo, portanto, a largura máxima que se pode obter, favorecendo uma maior penetração do Germânio na cunha da peça de grafite. A largura foi estimada pela sua comparação com a distância entre as ranhuras localizadas na parede lateral da barqueta de quartzo, espaçadas de 5 mm como mostra a figura 3.8.

A obtenção, descrita acima, sucedeu-se um ataque químico dos policristais, para a revelação dos contornos dos grãos, com uma solução de Ácido Fluorídrico, Peróxido de Hidrogênio e água, 1:1:4, durante 3 min. [24]. As características dos reagentes utilizados foram descritas no item 2.4. A figura 3.9 mostra um esbo-

ção do policristal crescido com $\alpha = 30^\circ$, após o ataque químico.

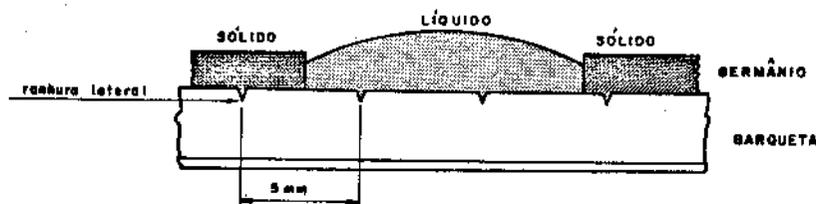


Figura 3.8 - Estimativa da largura da zona fundida.

Com o auxílio de um disco de diamantes, cortaram-se os policristais convenientemente, segundo a configuração dos contornos de grão, removendo-se os monocristais possíveis de serem utilizados como semente. Efetivou-se a orientação das sementes, clivando-as nos planos $\{111\}$ com o auxílio de uma lâmina de aço. Tipicamente, as sementes assim obtidas tinham 10 mm de comprimento e 36 mm^2 de seção transversal.

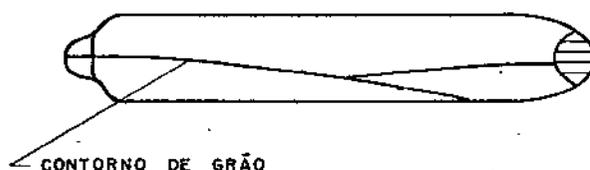


Figura 3.9 - Policristal crescido com $\alpha = 30^\circ$, após o ataque químico.

3.4 Crescimento e Purificação dos Monocristais

Com as sementes obtidas, e com fragmentos de Germânio de aproximadamente $0,8 \text{ cm}^3$ e pureza típica de 99,9%, cresceram-se, conforme a técnica descrita no início do item 3.2 e segundo a rotina de operação apresentada no item 2.5, 4 monocristais identificados pelos algarismos romanos I, II, III e IV. A purificação desses monocristais foi efetuada pela múltipla passagem da zona líquida, como descrito no item 1.5, com a precaução de não fundir a semente, para a conservação da monocristalinidade. Os monocristais foram submetidos aos seguintes números de passagens de zona líquida:

Cristal	Número de Passagens
I	5
II	10
III	15
IV	15

Na 12^a passagem de zona líquida ao longo do cristal IV, ocorreu a fusão da semente, fazendo-se necessária a sua reposição para as passagens subsequentes.

Tanto o crescimento como a purificação dos monocristais foram realiza-

dos numa barqueta de quartzo, cujas dimensões são mostradas na figura 3.10, preparada e limpa como descrito no início do item 3.3.

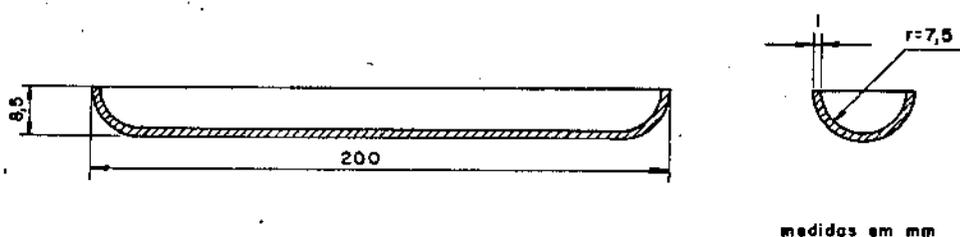


Figura 3.10 - Dimensões da barqueta de quartzo utilizada no crescimento e purificação dos monocristais.

As condições de crescimento e purificação foram:

- fluxo de Hidrogênio de 0,5 l/min.,
- inclinação do tubo de $+5^\circ$,
- velocidade do Forno de 1 mm/min.,
- largura da zona líquida de $18 \pm 0,5$ mm.

A inclinação do tubo, e portanto da barqueta, de um ângulo de $+5^\circ$, é utilizada para compensar o transporte de massa que ocorre durante o processo da fusão zonal. Este transporte resulta da diferença de densidades das fases líquida e sólida do material processado. A contração do material durante a fusão, favorece o transporte de massa na direção do crescimento, como é mostrado esquematicamente na figura 3.11(a). Para um deslocamento dx da zona líquida, ocorrerá um aumento no nível do líquido, já que o volume do material fundido é maior que o volume do material solidificado com a mesma altura do líquido. Formalizando, tem-se:

$$h_1 dx < h_2 dx$$

Com a inclinação da barqueta durante o processo, elimina-se o problema do transporte de massa como é mostrado, em esboço, na figura 3.11(b). Em primeira aproximação, desprezando-se os efeitos da tensão superficial e a agitação no líquido, o ângulo θ , para transporte de massa zero, é dado por [25]:

$$\theta = \tan^{-1} \frac{2h(1 - \alpha)}{\ell} \quad (3.1)$$

onde h é a altura do sólido, α é a razão entre as densidades do sólido e do líquido, e ℓ é o comprimento da zona líquida.

Para as condições utilizadas tem-se:

$$\begin{aligned} h &= 10 \text{ mm} \\ \alpha &= 0,92 \\ \ell &= 18 \text{ mm} \end{aligned}$$

Substituindo em (3.1) vem:

$$\theta = 5^\circ$$

O perfil de temperatura do forno, mostrado na figura 3.12, foi medido durante as duas primeiras passagens de zona líquida ao longo do cristal I, por meio de um termopar de Cromel-Alumel introduzido no tubo de quartzo pela extremi-

dade da exaustão, e colocado ao lado da barqueta. Este perfil, mantido dentro de $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$, permitiu um controle da largura da zona líquida de $\pm 0,5$ mm em grande parte do cristal. Notou-se um aumento da largura da zona líquida de $18 \pm 0,5$ mm para 21 ± 2 mm, na extremidade final de solidificação, em cada passagem. Isto é explicado pela diminuição da extração do calor latente de solidificação que passa a ser efetuada, além de pelo próprio Germânio na interface da solidificação, pelas paredes da barqueta de quartzo, de menor condutividade térmica.

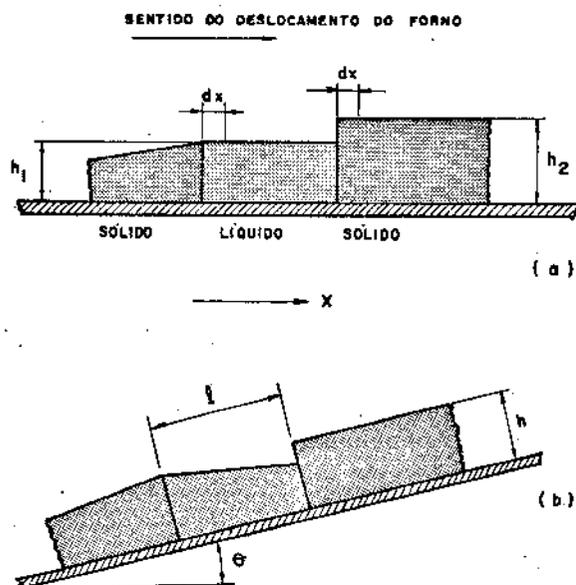


Figura 3.11 - Transporte de massa devido à diferença de densidades entre fases sólida e líquida (a). Eliminação do transporte de massa pela inclinação θ da barqueta (b).

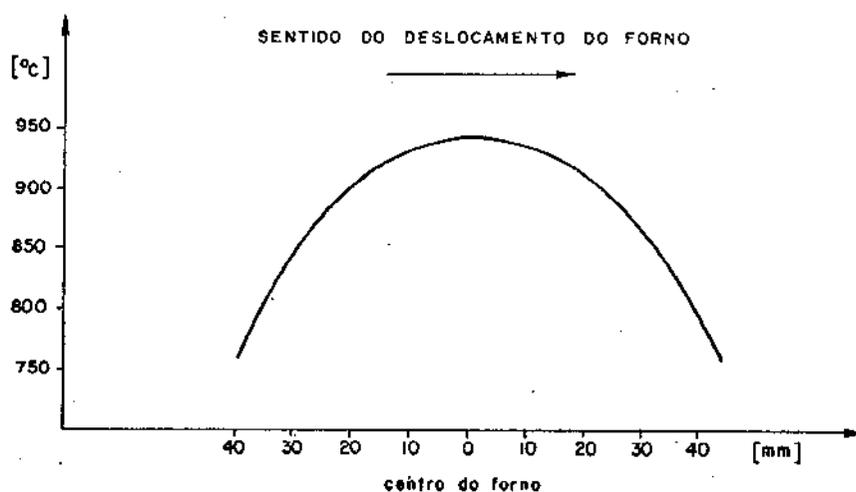


Figura 3.12 - Perfil de temperatura nas condições de crescimento e purificação dos monocristais.

CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO DOS MONOCRISTAIS DE GERMÂNIO

4.1 Introdução

Os cristais de Germânio crescidos e purificados como descrito no capítulo 3, foram analisados quanto à sua monocristalinidade, orientação cristalográfica e quanto às espécies e perfis de concentração de suas impurezas. A monocristalinidade e a orientação cristalográfica foram analisadas pelas técnicas de medida de ataque químico seletivo, para a revelação dos contornos de grão, e da retro-reflexão de Raios X de Laue, respectivamente. O estudo das espécies e perfis de concentrações das impurezas foi realizado pelas técnicas de medidas da resistividade, tipo de condutividade e espectroscopia de massa de íons secundários - SIMS.

4.2 Análise da Cristalinidade

Os 4 cristais de cor metálica-brilhante, apresentaram em toda extensão da superfície, uma linha de estrias, formadas pela interseção dos planos $\{111\}$ com a periferia. Estas estrias, esquematizadas na figura 4.1, indicam uma estrutura monocristalina que, provavelmente, cresceu pela deposição epitaxial sucessiva de filmes de Germânio de 20 μm de espessura, na direção $\langle 111 \rangle$.

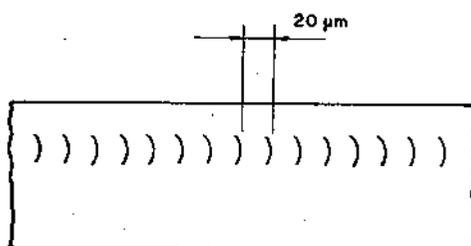


Figura 4.1 - Linha de estrias, formadas pela interseção dos planos $\{111\}$ com a periferia do cristal.

Após terem sido cortados transversalmente com um disco de diamantes de 0,5 mm de espessura e polidos com Alumina 600, os cristais foram atacados, durante 3 min., com o reagente descrito no item 3.3. Observou-se a formação de contornos de grão e, portanto, de uma estrutura policristalina, unicamente nas amostras removidas das regiões situadas a ~ 10 mm e a ~ 20 mm da extremidade final da solidificação dos cristais I e II, e III e IV, respectivamente. Isto é provocado, como descrito no item 1.4.5, pelas altas concentrações nesta região já que, no Germânio, a grande maioria das impurezas apresenta um coeficiente de segregação $k < 1$.

O maior comprimento da região policristalina nos cristais III e IV é devido ao maior número de passagens de zona líquida. Na figura 4.2 apresenta-se esquematicamente o corte transversal do cristal IV a 10 mm da extremidade final de solidificação, após o ataque para revelação dos contornos de grão.

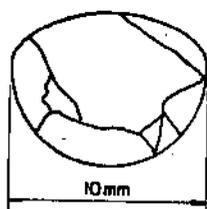


Figura 4.2 - Corte transversal do cristal IV à 10 mm da extremidade final, após o ataque para revelação dos contornos de grão.

4.3 Orientação Cristalográfica

O método de medida da retro-reflexão de Raios-X de Laue, utilizado na determinação da orientação cristalográfica dos cristais, é descrito no Apêndice II. Foram analisadas amostras, de ~ 15 mm de comprimento, removidas do primeiro e último terço do cristal IV, polidas com Carbetto de Silício 600, atacadas durante 30s com o reagente do item 3.3 e montadas na cabeça goniométrica de um aparelho de retro-reflexão de Laue, modelo *Rigaku* de 1 kW de potência máxima. As condições de operação utilizadas foram:

- a) Radiação do Cobre.
- b) Tensão de 40 kV.
- c) Corrente de 20 mA.
- d) Exposição de 1,5 horas.
- e) Filme para Raios-X *Kodak X-OMAT*.

A figura 4.3a mostra o diagrama de Laue obtido pela reflexão de um feixe de Raio-X paralelo à direção de crescimento, que incide no plano de corte do cristal.

A figura 4.3b mostra o diagrama de Laue, típico para reflexões de feixes incidentes ao longo da direção $\langle 111 \rangle$, após a orientação do cristal pela cabeça goniométrica.

O desvio da direção $\langle 111 \rangle$ mostrado na figura 4.4, ocorreu durante as fusões parciais da semente, que se deslocou da posição original, com planos $\{111\}$ perpendiculares à direção de crescimento, provavelmente pela ação das tensões superficiais do Germânio líquido.

Os diagramas confirmaram a monocristalidade das amostras.

4.4 Determinação do Tipo de Condutividade

A determinação do tipo de condutividade dos cristais foi efetuada pelo método da ponta quente, descrito no Apêndice III.

Utilizando-se 2 pontas de prova de Tungstênio, conectadas a um microvoltagem de zero central, Modelo HP 419C, montou-se um circuito segundo o esquema da figura A3.1. O aquecimento do terminal positivo foi efetuado pela aproximação de um ferro de solda de 30 W.

Os resultados obtidos para os quatro cristais são fornecidos pela figura

4.5. Nota-se uma alteração do tipo de condutividade de n para p nas extremidades finais dos cristais I, II e III, o que indica uma modificação nos perfis de concentração das impurezas. Na parte policristalina dos quatro cristais (item 4.2) constatou-se a presença de regiões p e n.

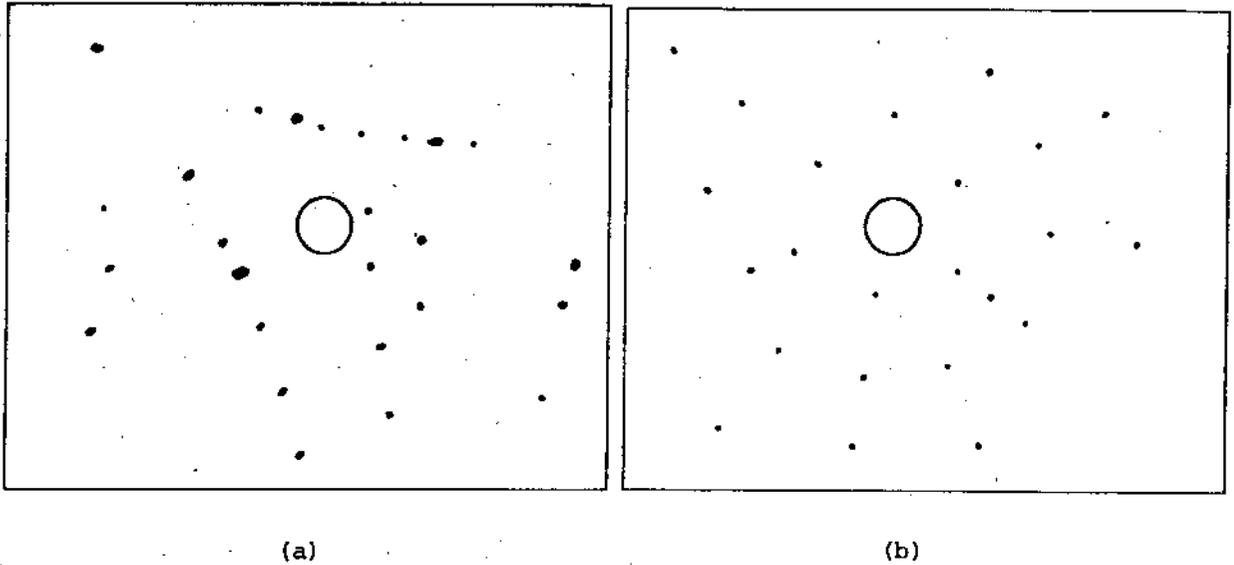


Figura 4.3 - Diagramas de Laue obtidos pela incidência do feixe de Raios X perpendicularmente aos planos de corte do cristal (a), e aos planos $\{111\}$.

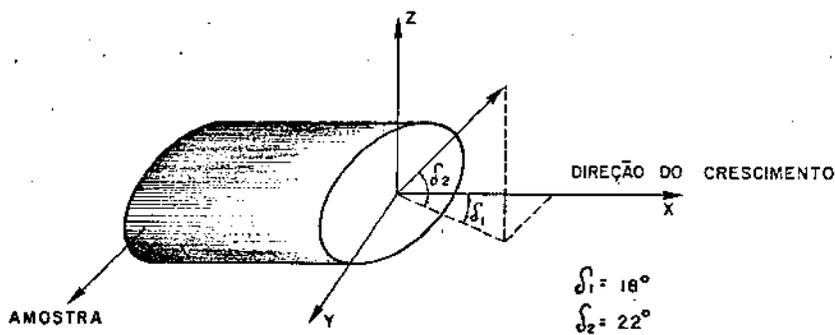


Figura 4.4 - Desvio da direção $\langle 111 \rangle$ do posicionamento original da semente.

Estrutura		Monocristalina						Policristalina	
Cristal	I	n	n	n	n	p	p	p	p/n
	II	n	n	n	n	p	p	p	p/n
	III	n	n	n	n	p	p	p/n	p/n
	IV	p	p	p	p	p	p	p/n	p/n
Distância [cm]		1	2	3	4	5	6	7	8

Figura 4.5 - Tipo de condutividade ao longo dos cristais.

4.5 Medida da Resistividade

4.5.1 Modelamento

A medida da resistividade permite a avaliação da concentração líquida das impurezas eletricamente ativas presentes em um material. A relação entre a resistividade e as concentrações de elétrons e lacunas em um semicondutor é descrita pela equação |26|:

$$\rho = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (4.1)$$

onde:

- ρ é a resistividade,
- q é a carga do elétron,
- μ_n e μ_p são as mobilidades dos elétrons e lacunas, respectivamente,
- n e p são as densidades de elétrons e lacunas livres, respectivamente.

As energias de ionização das impurezas eletricamente ativas normalmente presentes no Germânio, são $< 0,02$ eV |27,28|. Portanto, na temperatura ambiente, praticamente todas as impurezas estão ionizadas, e a expressão (4.1) pode ser aproximada para:

$$\rho \sim \frac{1}{q\mu (|N_a - N_d|)} \quad (4.2)$$

onde:

- μ é a mobilidade dos portadores majoritários,
- N_a e N_d são as concentrações totais das impurezas aceitadoras e doadoras.

Na figura 4.6 estão representadas as curvas da resistividade em função da concentração líquida de impurezas para Germânio de condutividades tipos p e n, obtidos da expressão (4.2) para temperatura ambiente de 300°K |29,30|.

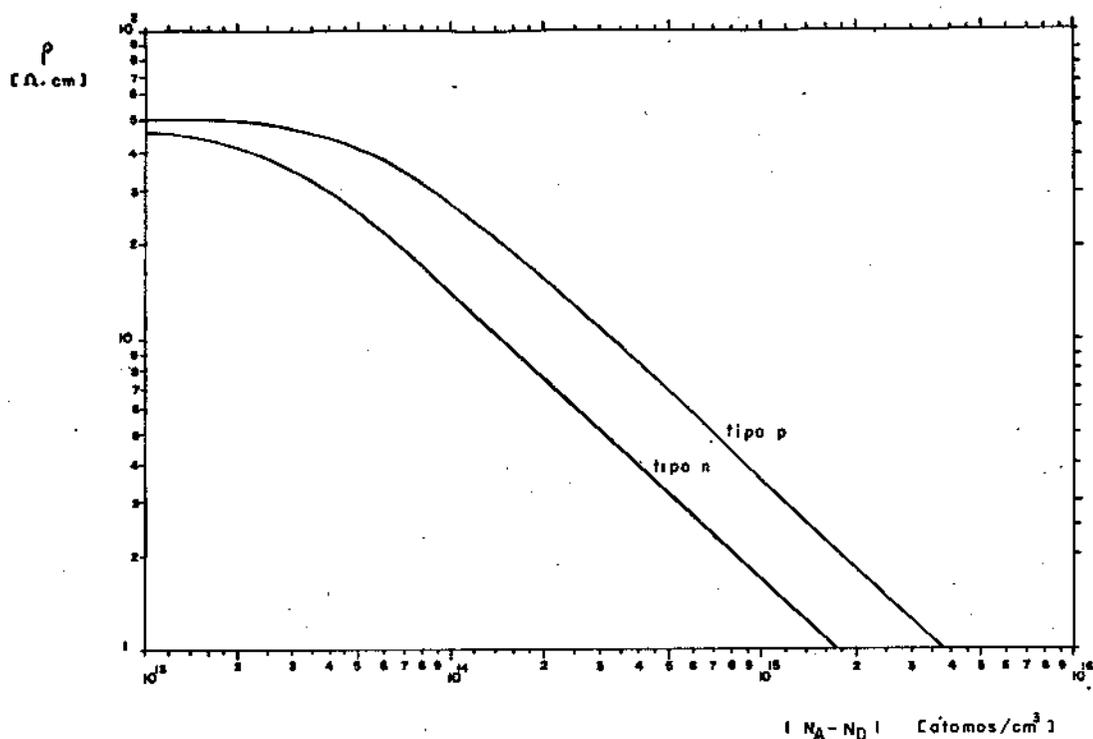


Figura 4.6 - Resistividade em função da concentração líquida de impurezas para o Germânio à temperatura de 300°K [29, 30].

4.5.2 Procedimento Experimental

A medida da resistividade foi realizada pelo método das 4 pontas des_{crita} no Apêndice III.

Utilizou-se um miliôhmímetro *Keithley* modelo 503C e uma cabeça de 4 pontas *Kulicke and Soffa* modelo 3007.

As medidas foram efetuadas nos centros das faces dos cortes transversais dos cristais e em 3 amostras monocristalinas do material original. As superfícies das amostras de espessura ≥ 3 mm, foram polidas com Alumina 600, lavados em água e secas em jato de Nitrogênio [31].

A resistividade é calculada pela expressão:

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot e \cdot \frac{V}{I} \cdot F \quad (4.3)$$

onde:

- $e = 0,1$ cm é o espaçamento entre as pontas,
- $\frac{V}{I}$ é a razão entre a tensão e a corrente, medida pelo miliôhmímetro,
- $F = 0,98$ é o fator de correção geométrico para amostras finitas, com espessura maior que o espaçamento entre as pontas [32].

Na figura 4.7 são apresentadas as distribuições das resistividades e das concentrações líquidas de impurezas ao longo dos cristais. As concentrações líquidas foram obtidas das curvas n e p da figura 4.6, segundo os resultados das medi_{das} de condutividade apresentadas na figura 4.5.

O desvio de $\pm 1\Omega\text{cm}$ na medida da resistividade foi avaliado pelas variações de V/I , medidas com o miliôhmímetro, provocadas pela alteração do posicionamento das quatro pontas no centro das faces das amostras.

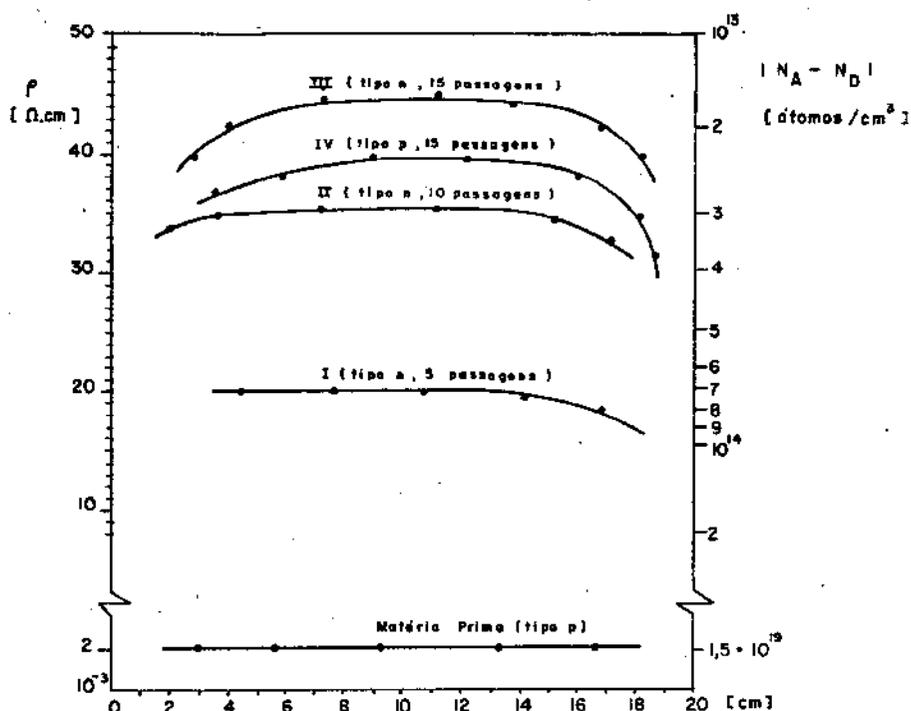


Figura 4.7 - Resistividades e concentrações líquidas das impurezas ao longo dos cristais.

4.6 Determinação das Espécies, Quantidades e Distribuições das Impurezas pelo Método SIMS

Na determinação das espécies e perfis de impureza nos cristais III e IV, utilizou-se o método da Espectroscopia de Massa de Ions Secundários - SIMS, descrito no Apêndice III.

As amostras foram removidas de lâminas de ~ 2 mm de espessura, e montadas em um bloco de Poliéster, conjuntamente com uma amostra do material utilizado no crescimento das sementes e uma amostra do material original dos cristais, como esquematizado na figura 4.8. A superfície das amostras foi polida conforme a sequência:

- lixa d'água 600,
- alumina de 5 a 7 μm ,
- pasta de diamante de 1 μm ,
- pasta de diamante de 0,1 μm .

Nas medidas, realizadas em um equipamento *IMMA-ARL - Appl. Res. Lab.*, utilizou-se um feixe primário de íons de Oxigênio acelerados por um potencial de 10 kV.

Na figura 4.9 é mostrado um espectro de massas típico, obtido na análise das amostras.

Na figura 4.10 e 4.11 são mostrados os perfis de concentração das impurezas eletricamente ativas dos cristais III e IV. Na tabela 4.1 são apresentadas as concentrações dessas impurezas no Germânio utilizado no crescimento das sementes e do Germânio utilizado como matéria prima.

As concentrações foram calculadas a partir da contagem dos íons secundários, como descrito no Apêndice V, considerando-se para o Germânio, à temperatura am

biente, uma concentração atômica de $4,52 \cdot 10^{22}$ átomos/cm³ [33]. O erro nas medidas realizadas é avaliado em 15%

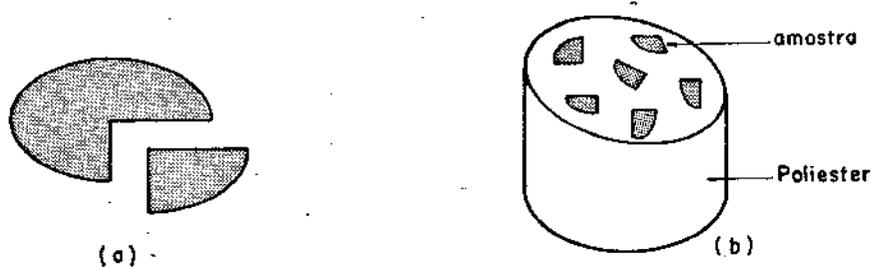


Figura 4.8 - Remoção da amostra de uma lâmina (a), e montagem das amostras em um bloco de poliéster (b).

4.7 Análise das Medidas

Os cristais cresceram com estrutura monocristalina em 85% de sua extensão, como mostrou a análise da cristalinidade apresentada no item 4.2.

As impurezas eletricamente ativas detectadas pelo processo da Espectroscopia de Massa dos Ions Secundários nos cristais III e IV foram P, Al, Ga e In, como se pode observar no espectro de massas mostrado na figura 4.9. Entre as impurezas neutras observa-se o Cu, com concentração típica de 1 ppm na região central do cristal III, e os elementos H e N, cujas avaliações quantitativas da concentração são dificultadas pela sua presença no gás residual do sistema. A avaliação quantitativa do O é impossibilitada pelo seu uso no feixe de íons primários e consequente presença no feixe secundário. A ocorrência dos elementos Na, Ca e K é devida ao manuseio do suporte de amostras e da câmara de alvo, pois apresentaram uma distribuição aleatória de concentração. Os vários outros picos do espectro são devidos à dupla ionização e provavelmente à formação de óxidos e outros compostos entre os elementos detectados.

	Concentração das Impurezas átomos/cm ³			
	P	Al	Ga	In
Germânio utilizado no crescimento das sementes	$2,1 \cdot 10^{17}$	$8,8 \cdot 10^{16}$	$8,1 \cdot 10^{16}$	$4,2 \cdot 10^{16}$
Matéria Prima utilizada no crescimento e na purificação	$1,1 \cdot 10^{19}$	$9,6 \cdot 10^{18}$	$9,9 \cdot 10^{18}$	$8,7 \cdot 10^{18}$

Tabela 4.1 - Concentrações das impurezas eletricamente ativas.

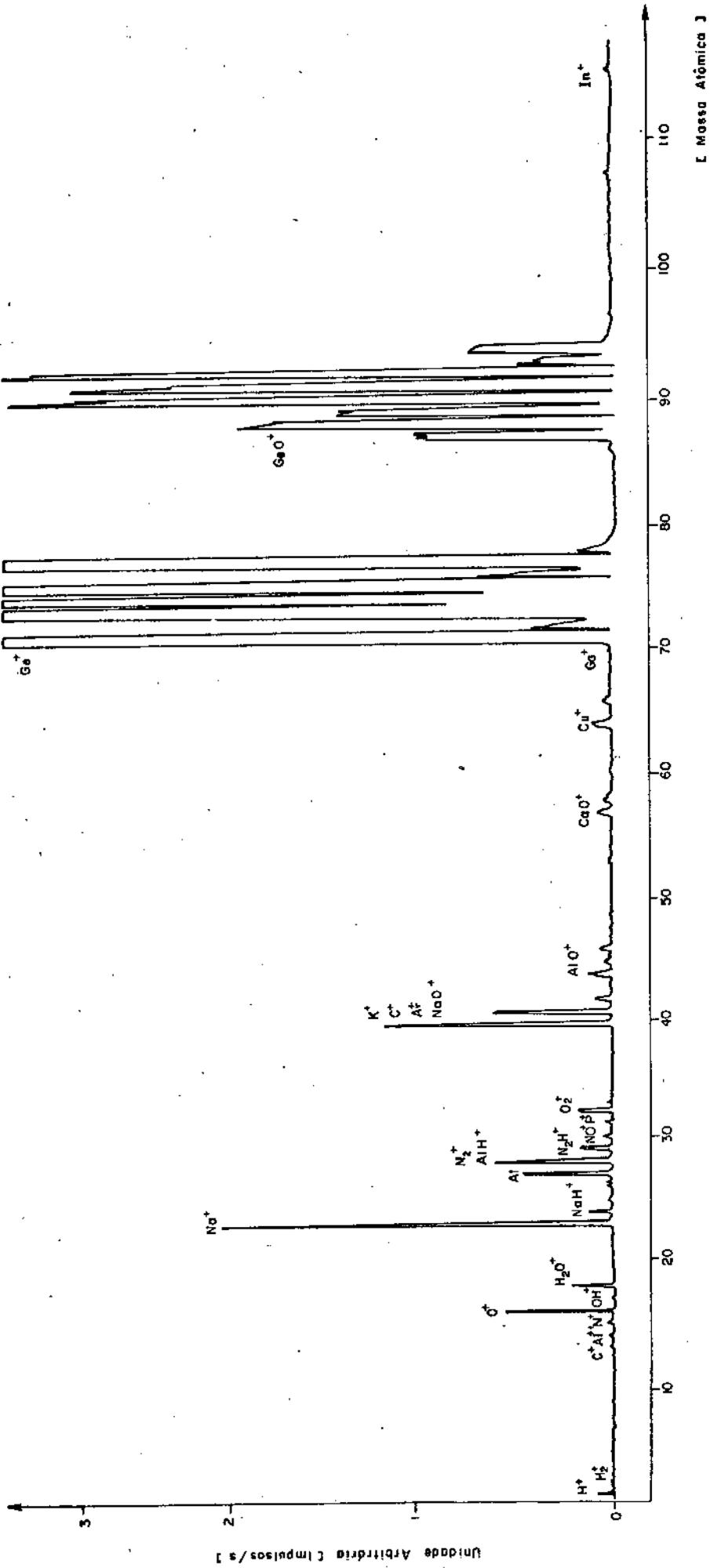


Figura 4.9 - Espectro de massas típico obtido pelo método SIMS.

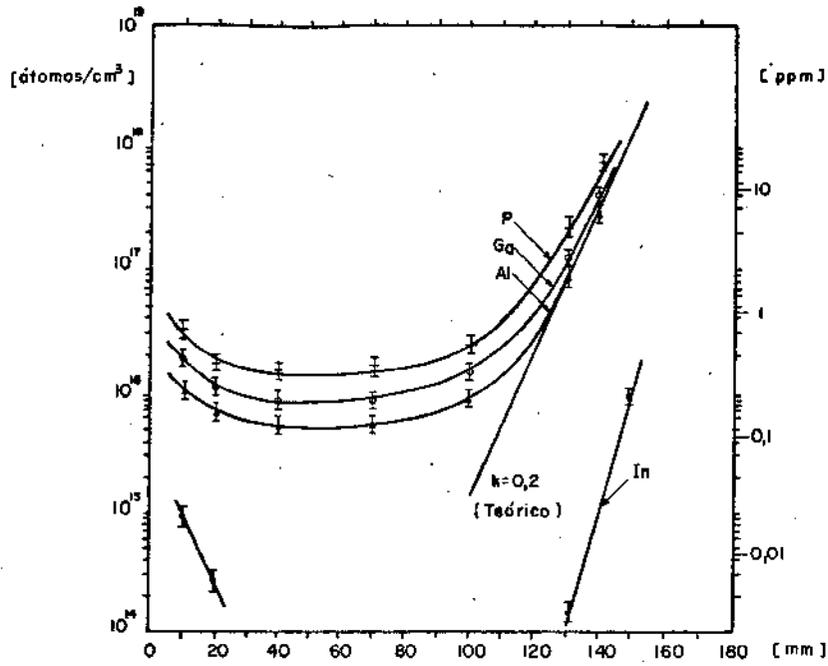


Figura 4.10 - Perfil de concentrações das impurezas do cristal III.

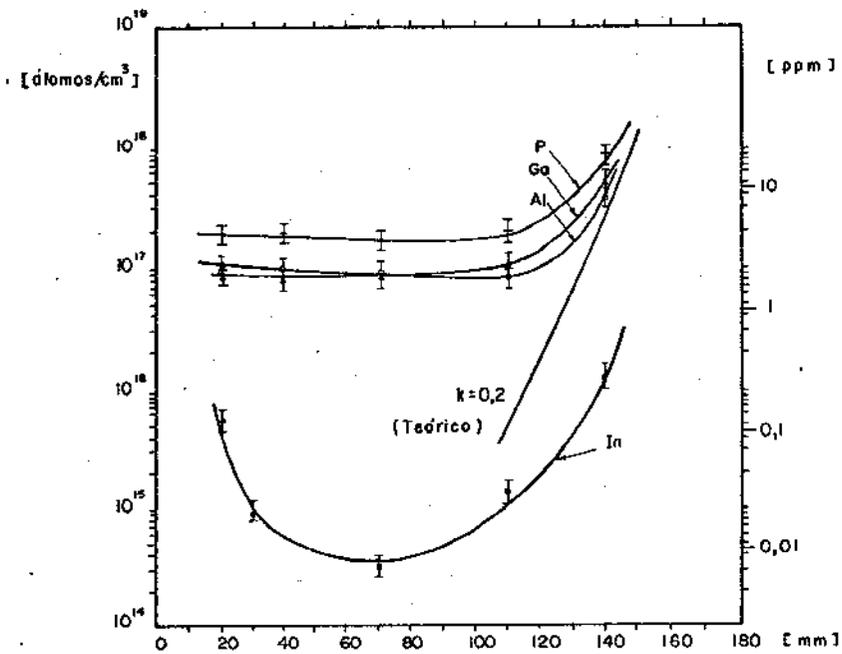


Figura 4.11 - Perfil de concentrações das impurezas do cristal IV.

Os elementos P, Ga e Al, de coeficiente de segregação $k_0 = 0,08, 0,087$ e $0,073$, respectivamente [34], apresentaram um valor $k \sim 0,2$ para o coeficiente de segregação efetivo, como mostra a comparação, na figura 4.10, do perfil de concentrações destas impurezas no cristal III com o perfil obtido a partir do modelamento teórico descrito no item 1.5, para $k = 0,2$ e $l/L = 10$, condição utilizada no crescimento (item 3.4). O valor de $k \sim 0,2$ é normalmente encontrado para estas impurezas em cristais crescidos com velocidades de 5 a 10 cm/hora [35].

Da expressão (1.1) do item 1.4.2:

$$k = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \exp\left(-\frac{v \delta}{D}\right)}$$

tem-se $\frac{v \delta}{D} \sim 1$ para $k = 0,2$ e $k_0 = 0,08$.

Para $v = 1,6 \cdot 10^{-3}$ cm/seg e $D = 10^{-4}$ cm²/s [7], tem-se uma camada de difusão $\delta = 6 \cdot 10^{-2}$ cm, devida a agitação do líquido pelas correntes de convecção, como descrito no item 1.4.2.

Da expressão (1.1), considerando-se $k_0 = 0,001$ [34] e $\frac{v \delta}{D} = 1$, pode-se calcular o coeficiente efetivo de segregação do $\ln k \sim 0,003$.

Pode-se ainda observar, na figura 4.10, que os perfis de concentração das impurezas medidas apresentam valores bastante maiores, na região inicial e central, do que os previstos pelo modelo teórico. Isto se deve, provavelmente, à contaminação do cristal com impurezas provenientes da semente, já que, em cada passagem, parte desta se funde. Esta hipótese se baseia na análise do material utilizado na obtenção das sementes, que apresenta valores de concentração relativamente altos como mostra a tabela 4.1. Por outro lado, provavelmente o grafite de 99,99% de pureza utilizado no processo de obtenção das sementes, como descrito no item 3.3, contribuiu para a contaminação.

Houve uma boa concordância entre as medidas da resistividade, do tipo de condutividade e do perfil de concentração das impurezas.

Na figura 4.7, que mostra os perfis de resistividade dos 4 cristais, nota-se o aumento da resistividade média, ou a diminuição das concentrações líquidas das impurezas na região central, com o aumento do número de passagens de zona líquida. A diminuição da resistividade ou o aumento das concentrações nas extremidades de solidificação finais é devida à segregação das impurezas eletricamente ativas, todos com $k < 1$. Nas extremidades iniciais dos cristais II, III e IV, a diminuição da resistividade é devida ao aumento da concentração destas mesmas impurezas, em virtude da contaminação das sementes, como discutido acima.

As diferenças no tipo de condutividade, assim como, as diferenças entre os perfis de resistividade, nos cristais III e IV, mostrados nas figuras 4.5 e 4.7 respectivamente, podem ser elucidados pelos perfis de concentração das impurezas eletricamente ativas apresentados nas figuras 4.10 e 4.11. No cristal III observa-se uma maior concentração de P (impureza tipo n) na região inicial e central do cristal, enquanto que no cristal IV ocorre, no total, uma predominância de impurezas tipo n (Al, Ga e In). A maior concentração média das impurezas no cristal IV, embora ambos os cristais tenham sido submetidos ao mesmo número de passagens de zona líquida, é devida à fusão e substituição da semente na 12^a passagem, como descrito no item 3.4. A semente utilizada nas passagens subsequentes, foi removida da região da extremidade final de solidificação e, portanto, de maior concentração de impurezas, de um policristal obtido como descrito no item 3.3 e atuou como uma fonte de impurezas.

CAPÍTULO 5 -- CONCLUSÕES

5.1 Sobre o Sistema

Embora de concepção simples e pouco dispendiosa quando comparado a sistemas mais sofisticados como os de aquecimento indutivo, o desempenho do sistema pode ser considerado satisfatório pelos resultados obtidos. De fácil operação e manutenção, demonstrou eficiência no crescimento e purificação de monocristais de Germânio.

Problemas iniciais de transferência de vibrações do motor de transporte à barqueta e de trepidações da mesa de apoio do conjunto, que dificultavam o crescimento de monocristais, foram eliminados pela colocação de uma camada de borracha macia no apoio do sistema e do motor como citado no item 2.3.

A introdução, ou a extração da barqueta com a carga, não apresenta maiores dificuldades, embora o manuseio da vedação de Silicone, descrita no item 2.4 e na etapa 2 do item 2.5, deva ser feito com precaução em virtude da fragilidade do tubo de quartzo.

A alteração da velocidade de transporte do forno pode ser facilmente realizada pela substituição das engrenagens. O sistema utilizado, que permite apenas a escolha de velocidades discretas, pode, se conveniente, ser modificado para um sistema com variação contínua de velocidade, pela substituição do motor de rotação fixa, descrito no item 2.3, por um motor de velocidade variável controlada.

O desempenho do controlador de temperatura pode ser considerado bom, pois permitiu um controle da largura da zona líquida dentro de 5% em 85% do comprimento do cristal, como descrito no item 3.4. Uma variação excessiva da largura da zona líquida, durante as passagens, provocaria uma alteração das concentrações de impurezas no líquido e um conseqüente descontrole do processo de purificação.

Não foi efetuada a análise do gás na exaustão do sistema pela falta de equipamento adequado e portanto não foram realizadas medidas sobre a eficiência do sistema de purificação de H_2 . Por outro lado, não foi observada a formação ou deposição de óxido nas superfícies dos cristais e no tubo de quartzo, que seriam indícios de contaminação do H_2 .

A partir dos dados e informações obtidos com o sistema, pode-se desenvolver um equipamento de concepção semelhante, de zonas múltiplas, que permite reduzir grandemente o tempo de processamento de materiais que exigem velocidades baixas de deslocamento de zona líquida [1]. Nestes sistemas os monocristais são crescidos apenas na última passagem da zona líquida.

5.2 Sobre os Monocristais de Germânio

Partindo-se de uma matéria prima de 99,9%, cresceram-se monocristais de Germânio de 99,9998% de pureza, com 15 passagens de zona líquida, como descrito no item 3.4, e concentrações típicas dos elementos eletricamente ativos apresentados na tabela 5.1.

	P [ppm]	Al [ppm]	Ge [ppm]	In [ppm]
CRISTAL III	0,7	0,3	0,5	< 1 ppb
CRISTAL IV	8	6	6	0,01

Tabela 5.1 - Concentrações típicas (em ppm) dos elementos eletricamente ativos.

Não foi observada uma maior eficiência na segregação das impurezas devido à purificação de monocristais, como previsto no item 1.4.3. Isto ocorreu em virtude da provável contaminação dos cristais com impurezas provenientes das sementes, como descrito no item 4.7. Para uma purificação mais eficaz é necessária a utilização de sementes mais puras, o que evitaria a contaminação ocorrida. Uma alternativa é a purificação de policristais e crescimento de monocristais apenas na última passagem de zona líquida.

Não se realizaram análises relativas a defeitos cristalográficos. Normalmente, cristais crescidos pelo processo da fusão zonal horizontal apresentam uma alta concentração de discordâncias. Para o crescimento de cristais mais perfeitos é necessária a utilização de pós-aquecedores, isto é, elementos que elevem a temperatura do cristal logo após o crescimento [4].

5.3 Sobre a Aplicação dos Resultados Obtidos

Dos monocristais de Germânio crescidos e purificados, cortaram-se amostras para a confecção de dispositivos Hall. Estes dispositivos foram empregados como sensores para a medida do campo magnético do eletroímã do sistema para medida Hall do LED.

Parte dos cristais foram utilizados na confecção de janelas para a radiação infravermelha. Medidas qualitativas demonstram que estas janelas podem ser empregadas no sistema de processamento com feixe de raios laser de CO_2 desenvolvido no LED.

Seguindo-se procedimentos específicos, semelhantes aos descritos neste trabalho, o sistema pode ser utilizado para a purificação e crescimento de monocristais de elementos como In, Al, Sb e Sn, de ligas metálicas, assim como no crescimento de monocristais semicondutores compostos como InSb, GaSb, InP, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ e outros [1].

APENDICE 1 - FUSÃO ZONAL : MODELAGEM MATEMÁTICA [1, 16]

Al.1 Introdução: Desenvolvimento da Equação Geral

Considere-se o processo da fusão zonal mostrado esquematicamente na figura Al.1, onde, a um dado instante t, um lingote de comprimento L e seção transversal de área unitária é percorrido por uma zona líquida de comprimento l.

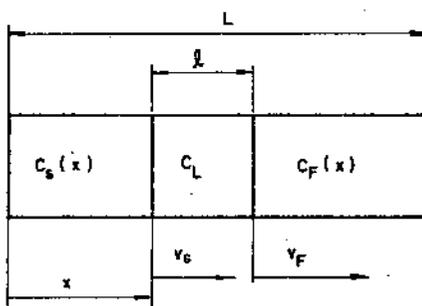


Figura Al.1 - Representação esquemática do processo da fusão zonal.

Assumindo-se que:

- a) o soluto é completamente miscível no líquido,
- b) não há difusão no sólido,
- c) a interface sólido-líquido é plana e normal à direção x de crescimento,
- d) k é constante,

pode-se descrever a taxa de variação da concentração do soluto na fase líquida pela equação

$$\frac{d}{dt} (lC_L) = C_F(x + l)v_F - C_S(x)v_S \tag{Al.1}$$

onde,

- C_L é a concentração do soluto no líquido,
 - $C_F(x + l)$ é a concentração do soluto na carga a ser fundida,
 - $C_S(x)$ é a concentração do soluto na carga solidificada,
 - v_F é a velocidade constante da interface fundente,
 - v_S é a velocidade constante da interface que solidifica,
- sendo,

$$C_S(x) = k C_L$$

e

$$l = l_0 + (v_F - v_S)t$$

Onde l_0 é o comprimento da zona líquida no instante inicial.

Integrando-se (Al.1), vem a equação geral do processo da fusão zonal:

$$\int_{C_0}^{C_L} \frac{d C_L}{C_F v_F - [(k-1)v_S + v_F] C_L} = \int_0^t \frac{dt}{l_0 + (v_F - v_S)t} \quad (\text{Al.2})$$

onde C_0 é a concentração do soluto no líquido no instante inicial.

Al.2 Solidificação Normal

Na solidificação normal, onde toda a carga é fundida inicialmente, tem-se $v_F = 0$ e $l_0 = L$ como condições de contorno. Integrando-se (Al.2) vem:

$$C_S = k C_0 (1 - g)^{k-1}$$

onde $g = x/L$ é a fração do lingote solidificada no tempo t .

Al.3 Fusão Zonal

Considerando-se o comprimento da zona líquida $l = l_0$ constante, isto é, $v_S = v_F = x/t$, e uma concentração inicial do lingote $C_F(x) = C_0$, de (Al.2) vem:

$$C_S = C_0 \left[1 - (1 - k) \exp\left(-\frac{kx}{l_0}\right) \right]$$

para a primeira passagem da zona líquida.

Após muitas passagens da zona líquida, a distribuição do soluto tende a uma distribuição final, isto é, novas passagens não a alteram. Seja $C(x)$ a distribuição final de soluto. A concentração de soluto na zona líquida nestas condições será:

$$C_L = \frac{1}{l_0} \int_x^{x+l_0} C(x) dx$$

De $C(x) = k C_L$ vem:

$$C(x) = \frac{k}{l_0} \int_x^{x+l_0} C(x) dx$$

cuja solução é da forma

$$C = A e^{Bx}$$

onde as constantes A e B são dadas por

$$k = \frac{Bl_0}{e^{Bl_0} - 1} \quad e \quad A = \frac{C_0 BL}{e^{BL} - 1}$$

APÊNDICE 2 - MÉTODO DA RETRO-REFLEXÃO DE RAIOS X DE LAUE | 36 |

O método da retro-reflexão de Raios X de Laue é normalmente utilizado na determinação da orientação cristalográfica de monocristais e de grãos monocristalinos de policristais.

O cristal é fixado em um plano de referência solidário a uma cabeça goniométrica, e exposto a um feixe colimado monocromático de Raios X. O feixe, que passa por uma abertura no filme e no suporte do filme antes de atingir o cristal, é retro-refletido pelos planos cristalográficos do cristal. Os feixes refletidos por uma família de planos formam um cone descontínuo, como mostra o esquema da figura A2.1. Os feixes correspondentes a várias famílias de planos sensibilizam o filme em pontos de um conjunto de hipérboles, intersecção dos cones com o plano do filme.

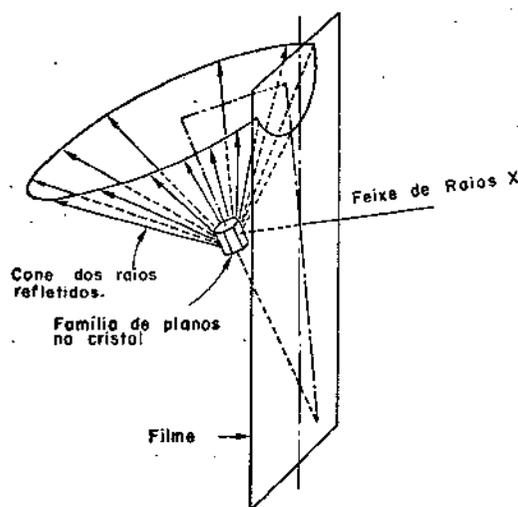


Figura A2.1 - Representação esquemática do método da retro-reflexão de Raios X de Laue.

Pela comparação das intensidades das manchas no filme, conseqüentes das intensidades dos feixes refletidos, determinam-se os planos correspondentes às manchas. Nos sistemas cristalinos cúbicos de face centrada, como é o caso do Germânio, os planos de reflexão mais intensos são $\{111\}$, $\{100\}$ e $\{110\}$. Com o auxílio da rede de Greninger, determina-se o desvio da orientação do cristal em relação às várias direções cristalográficas.

APENDICE 3 - DETERMINAÇÃO DO TIPO DE CONDUTIVIDADE PELO MÉTODO DA PONTA QUENTE |36|

No método da ponta quente, para a determinação do tipo de condutividade dos cristais, utiliza-se um circuito simples, mostrado esquematicamente na figura A3.1. Ele é constituído de duas pontas de prova, uma aquecida, conectadas a um galvanômetro de zero central.

O método se baseia na difusão de portadores majoritários da ponta aquecida, devido ao desequilíbrio térmico causado pelo aquecimento, provocando uma diferença de potencial transitória entre as pontas de prova, indicada pelo galvanômetro.

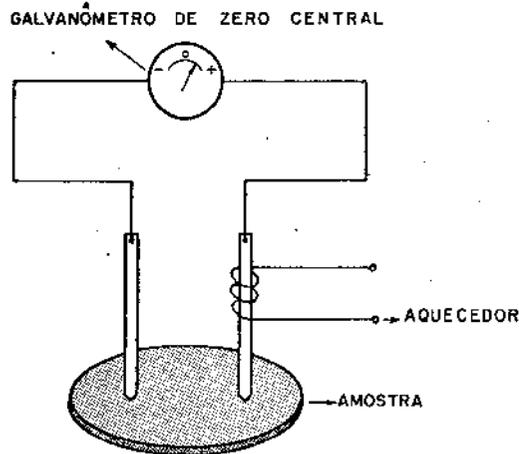


Figura A3.1 - Esquema do circuito normalmente utilizado no método da ponta quente.

O deslocamento positivo, ou negativo, do ponteiro, indica uma condutividade tipo n, ou p, respectivamente, quando se aquece a ponta de prova conectada ao terminal positivo do galvanômetro.

APÊNDICE 4 - MEDIDA DA RESISTIVIDADE PELO MÉTODO DAS QUATRO PONTAS
|32,37|

O método das quatro pontas é o mais comumente utilizado na medida da resistividade de cristais semicondutores. O esquema do circuito utilizado é mostrado na figura A4.1.

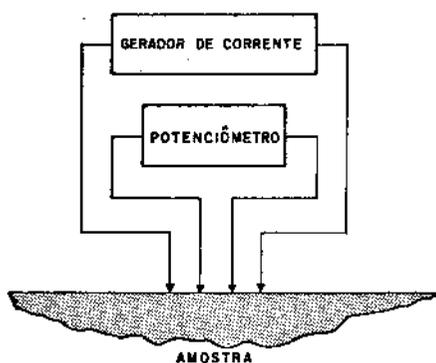


Figura A4.1 - Representação esquemática do circuito utilizado no método das quatro pontas.

Neste método circula-se uma corrente através da amostra, pelas pontas externas de quatro pontas colineares, espaçados de uma distância e , como mostrado esquematicamente na figura A4.2.

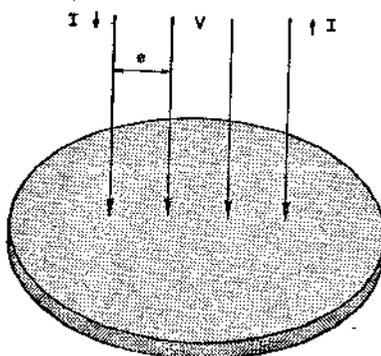


Figura A4.2 - Posicionamento das pontas para a medida da resistividade.

A resistividade é dada por

$$\rho = 2\pi e \frac{V}{I} F$$

onde

- I é a corrente injetada pelas pontas externas,
- V é a tensão medida entre as pontas internas,
- e é o espaçamento entre as pontas,
- F é o fator geométrico de correção.

O fator F, unitário para as amostras infinitas, é dependente da geometria e foi calculado para várias formas finitas de amostra.

APÊNDICE 5 - MÉTODO DA ESPECTROSCOPIA DE MASSA DE IONS SECUNDÁRIOS SIMS
 | 3,38 |

Um sistema típico utilizado no método SIMS para análise qualitativa e quantitativa de materiais está esquematizado na figura A5.1.

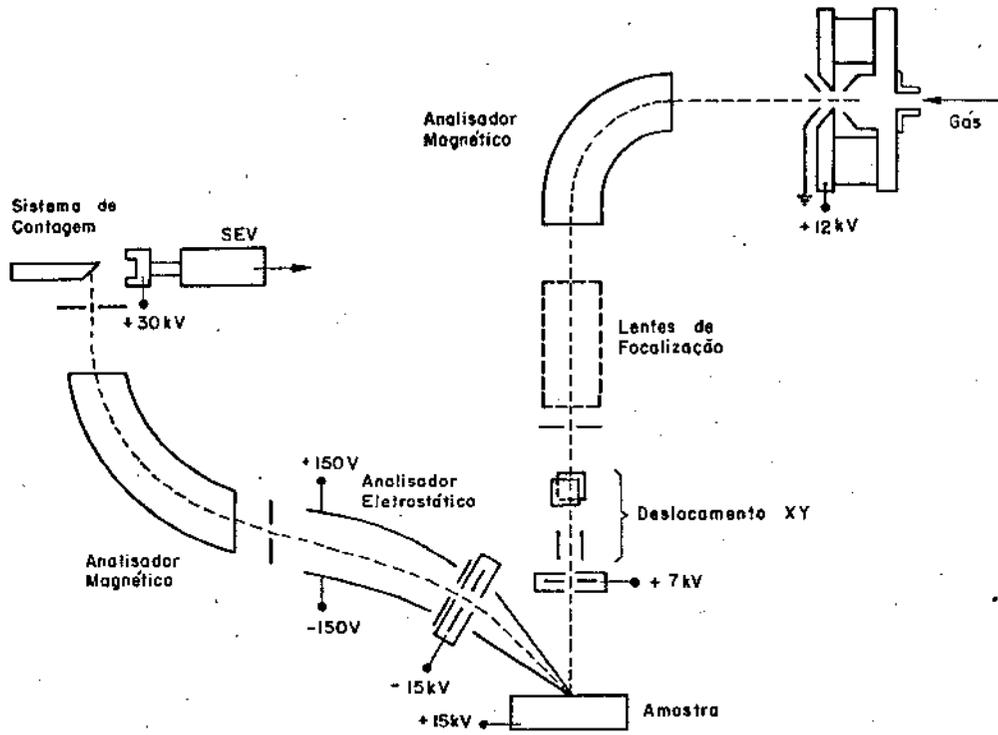


Figura A5.1 - Representação esquemática de um sistema SIMS.

A amostra é bombardeada em uma área de até $300 \mu\text{m}^2$, por um feixe de íons primários de $1 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$ de diâmetro. Os íons são extraídos de uma fonte de íons e acelerados por tensões de dezenas de kV, após terem sido separados por um analisador de massas. O bombardeamento provoca uma erosão catódica e ionização controladas dos átomos superficiais da amostra. Os íons arrancados são acelerados, analisados em um espectrômetro de massas magnético e contados no coletor de íons.

A avaliação quantitativa das impurezas da amostra é feita pela comparação relativa das contagens dos isótopos das impurezas e do material da amostra, considerando-se fatores como percentagens de ocorrência do isótopo na natureza, probabilidades de ionização simples e dupla, reação com os íons primários e neutralização dos íons secundários durante a aceleração.

BIBLIOGRAFIA

- | 1| Pfann, William G., *Zone Melting*, John Wiley and Sons, Inc., 1966.
- | 2| Schildknecht, Hermann, *Zone Melting*, Verlag Chemie/Academic Press, 1966.
- | 3| Ueda, R., Mullin, J.B., ed., *Crystal Growth and Characterization*, North-Holland Pub. Comp., 1975.
- | 4| Bridgers, H.E., Scaff, J.H., Shive, J.N., ed., *Transistor Technology*, vol. 1, D. van Nostrand Comp., Inc., 1958.
- | 5| Burris Jr., L., Stockman, C.H., Dillon, I.G., *Journal of Metals*, pg. 1017, 1955.
- | 6| Fischer, D., *J. Appl. Phys.*, vol. 44, nº 5, pg. 1977, 1973.
- | 7| Boltaks, B., *Diffusion et Défauts Ponotuels dans les Semi-Conducteurs*, Editions Mir, 1977.
- | 8| Burton, J.A., Prim, R.C., Slichter, W.P., *J. Chem. Phys.*, vol. 21, pg. 1987, 1953.
- | 9| Weisberg, L.R., Celmer, P.R., *Trans. Met. Soc. AIME*, vol. 221, pg. 889, 1961.
- | 10| Hall, R.N., *J. Phys. Chem.*, vol. 57, pg. 86, 1953.
- | 11| Mullin, J.B., Hulme, K.F., *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 17, pg. 1, 1960.
- | 12| Chalmers, B.J., *J. of Metals*, vol. 6, nº 5, Sec. 1, 1954.
- | 13| Chalmers, B.J., *Principles of Solidification*, John Wiley and Sons, Inc., 1964.
- | 14| Kapitza, P., *Proc. Roy. Soc. (London) Ser.A* 119, pg. 358, 1928.
- | 15| Pfann, W.G., *Trans. AIME*, vol. 194, pg. 747, 1952.
- | 16| Hartman, P., ed., *Crystal Growth: an Introduction*, North-Holland Pub. Comp., 1973.
- | 17| Isachenko, V., Osipova, V.; Sukomel, A., *Heat Transfer*, Mir Publishers, 1969.
- | 18| Cerâmica de Guarulhos S/A, contato pessoal.
- | 19| Condon, E.U.; Odishaw, H., *Handbook of Physics*, McGraw-Hill Book Comp., 1967.
- | 20| Technical Bulletin LL, Carborundum Company.
- | 21| de Avilez Filho, O.V., artigo a ser publicado.
- | 22| Hansen, W.L., Haller, E.E., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. NS-21, No. 1, pg. 253, 1974.
- | 23| Hubbard, G.S., Haller, E.E., Hansen, W.L., *Nucl. Inst. and Methods*, vol. 130, pg. 481, 1975.
- | 24| Annual Book of ASTM Standards, ASTM F389-73T, 1974.
- | 25| Pfann, W.G., *Trans. AIME*, vol. 197, pg. 1441, 1953.
- | 26| Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, Inc., 1969.
- | 27| Conwell, E.M., *Proc. IRE*, vol. 46, pg. 1281, 1958.
- | 28| Sze, S.M., Irvin, J.C., *Solid State Electron.*, vol. 11, pg. 599, 1968.

- | 29| Prince, M.B., Phys. Rev., vol. 92, pg. 681, 1953.
- | 30| Cuttriss, D.B., Bell Syst. Tech. J., vol. 37, pg. 711, 1958.
- | 31| Annual Book of ASTM Standards, ASTM F43, 1974.
- | 32| Kretly, L.C., Mammana, A.P., Codex RP-001, pg. 43, 1977.
- | 33| Shalimova, K.V., *Física de Los Semiconductores*, Editorial Mir, 1975.
- | 34| Trumbore, F.A., Bell Syst. Tech. J., vol. 39, pg. 205, 1960.
- | 35| Hansen, W.L., Haller, E.E., IEEE Trans. Nucl. Sci., vol. NS-21, No. 1, pg. 251, 1974.
- | 36| Kane, P.F., Larrabee, G.B., *Characterization of Semiconductor Materials*, McGraw-Hill Book Comp., 1970.
- | 37| Runyan, W.R., *Semiconductor Measurements and Instrumentation*, McGraw-Hill Book Comp., 1975.
- | 38| Brümmer, O., Heydenreich, J., Krebs, K.H., Schneider, H.G., ed., *Handbuch der Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*, Vieweg und Sohn, 1980.