

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Marina Rodrigues
de Aguiar E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 15/07/94.

[Assinatura]
ORIENTADOR

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA EUTÉTICA Sn-Se

Nº de Publicação

FEM 031/94

Marina Rodrigues de Aguiar

Trabalho apresentado à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Campinas
1994

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

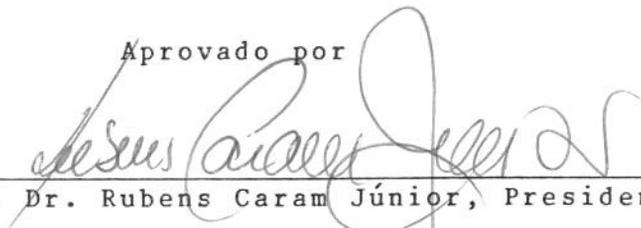
Tese de: Doutorado

Título da Tese: "Crescimento e Caracterização da Liga
Eutética Sn-Se"

Autora: Marina Rodrigues de Aguiar 8/93

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Júnior

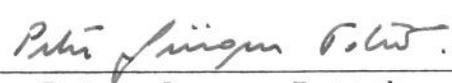
Aprovado por


Prof. Dr. Rubens Caram Júnior, Presidente


Prof. Dr. Roberto de Toledo Assumpção,


Prof. Dr. Paulo Roberto Mei,


Prof. Dr. José Roberto Gonçalves da Silva,


Prof. Dr. Peter Jurgen Tatsch.

Campinas, 15 de Julho de 1994

AGRADECIMENTOS

Prof. Rubens Caram Jr. pela orientação, amizade, e dedicação ao trabalho.

Prof. Paulo Roberto Mei, orientador do mestrado e do início do doutorado.

Prof. August F. Witt, orientador do Massachusetts Institute of Technology no doutorado "sanduíche", sua secretária Gloria Landahl e ao próprio Instituto.

Profª. Anne Corina Gottberg (*in memoriam*) da Faculdade de Engenharia Elétrica, Unicamp, pela colaboração, realização e discussão dos resultados obtidos com ensaios pelos métodos das quatro pontas e ponta-quente, e, pelo entusiasmo nas pesquisas com aproveitamento da luz solar com fonte de energia elétrica.

Profª. Iris Torriani, Coordenadora do Laboratório de Cristalografia Aplicada de Raios-X do Instituto de Física, Unicamp, pela colaboração na análise e discussão dos resultados de difração de raios-X.

Prof. Mauro Monteiro G. de Carvalho, Coordenador do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do Instituto de Física, Unicamp, pela colaboração na análise e discussão dos resultados de efeito Hall, José Lino Gonçalves pela execução dos ensaios e a Ariovaldo.

Do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica:

Profª. Ana Maria M. Nazar pelas informações sobre tratamento de imagens.

Prof. Carlos Suzuki pelas primeiras orientações sobre difração de raios-X.

Rita Helena Buzzo Jacon, Laboratório de Metalografia, pela colaboração e sugestões valiosas nos métodos metalográficos,

Cláudia Souto Cattani Aoki, pela execução das medidas de difração de raios-X,

Antonio Laerte Struziato e José Luís Lisboa, pela confecção do conjunto experimental e

Carmen Sílvia Barbetta Gambetta e José Daniel Pisoni Cedro, Secretaria do DEMA.

Adriano Delfino Tosi (*in memoriam*) e Fernando Zaramella Seccarelli, alunos de Iniciação Científica do DEMA.

Aos colegas, Valéria Maria Rosa, Sylvia Regina Domingues e Manassés da Costa Agra Mello do DEMA, e, Frank W. Embs e Satyavolu S. Papa Rao do MIT.

Marcos de Abreu Avila pelo fornecimento dos dados de difração de raios-X da Philips Instruments, do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas sob coordenação do Prof. Oscar Ferreira de Lima.

Airton Lourenço e Izabel, do Instituto de Física, Unicamp.

Roberto Benedito Borges da vidraria do Instituto de Física, Unicamp.

Ana Lúcia Alves Caram pela amizade, compreensão e incentivo.

Osrám do Brasil S/A, pela doação dos tubos de quartzo.

Trans Temp Co. (USA), pela doação do forno transparente com revestimento de ouro.

CNPq, pelas bolsas de doutorado no país e "sanduíche" no MIT.

FAPESP e FAEP, pelo financiamento parcial do trabalho.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na elaboração desse trabalho.

*A meus pais,
Alberto e Ercilia
e a
Maureen Sacks.*

RESUMO

A transformação eutética envolve um fenômeno muito particular, onde o resfriamento de um líquido produz um sólido polifásico, com propriedades bastante anisotrópicas, resultando em uma microestrutura marcada pelo arranjo alternado das fases. A microestrutura de solidificação das ligas eutéticas é muito diversa e depende principalmente da natureza da interface sólido/líquido das fases sólidas. A possibilidade de se utilizar ligas eutéticas como materiais compósitos pode ser vista como a principal justificativa para a elaboração de pesquisas voltadas à solidificação destas ligas. O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento do crescimento unidirecional da liga eutética Sn-Se através do processo Bridgman-Stockbarger e a caracterização microestrutural das amostras obtidas, pois a natureza lamelar dessa estrutura, com fases sólidas semicondutoras, torna esse material potencialmente útil na obtenção de células solares. O presente trabalho envolveu o desenvolvimento de um conjunto experimental que permitisse a selagem, o crescimento e a caracterização de amostras. A liga eutética Sn-Se foi crescida unidirecionalmente sob taxas de solidificação que variaram de 0,47cm/h a 3,07cm/h. A regularidade da estrutura eutética foi analisada em função da velocidade de crescimento, das temperaturas envolvidas no crescimento, da pureza química dos constituintes e da convecção na fase líquida. A caracterização da estrutura eutética foi elaborada com o desenvolvimento de técnicas metalográficas apropriadas e o uso de microscopia óptica e eletrônica de varredura e técnicas de difração de raios-X. Dentre os resultados obtidos pode-se citar a comprovação da dependência entre espaçamento lamelar e a taxa de crescimento e a constatação de que a presença da convecção no líquido aumenta as dimensões da microestrutura eutética. Além disso, observou-se que o espaçamento lamelar não é constante para uma determinada condição de crescimento e varia significativamente em torno de um valor médio. Finalmente, com objetivo de se analisar, de forma preliminar, a possibilidade de emprego da estrutura eutética como insumo na produção de células solares, medidas elétricas foram efetuadas. Os resultados dessa caracterização elétrica indicam que a confecção de células solares a partir da liga eutética Sn-Se é teoricamente possível.

ABSTRACT

In many eutectic alloys, directional solidification is likely to result in the formation of a fine anisotropic and regular structure of the lamellar or rod type. The development of specific microstructural characteristics depends upon the conditions at and the shape of the solid/liquid interface. To grow composite materials from eutectic alloys is the main proposal for research in this field. This work is concerned with the development of a directionally solidified Sn-Se eutectic, using the Bridgman-Stockbarger method. The Sn-Se eutectic presents lamellar structure. Microstructure characterization was performed in order to evaluate lamellar spacing, structure uniformity, phase composition, and semiconducting behavior. X-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy, four probe method, hot-probe, and Hall effect were used for the characterization. The analysed growing velocities (0.47cm/h to 3.07cm/h) and lamellar spacing uniformity have shown dependence on growing temperatures, components purity, and forced liquid convection. Also, varying lamellar spacing for the same growing conditions was an observed result. Liquid encapsulation technique showed improved microstructure uniformity. As the lamellar Sn-Se eutectic alloy forms multi/p-n/junctions, it is a potential material for photovoltaic devices and some solar cell designs are proposed.

ÍNDICE

	página
Capítulo 1	
Introdução	1.1
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1.1
1.2. APLICAÇÕES DE LIGAS EUTÉTICAS CRESCIDAS UNIDIRECIONALMENTE	1.2
1.3. OBJETIVOS DESTE TRABALHO	1.4
REFERÊNCIAS	1.6
Capítulo 2	
Aspectos Gerais da Conversão Fotovoltáica	2.1
2.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	2.1
2.2. CONCEITOS GERAIS SOBRE JUNÇÃO P-N	2.2
2.3. CONCEITOS TÉCNICOS PARA CONVERSÃO FOTOVOLTAICA	2.6
2.4. TIPOS DE CÉLULAS SOLARES	2.8
2.5. HETEROJUNÇÕES E MULTIJUNÇÕES	2.10
2.6. POLITIPISMO	2.14
2.7. COMPOSTOS SEMICONDUTORES SnSe E SnSe ₂	2.15
REFERÊNCIAS	2.18
Capítulo 3	
Técnicas de Crescimento de Cristais a partir do Líquido	3.1
3.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	3.1
3.2. SISTEMAS POR MENISCO	3.2
3.2.1. MÉTODO CZOCHRALSKI	3.2
3.2.2. MÉTODO DE FUSÃO ZONAL	3.5
3.3. SISTEMAS CONFINADOS	3.7
3.3.1. MÉTODO BRIDGMAN	3.8
REFERÊNCIAS	3.12

Capítulo 4

Ligas Eutéticas: Classificação e Teoria de Crescimento	4.1
4.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	4.1
4.2. CLASSIFICAÇÃO DE LIGAS EUTÉTICAS	4.2
4.2.1. ESTRUTURA NÃO-FACETADA/NÃO-FACETADA	4.6
4.2.2. ESTRUTURA NÃO-FACETADA/FACETADA	4.7
4.2.3. ESTRUTURA FACETADA/FACETADA	4.11
4.3. TEORIA DE CRESCIMENTO DE LIGAS EUTÉTICAS LAMELARES	4.12
4.4. DISTRIBUIÇÃO DE SOLUTOS NO LÍQUIDO INTERFACIAL NO CRESCIMENTO UNIDIRECIONAL	4.16
4.5. ANÁLISE E SOLUÇÃO DE JACKSON E HUNT	4.18
4.5.1. DISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO NO LÍQUIDO INTERFACIAL	4.19
4.5.2. CURVATURA MÉDIA DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO	4.23
4.5.3. SUPERESFRIAMENTO MÉDIO NA INTERFACÊ SÓLIDO LÍQUIDO	4.23
4.6. PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NO CRESCIMENTO EUTÉTICO	4.28
4.6.1. FLUXOS CONVECTIVOS NA FASE LÍQUIDA	4.28
4.6.2. GRADIENTE TÉRMICO NO LÍQUIDO	4.32
4.6.3. PRESENÇA DE IMPUREZAS NO SISTEMA EUTÉTICO	4.34
REFERÊNCIAS	4.36

Capítulo 5

Procedimento Experimental	5.1
5.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	5.1
5.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	5.1
5.3. CRESCIMENTO UNIDIRECIONAL	5.7
5.3.1. PROCEDIMENTO DE CRESCIMENTO	5.11
5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	5.13
5.4.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	5.13
5.4.1.a. MICROSCOPIA ÓPTICA	5.19
5.4.1.b. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	5.20
5.4.1.c. PROCESSAMENTO E ANÁLISE DE IMAGENS POR	

COMPUTADOR	5.21
5.4.1.d. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	5.22
5.4.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	5.24
5.4.2.a. MÉTODO DE PONTA QUENTE	5.24
5.4.2.b. MÉTODO DAS QUATRO PONTAS	5.25
5.4.2.c. MEDIDAS DE EFEITO HALL	5.27
REFERÊNCIAS	5.32

Capítulo 6

Apresentação, Análise e Discussão de Resultados	6.1
6.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	6.1
6.1.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES	6.1
6.1.1.a. IDENTIFICAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRABALHO	6.8
6.1.1.b. ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE BOLHAS DURANTE O CRESCIMENTO	6.8
6.1.1.c. PROCESSO DE HOMOGENEIZAÇÃO DA LIGA Sn-Se	6.10
6.2. CRESCIMENTO UNIDIRECIONAL DA LIGA EUTÉTICA Sn-Se	6.15
6.2.1. ANÁLISE QUANTITATIVA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA	6.58
6.3. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	6.62
6.4. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	6.81
REFERÊNCIAS	6.84

Capítulo 7

Modelos de Células Solares Baseadas na Estrutura Eutética	7.1
7.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	7.1
7.2. PREPARAÇÃO E CRESCIMENTO DA LIGA EUTÉTICA SnSe-SnSe ₂	7.1
7.3. PREPARAÇÃO DE LÂMINAS	7.2

Capítulo 8

Conclusões	8.1
------------	-----

ANEXOS

A. SIMBOLOGIA

A.1

B. TABELAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

B.1

Capítulo 1

Introdução

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A constante evolução tecnológica de equipamentos e processos industriais tem estimulado, de maneira vertiginosa, a busca por materiais diferenciados dos comumente disponíveis. Estes materiais são, de um modo geral, designados de "novos materiais".

Ao se realizar um exame, mesmo superficial, junto a setores que compõe uma moderna indústria, nota-se a existência de inúmeros tipos de novos materiais, tais como os compostos semicondutores, polímeros condutores e cerâmicas supercondutoras na indústria eletrônica, as superligas na indústria espacial e aeronáutica, as cerâmicas avançadas em diversas áreas, inclusive na indústria automobilística e os biomateriais na medicina.

A evolução notadamente acentuada da engenharia de materiais, a partir dos anos 50, resultou no desenvolvimento de materiais muito particulares, onde pode-se constatar propriedades mecânicas, eletrônicas, magnéticas, químicas e ópticas únicas.

A solidificação ou crescimento unidirecional de ligas de composição eutética permite obter microestruturas altamente anisotrópicas, formadas por mais de uma fase e orientadas de acordo com direções pré-estabelecidas e programáveis. Durante a solidificação, a fase líquida de composição eutética transforma-se em duas fases sólidas de características distintas e que crescem de forma adjacente.

A morfologia de uma microestrutura eutética é bastante diversa e depende das condições de solidificação que envolvem a direção de resfriamento, a velocidade de solidificação, a "pureza" da liga eutética e o gradiente térmico na interface sólido/líquido) e a natureza das fases sólidas, onde o principal item refere-se a propriedades termofísicas dessas fases.

Dentre estas morfologias, as ligas eutéticas dão origem às estruturas regulares e que encontram aplicação industrial. As estruturas regulares abrangem os eutéticos lamelares e

os fibrosos. No caso de estruturas lamelares, as fases sólidas em forma de lamelas, crescem alternadamente dando origem a uma morfologia semelhante a placas sobrepostas. Por outro lado, no caso de ligas eutéticas do tipo fibrosa, as frações volumétricas das fases é bastante diferente, sendo que a fase em menor quantidade dá origem às fibras e a de maior, à matriz. Quando o líquido de composição eutética é resfriado em uma direção, a estrutura resultante constitui-se de fases altamente ordenadas, dando origem a um material compósito natural.

1.2. APLICAÇÕES DE LIGAS EUTÉTICAS CRESCIDAS UNIDIRECIONALMENTE

Tentativas em se conceber uma técnica eficiente e de baixo custo para produção de materiais compósitos estruturais, ou seja, aqueles com propriedades mecânicas aprimoradas, pode ser considerada como a grande motivação, até recentemente, em se estudar as ligas eutéticas. Atualmente, além desses estudos também enfocarem os compósitos estruturais, grande parte deles objetiva a exploração de propriedades eletrônicas e magnéticas e também, propriedades mecânicas em altas temperaturas.

Uma revisão bastante completa das possibilidades oferecidas pelas ligas eutéticas foi elaborada por Galasso em 1967^[1]. Em tal estudo propõe-se que ligas eutéticas crescidas unidirecionalmente podem ter outras aplicações, além das estruturais. Como exemplo, pode-se citar as propriedades termoelétricas das ligas eutéticas Sb-InSb e Te-Bi₂Te₃, o alto efeito de magnetoresistividade no eutético NiSb-InSb, possibilitando a fabricação de dispositivos eletrônicos como transdutores e moduladores, as propriedades magnéticas do eutético Fe-FeSb e a supercondutividade do eutético Cd-Sn. Muitos outros trabalhos se sucederam na investigação de outras propriedades, que não as estruturais, nas ligas eutéticas. Por exemplo, Ditchek e co-autores^[2-5] têm publicado trabalhos sobre o compósito eutético Si-TaSi₂ que por apresentar junções *in situ* favorece a fabricação de transistores de alta voltagem, transistores de potência e emissores de campo para operação a vácuo ^[2;3;6-10]. Também outros compósitos dos sistemas M-MSi₂ e M-MGe₂^[11], onde M representa um metal contido no grupo Hf, Pr, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, V, W e Ti,

foram pesquisados sistematicamente. Esses compostos possuem microestruturas regulares do tipo fibrosa, que possibilitam a formação de material designado por SME (semiconductor-metal eutectic). A liga eutética formada pelo sistema Ti-Ge, estudada por Ditchek [12;13] apresentou grande potencial de aplicações, uma vez que a microestrutura obtida é regular para ampla faixa de taxas de crescimento e, dependendo do dopante empregado, pode-se obter matriz semicondutora (Ge) do tipo-n ou do tipo-p. Seguindo as características anisotrópicas dos compósitos eutéticos, esse sistema apresenta resistividade dependente da orientação. Dessa forma, na direção paralela à direção de crescimento, a resistividade é algumas ordens de grandeza menor que na direção perpendicular ao crescimento. Em 1978, Li^[14] introduziu um esquema básico de construção de células solares confeccionadas com materiais do tipo SME. Em tal estudo, a configuração das células segue o princípio de multijunções verticais, onde a fase metálica é utilizada como contato elétrico e elemento de reforço da fase semicondutora, fornecendo eficiência de conversão fotovoltaica da ordem de 18%.

Atualmente, além de pesquisas ligadas à área eletrônica, investiga-se, também, a possibilidade de se utilizar ligas eutéticas como materiais refratários, onde as características mecânicas dos mesmos devem ser mantidas mesmo em temperaturas elevadas. Um dos materiais refratários eutéticos mais promissores é obtido da liga Ti-Si e constituído das fases Ti e Ti_5Si_3 . Constatou-se que o intermetálico Ti_5Si_3 possui elevado ponto de fusão e ótimas propriedades mecânicas, principalmente quando são consideradas temperaturas elevadas. Além disso, esta liga tem elevada resistência à oxidação. Tais fatos fazem com que materiais compósitos obtidos deste sistema eutético sejam ideais para operações em temperaturas elevadas.

Dentro desse quadro de evolução de pesquisas com ligas eutéticas para aplicações não-estruturais, aparece o sistema Sn-Se, que ao ser solidificado unidirecionalmente, forma lamelas paralelas constituídas por SnSe e $SnSe_2$, dispostos alternadamente. Como esses compostos apresentam comportamento semicondutor tipo-p e tipo-n, respectivamente, a liga eutética fornece multijunções p-n com grande potencial para aplicação fotovoltaica. Esse material possui a grande vantagem da baixa temperatura de transformação eutética ($640^{\circ}C$), quando comparada com a de outros semicondutores utilizados para o mesmo fim, como Si e

GaAs.

Além disso, a área de junção numa célula solar com multijunções p-n é maior que a de uma célula solar com uma única junção. Devido à densidade de junções p-n extremamente alta, associada ao eutético semicondutor lamelar, é teoricamente possível se obter eficiência mais elevada na conversão de energia do que em células solares com monojunções.

Os dispositivos fotovoltaicos, convertendo luz solar diretamente em energia elétrica, são bastante atraentes como fonte de energia alternativa, pois, não só a quantidade de energia solar que incide na terra em 20 minutos se iguala à quantidade de energia consumida em um ano^[15], como também é um dispositivo limpo, isto é, transforma energia sem danos para o meio ambiente.

Do sistema Sn-Se, encontra-se na literatura vários trabalhos relacionados ao crescimento individual e caracterização dos compostos SnSe^[16-19] e SnSe₂^[16;20-22] e pouquíssimas publicações sobre a liga eutética SnSe-SnSe₂^[23-25].

1.3. OBJETIVOS DESTE TRABALHO

O objetivo geral deste trabalho é estudar o crescimento unidirecional da liga eutética formada pelos elementos Sn e Se, com vistas à produção de células solares.

Tal sistema foi selecionado como resultado dos seguintes fatos:

a. A estrutura eutética da liga Sn-Se é do tipo lamelar, as fases da estrutura eutética SnSe e SnSe₂, são compostos semicondutores, o que permite a obtenção de heterojunções e multijunções semicondutoras;

b. A temperatura eutética da liga Sn-Se é relativamente baixa, quando comparada à de semicondutores tradicionais (Si e GaAs);

c. A produção de microestruturas apropriadas para a confecção de células solares é feita em uma única etapa de processamento (solidificação unidirecional).

Como objetivos específicos do trabalho, foram selecionadas as seguintes metas:

a. Revisão da teoria de crescimento de ligas eutéticas;

b. Construção de um conjunto experimental que permita crescer unidirecionalmente

a liga eutética Sn-Se;

c. Aprimoramento de técnicas de selagem a vácuo e preparação de amostras da liga eutética Sn-Se;

d. Crescimento unidirecional da liga eutética Sn-Se;

e. Desenvolvimento de técnicas metalográficas para análise microestrutural por microscopia óptica;

f. Caracterização microestrutural por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura;

g. Caracterização elétrica das fases constituintes da estrutura eutética;

h. Identificação das taxas de crescimento do sólido, onde a estrutura lamelar é estável e análise da relação entre espaçamento lamelar (λ) e taxa de crescimento do sólido (V), a partir da identificação da constante K na equação:

$$\lambda^2 V = K \quad (1)$$

i. Análise do efeito da convecção imposta artificialmente no espaçamento lamelar;

j. Otimização da microestrutura eutética com relação à regularidade;

k. Proposição de uma metodologia de confecção de células solares a partir da estrutura eutética da liga Sn-Se.

REFERÊNCIAS

- [1] GALASSO, F.S. Unidirectional solidified eutectics for optical, electronic, and magnetic applications. J. Metals, 19:17, 1967.
- [2] DITCHEK, B.M. et alii. Depletion zone limited transport in Si-TaSi₂ eutectic composites. J. Appl. Phys., 63(6):1964-70, 1988.
- [3] DITCHEK, B.M. et alii. Novel high voltage transistor fabricated using the *in situ* junctions in a Si-TaSi₂ eutectic composite. Appl. Phys. Lett., 52(14):1147-9, 1988.
- [4] ROSSONI, P.G. et alii. Floating gate effects in high-power semiconductor-metal eutectic composite transistors. J. Appl. Phys., 70(5):2861-5, 1991.
- [5] KIRPATRICK, D.A. et alii. Measurements of vacuum field emission from biomolecular and semiconductor-metal eutectic composite microstructures. IEEE Trans. Plasma Sci., 19(5):749-56, 1991.
- [6] DITCHEK, B.M., LEVINSON, M. et alii. Si-TaSi₂ *in situ* junction eutectic composite diodes. Appl. Phys. Lett., 49(24):1656-8, 1986.
- [7] DITCHEK, B.M. et alii. Novel high quantum efficiency Si-TaSi₂ eutectic photodiodes. Appl. Phys. Lett., 51:267-9, 1987.
- [8] DITCHEK, B.M. et alii. Microstructure of Czochralski-grown Si-TaSi₂ eutectic composite. J. Crys. Growth, 102:401-12, 1990.
- [9] LEVINSON, M. et alii. High voltage floating gate array transistors. Electr. Lett.,

26:777-8, 1990.

- [10] LEVINSON, M. et alii. Electrical microcharacterization of Si-TaSi₂ eutectic composite transistors by three-terminal electron-beam-induced conductivity. J. Appl. Phys., 70(2):1011-15, 1991.
- [11] HELBREN, N.J. & HISCOCKS, S.E.R. Silicon and germanium-based eutectics. J. Mat. Sci., 8:1744-50, 1973.
- [12] DITCHEK, B.M. Preparation and electrical properties of a directionally solidified Ge-TiGe₂ eutectic. J. Appl. Phys., 57(6):1961-7, 1985.
- [13] DITCHEK, B.M. Bridgman and Czochralski growth of Ge-TiGe₂ eutectic composites. J. Crys. Growth, 75:264-9, 1986.
- [14] LI, C.H. Eutectic and cellular solar cells. In: Proc. 13th IEEE Photov. Spec. Conf., vol.1, New York, 1978. p.294-7.
- [15] MURTHY, M.R.L.N. Solar cells and their industrial applications. In: Advances in Materials Technology: Monitor. n. 31, Vienna, UNIDO, 1993. p.1-31.
- [16] BHATT, V.P. et alii. Growth and characterization of SnSe and SnSe₂ single crystals. J. Crys. Growth, 96:649-51, 1989.
- [17] SINGH, J.P. & BEDI, R.K. - FTO/SnSe heterojunction for photovoltaic conversion. Jpn. J. Appl. Phys., 29(5):L792-3. 1990.
- [18] MAIER, H. & DANIEL, D.R. SnSe single crystals: sublimation growth, deviation from stoichiometry and electrical properties. J. Elect. Mat., 6(6):693-704, 1977.

- [19] YU, J.G. et alii. Growth and electronic properties of the SnSe semiconductor. J. Crys. Growth, 54:248-52, 1981.
- [20] ACHARYA, S. & SRIVASTAVA, O.N. Occurrence of polytypism in SnSe₂. J. Crys. Growth, 55:395-7, 1981.
- [21] AGARWAL, M.K. et alii. Growth of SnSe₂. J. Mat. Sci. Lett., 8:660-2, 1989.
- [22] AGARWAL, M.K. et alii. Growth of large size crystals of SnSe₂ using a direct transport method. J. Crys. Growth, 110:553-8, 1991.
- [23] YUE, A.S. & YU, J.G. Semiconducting behavior of eutectic composites. In: Proc. 4th Int. Conf. Composite Mat., Tokyo, Japan Soc. Comp. Mat., 1982. p.1369-75.
- [24] ALBERS, W. & VERBÈRKT, J. The SnSe-SnSe₂ eutectic; a p-n multilayer structure. J. Mat. Sci., 5:24-8, 1970.
- [25] SHINOHARA, K. et alii. Microstructural characterization of unidirectionally frozen *in situ* Sn-Se eutectic composites. Sādhanā, 11(3-4):397-409, 1987.

Capítulo 2

Aspectos Gerais da Conversão Fotovoltáica

2.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As células solares ocuparam posição de curiosidade de laboratório por mais de cem anos, até que a tecnologia para as produzir encontrasse desenvolvimento, o que só ocorreu nos últimos trinta anos. Utilizadas inicialmente em aplicações espaciais, têm encontrado, mais recentemente, uso em sistemas terrestres como fonte alternativa de energia, pois as fontes tradicionais de energia fóssil como carvão, petróleo e gás, não só são limitadas, como também contribuem para mudanças climáticas imprevisíveis e, talvez, irreversíveis, através da emissão de dióxido de carbono. Também a energia nuclear tem sido desacreditada como energia alternativa de longo prazo devido à conscientização relativa aos problemas de poluição ambiental. Sob esses aspectos, a luz solar, que é fonte limpa de energia, oferece uma opção plausível para os problemas mundiais de produção de energia^[1;2], pois espera-se que o sol tenha vida estável nos próximos dez bilhões de anos^[3], com energia radiante constante da ordem de 1.353W/m^2 , definida como a constante solar, medida fora da atmosfera e perpendicular à direção do sol, também chamada de radiação AM0 (*air mass zero*)^[4]. A radiação que atinge a superfície da terra medida perpendicularmente em relação ao zênite é chamada de AM1 e é da ordem de 925W/m^2 ^[3].

A operação de células solares ocorre devido ao efeito fotovoltaico, descoberto por Becquerel em 1839, que observou o aparecimento de pequenas correntes e voltagens ao se expor à luz solar, placas metálicas mergulhadas em eletrólitos adequados. O primeiro material no estado sólido que apresentou voltagem significativa ao ser exposto à luz foi o selênio, em 1876. Mais tarde, o óxido de cobre também demonstrou o mesmo efeito. Entretanto, o estudo dessa tecnologia só se iniciou em 1954, com a fabricação por difusão de junção p-n em silício. Quase coincidente com o começo da tecnologia da célula solar

de silício, também se desenvolveu a heterojunção (a ser descrito mais adiante) sulfeto de cobre/sulfeto de cádmio, que serviu de base para a atual pesquisa com filmes finos para células solares. Porém, somente com o advento da exploração espacial e conseqüente necessidade de fonte de energia de longa duração as células solares encontraram real desenvolvimento e, em 1958, a primeira célula solar de silício era usada no espaço^[1;3].

A crise política no Oriente Médio e o embargo de petróleo no início da década de 1970 ativou o interesse por células solares como fonte de energia alternativa para aplicações terrestres. O aumento das pesquisas resultou não só na melhora da eficiência das células e certa redução dos custos de energia, como também no desenvolvimento de outros materiais e dispositivos fotovoltaicos. Entretanto, o ambicionado progresso da tecnologia solar como fonte de energia competitiva ainda não ocorreu. Parte porque as eficiências ainda estão abaixo do esperado e parte porque as fontes fósseis e nucleares ainda são de baixo custo quando comparadas à conversão fotovoltaica. Porém, uma comparação detalhada entre os sistemas convencionais e um sistema de energia alternativa não é trivial e deveria considerar o custo total para a sociedade, incluindo efeitos climáticos e ambientais, subsídios embutidos ou produção intermediária de outros bens. Esses custos externos apenas começam a ser computados na política de energia de alguns países^[1].

Um sistema fotovoltaico compõe-se de vários componentes começando pela célula solar, progredindo para um módulo, daí para um conjunto de módulos e, finalmente, para a planta completa. Examinando-se, individualmente, cada componente, ainda o maior obstáculo para a total praticabilidade tecnológica é o componente básico, ou seja, a célula solar^[1]. Portanto, somente o desenvolvimento de técnicas de baixo custo combinadas à células de alta eficiência, utilizando novos materiais e novos conceitos de células, poderão tornar essa tecnologia competitiva, pois é uma alternativa realista e promissora para produção de energia no futuro.

2.2. CONCEITOS GERAIS SOBRE JUNÇÃO P-N

Antes de se discutir os aspectos técnicos da conversão fotovoltaica propriamente

dita, é conveniente descrever certos conceitos sobre dispositivos eletrônicos.

Um semiconductor monocristalino dopado em uma parte com um material tipo-p e em outra com um tipo-n forma uma junção p-n, cuja teoria serve como fundamento da física de dispositivos semicondutores, dos mais simples aos mais sofisticados^[5;6].

A fabricação básica dessas junções ocorre de várias maneiras, a saber: por formação de liga, por crescimento epitaxial, por difusão térmica ou por implantação iônica de material tipo-p ou tipo-n em um substrato semiconductor que já é tipo-n ou p^[6]. A produção do substrato se dá pelo crescimento do monocristal semiconductor que deverá estar extremamente puro para que se possa acrescentar a ele, controladamente, impurezas que o tornarão tipo-p ou tipo-n, conforme o dopante seja um receptor ou doador de eletrons em relação ao material do substrato, respectivamente. Uma junção p-n para um diodo pode ser esquematizada, em uma dimensão, como mostra a figura 2.1.

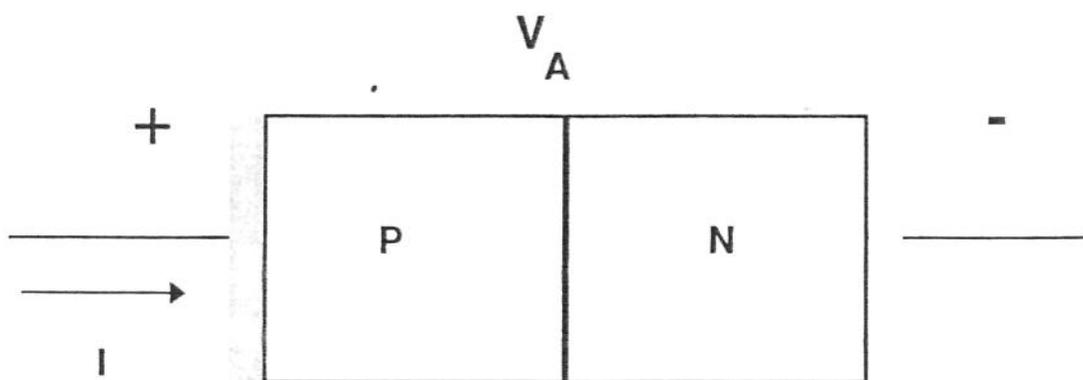


Figura 2.1. Diagrama esquemático da polaridade em um diodo formado por uma junção p-n.

Quando um material tipo-p é colocado em contato com um material tipo-n através de uma junção, haverá o aparecimento de cargas (*space charges*) nos dois lados da junção. Ou seja, positivas no lado n devido aos átomos doadores ionizados e negativas no lado p devido aos átomos receptores ionizados, conforme figura 2.2. Essas cargas são fixas na

rede cristalina, havendo, portanto, uma densidade líquida de cargas. Da lei de Gauss, uma densidade de cargas implica na existência de um campo elétrico e, portanto, numa diferença de potencial^[7]. A região entre essas carga é chamada de região de depleção e a voltagem criada, é chamada de potencial interno (*built-in potential*), V_{bi} .

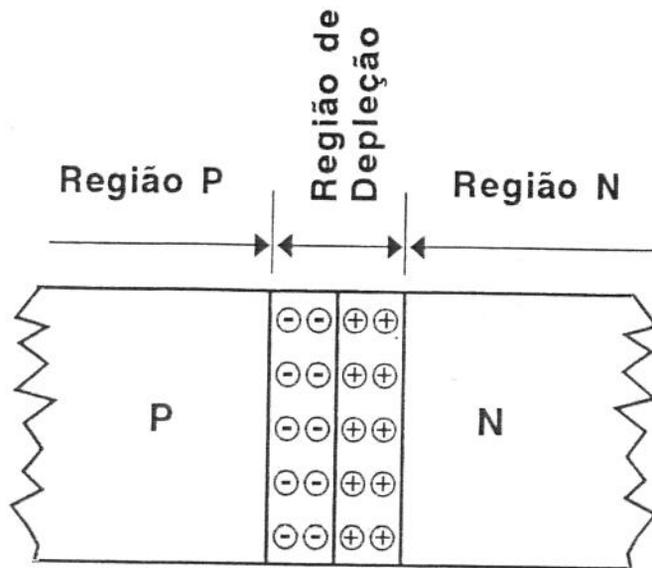


Figura 2.2. Arranjo de cargas em uma junção p-n.

O modelo de bandas de energia pode ser aplicado a uma junção p-n e um diagrama simplificado para essa junção em equilíbrio térmico é mostrado na figura 2.3, onde E_F é a energia de Fermi, cujo nível deve ser constante independente da posição no equilíbrio térmico, E_C é a energia do limite inferior da banda de condução, E_V é o limite superior da banda de valência e E_g é a banda proibida, que é invariável com as regiões das junções por se tratar de um único semiconductor.

Considerando-se a figura 2.1, com uma diferença de potencial positiva aplicada à região-p e diferença de potencial negativa aplicada à região-n, o diodo terá corrente fluindo facilmente na direção indicada (*forward bias*), aumentando rapidamente com pequenos incrementos à voltagem. Quando tensão negativa for aplicada à região-n (*reverse bias*), pouquíssima corrente fluirá no sentido contrário ao da flecha que indica o sentido de I . Pode-se, então, traçar uma curva I-V, como a da figura 2.4, que será característica de

cada material^[8].

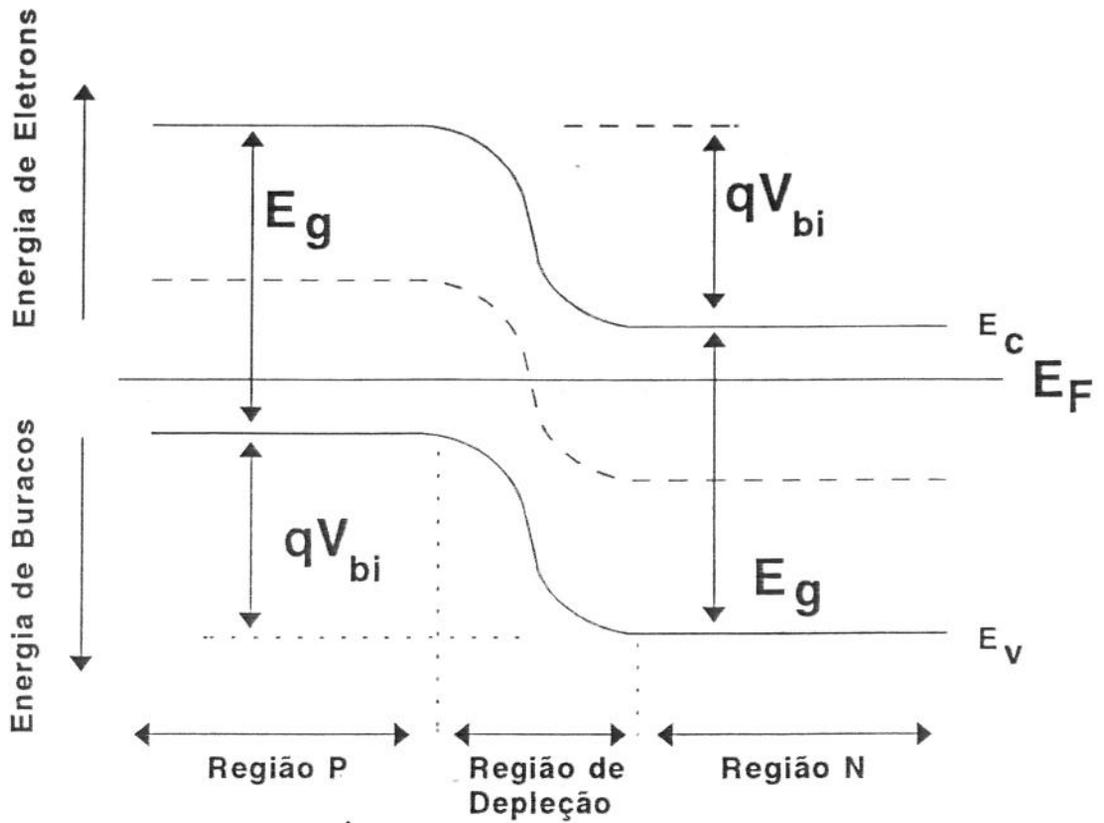


Figura 2.3. Diagrama simplificado de banda de energia para uma junção p-n em equilíbrio térmico.

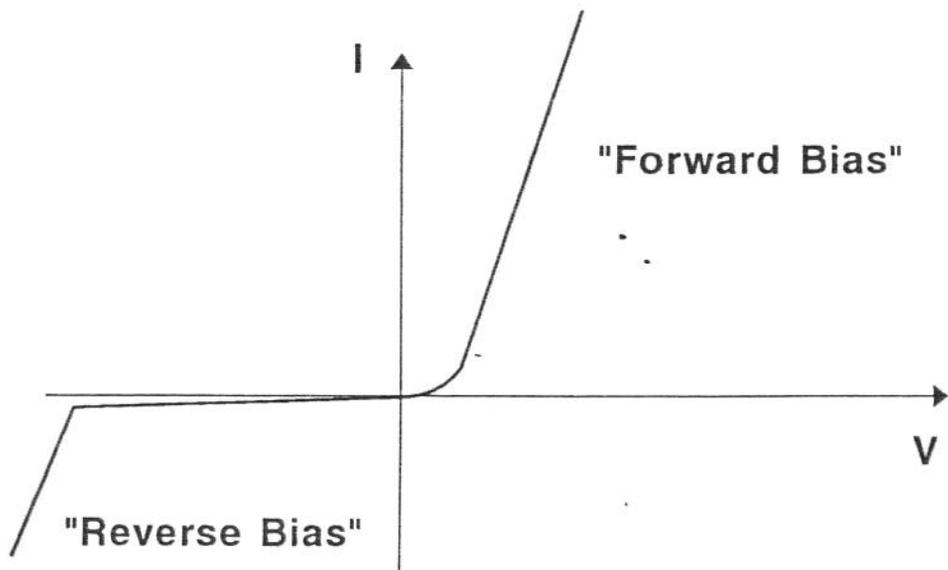


Figura 2.4. Curva I-V característica.

2.3. CONCEITOS SOBRE CONVERSÃO FOTOVOLTAICA

Os materiais semicondutores, usados para converter luz solar diretamente em energia elétrica, utilizam um processo físico fundamental em que um fóton, penetrando o semicondutor e sendo absorvido, pode gerar um par elétron-lacuna. Como as cargas do par são opostas, podem ser separadas por um campo elétrico interno e coletadas por dois contatos, gerando uma voltagem e uma fotocorrente (*photocurrent*), caso esses dois contatos estiverem conectados externamente. Campos elétricos internos ocorrem em semicondutores devido às cargas (*space charges*) nas junções, como visto anteriormente. O princípio de dispositivo eletrônico mais usado para célula solar é o de um diodo ou junção p-n^[1].

O diagrama I-V para células solares é semelhante ao mostrado na figura 2.5. Na figura 2.6., o mesmo diagrama é apresentado rebatido para o primeiro quadrante.

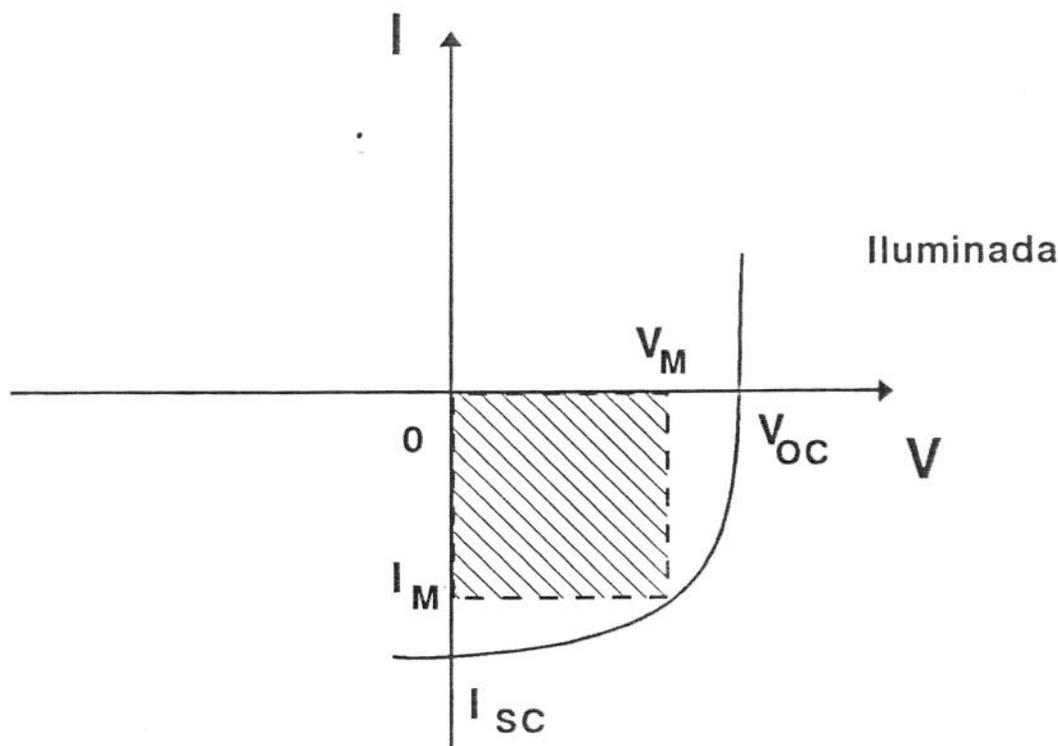


Figura 2.5. Curva I-V para células solares iluminadas.

Em geral, nas células solares a voltagem máxima (voltagem de circuito aberto, V_{oc}) que pode ser obtida é limitada pela banda proibida do material, enquanto a fotocorrente gerada é determinada pela excitação óptica e pelo processo de recombinação. A geração de pares elétron-lacuna ocorre se a energia do fóton incidente for suficiente para excitar elétrons para banda de condução dos semicondutores. Fótons com menores energias não contribuem para a fotocorrente e fótons com energias maiores que a da banda proibida geram elétrons que transformam parte de sua energia em calor até que consigam ocupar estados de energia no limite inferior da banda de condução. Portanto, materiais com pequena banda proibida não apenas desperdiçam energia de parte dos fótons, como também possuem baixa voltagem de circuito aberto que, por conseguinte, reduz a eficiência de conversão de energia das células solares. Conseqüentemente, para células solares com uma única junção, os fótons com energia em torno de E_g são os mais eficientemente utilizados. Cálculos teóricos mostram que E_g da ordem de 1,5eV são os melhores com relação à distribuição espectral de energia da luz solar na terra^[1].

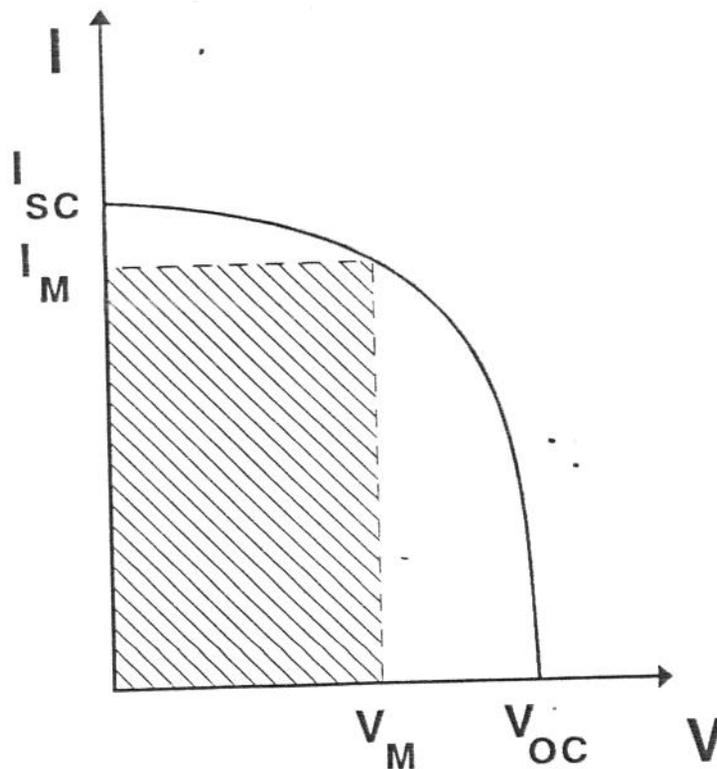


Figura 2.6. Típica curva I-V observada em células solares.

Dessa forma, pesquisas têm se direcionado para semicondutores com valores de E_g mais adequados ao espectro da luz solar e, portanto, com maior potencial para eficiências maiores, como é o caso dos compostos GaAs, CdTe, InP e CdS, por exemplo^[1]. Entretanto, o desenvolvimento de células solares baseadas em silício cristalino (monocristalino, policristalino e na forma de fitas) é o mais proeminente, pois, apesar do Si possuir $E_g=1,12\text{eV}$ indireto, agrega maturidade tecnológica devido ao seu amplo emprego em microeletrônica, abundância na crosta terrestre e, do ponto de vista ambiental, não ser tóxico.

2.4. TIPOS DE CÉLULAS SOLARES

Quanto a outros conceitos tecnológicos de dispositivos eletrônicos empregados em células solares, pode-se citar: heterojunções, onde os materiais dos dois lados da junção são semicondutores diferentes, junções formadas por metal-semicondutor (contato Schottky) e junções metal-isolante-semicondutor (MIS). Esses exemplos são de estruturas convencionais que por serem utilizadas em outros dispositivos microeletrônicos, agregam o rápido desenvolvimento da tecnologia de semicondutores. Entretanto, diferentes conceitos para células solares também têm sido estudados. Por exemplo, em células fotoeletroquímicas o campo elétrico interno pode ser criado na superfície de um semicondutor quando em contato com um eletrólito. Apesar da mínima exigência de processamento, há vários problemas técnicos a serem resolvidos, como a corrosão do semicondutor^[1].

Outro exemplo, é o de filme fino. Para os semicondutores com alto coeficiente de absorção, camadas com espessura de alguns microns são suficientes para absorver luz. Dessa forma, os pares elétron-lacuna podem ser gerados perto ou na junção, reduzindo a perda de portadores por recombinação. Porém, é uma técnica de custo muito elevado. Para se cortar os custos de produção, nesse caso, é necessário desenvolver ou aplicar técnicas mais baratas e obter filmes finos de qualidade inferior. Uma das tecnologias mais avançadas nessa direção é a deposição de silício amorfo. Comparado com o Si monocristalino, possui estrutura de banda diferente e maior absorção, de modo que pode ser usado como filme fino. As propriedades fotovoltaicas desse material têm sido exploradas por mais de dez anos e células solares com Si amorfo já estão comercialmente disponíveis na forma de pequenos dispositivos eletrônicos

como relógios e calculadoras. Apesar disso, problemas fundamentais relativos à melhoria da eficiência e estabilidade do material não foram resolvidos, constituindo um obstáculo para utilização em larga escala^[9;10].

Os compostos ternários e quaternários são outra classe de semicondutores aberta à exploração tanto para filmes finos como para lâminas cortadas de lingotes^[1].

Nenhum dos semicondutores fotovoltaicos possui E_g que permita utilizar todo o espectro de distribuição da luz solar. A seleção de uma E_g ótima para o material da célula solar pode ser considerada um compromisso entre escolher uma E_g larga o suficiente de modo a não se perder muitos elétrons e estreita o suficiente para permitir que quantidade razoável de ftons possam criar o par elétron-lacuna. Uma estratégia para sobrepujar o problema é usar semicondutores com E_g diferentes que sejam otimizadas para diferentes faixas de comprimento de onda do espectro. Dois modelos de dispositivos conhecidos e desenvolvidos para esse fim são o "divisor de espectro" (*spectrum splitting*) e a célula "tandem". No primeiro caso a luz solar é dirigida para a célula apropriada por espelhos espectralmente sensíveis. No segundo caso, dois ou mais semicondutores diferentes são empilhados uns sobre os outros. Por exemplo, um material com E_g larga no topo, para absorver a parte azul do espectro e deixar passar a parte vermelha com comprimentos de onda maiores, que será absorvida pelo semicondutor de baixo, com E_g menor. Esse conceito de célula "tandem" tem demonstrado ser bastante eficiente em alguns casos. Uma célula "tandem" de GaAs-Si pode atingir valores de eficiência da ordem de 30%^[9]. Essa estratégia também oferece muitas concepções de células com semicondutores compostos cujas E_g possam ser modificadas pela composição^[1].

Outra aproximação plausível para redução de custos de transformação fotovoltaica é concentrar luz solar na área ativa da célula. Isso requer, além da célula solar propriamente dita, elementos de concentração como espelhos e lentes, e, possivelmente, um sistema de direcionamento do painel em relação ao sol, pois, quanto maior for a razão de concentração, menor a faixa de ângulos de raios de luz que o sistema pode aceitar. Concentração de luz provoca aumento da temperatura de operação, o que diminui a eficiência ou requer um sistema adicional de resfriamento^[9].

Nos últimos anos a pesquisa tem aumentado enormemente o conhecimento sobre os

aspectos estruturais, eletrônicos e tecnológicos dos semicondutores, principalmente devido à aplicação desses materiais em microeletrônica. A melhora dos semicondutores fotovoltaicos, certamente, pode ocorrer empregando-se esses conhecimentos a novos processos que, juntamente com projetos inovadores de células, podem gerar dispositivos com eficiência mais elevada e custo mais baixo.

2.5. HETEROJUNÇÕES E MULTIJUNÇÕES

Uma alternativa interessante na conversão fotovoltaica seria a utilização de uma estrutura que possibilitasse o uso de heterojunções e multijunções, pois, teoricamente, aumentaria a eficiência.

As heterojunções, como já citado, junções formadas entre dois semicondutores diferentes, têm sido extensivamente estudadas devido às suas aplicações muito importantes em dispositivos como, por exemplo, lasers, diodo de emissão de luz, fotodetectores e células solares. A formação de heterojunções em camadas periódicas com espessuras da ordem de 100Å leva à estrutura "*superlattice*" e formação de dispositivos quânticos^[11]. Um diagrama simplificado de banda de energia para uma heterojunção p-n é mostrado na figura 2.7^[12].

Supondo-se que energia ($h\nu$) incida no dispositivo da figura 2.2 através de E_{g1} , ou seja, o lado n. Luz com energia menor que E_{g1} mas, maior que E_{g2} passará através do primeiro semicondutor que agirá como uma janela, e, será absorvido pelo segundo semicondutor. Portadores criados na região de depleção e dentro do comprimento de difusão da junção serão coletados de modo similar a uma homojunção p-n de uma célula solar. Luz com energia maior que E_{g1} será absorvida pelo primeiro semicondutor e os portadores gerados dentro do comprimento de difusão da junção ou na região de depleção também serão coletados^[12]. As vantagens das células solares com heterojunções sobre as convencionais p-n incluem:

a. Melhoramento da resposta espectral para ondas de menor comprimento, se E_{g1} for suficientemente larga para que os ftons de alta energia sejam absorvidos dentro da região de depleção do segundo semicondutor;

b. Resistências em série mais baixas, se o primeiro semicondutor puder ser altamente dopado sem afetar suas características de transmissão de luz;

c. Tolerância a alta radiação se o primeiro semiconductor for espesso além de possuir banda proibida mais larga.

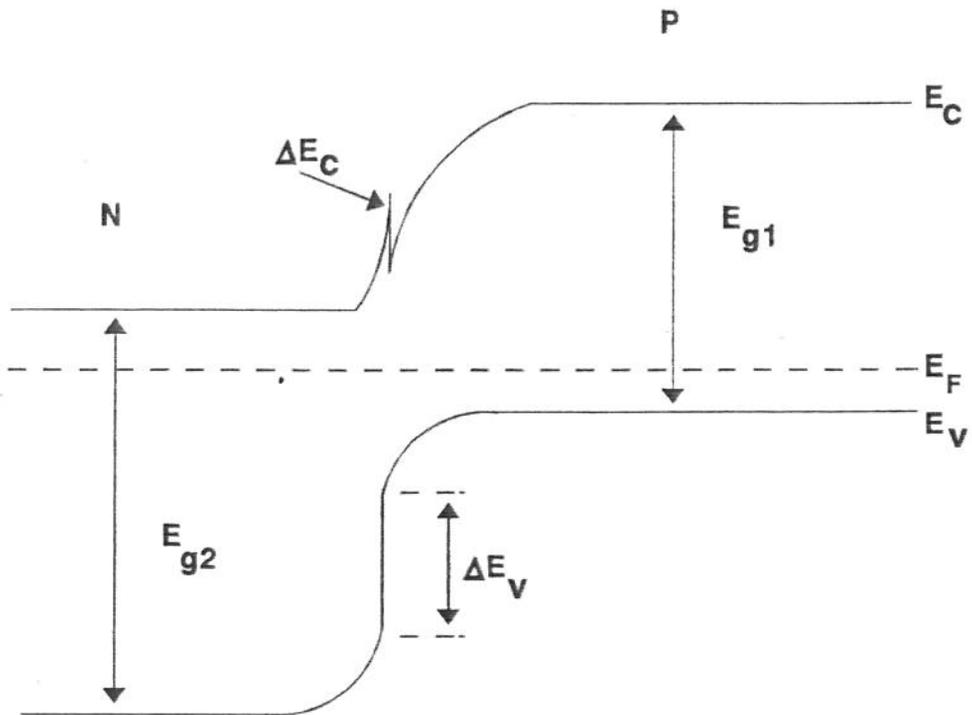


Figura 2.7. Diagrama simplificado de banda de energia para uma heterojunção p-n em equilíbrio térmico.

Multijunções verticais é um conceito interessante aplicável à células solares, onde luz incide numa direção paralela à junção ao invés de perpendicular, como em células convencionais, trazendo importantes conseqüências, salientando-se o fato de que a resposta

espectral (no caso ideal) se torna elevada em todos os comprimentos de onda, conduzindo a uma alta eficiência. As principais características das células solares podem ser entendidas com a ajuda das figuras 2.8 a 2.11^[13].

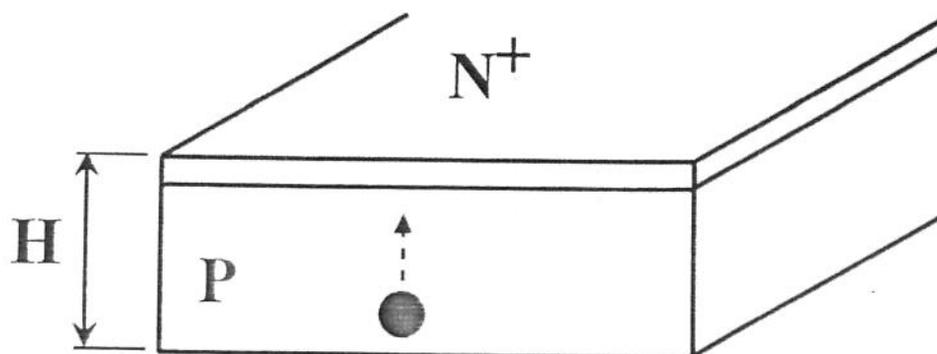


Figura 2.8. Célula solar do tipo convencional.

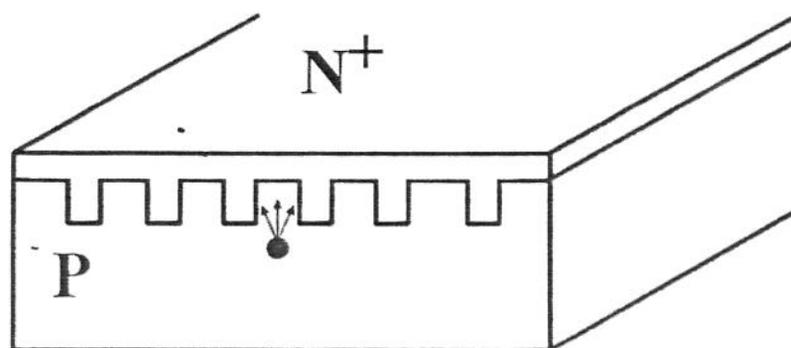


Figura 2.9. Célula solar do tipo híbrida.

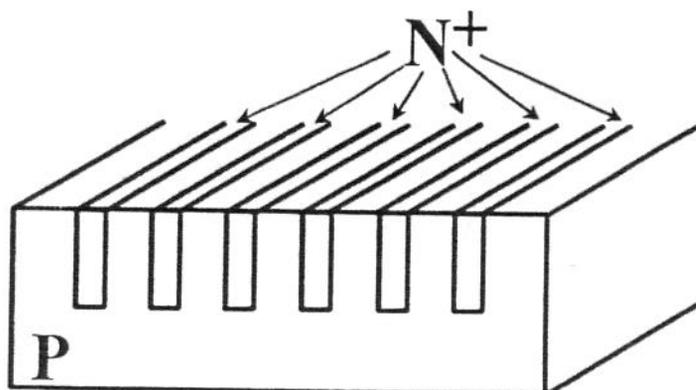


Figura 2.10. Célula solar do tipo multijunção.

Na figura 2.8, onde se observa uma célula solar convencional, luz incidente na superfície cria pares elétron-lacuna a uma profundidade que depende do coeficiente de absorção, ftons com comprimentos de onda longos criam portadores minoritários no fundo do material que devem difundir para a borda da junção de modo a serem coletados. Quanto maior o comprimento de onda, maior a distância que os portadores devem percorrer e, portanto, maior a chance de perda por recombinação^[13].

Na figura 2.9, regiões-n verticais foram introduzidas na estrutura convencional. Os portadores gerados no fundo do material têm, agora, uma distância menor para percorrerem até alcançarem as bordas das junções, e, se a espessura entre as regiões-n verticais for menor que o comprimento de difusão, a probabilidade de coleta de portadores é elevada. A resposta espectral para comprimentos de onda longos será maior que para a estrutura anterior, enquanto para comprimentos de onda menores a resposta será a mesma que antes devido a perdas na região-n da superfície^[13].

Na figura 2.10, a camada n cobrindo a estrutura foi eliminada, permitindo que portadores gerados em qualquer lugar entre as regiões-n verticais tenham igual probabilidade de atingir as bordas das junções uma vez que recombinação na superfície é desprezível, e, portanto, a resposta espectral é uniformemente maior em toda região de comprimentos de onda da luz solar^[13]. As junções individuais nas figuras 2.9 e 2.10 são conectadas em paralelo pela própria natureza da confecção do dispositivo (as regiões-n são unidas em um lado da lâmina). Se as regiões-n se estenderem por toda a lâmina, então as

junções podem ser conectadas tanto em paralelo como em série. A figura 2.11 mostra as duas possibilidades.

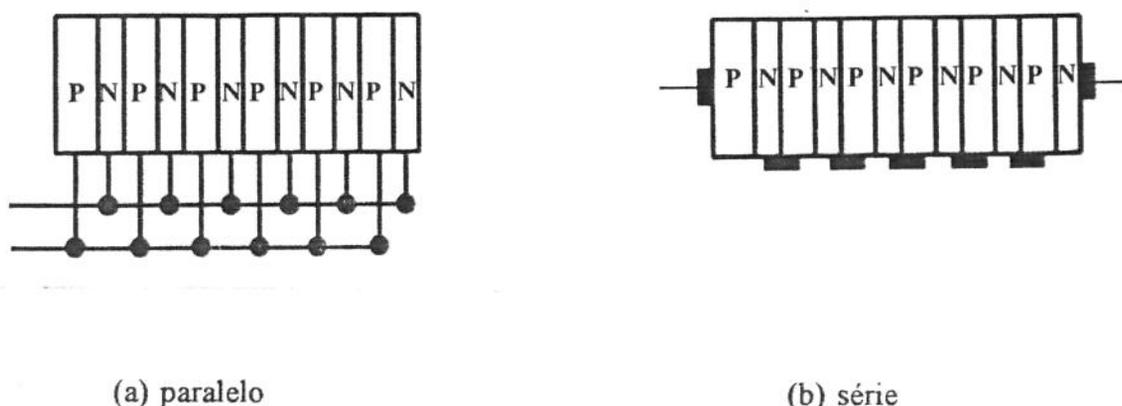


Figura 2.11. Arranjos das conexões em células solares do tipo multijunção.

Na figura 2.11.a, onde as junções são conectadas em paralelo, a fotocorrente será elevada, enquanto a voltagem ficará menor ou igual a de uma única junção. Com conexão em série, como na figura 2.11.b, a fotocorrente será baixa, mas a voltagem alta e, em princípio, igual à soma das voltagens de cada junção^[13].

2.6. POLITIPISMO

Até aproximadamente 1983, os estudos de politipismo em cristais era usualmente efetuado "*post factum*", ou seja, cristais, quer crescidos artificialmente, quer encontrados na natureza, eram estudados e suas propriedades morfológicas, estruturais, eletrofísicas e várias outras, eram investigadas primeiro e então as hipóteses dos mecanismos de formação acidental da modificação politípica eram sugeridos. Apesar de algumas teorias e suposições da natureza do politipismo em cristais terem sido concebidos, não houve praticamente nenhuma tentativa de produzir cristais com a estrutura politípica desejada de uma maneira controlada. Pode parecer surpreendente que o primeiro progresso sério do crescimento controlado de cristais com estruturas politípicas específicas, tenha sido feito com SiC - o primeiro material em que o fenômeno de politipismo foi descoberto, o qual

tem crescimento envolvendo inúmeras dificuldades, sendo o seu controle e reprodutibilidade bastante difíceis. Para exemplificar tais obstáculos é suficiente apenas mencionar a temperatura de crescimento do cristal: 2000 - 2700⁰C e propriedades reativas bastante intensas dos componentes de SiC (silício e carbono) para se verificar o grau de dificuldade em se trabalhar com esse material^[14].

O SiC é um exemplo clássico de politipismo que é caracterizado por uma seqüência de empilhamento não-aleatório. Cada seqüência se repete várias vezes no interior do cristal. No caso do SiC, que ocorre não só nas seqüências 012012... quando exibe estrutura cúbica, e 010101... quando cristal hexagonal, existem também outras 45 seqüências conhecidas envolvendo o empilhamento de camadas hexagonais^[15].

2.7. COMPOSTOS SEMICONDUTORES SnSe E SnSe₂

Em 1956 Mooser e Pearson^[16] foram os primeiros a demonstrarem as propriedades semicondutoras do composto SnSe, através de medidas da resistividade e sua dependência da temperatura e da constante de Hall. Anos antes (1941) Davidenko^[17] mencionou que o composto SnSe era semicondutor sem, entretanto, citar qualquer tipo de medida para essa conclusão. Desde então, vários trabalhos a respeito desses dois compostos IV-VI têm sido publicados.

A estrutura do monocristal SnSe é ortorrômbica^[18;19;20] com os seguintes parâmetros de rede à temperatura ambiente: $a=4,44\text{Å}$, $b=4,15\text{Å}$ e $c=11,5\text{Å}$, ou $a=4,46\text{Å}$ e $b=4,19\text{Å}$ ^[21]. O SnSe₂ geralmente se cristaliza com a estrutura do CdI₂^[22], ou seja, a unidade estrutural básica consiste de duas camadas de átomos de Se na estrutura hexagonal compacta, com átomos de Sn ocupando os buracos octaédricos entre as camadas de selênio^[23]. Esses materiais monocristalinos pertencem à classe dos cristais em camadas (*layered crystals*)^[20;21;23;24;25;26], isto é, as ligações entre as camadas são muito mais fracas do que as ligações dentro de uma mesma camada, isso permite que as camadas se empilhem umas sobre as outras em diferentes seqüências, exibindo, assim, politipismo^[27]. Esses cristais são, portanto, altamente anisotrópicos em suas propriedades^[18;21;23;25;28], crescem ao longo do eixo-c^[21;28;29;30] e podem ser facilmente clivados na direção perpendicular a esse eixo no plano (001)^[21;29;31].

As temperaturas de fusão são baixas, 860°C para o SnSe e 657°C para o SnSe₂. Acredita-se que a característica n e p possa ser causada por defeitos pontuais de Sn nos monocristais^[18].

A respeito do sistema eutético SnSe-SnSe₂ pouquíssimos trabalhos foram publicados. Sabe-se que o cristal eutético obtido por solidificação unidirecional é composto por multicamadas de n-SnSe₂ e de p-SnSe^[32], e portanto, é classificada como uma estrutura eutética lamelar. Uma evidência que suporta as características de junção p-n desse eutético é o rápido aumento da corrente com o lento aumento da voltagem em "forward bias", quando se observa uma curva I-V para uma única junção obtida pela deposição de um filme de SnSe₂ sobre um substrato de SnSe^[33], conforme figura 2.12.

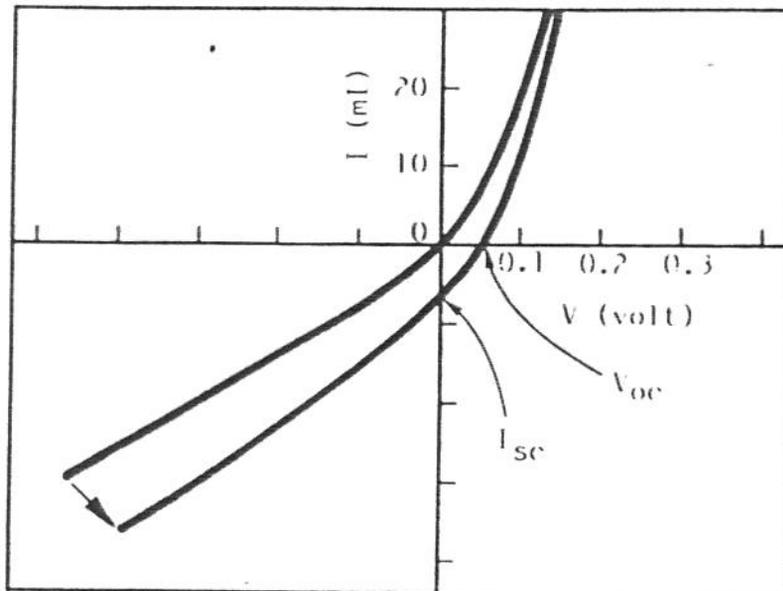


Figura 2.12. Curva I-V para uma heterojunção p-n no escuro (curva passando pela origem) e iluminada^[33].

Tendo-se em mãos, agora, as características e vantagens de fenômenos que podem ocorrer em cristais semicondutores (heterojunções, multijunções, politipismo), sabendo-se que os compostos SnSe e SnSe₂ apresentam politipismo, possuem bandas proibidas diferentes, aproximadamente 0.9eV e 1.0eV à temperatura ambiente, respectivamente, e, que o eutético é formado por estrutura lamelar, quando o crescimento é unidirecional, é apropriado para a obtenção de heterojunções e multijunções, pode-se inferir que o estudo desse sistema pode conduzir a importantes informações para o projeto de novos dispositivos eletrônicos.

REFERÊNCIAS

- [1] MOLLER, H. J. Semiconductors for solar cell applications. Progress Mat. Sci., 35:206-10, 1991.
- [2] HAMAKAWA, Y. Recent advances in solar photovoltaic technologies in Japan. Solar Energy Mat., 23:139, 1991.
- [3] SZE, S.M. Physics of Semiconductor Devices. 2.ed. New York, John Willey & Sons, 1981. p. 790-1.
- [4] Op. cit. [1], p. 213.
- [5] Op. cit. [3], p. 63.
- [6] NEUDECK, G.W. The PN Junction Diode. 2.ed. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Co., 1989. p. 3-4.
- [7] Op. cit. [6], p. 22.
- [8] Op. cit. [6], p. 52-4.
- [9] Op. cit. [1], p. 257-66.
- [10] Op. cit. [3], p. 825-30.
- [11] Op. cit. [3], p. 122-29.
- [12] Op. cit. [3], p. 816-20.

- [13] HOVEL, H.J. Semiconductors and Semimetals. vol.11, New York, Academic Press, 1975. cap. 13.
- [14] TAIROV, Y.M. & TSVETKOV, V.F. Progress in controlling the growth of polytypic crystals. 1983. p. 111-61.
- [15] KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido 5.ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1978. p. 27-8.
- [16] MOOSER, E. & PEARSON, W.B. New semiconducting compounds. Phys. Rev., 101:492-3, 1956.
- [17] DAVIDENKO, V.A. In: [16].
- [18] ALBERS, W. et alii. Preparation and properties of mixed crystals $\text{SnS}_{(1-x)}\text{Se}_x$. J. Phys. Chem. Solids, 23:215-20, 1962.
- [19] LITTLEWOOD, P.B. The crystal structure of IV-VI compounds:I. Classification and description. J. Phys. Chem. Solids, 13:4855-73, 1980.
- [20] PARENTEAU, M. & CARLONE, C. Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors. Phys. Rev. B, 41(8):5227-34, 1990.
- [21] VALIUKONIS, G. et alii. Electroreflectance and thermo-reflectance spectra of SnSe crystals. Phys. Stat. Sol. (b), 122:623-7, 1984.
- [22] AGARWAL, M.K. et alii. Growth of SnSe_2 . J. Mat. Sci. Lett., 8:660-2, 1989.
- [23] AGARWAL, M.K. et alii. Growth of large size single crystals of SnSe_2 using a

direct transport method. *J. Crystal Growth*, 110:553-58, 1991.

- [24] RAO, T.S. & CHAUDHURI, A.K. Electrical and photoelectronic properties of SnSe thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 18:L35-L40, 1985.
- [25] GASHIMZADE, F.M. et alii. Band-structure calculation for A_4B_6 layered crystals by the equivalent-orbital linear combination of atomic orbitals method. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4:1081-91, 1992.
- [26] GUPTA, V.P. et alii. Electronic properties of tin dichalcogenides (SnS_2 and $SnSe_2$). *J. Phys. Chem. Solids*, 43(3):291-5, 1982.
- [27] BURNS, G. *Solid State Physics*. Orlando, Academic Press, 1985. cap. 12.
- [28] ELKORASHY, A.M. Optical absorption in tin monoselenide single crystal. *J. Phys. Chem. Solids*, 47(5):497-500, 1986.
- [29] BHATT, V.P. et alii. Growth and characterization of SnSe and $SnSe_2$ single crystals. *J. Crystal Growth*, 96:649-51, 1989.
- [30] ELKORASHY, A.M. Optical constants of tin selenide crystals by interference method. *J. Phys. Chem. Solids*, 51(4):289-296, 1990.
- [31] POWELL, M.J. & GRANT, A.J. The effect of pressure on the optical-absorption edge in SnS_2 and $SnSe_2$. *Nuovo Cimento*, 38(2):486-95, 1977.
- [32] YU, J.G. et alii. Growth and electronic properties of the SnSe semiconductor. *J. Crystal Growth*, 54:248-52, 1981.
- [33] YUE, A.S. & YU, J.G. Semiconducting behavior of eutectic composites. In: *Prog.*

Capítulo 3

Técnicas de Crescimento de Cristais a partir do Líquido

3.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os métodos de crescimento de cristais são geralmente classificados em três categorias: crescimento a partir do fundido, crescimento a partir de soluções e crescimento a partir do vapor. A escolha de um método deve incluir a própria natureza do método e as propriedades do material^[1;2]. Em muitos casos, com base em termodinâmica, todos os três métodos poderiam ser usados para o crescimento de monocristais de um determinado material. Em tais casos, a seleção do método deve ser baseada na cinética de crescimento (taxa de crescimento) e nos requisitos de forma, tamanho, pureza e economia^[1].

O crescimento de cristais a partir do fundido de materiais semicondutores é o pilar da indústria microeletrônica. Lingotes de cristais quase perfeitos são crescidos por várias técnicas de solidificação controlada e são usados como substratos em quase todas as tecnologias de fabricação de dispositivos. A variedade de materiais cristalinos produzidos dessa maneira abrange desde o bem conhecido silício até materiais mais exóticos como GaAs, InP^[1] e CdTe^[3]. Apesar das condições de processo diferirem em alguns detalhes para cada um desses materiais, os sistemas de solidificação são similares uma vez que a dinâmica dos sistemas e a qualidade dos cristais produzidos são governados pelo mesmo conjunto de conceitos, que envolve fenômenos de transporte, termodinâmica e ciência dos materiais^[4].

Um entendimento completo sobre transporte de massa e calor é o pré-requisito para a otimização desses sistemas no que se refere ao controle da qualidade do cristal, medida pelo grau de perfeição cristalográfica do retículo cristalino e pela uniformidade espacial dos solutos eletricamente ativos. Entretanto, a relação entre condições de processo e perfeição cristalina ainda está incompleta pois falta associação entre as variações microscópicas da estrutura do cristal e as variáveis macroscópicas de processo^[4]. Pode-se

dizer que a performance de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos é bastante deteriorada caso haja flutuação composicional durante o crescimento do cristal em que será fabricado o dispositivo e, que, também os resultados estarão abaixo das expectativas, quando não houver estabilidade das condições de crescimento, especialmente no que se refere à taxa de crescimento, que é um parâmetro fundamental para uniformidade composicional^[5] do cristal. No crescimento a partir do líquido, isso significa transporte de calor estável de e para a interface de crescimento, uma vez que a taxa de crescimento é geralmente, controlada por transferência de calor^[6].

Em princípio, todos materiais que fundem congruentemente, que não se decompõem antes de fundir e que não sofrem transformação de fase entre o ponto de fusão e a temperatura ambiente, podem ser crescidos na forma monocristalina a partir do líquido^[1]. (Daqui para frente ao se referir a crescimento de cristais subentende-se que seja a partir do fundido, a não ser que esteja referenciado de outra forma).

O crescimento a partir do fundido pode ocorrer através de várias técnicas, superfície livre do fundido ou configurações de confinamento, dependendo das propriedades específicas do material, ou seja, contração ou expansão durante a solidificação, e requisitos de tamanho e forma. Além disso, requisitos de composição, como distribuição de dopantes, por exemplo, pode também ser um fator importante na escolha de uma técnica específica.

As técnicas de crescimento de cristais podem ser classificadas em duas categorias principais: confinado, ou seja, o cristal cresce dentro de um recipiente como uma ampola, e, por menisco entre sólido e líquido, que definirá a forma do cristal perto da interface de solidificação. As inovações tecnológicas no crescimento de cristais de materiais semicondutores estão baseadas nesses dois conceitos básicos^[4].

As variáveis de projeto que afetam a qualidade dos cristais produzidos serão discutidas a seguir, antes porém, é importante ressaltar alguns pontos. As condições de transferência de calor deve fornecer um campo controlado de temperatura no cristal e no fundido próximo à interface sólido/líquido, de tal forma que a taxa de cristalização, a forma da interface de solidificação e as tensões termoelásticas do cristal possam ser controladas. Baixas densidades de defeitos ocorrem quando os gradientes de temperatura

no cristal são pequenos. A estequiometria do fundido e as impurezas introduzidas durante o processamento devem ser controladas ao nível requerido pela aplicação^[4].

A Tabela 1 mostra os métodos utilizados mais comumente na produção de alguns materiais e suas aplicações.

TÉCNICA	MATERIAL	APLICAÇÃO
Czochralski	silício monocristalino	circuitos integrados
Fusão Zonal	silício monocristalino com alta resistividade	transistores de potência
Técnicas de crescimento por menisco e confinado	silício policristalino	dispositivos fotovoltaicos
Bridgman Horizontal, LEC, "gradient freezing" vertical	compostos III-V (GaAs, InP)	dispositivos optoeletrônicos e circuitos integrados
Bridgman Vertical e Horizontal	compostos II-VI (CdTe, HgCdTe)	Detectores

Tabela 3.1 - Técnicas de crescimento, materiais e aplicações dos semicondutores mais conhecidos.

3.2. SISTEMAS POR MENISCO

Os sistemas por meniscos podem ser exemplificados pelo crescimento Czochralski (CZ), Czochralski com líquido encapsulante (LEC) e Fusão Zonal (FZ).

3.2.1. MÉTODO CZOCHRALSKI

Nesse método um cadinho é usado para conter o fundido. Uma semente, fixada por uma haste, é mergulhada parcialmente no fundido e o campo térmico é variado de tal

forma que, à medida que a semente, puxada pela haste, emerge vagarosamente enquanto a mesma gira numa taxa apropriada, o cristal cresce. Um diagrama esquemático do método Czochralski é visto na figura 3.1. É comum que o cadinho também gire durante o crescimento^[4]. A rotação do cadinho e da semente otimiza a homogeneização térmica, devido à convecção forçada, e a homogeneização composicional do fundido^[7] e controla a configuração geométrica do cristal^[1]. É um processo com características de batelada onde o cristal é puxado do cadinho que contém o fundido, diminuindo o volume de material líquido^[4].

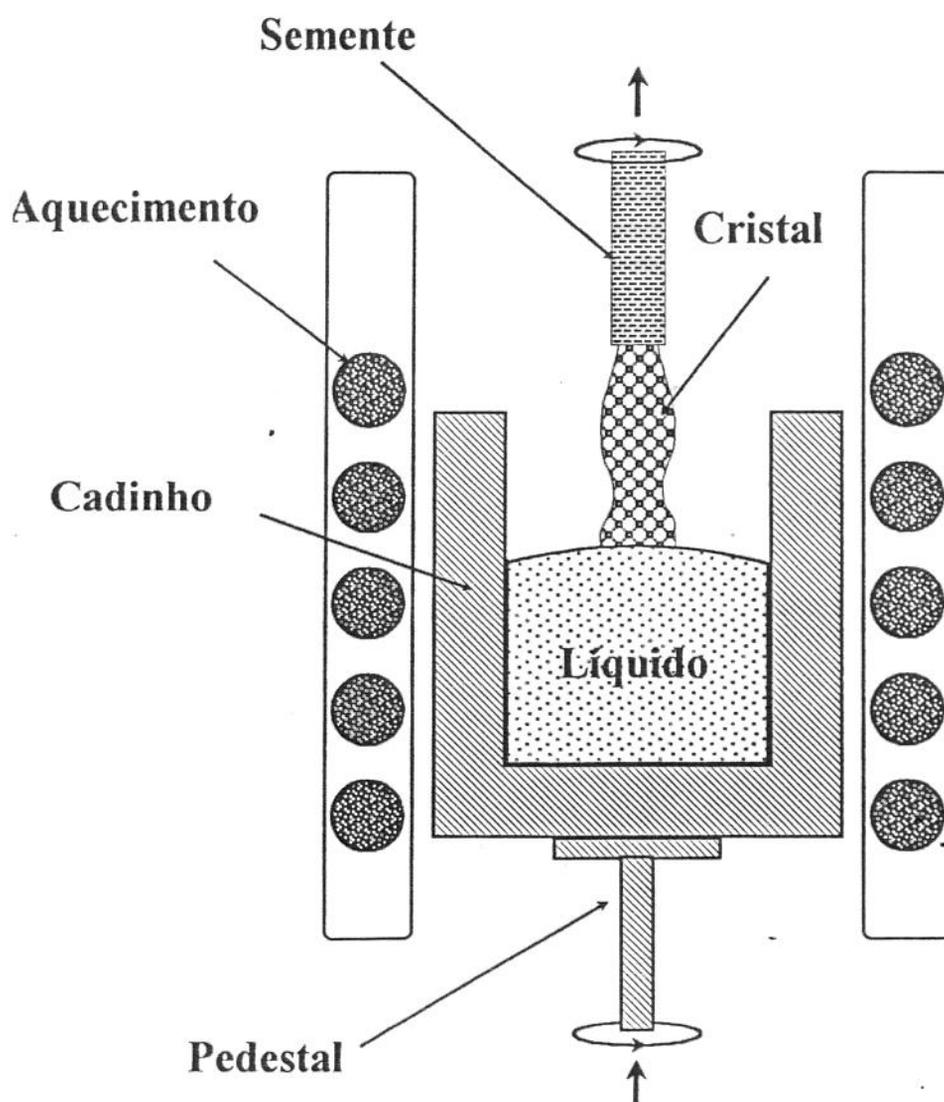


Figura 3.1. Diagrama esquemático da técnica de crescimento de cristais Czochralski.

O equipamento de crescimento pode ser aberto para a atmosfera ambiental, como no caso de crescimento de óxidos refratários. Mais comumente é fechado de tal modo que o crescimento ocorre sob atmosfera controlada, como no caso do Si, ou em vácuo; materiais voláteis ou materiais com constituinte volátil, como GaAs, devem ser crescidos sob pressão controlada, conforme ditado pela termodinâmica^[1], ou se utilizar um líquido encapsulante [6].

O sistema LEC está intimamente relacionado com o CZ. No LEC uma camada de óxido, usualmente B_2O_3 , é colocada sobre o fundido para prevenir perda de componentes voláteis em sistemas com alta pressão de vapor como o GaAs e InP. A pressão do gás nesses sistemas é mantida significativamente acima da atmosférica^[4].

O método Czochralski é muito empregado. Grande parte do Si usado em eletrônica é crescido por esse método. Muitos outros materiais na forma monocristalina podem ser preparados por esse método, incluindo óxidos refratários como safira (Al_2O_3) e rubi (Al_2O_3 + pequenas quantidades de Cr_2O_3)^[1].

Monocristais de dimensões elevadas podem ser obtidos por esse método e em altas velocidades de crescimento (várias polegadas por hora no caso de Si). Na realidade, o diâmetro dos cristais pode ser variado à vontade, variando-se os parâmetros térmicos em conjunto com a taxa de crescimento. Monocristais de Si com alta perfeição cristalina são rotineiramente crescidos, essencialmente livres de discordâncias. O método propicia controle composicional apropriado (dopagem) pelo uso de composição apropriada do fundido. Finalmente, durante o crescimento Czochralski, a atmosfera ambiente desejada pode ser usada, controlada ou alterada^[1].

Os requisitos de cadinho nesse crescimento apresentam, obviamente, um problema de contaminação do fundido. Uma limitação a mais está relacionada com o fato de que o método não é facilmente adaptável ao crescimento contínuo. Apesar de serem possíveis técnicas como "cadinho frio" e alimentação contínua de fundido, elas envolvem grandes dificuldades operacionais, no mínimo para materiais com alto ponto de fusão^[1].

3.2.2. MÉTODO DE FUSÃO ZONAL

O método de fusão zonal é constituído pela formação de uma zona líquida, devido

a uma fonte externa de calor, em uma amostra com forma cilíndrica e policristalina. O processo de crescimento ocorre quando a amostra move-se em relação à fonte de calor, e, conseqüentemente, provoca o deslocamento da zona líquida ao longo da amostra. A região da amostra a ser percorrida pela zona líquida é definida como cilindro de alimentação e a outra parte, a já percorrida pela zona líquida, com características monocristalinas, é chamada de cilindro monocristalino.

Em pequena escala, a região fundida é mantida em forma por forças capilares, gravidade e tensões hidrodinâmicas causadas por fluxo dentro dessa região fundida.

Os sistemas de fusão zonal com aquecedores resistivos convencionais estão limitados, em gravidade normal na Terra, ao crescimento de cristais com diâmetros menores que 1,0cm, porque a formação do menisco pela gravidade causa perda de molhabilidade do cristal pelo fundido adjacente; fusão zonal em microgravidade no espaço pode eliminar essa restrição. A figura 3.2 mostra um diagrama do processo fusão zonal em pequena escala.

Os sistemas de fusão zonal industriais para diâmetros maiores foram desenvolvidos a partir do emprego de aquecimento indutivo por rádio-frequência (R.F.). Esses sistemas são usados para crescimento de semicondutores de alta pureza, tal como silício e germânio de alta resistividade. A explicação para o sucesso desses sistemas está baseada na levitação do fundido causada por forças magnéticas, induzidas pelas espiras, entretanto, o apelo para esse tipo de explicação para a estabilização do menisco pode não ser necessário considerando-se o formato da zona fundida. Nesse caso, pode-se explicar da seguinte forma: a interface fundido-cilindro policristalino de alimentação é côncava de modo que a distância entre as duas interfaces sólido-líquido é bem pequena, em geral, menor que 1,0cm. Essa interface é coberta por um filme fino de fundido tal que o menisco à volta do volume fundido existe apenas na região adjacente ao cristal e a zona fundida para esse sistema com aquecimento por R.F. pode não ser maior que a zona de um sistema com aquecimento resistivo para cristais com diâmetros pequenos. Sob esse aspecto, o sistema por indução de R.F. é um método mais apropriado de aquecimento localizado quando as pequenas zonas fundidas são sustentadas por meniscos com forma resultante de um balanço entre forças capilares e de gravidade^[4].

A fusão zonal, um método inicialmente desenvolvido para purificação de semicondutores, é também aplicado a outras classes de materiais^[1].

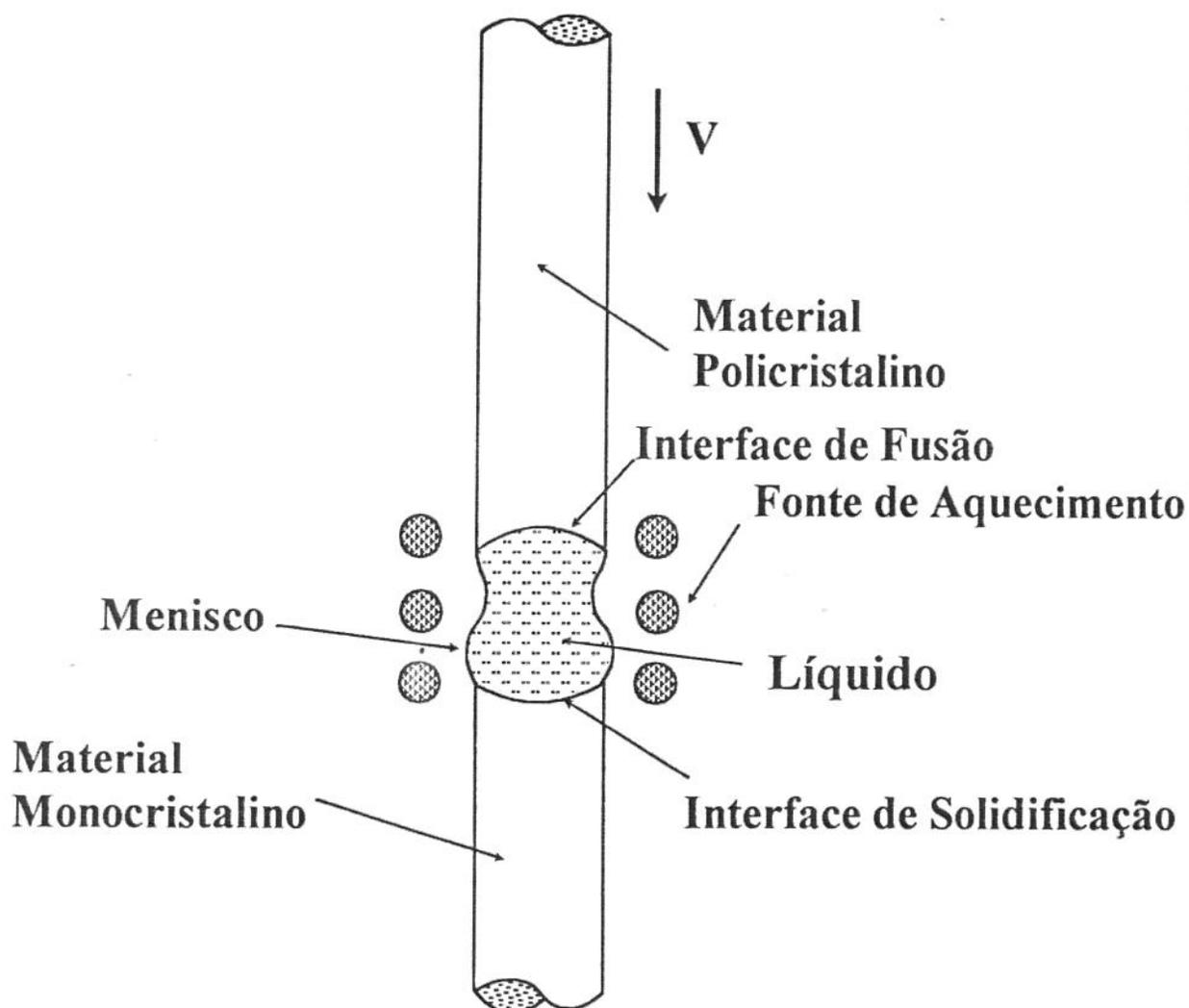


Figura 3.2. Diagrama esquemático da técnica de crescimento de cristais por Fusão Zonal.

3.3. SISTEMAS CONFINADOS

Nos sistemas confinados, os materiais são acondicionados em uma ampola,

fundidos e resolidificados por variação do campo de temperatura, quer por translação da ampola através do forno, quer por translação do forno na ampola fixa (métodos Bridgman-Stockbarger), quer por variação da potência do elemento de aquecimento em função do tempo (método de "gradient freezing"). Após solidificação, o material é removido da ampola.

Esses sistemas foram empregados primeiramente na preparação em laboratório de materiais exóticos e no preparo de ligas com altas pressões de vapor, onde o controle da estequiometria do fundido é mais difícil sem confinamento. A solidificação direcional e a técnica de "gradiente freezing" têm se tornado populares no crescimento de GaAs, InP e outros materiais em que baixos gradientes axiais de temperatura são necessários para produzir cristais com baixas densidades de discordância. O interesse nesses métodos está, em parte, ligado às melhorias nos sistemas de controle dos gradientes de temperatura. Por exemplo, projetos cuidadosos de fornos com tubos de aquecimento (*heat-pipe furnaces*) podem ser usados com sucesso em sistemas Bridgman-Stockbarger, mas estão limitados à temperaturas inferiores a 1100°C ^[8]. Fornos com resistências de multizona podem ser aplicados ao sistema "gradient freezing" em altas temperaturas para crescimento de InP, GaP^[4] e GaAs^[4,9]. O processo confinado, também, pode se utilizar da técnica de líquido encapsulante^[10].

3.3.1. MÉTODO BRIDGMAN

O sistema de crescimento de cristais por Bridgman vertical tem sido o objeto da maioria das análises teóricas detalhadas e de experimentos cuidadosamente monitorados porque o ambiente confinado de crescimento e a proximidade entre ampola e forno faz desse sistema o mais fácil para controle preciso do campo térmico. Também, para ampolas com pequenos diâmetros (em torno de 1,0cm) a transferência de calor no fundido é dominada por condução, facilitando enormemente as análises térmicas do sistema forno-ampola-fundido-cristal. Pesquisas com relação ao projeto de forno e de ampola, a interação dessas características com convecção no fundido e segregação de soluto conduziram a consideráveis avanços nesse sistema^[4].

No sistema Bridgman vertical da figura 3.3, o gradiente axial de temperatura

necessário para induzir solidificação é criado pela introdução, entre a zona quente e a zona fria, de uma zona adiabática na qual se suprime fluxo de calor radial da ampola para o forno. Diversos estudos sobre transferência de calor por condução têm enfatizado essa geometria^[4].

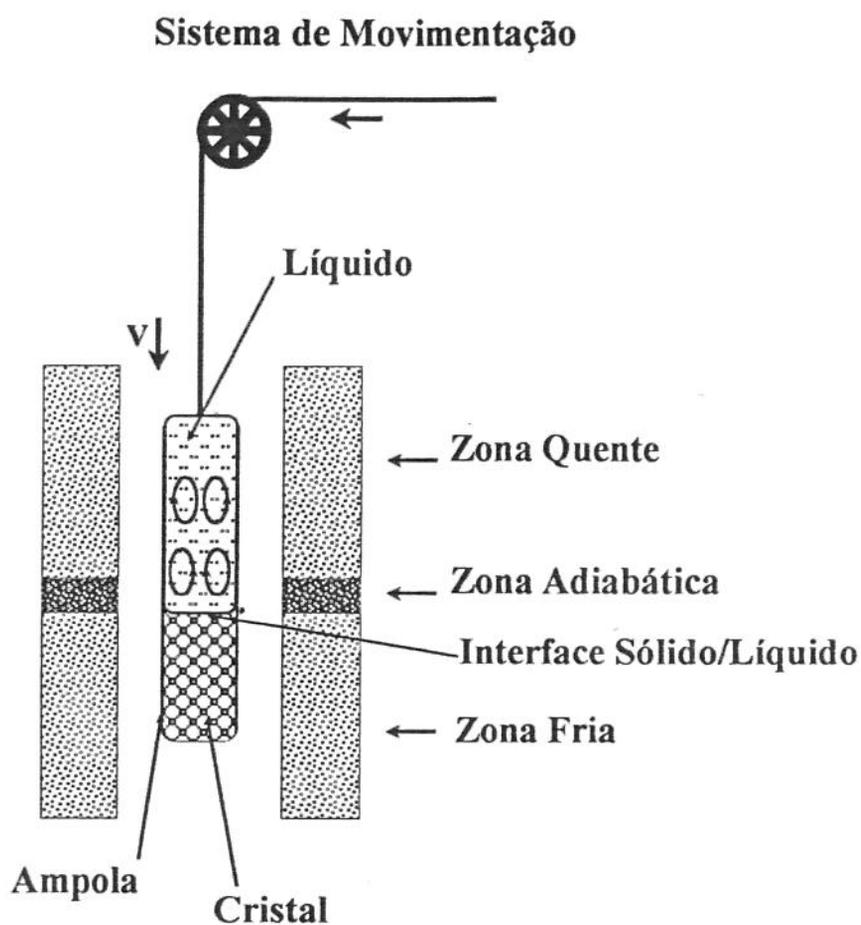


Figura 3.3. Diagrama esquemático do processos de crescimento de cristais do tipo Bridgman.

Quando a interface de crescimento avança para cima, tem-se a configuração com gradientes térmicos estabilizados, isto é, frio na parte de baixo e quente no topo, que é propícia à produção de melhor qualidade de cristais, uma vez que convecção térmica no fundido é reduzida quando comparada com a configuração em que a interface avança para baixo, e, nesse caso, com gradientes térmicos desestabilizados.

A técnica Bridgman vertical é extensivamente usada no estudo do crescimento de monocristais de materiais com constituintes voláteis como por exemplo, compostos II-VI, IV-VI e suas ligas. Também tem-se empregado o método Bridgman para estudo de tensões no crescimento de cristais de GaAs^[11], embora também existam pesquisas utilizando-se líquido encapsulante para esse método^[8].

Tem-se demonstrado a importância da condutividade térmica do material da ampola em relação ao do fundido e do cristal no estabelecimento da forma da interface sólido-líquido, especialmente quando uma ampola de paredes espessas é usada, como no caso do crescimento de materiais cuja pressão de vapor são extremamente altas, por exemplo, HgCdTe. Além de estabelecer o formato da interface sólido-líquido, a escolha do material da ampola também influencia fortemente o gradiente radial de temperatura no fundido e a magnitude e direção do fluxo devido à convecção no fundido^[4].

O método Bridgman horizontal ou crescimento em barqueta é uma variante no qual a ampola é posicionada horizontalmente em relação à gravidade e o gradiente de temperatura no fundido muda por variação do perfil de temperatura do aquecedor. O fundido fica dentro de uma ampola ou barqueta aberta de modo que a posição do fundido pode ser equilibrada com o ambiente ao redor. Para crescimento de GaAs, uma fonte de arsênio é colocado no sistema cuja pressão de vapor controlada independentemente, mantém a estequiometria do fundido. Essa técnica é híbrida entre a de "gradient freezing" clássica devido à variação do perfil de temperatura e a de crescimento por menisco, devido à presença de superfície fundido-ambiente^[4].

As vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de crescimento determinam os tipos de materiais que são produzidos pelas várias técnicas. Por exemplo, métodos de menisco têm a vantagem da expansão livre sofrida pelo cristal em resfriamento, pois terá menos chance de gerar altas tensões termoelásticas que conduzem à geração de defeitos e discordâncias. Entretanto, é necessário controle rigoroso para se produzir cristal com seção transversal uniforme porque a forma do cristal está restrita apenas à ação da capilaridade^[4].

Métodos de solidificação direcional são caracterizados por sua simplicidade e versatilidade. Nesses métodos é fácil controlar a pressão de vapor dos constituintes

voláteis; alternativamente, crescimento pode ocorrer em ampolas evacuadas e seladas. Forma e tamanho dos cristais podem ser convenientemente controladas. Além do mais, o crescimento pode acontecer sob gradientes térmicos estabilizados o que minimiza interferência convectiva no crescimento.

REFERÊNCIAS

- [1] GATOS, H.C. On the selection of methods for crystal growth. The methods. In: Crystal Growth: a tutorial approach. vol.2, Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1979. p. 2-7.
- [2] KALDIS, E. Crystal growth in solid state physics. In : Crystal Growth in Science and Technology vol.210-series B: Physics, Plenum Press, New York, 1989. p. 231-32.
- [3] PAORICI, C. Technology of crystal growth: binary semiconductors: II-VI compounds. In: Crystal Growth in Science and Technology vol.210-series B: Physics, Plenum Press, New York, 1989. p. 335-38.
- [4] BROWN, R.A. Theory of transport processes in single crystal growth from the melt. AIChE J., 34(6):881-911, June 1988.
- [5] CARRUTHERS, J.R. & WITT, A.F. Transient segregation effects in Czochralski growth In: Crystal Growth and Characterization. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1974. p. 113-120.
- [6] MULLER, G. Convective instabilities in melt growth configurations. J. Crys. Growth, 128(1-4):26-36, 1993.
- [7] WILCOX, W.R. The role of mass transfer in crystallization. In: Preparation and Properties of Solid State Materials. vol.1, New York, Marcel Dekker, Inc., 1971. p. 65-70.
- [8] WITT, A.F. Informação verbal.

- [9] KIM, D.H. & BROWN, R.A. Transient simulations of convection and solute segregation of GaAs growth in gradient freeze furnace. J. Crys. Growth, 109(1-4):66-74, 1991.
- [10] FLEMINGS, M.C. Solidification processing. New York, McGraw-Hill, Inc., 1974. p. 49-51.
- [11] ROSCH, W. & CARLSON, F. Computed stress fields in GaAs during vertical Bridgman growth. J. Crys. Growth, 109(1-4):75-81, 1991.

Capítulo 4

Ligas Eutéticas: Classificação e Teoria de Crescimento

4.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As ligas de composição eutética são bastante difundidas devido a duas de suas características básicas:

a. Exibem temperatura de transformação líquido/sólido menor que as temperaturas de fusão das fases constituintes da estrutura eutética. Este fato é conhecido há muitos anos e está associado à palavra eutético, que em grego significa algo de fácil fusão;

b. Exibem microestruturas bastante distintas das observadas nas demais ligas metálicas, podendo ser constituídas por estruturas com alto grau de anisotropia.

A reação característica de uma liga eutética envolve a transformação de uma fase líquida homogênea em duas ou mais fases sólidas. No caso de sistemas eutéticos binários, a fase líquida forma duas novas fases sólidas com características bastante distintas. A figura 4.1 exibe um diagrama de fases contendo a transformação eutética.

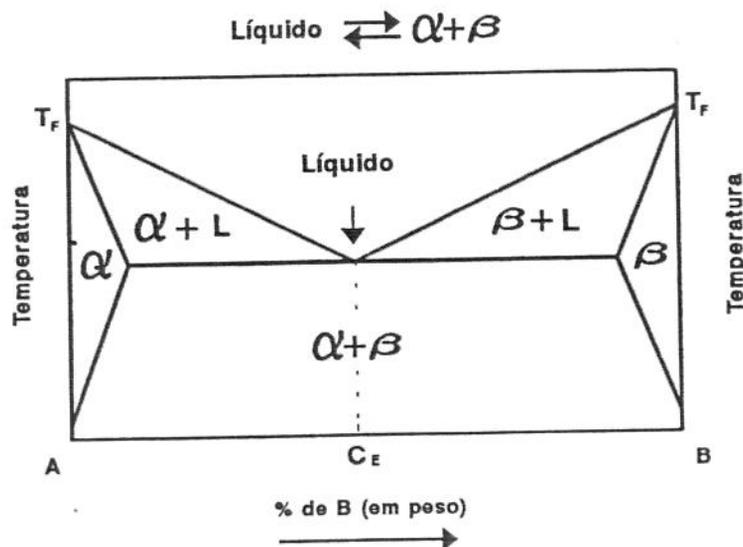


Figura 4.1: Diagrama de fases contendo transformação eutética.

4.2. CLASSIFICAÇÃO DE LIGAS EUTÉTICAS

Ao se considerar o estudo das ligas eutéticas torna-se necessário limitar o número de fases constituintes em dois, ou seja, a um sistema eutético binário. Tal procedimento facilita a compreensão de diversos fenômenos associados à classificação e ao crescimento dessas ligas.

A solidificação de ligas com composição eutética resulta em um número elevado de microestruturas e, conseqüentemente, diferentes formas de classificação dessas ligas podem ser encontradas na literatura. Na maioria dos casos, o objetivo principal destas classificações é agrupar as ligas eutéticas em grupos distintos, de acordo com determinadas características microestruturais.

Usualmente, a estrutura de uma liga eutética depende das condições de crescimento e, principalmente, da natureza das fases constituintes. As primeiras tentativas em se classificar as ligas eutéticas foram realizadas há mais de 70 anos. De acordo com Croker et al.^[1], Brady em 1922 e Portevin, no ano seguinte, classificaram as estruturas eutéticas como lamelar, fibrosa e irregular. Entretanto, os resultados dos estudos realizados por esses dois pesquisadores foram distorcidos, à medida que materiais de baixa pureza química foram empregados na elaboração de experimentos.

Ainda segundo Croker et al.^[1], em 1954 uma nova classificação foi proposta por Scheil. De acordo com esta proposta, as ligas eutéticas poderiam ser divididas em função da fração volumétrica de cada fase. Quando as fases apresentassem frações volumétricas semelhantes, a estrutura eutética seria denominada "regular" e as morfologias lamelares e fibrosas poderiam ser observadas. Caso estas frações volumétricas fossem diferentes, a estrutura eutética seria definida como "irregular". A análise de inúmeros sistemas eutéticos revela que a classificação de Scheil era bastante deficiente e pouco abrangente.

Recentemente, diversas propostas de classificação de ligas eutéticas foram elaboradas, podendo ser encontradas na literatura, como é o caso da realizada por Croker et al.^[1], em 1973, e Podolinsky et al.^[2], em 1989. Apesar destes estudos apresentarem aspectos inovadores com relação à análise das ligas eutéticas, os mesmos são baseados no trabalho de Hunt e Jackson^[3], considerado como o mais completo e eficiente no estudo

dessas ligas.

O trabalho de Hunt e Jackson^[3] é a classificação mais aceita e difundida de ligas eutéticas, foi elaborado a quase três décadas e é baseado na entropia de fusão das fases constituintes da estrutura eutética. Os princípios desta classificação estão associados à teoria de crescimento concebida por Jackson^[4] em 1957. Segundo o estudo de Jackson^[4], na transformação líquido/sólido, dependendo de fatores termodinâmicos, a interface sólido/líquido pode exibir natureza não-facetada ou facetada, conforme ilustra a figura 4.2.

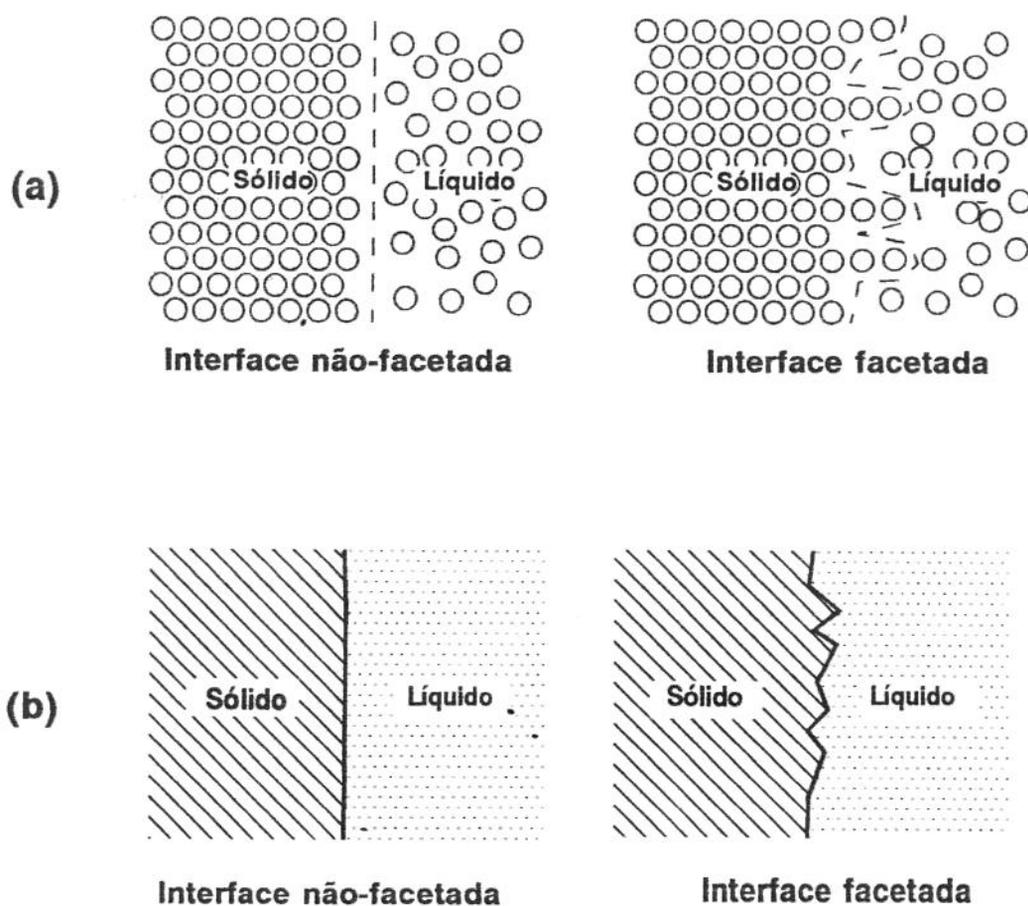


Figura 4.2. Natureza de interfaces sólido/líquido: não-facetada e facetada^[5]: (a) nível atômico e (b) nível microscópico.

No crescimento com morfologia não-facetada, também denominado crescimento com interface sólido/líquido difusa, existe total anisotropia cristalográfica e a fase sólida não cresce em uma direção preferencial. Por outro lado, no caso de crescimento com interface facetada, este ocorre apenas em direções preferenciais.

De acordo com Jackson^[4], uma interface é facetada ou não, em função do parâmetro α . Este parâmetro, que é função da estrutura cristalina e de propriedades termofísicas do material em solidificação, é dado por:

$$\alpha = \frac{s_f}{R} \xi \quad (1)$$

onde s_f é a entropia de fusão atômica, R é a constante dos gases e ξ é um fator que depende da estrutura cristalina do material.

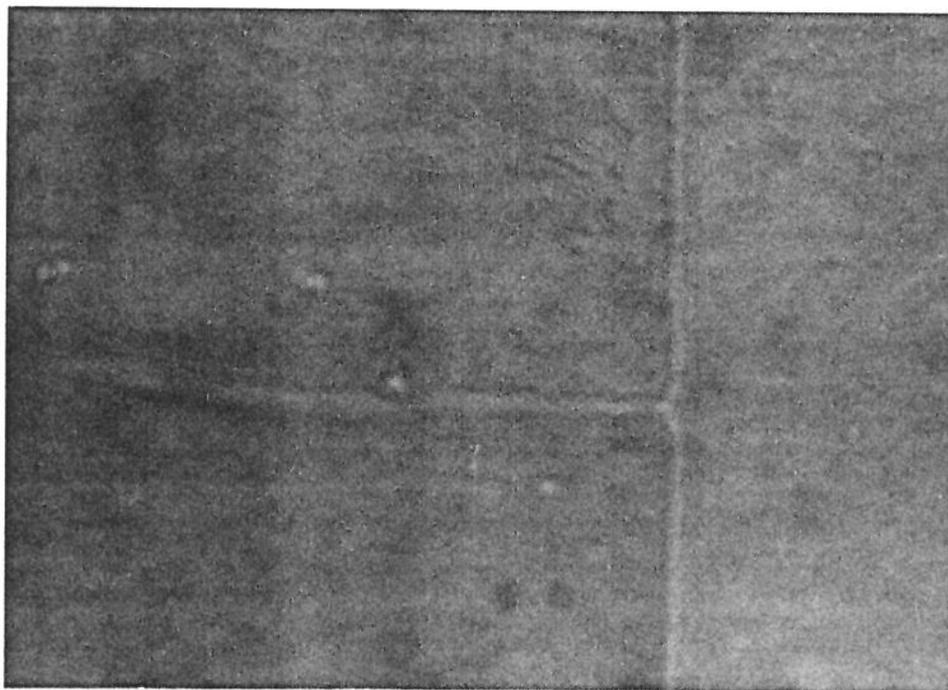
Materiais com valores elevados de entropia de fusão ($\alpha > 2$) exibem, durante a solidificação, interfaces facetadas e exemplos desse caso podem ser constatados na investigação de compostos intermetálicos, materiais cerâmicos e semicondutores. Por sua vez, materiais com baixos valores de entropia de fusão ($\alpha < 2$), apresentam interfaces não-facetadas, como é o caso dos metais^[5]. A tabela 4.1 mostra valores de α/ξ para diversos materiais^[6].

A figura 4.3 exibe o crescimento de salol e de CBr_4 , materiais que durante a solidificação exibem interfaces facetada e não-facetada, respectivamente^[7].

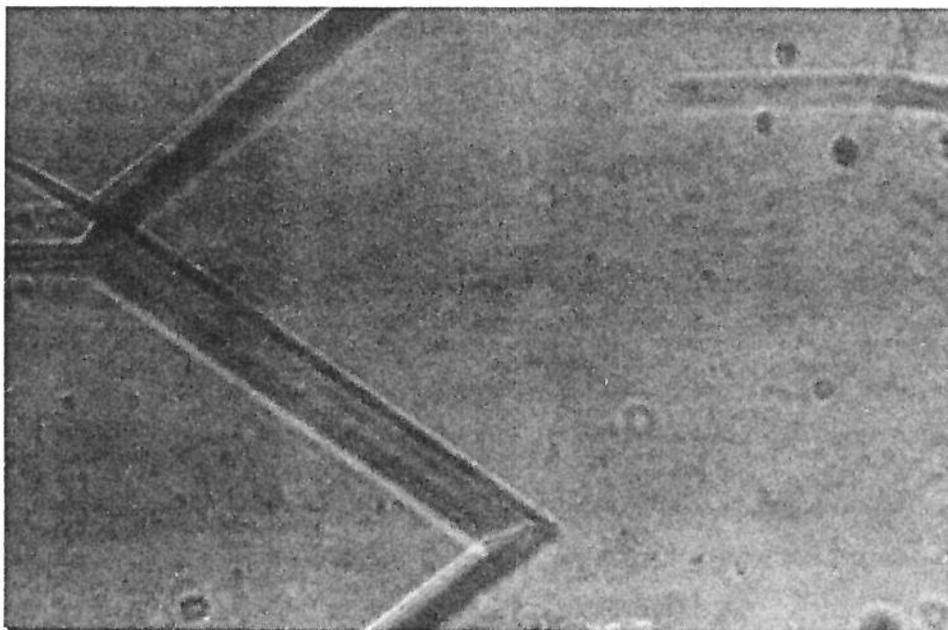
Em função da teoria de crescimento concebida por Jackson, as ligas eutéticas, de acordo com Jackson e Hunt^[3], podem ser classificadas em três categorias de estrutura:

- a. Ligas eutéticas com fases não-facetada/não-facetada;
- b. Ligas eutéticas com fases facetada/não-facetada;
- c. Ligas eutéticas com fases facetada/facetada.

Esta classificação é tida como a mais aceita dentro da teoria de transformação eutética e as características de crescimento em cada categoria são distintas das demais.



(a)



(b)

Figura 4.3. Aspecto da interface sólido/líquido durante a solidificação de compostos orgânicos transparentes^[7]: (a) Interface facetada do salol, 360×; (b) Interface não-facetada do tetrabrometo de carbono, 360×.

Substância	α/ξ
SiO ₂	0,84
Fe	0,91
P	0,95
Al	1,34
Ga	2,21
H ₂ O	2,63
C	3,07
NaCl	3,12
Si	3,59
Al ₂ O ₃	5,64
MgZn ₂	5,91
ThO ₂	41,60

Tabela 4.1. Valores de α/ξ para diversas substâncias [6].

4.2.1. ESTRUTURA NÃO-FACETADA/NÃO-FACETADA

Neste grupo, o crescimento das duas fases ocorre de maneira adjacente, existindo um acoplamento de uma fase com a outra. As duas fases crescem lado a lado, permitindo o movimento perfeito de átomos entre as regiões líquidas à frente dessas fases. Este movimento atômico entre as regiões líquidas à frente de cada fase, evidencia a existência de interdependência das mesmas, o que permite obter estruturas regulares.

Em sistemas eutéticos com interfaces não-facetada/não-facetada, estas são classificadas de interfaces atômicamente difusas, o que é resultado de diferentes direções de crescimento. O crescimento neste caso está diretamente associado à direção do

transporte de calor na interface sólido-líquido e à natureza da interdifusão atômica dos constituintes dentro da fase líquida.

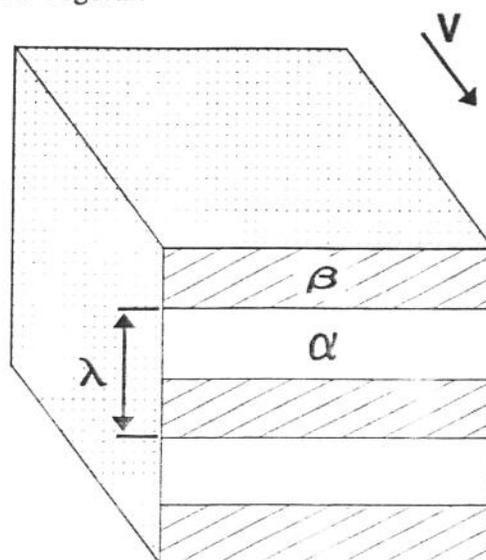
De acordo com o estudo de Hunt e Jackson^[3], a transformação eutética envolvendo fases com interfaces não-facetada/não-facetada leva à obtenção de estruturas eutéticas regulares, que podem ser de dois tipos: lamelar e fibrosa. A figura 4.4 esquematiza estas duas morfologias. Nas estruturas do tipo lamelar, as fases constituintes encontram-se na forma de placas e dispostas umas sobre as outras. Certamente, o exemplo mais comum deste tipo de estrutura eutética é observado na solidificação da liga eutética Pb-Sn, cuja microestrutura é mostrada na figura 4.5. Por outro lado, nas estruturas de natureza fibrosa, uma das fases, a de menor fração volumétrica, é envolvida pela matriz. O crescimento de ligas eutéticas com morfologia fibrosa é estável quando a fração volumétrica de uma das fases é suficientemente pequena, usualmente menos que 10% do volume total. A figura 4.6 exhibe um exemplo de morfologia fibrosa de sistemas eutéticos com interfaces não-facetada/não-facetada.

O processamento por solidificação unidirecional de ligas eutéticas regulares leva à obtenção de estruturas constituídas por fibras ou lamelas alinhadas com a direção de resfriamento. Tal fato leva a estrutura final a ser denominada de material compósito "in situ"^[8].

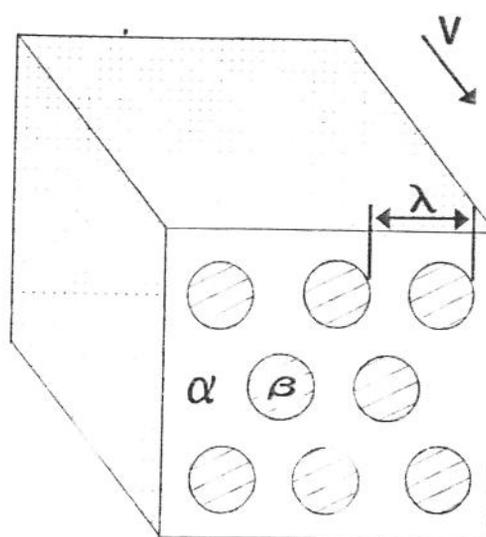
4.2.2. ESTRUTURA NÃO-FACETADA/FACETADA

Em alguns casos, a solidificação de ligas eutéticas com estruturas interfaciais do tipo não-facetada/facetada possibilita obter materiais compósitos "in situ", com potencial para aplicação industrial. Neste caso, a fase não-facetada apresenta-se em maior quantidade e é denominada de matriz do material do compósito. A fase em menor quantidade é a fase com interface facetada, constituída, em geral, por carbetos ou fases intermetálicas, na forma de fibras ou lamelas de curto alcance. As estruturas regulares com morfologia fibrosa são obtidas em velocidades de solidificação muito baixas, para que a interface sólido/líquido possa ser mantida plana. A microestrutura obtida neste caso é semelhante àquelas obtidas no caso de ligas eutéticas com interfaces não-facetada/não-facetada; porém, no caso de ligas com interfaces facetada/não-facetada, as condições para se manter a

interface sólido/líquido microscopicamente plana envolvem grandes dificuldades, pois cada fase tem características distintas de crescimento. Caso a interface perca a condição plana, o crescimento deixa de ser regular.



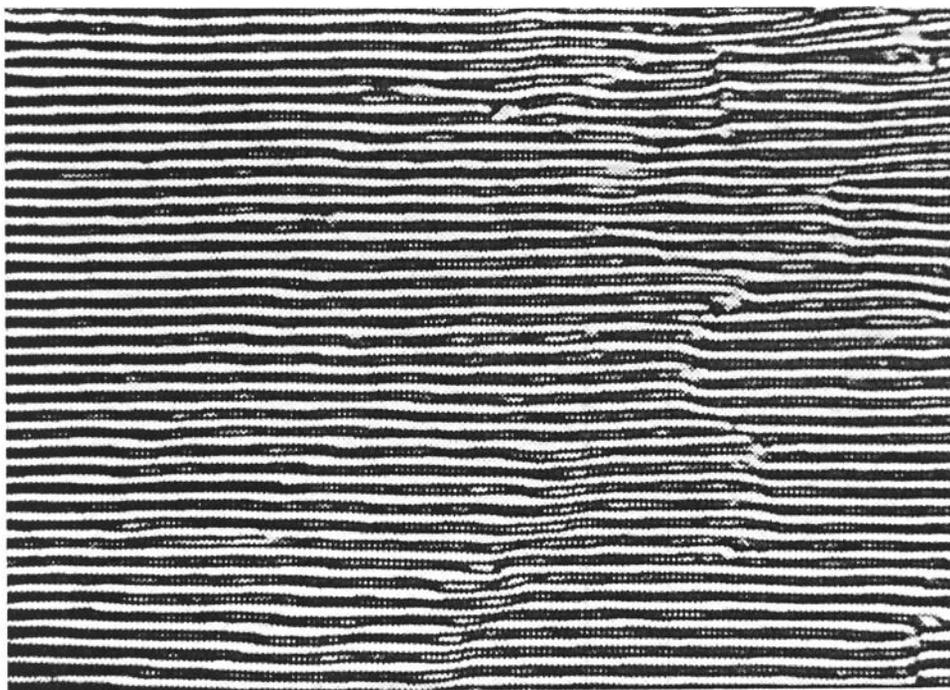
Morfologia Lamelar



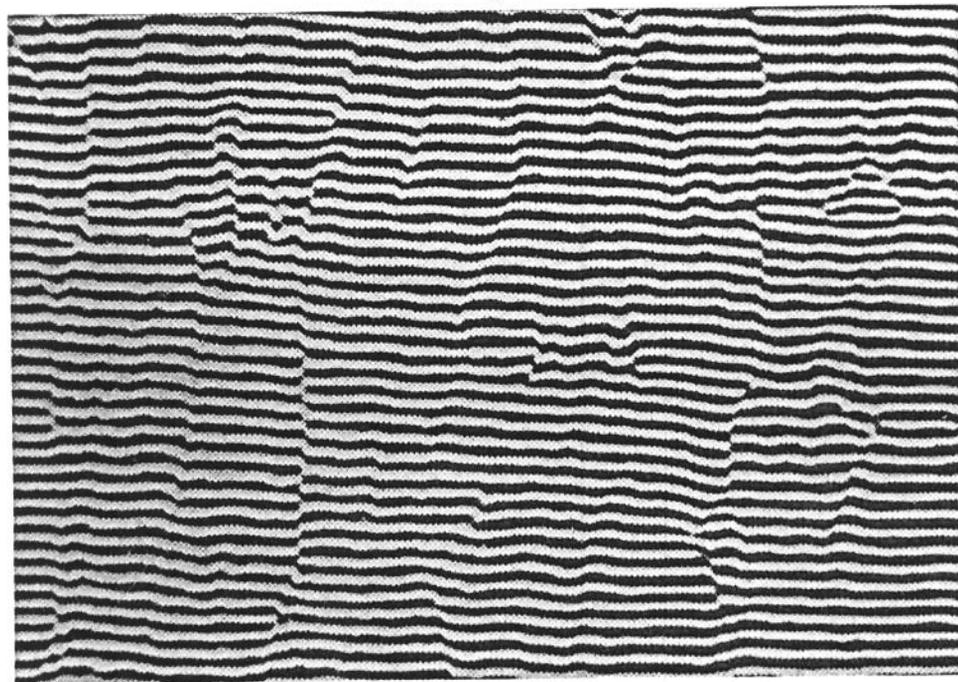
Morfologia Fibrosa

Figura 4.4. Diagrama das microestruturas regulares lamelar e fibrosa.

A figura 4.7 apresenta um exemplo de estrutura não-facetada/facetada: microestrutura de solidificação da liga Ni-TaC.



Corte Longitudinal



Corte transversal

Figura 4.5. Microestrutura da liga eutética Pb-Sn após solidificação unidirecional, $360\times$ ^[9].

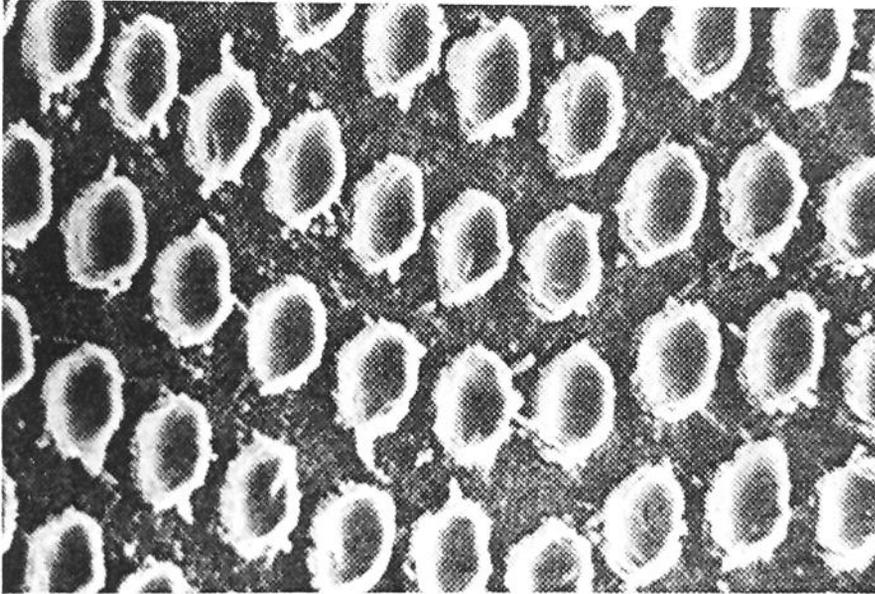


Figura 4.6. Microestrutura fibrosa da liga Ni-20%Cr-19%Al (em átomos) após solidificação unidirecional, $1250\times$ ^[10].

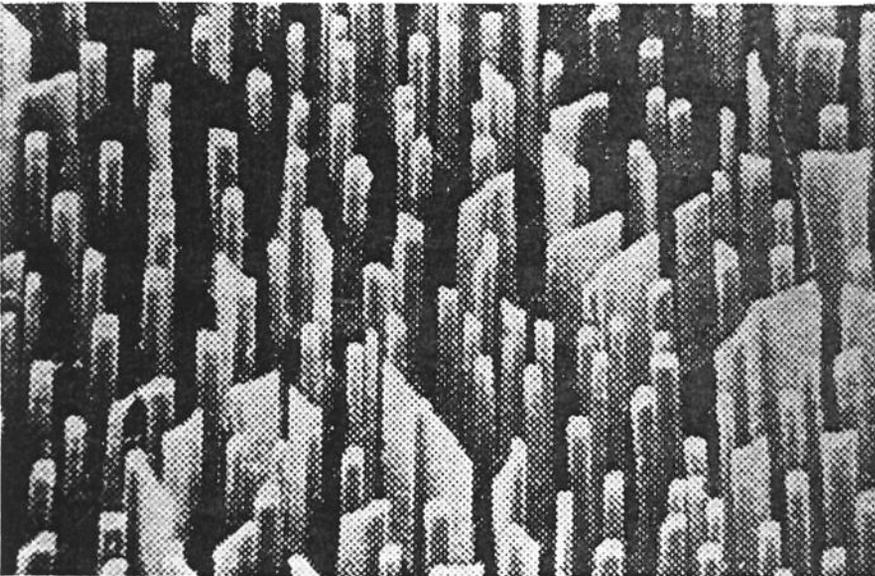


Figura 4.7. Microestrutura regular fibrosa formada a partir da solidificação unidirecional da liga eutética Ni-TaC. As fibras de TaC tem morfologia facetada, enquanto o Ni tem morfologia não-facetada, $2500\times$ ^[11].

4.2.3. ESTRUTURA FACETADA/FACETADA

Neste tipo de liga eutética, ambas as fases apresentam crescimento com morfologia facetada, e apesar do crescimento ser simultâneo, a evolução de uma fase é independente da evolução da outra, e a microestrutura resultante não exhibe as características geométricas encontradas nos dois grupos anteriores. As ligas deste grupo possuem estruturas compostas de cristais com orientações independentes. Apesar das fases crescerem de modo cooperativo, elas não se desenvolvem necessariamente em contato e, neste caso, a estrutura resultante é denominada regular complexa. O crescimento eutético com fases facetada/facetada pode ser observado em sistemas metalúrgicos onde existem fases intermetálicas formando reações eutéticas. Sistemas binários envolvendo os elementos Si, Ge, Sb, Bi, etc, podem, eventualmente, formar estruturas facetada/facetada.

Devido à independência que o crescimento de uma fase exhibe com relação ao da outra, conseqüentemente, não existe a possibilidade de produzir microestruturas regulares necessárias para a produção de compósitos. A figura 4.8 exhibe a microestrutura da liga eutética azobenzeno-benzil durante sua solidificação.

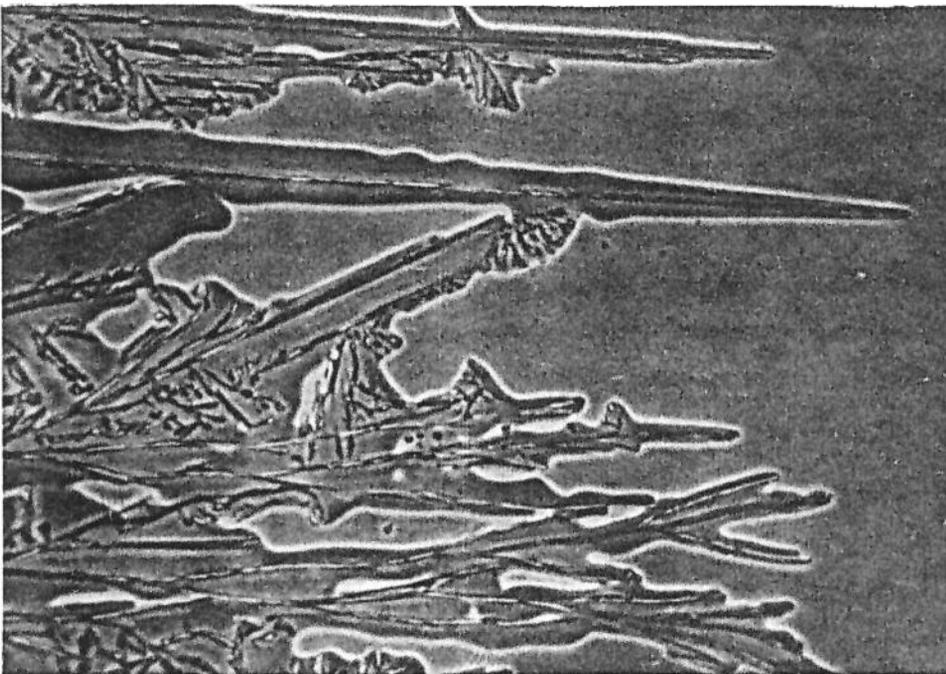


Figura 4.8. Interface sólido/líquido do tipo facetada/facetada observada durante a solidificação da liga eutética azobenzeno-benzil, $400\times$ ^[3].

4.3. TEORIA DE CRESCIMENTO DE LIGAS EUTÉTICAS LAMELARES

O mecanismo de formação da microestrutura eutética durante a solidificação, envolve um tipo de redistribuição de soluto bastante distinto daqueles observados em outros sistemas metálicos. Esta redistribuição de soluto é responsável pela grande variedade de microestruturas eutéticas durante a solidificação, algumas bastante intrigantes. Este mecanismo de redistribuição de soluto pode ser melhor compreendido pela análise do diagrama de fases do sistema eutético exibido pela figura 4.9.

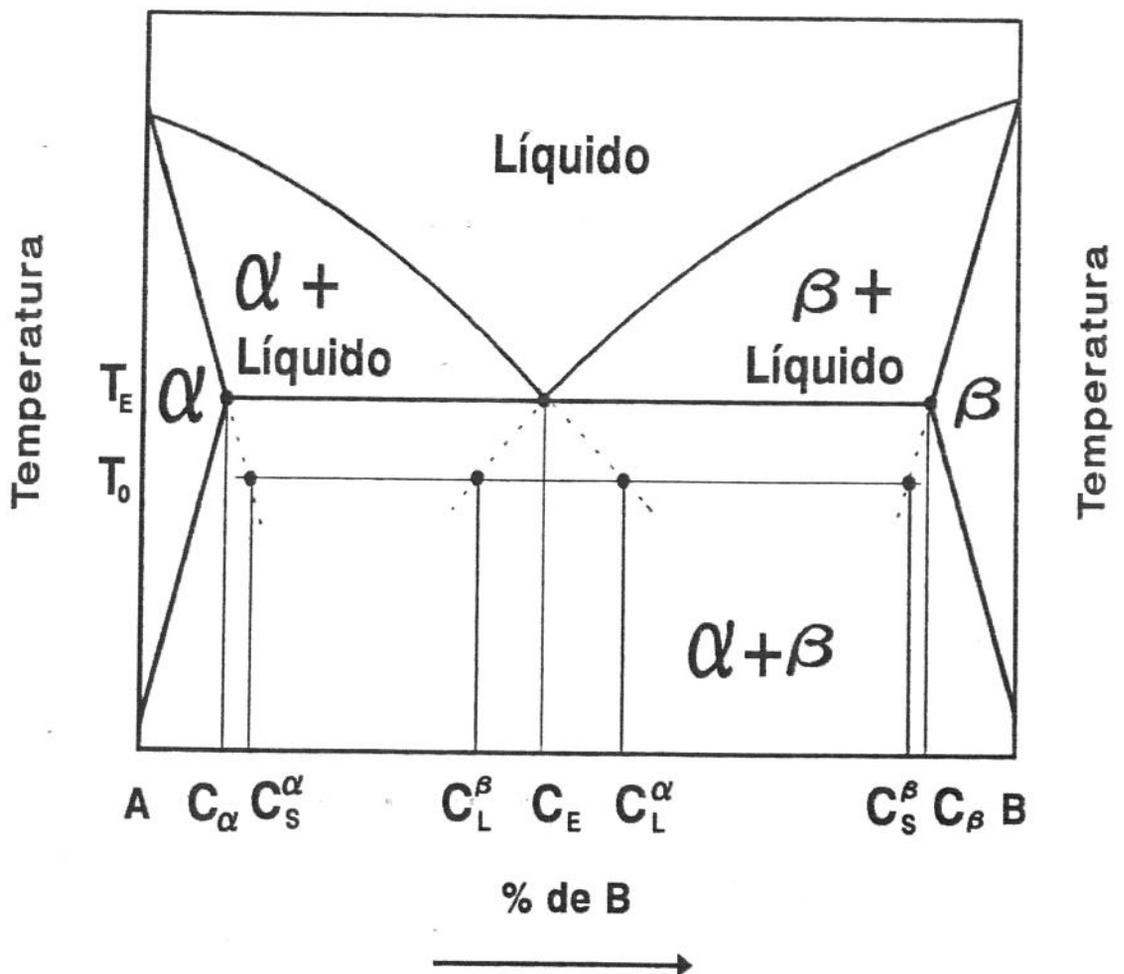


Figura 4.9. Diagrama de fases binário com transformação eutética e composições empregadas na modelagem matemática do processo.

Durante a solidificação de um líquido com composição eutética, surgem duas fases sólidas com características diferenciadas. Este líquido, ao se solidificar e formar as duas novas fases, apresenta um processo de redistribuição de soluto que dá origem ao tipo de crescimento denominado cooperativo. Para formar a fase α , a concentração de átomos do tipo B no líquido necessariamente deve decrescer em relação à composição eutética. Assim, os átomos do tipo B em excesso são segregados para a fase líquida, formando uma região rica em átomos desse tipo, à frente da fase α . Da mesma maneira, a formação da fase β envolve o decréscimo de átomos do tipo A e rejeição dos mesmos para o líquido à frente dessa fase. O aspecto interessante desse fenômeno está associado ao fato de que a formação da fase α envolve consumo de átomos do tipo A e a formação da fase β , consumo de átomos do tipo B. A quantidade de átomos rejeitados durante a formação de cada fase pode ser obtida do diagrama de fases, da mesma forma que a concentração é calculada na solidificação de um material monofásico ($C_S = k_0 C_L$)^[5], onde k_0 é o coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio.

O resultado dessa rejeição simultânea de átomos na interface sólido/líquido (átomos B são rejeitados pela fase α e átomos A são rejeitados pela fase β), leva ao aumento da quantidade de átomos do tipo A e B à frente das fases β e α , respectivamente. Assim, o crescimento dessas fases sólidas ocorrerá a partir do consumo de átomos acumulados à frente das fases adjacentes.

Com o acúmulo de átomos junto ao líquido interfacial ocorrerá alterações constitucionais no mesmo, o que representa alterações na temperatura de transformação eutética. Assim, a transformação eutética ocorrerá em temperaturas menores que a temperatura eutética, T_E , ou seja, o líquido interfacial estará superesfriado. A intensidade do superesfriamento do líquido na solidificação de ligas eutéticas governa as características do crescimento eutético e, portanto, é fundamental determiná-lo.

A variação da composição do líquido interfacial resulta em gradientes de concentração de soluto na direção paralela à interface. Estes gradientes provocam o surgimento de fluxos de átomos por difusão atômica que são responsáveis pelo crescimento contínuo das duas novas fases sólidas. Durante a solidificação unidirecional de uma liga eutética, três tipos distintos de fluxos atômicos junto à interface sólido/líquido

podem ser observados:

- a. Fluxo atômico na direção paralela ao crescimento, em direção ao líquido situado longe da interface;
- b. Fluxo atômico paralelo à interface, de um ponto à frente da fase α para um ponto à frente da fase β ;
- c. Fluxo atômico paralelo à interface, de um ponto à frente da fase β para um ponto à frente da fase α .

Átomos do tipo B rejeitados para o líquido, durante a formação da fase α , serão os maiores constituintes da outra fase, β , e vice-versa. Este mecanismo de troca de átomos permite a geração e consumo dos mesmos e o crescimento contínuo das fases sólidas. Um diagrama esquemático deste tipo de transporte de massa no crescimento eutético lamelar, é mostrado na figura 4.10. Em função da sua natureza, este fluxo atômico é denominado de "fluxo cruzado".

Um dos parâmetros que mais afetam o fluxo atômico cruzado é a distância de difusão. Quando esta distância é reduzida, incrementa-se, sensivelmente, a eficiência da transferência de átomos do líquido interfacial à frente de uma das fases para o líquido interfacial à frente da outra fase. Assim, a solidificação com interface sólido/líquido plana e sob uma única temperatura seria o caso ideal para se ter máxima transferência de massa de uma região para outra e, conseqüentemente, crescimento cooperativo maximizado. Porém, este fenômeno não é completamente observado no crescimento de ligas eutéticas.

A natureza do crescimento cooperativo na solidificação de ligas eutéticas resulta em variações periódicas da composição do líquido junto à interface sólido/líquido. À frente da fase α observa-se grande quantidade de átomos do tipo B e à frente da fase β , grande quantidade de átomos do tipo A. Por mais eficiente que seja a transferência de átomos de uma região para outra, o mecanismo presente é o de difusão atômica, o que torna difícil a eliminação total da variação de composição do líquido ao longo da interface.

Como cada ponto do líquido interfacial exibe concentração distinta, a temperatura de transformação destes pontos muda em função da variação local da composição, o que, a princípio, significaria que a temperatura da interface sólido/líquido no crescimento eutético não seria única.

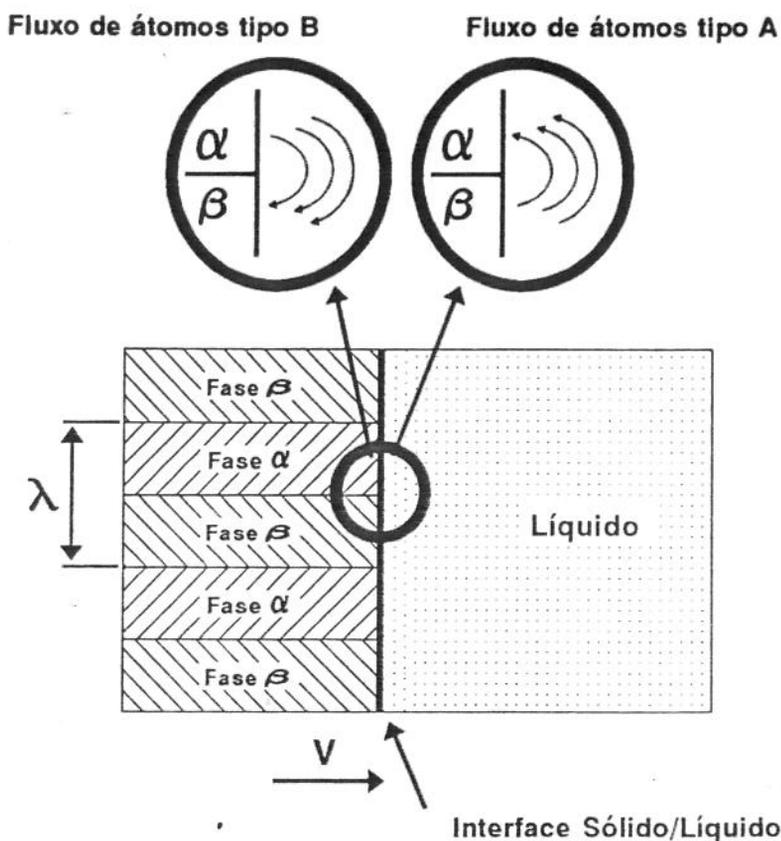


Figura 4.10. Diagrama esquemático do fluxo de átomos no crescimento eutético lamelar.

Um dos primeiros trabalhos a analisar, de modo aprofundado, os aspectos básicos do crescimento eutético e introduzir um modelo teórico para descrever o mesmo, foi elaborado por Jackson e Hunt^[12], na década de 60. De acordo com este estudo, o crescimento eutético realiza-se sob uma única temperatura, ou seja, com um único grau de superesfriamento da interface. Como o superesfriamento deveria se modificar em função da variação constitucional, Jackson e Hunt^[12] compensaram esta variação com a introdução de um outro termo, que é o superesfriamento correspondente à variação da curvatura da interface. Este superesfriamento, devido à curvatura interfacial, tem sinal oposto ao superesfriamento devido à variação constitucional do líquido. Supondo que o superesfriamento final da interface seja resultado da soma destes dois tipos de

superesfriamentos interfaciais, a análise de Jackson e Hunt^[12] conclui que toda a interface está sujeita a uma única temperatura, ou seja, está uniformemente superesfriada.

4.4. DISTRIBUIÇÃO DE SOLUTOS NO LÍQUIDO INTERFACIAL NO CRESCIMENTO UNIDIRECIONAL

Em um processo de solidificação unidirecional de ligas eutéticas binárias, assumindo que o regime estacionário foi atingido, que o transporte de massa na fase líquida ocorre apenas por difusão atômica e que a difusão atômica na fase sólida é nula, existem 2 tipos de fluxos de massa no líquido^[5], como mostra figura 4.11:

a. Fluxo atômico devido à variação da composição do líquido e dado pela 1ª lei de Fick:

$$J_1 = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2)$$

onde C é a composição do líquido e D é o coeficiente de difusão atômica no líquido, que aqui será considerado constante em relação à temperatura e posição;

b. Fluxo resultante do movimento da interface sólido/líquido:

$$J_2 = -VC \quad (3)$$

onde V é a velocidade de solidificação.

A adição destes dois fluxos, que é representada por J_T , resulta em:

$$J_T = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) - VC \quad (4)$$

Para um balanço de massa em um elemento diferencial no líquido, vale a seguinte relação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J_T \quad (5)$$

onde t é o tempo.

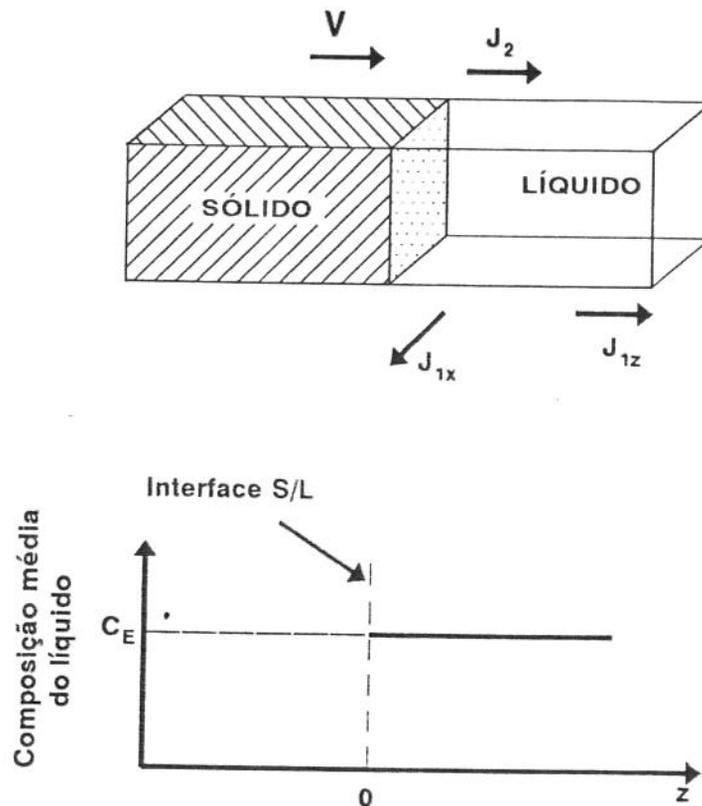


Figura 4.11. Fluxos atômicos presentes durante a solidificação unidirecional de ligas eutéticas lamelares.

Quando o regime estacionário é atingido ($\partial C/\partial t=0$), a equação 5 torna-se igual a:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

A partir da equação 6 pode-se obter a distribuição de soluto durante o crescimento direcional de ligas eutéticas. Entretanto, para o emprego da mesma no caso de ligas eutéticas lamelares, é necessário se identificar as seguintes condições de contorno do

problema:

a. A variação da composição entre as fases sólida e líquida interfaciais é igual ao fluxo de massa interfacial (1ª lei de Fick), ou:

em $z=0$ e à frente da fase α :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{V}{D}[C - C_\alpha] \quad (7)$$

e em $z=0$ e à frente da fase β :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{V}{D}[C - C_\beta] \quad (8)$$

b. Em um ponto distante da interface sólido/líquido, a composição é única e igual à composição eutética, ou seja, em $z \rightarrow \infty$:

$$C_{z \rightarrow \infty} = C_E \quad (9)$$

c. Como a variação da composição do líquido ao longo da interface é periódica, vale a seguinte relação:

$$C_{x=0} = C_{x=\lambda} \quad (10)$$

4.5. ANÁLISE E SOLUÇÃO DE JACKSON E HUNT

Na literatura é possível encontrar inúmeros estudos sobre a natureza do crescimento eutético. Os primeiros trabalhos sobre o assunto foram motivados pelo interesse em compreender a formação de estruturas eutetóides em aços. Posteriormente, a partir dos anos 60 e 70, estas investigações tornaram-se mais efetivas e produtivas, pois o objetivo principal era o desenvolvimento de técnicas otimizadas de produção de materiais compósitos.

Com a introdução de equipamentos e técnicas experimentais sofisticadas foi possível analisar experimentalmente, com profundidade e precisão, inúmeros parâmetros e fenômenos associados ao crescimento eutético, tais como o grau de superesfriamento interfacial, a distribuição de solutos, a morfologia interfacial e a formação de defeitos microscópicos. Paralelamente a estes trabalhos, diversas investigações tiveram como objetivo o desenvolvimento de modelos teóricos que permitissem descrever a transformação eutética. Sem dúvida, o acesso às facilidades computacionais impulsionou enormemente estas pesquisas.

Em 1966, em um trabalho considerado clássico e tido como uma das contribuições mais importantes ao estudo de eutéticos, Jackson e Hunt^[12] modelaram analiticamente o crescimento de ligas eutéticas regulares, a partir da solução da equação 6. Neste trabalho, os autores determinaram a distribuição de soluto no líquido interfacial através de uma solução analítica, onde, a distância de difusão no líquido, D/V , foi considerada muito maior que o espaçamento entre as fases, λ . Esta consideração apenas é válida para taxas de solidificação reduzidas. Além disso, Jackson e Hunt^[12] assumiram que o superesfriamento interfacial é muito pequeno, pois a composição do líquido é aproximadamente a eutética, e ainda, que a morfologia da interface é microscopicamente plana.

4.5.1. DISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO NO LÍQUIDO INTERFACIAL^[12]

A partir da equação 6 é possível determinar a distribuição dos constituintes do sistema eutético no líquido próximo à interface sólido/líquido. Nesta equação, C é a composição do líquido, C_E é a composição eutética dada pelo diagrama da figura 4.9, x é a direção paralela à interface e z é a direção de crescimento.

A solução desta equação envolve a identificação de características geométricas do crescimento lamelar, conforme mostra figura 4.12. Nesta ilustração, S_α é a meia espessura da lamela da fase α , S_β é a meia espessura da lamela da fase β e $x=0$ situa-se no meio da fase α . De acordo com o trabalho de Jackson e Hunt^[12], a composição do líquido interfacial, em função da posição ao longo da interface, é dada por:

$$C(x,z) = C_E + C_\infty + B_0 e^{\left(\frac{-Vz}{D}\right)} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) e^{\left(\frac{-n\pi z}{S_\alpha + S_\beta}\right)} \quad (11)$$

onde:

$$B_0 = \frac{C_0^\alpha S_\alpha - C_0^\beta S_\beta}{S_\alpha + S_\beta} \quad (12)$$

$$B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} (S_\alpha + S_\beta) \frac{V}{D} C_0 \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad (13)$$

sendo que:

$$C_\infty = C - C_E \quad (14)$$

$$C_0 = C_0^\alpha + C_0^\beta \quad (15)$$

$$C_0^\alpha = C_E - C_\alpha \quad (16)$$

$$C_0^\beta = C_\beta - C_E \quad (17)$$

As concentrações C_α e C_β também são obtidas a partir da figura 4.9.

As informações obtidas a partir da equação 11 são fundamentais para a compreensão do crescimento eutético lamelar. Conforme citado anteriormente, a variação da composição interfacial produz variações no superesfriamento do líquido junto à interface. A determinação de tal superesfriamento envolve o uso do diagrama de fases do sistema eutético, mais especificamente os valores das inclinações das curvas liquidus, m , associadas às fases α e β , respectivamente. No cálculo do superesfriamento interfacial, determina-se a composição média na interface de cada fase.

A composição média do líquido interfacial da fase α é calculado pela relação:

$$\bar{C}_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + \frac{1}{S_\alpha} \int_0^{S_\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left[\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right] dx \quad (18)$$

que equivale a:

$$\bar{C}_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{V}{D} C_0 P \quad (19)$$

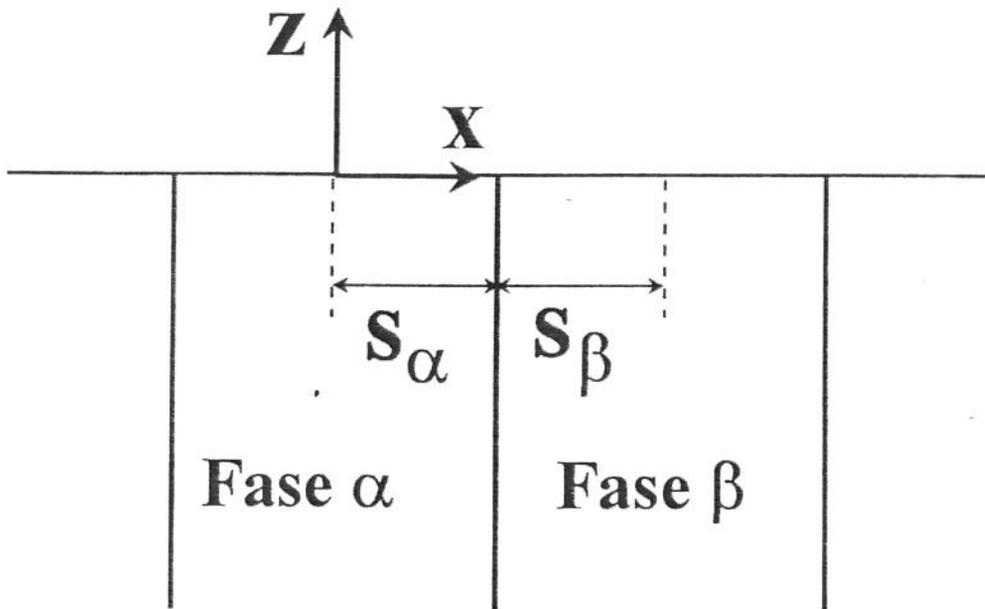


Figura 4.12. Meias espessuras das interfaces das fases α e β , S_α e S_β , respectivamente^[12].

O procedimento empregado para a determinação da composição do líquido interfacial associado à fase β é o mesmo, ou seja:

$$\bar{C}_\beta = C_E + C_\infty + B_0 - 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{V}{D} C_0 P \quad (20)$$

onde o parâmetro P é igual a:

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \left[\operatorname{sen} \left(\frac{n\pi S_{\alpha}}{S_{\alpha} + S_{\beta}} \right) \right]^2 \quad (21)$$

A tabela 4.2. apresenta valores de P em função da relação volumétrica das fases.

$\frac{S_{\alpha}}{S_{\alpha} + S_{\beta}}$	$P = \sum_{n=1}^{10} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \left[\operatorname{sen} \left(\frac{n\pi S_{\alpha}}{S_{\alpha} + S_{\beta}} \right) \right]^2$
0	0,0
0,1	0,00620
0,2	0,01627
0,3	0,02545
0,4	0,03167
0,5	0,03383
0,6	0,03167
0,7	0,02545
0,8	0,01627
0,9	0,00620
1,0	0,0

Tabela 4.2. Valores de P apresentado por Jackson e Hunt^[12].

4.5.2. CURVATURA MÉDIA DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

De acordo com o trabalho de Jackson e Hunt^[12], as curvaturas médias da interface sólido/líquido à frente das fases α e β , no crescimento lamelar, são dadas por:

$$\frac{1}{R_{\alpha}(x)} = \frac{1}{S_{\alpha}} \text{sen}\theta \quad (22)$$

$$\frac{1}{R_{\beta}(x)} = \frac{1}{S_{\beta}} \text{sen}\theta \quad (23)$$

o ângulo θ e a meia espessura S são mostrados na figura 4.13.

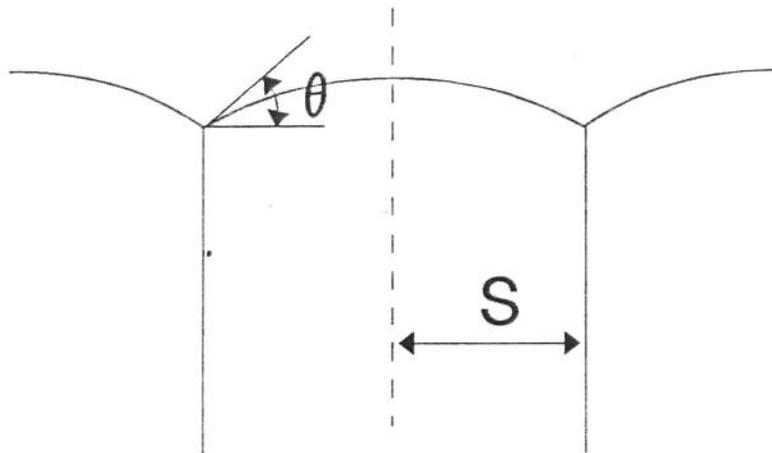


Figura 4.13. Diagrama esquemático do valor de θ e S no crescimento lamelar^[12].

4.5.3. SUPERESFRIAMENTO MÉDIO NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

A análise de Jackson e Hunt^[12] fundamenta-se em um ponto crucial do crescimento eutético e que envolve a identificação do superesfriamento do líquido interfacial. Conhecendo-se este parâmetro é possível estabelecer características do crescimento eutético. Segundo Jackson e Hunt^[12], a estabilidade do crescimento dessas ligas está associada ao grau de superesfriamento interfacial, ou seja, da diferença entre a temperatura eutética T_E e a temperatura real da interface sólido/líquido, T_I . Em condições

de equilíbrio, ou seja, se existe perfeito equilíbrio entre as fases sólidas e a fase líquida (velocidade de crescimento nula), o superesfriamento é igual a zero. Entretanto, as condições experimentais ligadas ao crescimento eutético para obtenção de materiais compósitos sempre envolvem velocidades de crescimento diferentes de zero, o que resulta no superesfriamento interfacial. Na análise de Jackson e Hunt^[12], este superesfriamento é o resultado da soma de três termos, quais sejam: superesfriamento devido à variação constitucional do líquido, superesfriamento devido à curvatura da interface e superesfriamento devido à cinética do processo.

O superesfriamento constitucional, ΔT_C , é dado por:

$$\Delta T_C = m[C_E - C(x)] \quad (24)$$

onde m é a inclinação da curva liquidus associada a uma das fases no ponto x e $C(x)$ é a composição da interface no ponto x .

O superesfriamento devido à curvatura da interface, ΔT_R , é igual a:

$$\Delta T_R = \frac{a}{R(x)} \quad (25)$$

onde "a" é uma constante fornecida pela relação de Gibbs-Thompson^[12] e $R(x)$ é o raio de curvatura local da interface.

O superesfriamento cinético é devido à diferença de potencial químico que move a transformação líquido/sólido. Este termo é normalmente ignorado, pois o mesmo é muito menor que as contribuições devido ao desvio constitucional e à curvatura interfacial. Finalmente, o superesfriamento total ΔT é dado por:

$$\Delta T = T_E - T_I = \Delta T_C + \Delta T_R \quad (26)$$

ou

$$\Delta T = m[C_E - C(x)] + \frac{a}{R(x)} \quad (27)$$

Durante a solidificação de ligas eutéticas lamelares, o superesfriamento médio da

interface é dado por:

$$\Delta T_{\alpha} = m_{\alpha} \left[C_{\infty} + B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\alpha}} P \right] + \frac{a_{\alpha}^L}{S_{\alpha}} \quad (28)$$

$$\Delta T_{\beta} = m_{\beta} \left[-C_{\infty} - B_0 + 2 \frac{V}{D} C_0 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\beta}} P \right] + \frac{a_{\beta}^L}{S_{\beta}} \quad (29)$$

onde m_{α} e m_{β} são as inclinações das curvas liquidus relativas as duas fases sólidas α e β e obtidas do diagrama de fases. Além disso,

$$a_{\alpha}^L = \left(\frac{T_E}{L_f} \right)_{\alpha} \sigma_{\alpha}^L \text{sen} \theta_{\alpha}^L \quad (30)$$

$$a_{\beta}^L = \left(\frac{T_E}{L_f} \right)_{\beta} \sigma_{\beta}^L \text{sen} \theta_{\beta}^L \quad (31)$$

onde T_E é a temperatura eutética, L_f é o calor latente de fusão da fase tratada, σ_{α} e σ_{β} são as tensões superficiais entre o líquido e as fases α e β , respectivamente. Definindo os seguintes termos:

$$\lambda = 2(S_{\alpha} + S_{\beta}) \quad (32)$$

e

$$\zeta = \frac{S_{\beta}}{S_{\alpha}} \quad (33)$$

Assumindo que a temperatura da interface é única, o superesfriamento das fases α e β são iguais, ou:

$$\Delta T_{\alpha} = \Delta T_{\beta} \quad (34)$$

rearranjando

$$\frac{\Delta T}{m} = V\lambda Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \quad (35)$$

onde as constantes m , Q^L e a^L são iguais a:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta} \quad (36)$$

$$Q^L = \frac{P(1 + \zeta)^2 C_0}{\zeta D} \quad (37)$$

$$a^L = 2(1 + \zeta) \left(\frac{a_\alpha^L}{m_\alpha} + \frac{a_\beta^L}{m_\beta \zeta} \right) \quad (38)$$

De acordo com Jackson e Hunt^[12], o crescimento eutético sempre ocorre em condições definidas como "extremas", o que significa afirmar que o crescimento eutético ocorre com superesfriamento interfacial mínimo. Tal condição é obtida para um valor específico do espaçamento interlamelar, λ , que é determinada encontrando-se o ponto de mínimo da equação 35, ou seja:

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial \lambda} = mVQ^L - m \frac{a^L}{\lambda^2} = 0 \quad (39)$$

ou

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{Q^L} \quad (40)$$

A relação entre V (velocidade de crescimento) e λ (espaçamento interlamelar) obtida da equação 40 é um dos pontos mais interessantes da análise realizada por Jackson e Hunt^[12].

O superesfriamento interfacial mínimo pode ser obtido pela substituição do valor do espaçamento (equação 40) na equação 35, o que resulta em:

$$\frac{(\Delta T)^2}{V} = 4m^2 a^L Q^L \quad (41)$$

ou ainda

$$\Delta T \lambda = 2ma^L \quad (42)$$

A figura 4.14 exibe um diagrama esquemático das condições de superesfriamento mínimo para o crescimento eutético lamelar, para uma velocidade constante, em função do espaçamento entre as fases sólidas, conforme dado nas equação 35. O crescimento em condições extremas, ou seja, de superesfriamento mínimo, determina o valor dos espaçamento entre as fases sólidas.

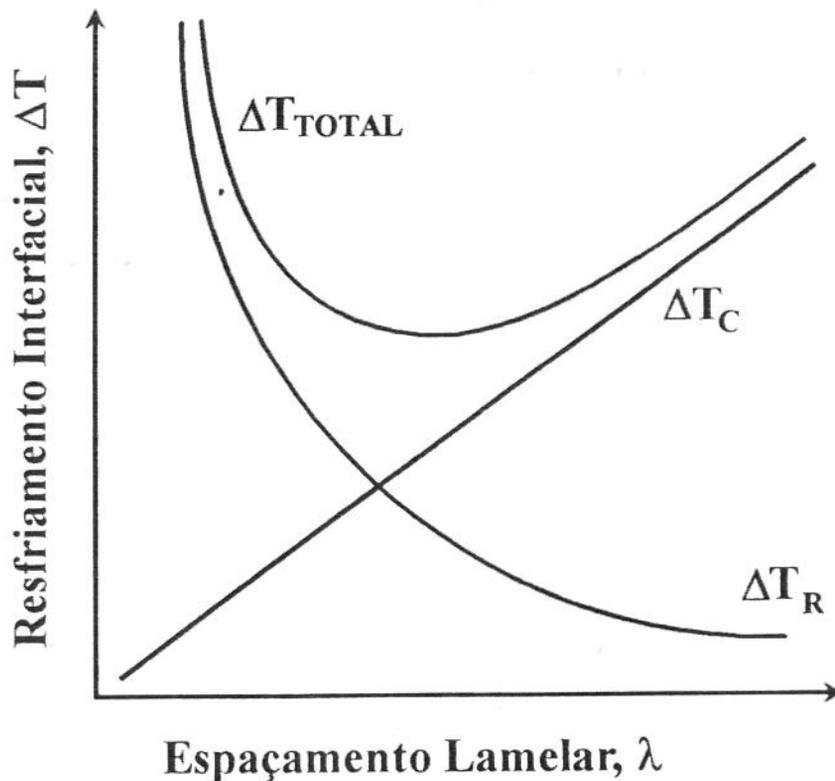


Figura 4.14. Superesfriamento interfacial em função do espaçamento interlamelar, no crescimento eutético lamelar.

4.6. PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NO CRESCIMENTO EUTÉTICO

A análise de Jackson e Hunt^[12] envolve a determinação da distribuição dos constituintes da liga eutética junto ao líquido interfacial. O conhecimento desta distribuição permite calcular o superesfriamento médio da interface, que é empregado no cálculo de λ . Assim, a análise de parâmetros de influência no crescimento eutético está ligada ao efeito de parâmetros do processo no perfil de distribuição de constituintes no líquido. A validade do modelo de crescimento eutético concebido por Jackson e Hunt^[12] tem sido comprovada em inúmeros trabalhos. Além disso, diversas análises teóricas que surgiram após a concepção deste modelo, tiveram como base o mesmo, o que comprova sua consistência. Nestes trabalhos, quase sempre, o objetivo principal foi o de introduzir aperfeiçoamentos ao modelo, a partir da determinação da influência de parâmetros específicos do processo. Dentre os diversos aspectos investigados, pode-se citar: o grau de convecção na fase líquida, o gradiente térmico na interface sólido/líquido e a presença de impurezas na fase líquida.

4.6.1. FLUXOS CONVECTIVOS NA FASE LÍQUIDA

Na análise realizada por Jackson e Hunt^[12], o transporte de massa no líquido é realizado unicamente através de difusão atômica. Qualquer outro tipo de fenômeno que interfira neste movimento de átomos, influenciará a microestrutura lamelar. Um dos fatores que podem modificar tal microestrutura é a presença de fluxos convectivos no líquido.

O estudo da convecção no crescimento eutético foi efetuado por diversos pesquisadores. Considerando a existência de um gradiente de velocidades linear junto ao líquido interfacial, Quenisset e Naslain^[13] e Baskaran e Wilcox^[14] calcularam numericamente a composição interfacial durante o crescimento lamelar com convecção. O desvio da composição interfacial foi convertido em mudanças no superesfriamento interfacial. Adotando as condições de crescimento "extremas" estes pesquisadores determinaram a relação entre convecção e espaçamento lamelar. Empregando a mesma estratégia e considerando o gradiente de velocidade linear na interface com diferentes

direções relativas à microestrutura, Caram^[15] determinou a influência da convecção durante o crescimento eutético fibroso.

Tais investigações teóricas concluíram que a presença de convecção forçada junto à interface sólido/líquido resulta no aumento dos espaçamentos lamelares e fibrosos durante o crescimento eutético.

A análise numérica do efeito da convecção no crescimento é implementada de maneira semelhante ao balanço de massa adotado por Jackson e Hunt^[12]. De acordo com os modelos citados, a composição do líquido durante o crescimento unidirecional de um eutético lamelar, com um gradiente de velocidades linear na interface, conforme mostrado na figura 4.15, é dada por:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{z G_u}{D} \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (43)$$

onde C é a composição, x é a direção paralela à interface, z é a direção normal a esta interface e G_U é a intensidade da convecção.

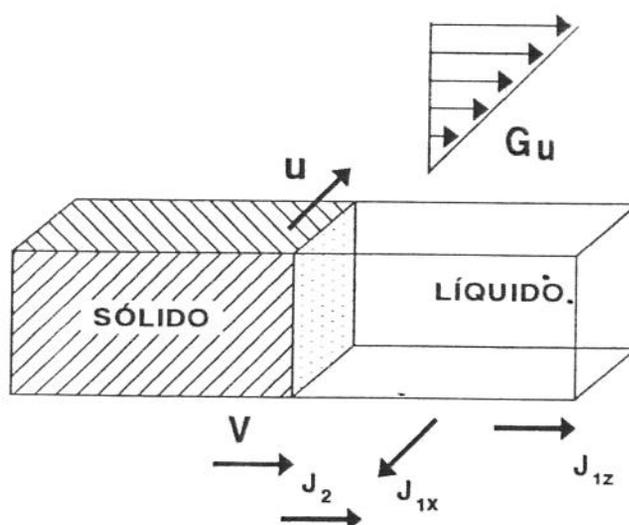


Figura 4.15. Fluxos atômicos durante o crescimento eutético com convecção.

Para o caso de crescimento lamelar cooperativo, a concentração do líquido longe da interface é igual à composição eutética. Por outro lado, a concentração na interface é dada por um balanço de massa interfacial. As condições de contorno laterais são obtidas considerando que a microestrutura eutética se repete periodicamente segundo uma distância igual ao espaçamento lamelar, λ .

Na figura 4.16 são apresentados os perfis de concentração de soluto no líquido em dois exemplos de crescimento eutético. No primeiro caso, a solidificação ocorre segundo condições experimentais típicas e sem convecção. No segundo caso, as condições de crescimento são as mesmas, porém existe convecção forçada. Baseando-se nestas distribuições, calcula-se o valor da composição média junto às fases α e β , o que serve para calcular a variação do superesfriamento interfacial. A solidificação com convecção forçada apresenta distorções no perfil de concentração de soluto, o que altera o resfriamento interfacial e conseqüentemente, o espaçamento lamelar.

A relação entre convecção e espaçamento lamelar é obtida novamente do modelo de Jackson e Hunt^[12]. O superesfriamento interfacial total, ΔT , é calculado somando o superesfriamento causado pela curvatura da interface com o outro resultante da variação da composição do líquido interfacial em relação à composição eutética. Este superesfriamento total é diferenciado em relação ao espaçamento da mesma forma mostrada anteriormente.

A convecção no líquido modifica a composição interfacial. A intensidade desta modificação, que é determinada numericamente, altera o equilíbrio dos superesfriamentos constitucional e devido à curvatura da interface. O novo equilíbrio está associado a um novo valor de espaçamento.

Os resultados das análises mencionadas permitem concluir que um fluxo de massa ao longo da interface sólido/líquido minimiza a diferença de composições interfaciais à frente das fases α e β . Tal fato causa o decréscimo do superesfriamento médio da interface, o que resulta no aumento do espaçamento lamelar.

A existência de fluxos convectivos durante o crescimento de uma liga eutética depende das condições experimentais associadas à solidificação. Baskaran e Wilcox^[14] calcularam o gradiente de velocidade G_U , para três situações experimentais típicas e que podem representar a intensidade de convecção no processo:

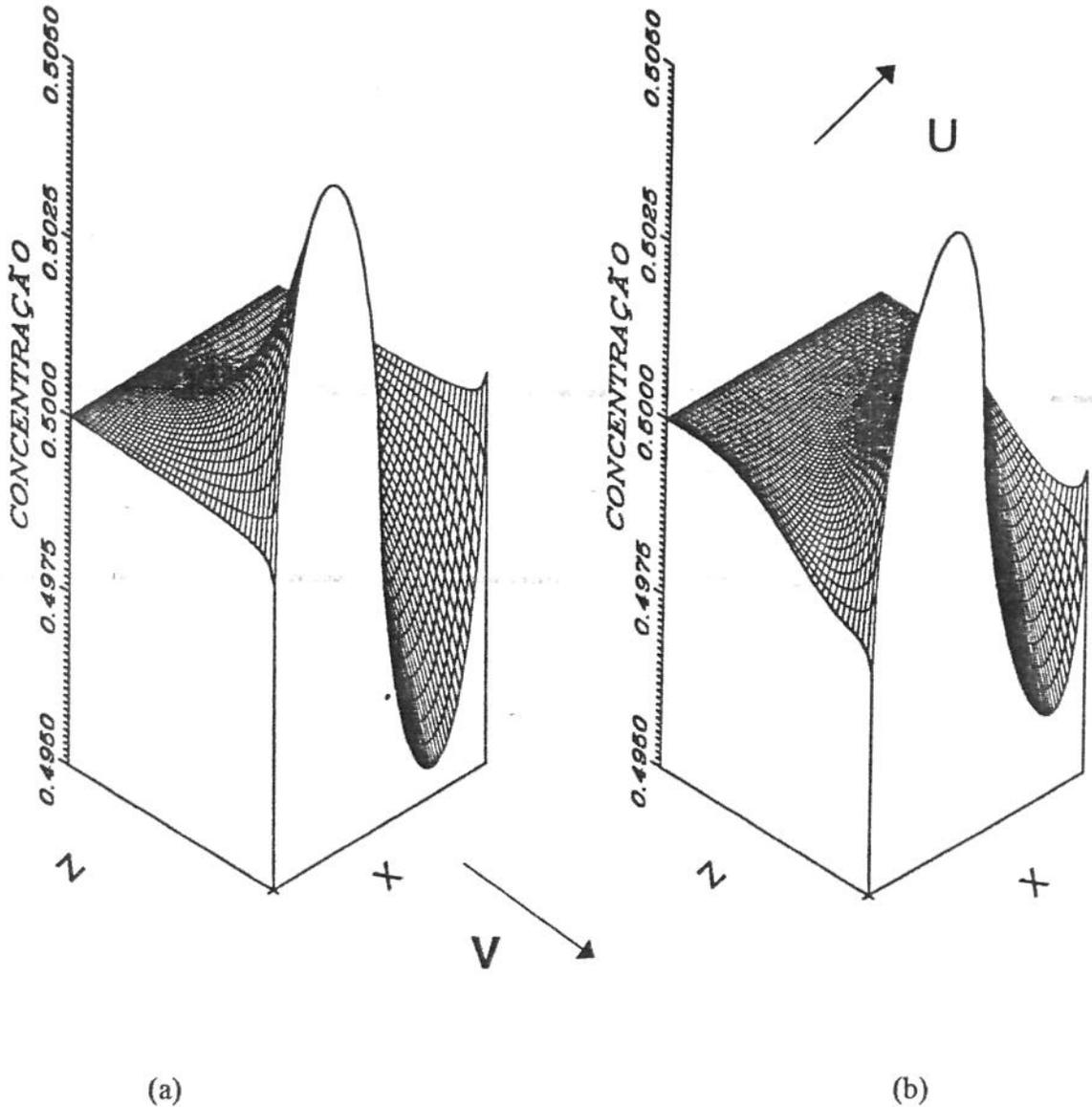


Figura 4.16. Distribuição de soluto durante o crescimento eutético lamelar: (a) sem convecção e (b) com convecção. O soluto considerado é representado por átomos do tipo B[16].

a. Amostra em rotação

A amostra em rotação é representada por um disco de raio infinito girando em contato com um volume semi-infinito de líquido. O gradiente de velocidade é dado por:

$$G_u = 0,616 r \frac{\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} \quad (44)$$

onde ν é a viscosidade cinemática do líquido, ω é a rotação do disco (amostra) e r é posição radial no disco.

b. Convecção natural

A convecção natural é representada por uma superfície plana e vertical em contato com um volume semi-infinito de líquido. O gradiente de velocidade é igual a:

$$G_U = \frac{1,92 \nu \frac{(Gr)^3}{4}}{x^2 (Pr)^{1/4}} \quad (45)$$

onde Gr é o número de Grashof, Pr é o número de Prandtl e x é distância ao longo da superfície.

c. Rotação alternada

Em rotação alternada, amostra é acelerada de 0 até ω e desacelerada até 0. O gradiente de velocidade é dado por:

$$G_U = \frac{2r\omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} \quad (46)$$

4.6.2. GRADIENTE TÉRMICO NO LÍQUIDO

Da mesma forma que o fluxo de massa por convecção pode modificar as condições assumidas por Jackson e Hunt^[12], o fluxo de massa por termo-difusão pode modificar a distribuição de constituintes junto ao líquido interfacial. Este fluxo de massa é devido ao efeito Soret^[17], que consiste na separação relativa dos constituintes de uma mistura, enquanto a mesma é mantida em um gradiente térmico em ausência de convecção. Numa

coluna vertical, esta separação pode levar um dos componentes a migrar para cima ou para baixo, dependendo do sinal do coeficiente de termodifusão.

O equacionamento da influência do efeito Soret no crescimento eutético, realizado recentemente por Caram e Wilcox^[18], é implementado pela adição de um novo termo aos fluxos presentes na análise de Jackson e Hunt^[12], conforme é mostrado na figura 4.17.

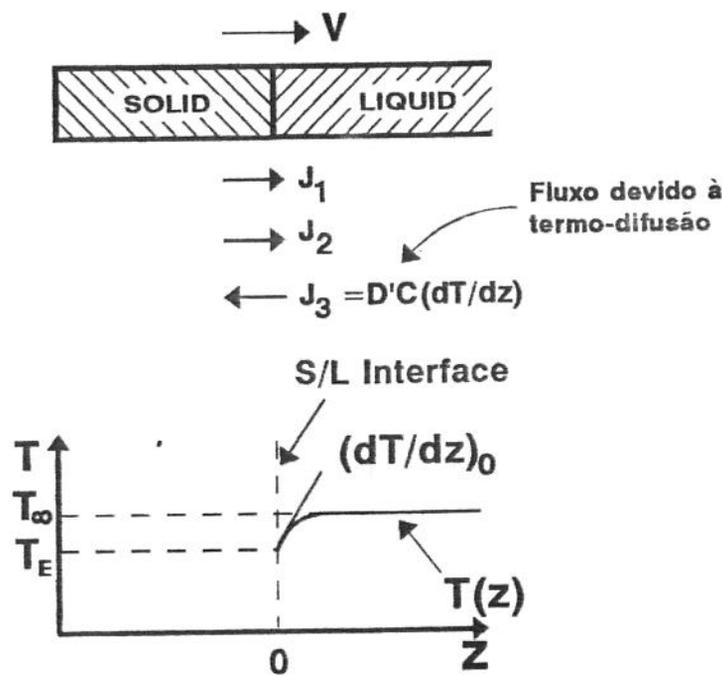


Figura 4.17. Fluxos atômicos no crescimento eutético com influência do transporte de massa por termo-difusão^[17].

A determinação da distribuição de constituintes no líquido interfacial através de técnicas numéricas permitiu concluir que durante a solidificação unidirecional, o efeito Soret pode modificar as dimensões (espaçamentos) da microestrutura eutética. Esta alteração microestrutural devido ao efeito Soret, apesar de pequena em relação aos demais parâmetros do processo (difusão atômica devido a gradientes de concentração, convecção no líquido e velocidade de crescimento) é função da intensidade e sinal do coeficiente de

termodifusão.

4.6.3. PRESENÇA DE IMPUREZAS NO SISTEMA EUTÉTICO

Em adição aos parâmetros citados, outro que influencia significativamente o crescimento eutético lamelar é o grau de pureza dos constituintes empregados na obtenção da liga eutética. Apesar do mecanismo de influência da composição da liga não estar diretamente associado ao modelo de Jackson e Hunt^[12], os aspectos básicos da teoria envolvida no mesmo se aplicam ao estudo desse parâmetro.

A instabilização da interface sólido/líquido, que é um fenômeno típico de ligas monofásicas e que surge como resultado da ocorrência de superesfriamento constitucional, também pode ocorrer na solidificação de ligas eutéticas quando um terceiro elemento, ou seja, uma impureza está presente no sistema em solidificação.

No crescimento em condições de regime permanente, onde a liga em solidificação tem composição exatamente igual à eutética, a formação de cada uma das fases sólidas implica na rejeição de um tipo de constituinte, que é segregado para o líquido e aí se acumula. Conforme citado anteriormente, o acúmulo de soluto, que tem variação periódica ao longo da direção paralela à interface, provoca o superesfriamento do líquido, mas não conduz à instabilização interfacial. Na verdade, esta variação constitucional leva à estabilidade da curvatura de cada fase e, dessa forma, no crescimento de eutéticos "puros", a interface exibe a morfologia plana.

Quando um terceiro elemento ou impureza é adicionado e supondo que o mesmo exibe coeficiente de distribuição de soluto menor que a unidade ($k < 1$) em relação às duas fases sólidas, estas rejeitam a impureza, que se acumula na interface sólido/líquido, causando superesfriamento constitucional. Este fenômeno provoca a instabilização da interface sólido/líquido e esta que era plana, é submetida à transição plana/celular. A interface sólido/líquido que antes era plana passa a exibir a morfologia celular. A morfologia celular é geralmente denominada colônias eutéticas.

No crescimento eutético, as fases sólidas desenvolvem-se na direção normal à interface sólido/líquido. Cada fase sólida exibe um raio de curvatura, o que leva a mesma a ter uma geometria convexa, conduzindo as células a divergirem durante o crescimento,

como mostra a figura 4.18.

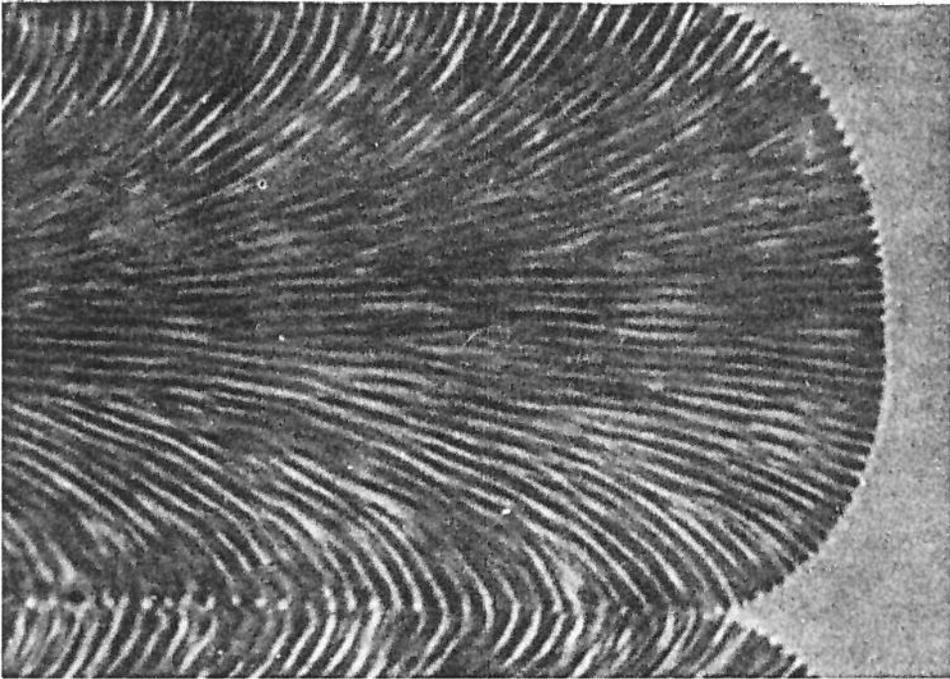


Figura 4.18. Crescimento eutético exibindo colônias eutéticas, $1500\times$ ^[3].

REFERÊNCIAS

- [1] CROKER, M.N. et alii. The characterization of eutectic structures. Proc. Roy. Soc. London A., 335:15-37, 1973.
- [2] PODOLONSKY, V.V. et alii. Classification of binary eutectics. J. Crys. Growth, 96:445-49, 1989.
- [3] HUNT, J.D. & JACKSON, K.A. Binary eutectic solidification. Trans. AIME, 236: 843-52, 1966.
- [4] JACKSON, K.A. Mechanism of growth liquid metals and solidification. Cleveland, Ohio, American Society for Metals, 1958. p.174-85.
- [5] FISHER, D.J. Aspects of faceted/non-faceted eutectic growth, studied by means of organic analogues. Tese de Doutorado, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suíça, 1978. p. 21.
- [6] CARAM, R. Influência da convecção forçada no crescimento de ligas eutéicas fibrosas. Tese de Livre-docência, UNICAMP, 1993, p.10-53.
- [7] ROSIFINI ALVES, A.P. & CARAM, R. Simulação do processo de solidificação de ligas metálicas através de compostos orgânicos transparentes In: Anais do 10.º CBECIMAT. vol.2, Águas de Lindóia, 1992. p. 740-43.
- [8] GALASSO, F.S. Unidirectional solidified eutectics for optical, electronics, and magnetic applications. J. Metals, 19:17-21, 1967.
- [9] CARAM, R. et alii. Directional solidification of Pb-Sn eutectic with vibration. J. Crys. Growth, 114:249-54, 1991.

- [10] CHANG, K. et alii. Cold-crucible directional solidification of refractory metal-silicide eutectics. J.of Metals, 44:59-63, 1992.
- [11] MAY, J. Directional Solidification: A new route for eutectic alloys in tough applications. Metals and Materials, september:44-8, 1975.
- [12] JACKSON, K.A. & HUNT, J.D. Lamellar and rod eutectic growth. Trans. AIME, 236:1129-42, 1966.
- [13] QUENISSET, J.M. & NASLAIN, R. Effect of forced convection on eutectic growth. J. Cryst. Growth, 54:465-73, 1981.
- [14] BASKARAN, V. & WILCOX, W.R. Influence of convection on lamellar spacing of eutectics. J. Crys. Growth, 67:343-52, 1984.
- [15] CARAM, R. et alii. Influence of convection on rod eutectics. J. Crys. Growth, 106:294-302, 1990.
- [16] CARAM, R. et alii. Efeito da vibração no crescimento da liga eutética Pb-Sn. In: Anais do 46º Congresso Anual da ABM, vol.3, 1991. p. 301-18.
- [17] DE GROOT, S.R. Théorie phénoménologique de l'effet Soret. Physica, IX: 699-707, 1942.
- [18] CARAM, R. & WILCOX, W.R. Analysis of the thermotransport during rod eutectic solidification. J. of Mat. Proc. & Manuf. Sci., 1:56-8, 1992.

Capítulo 5

Procedimento Experimental

5.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O estudo da estrutura eutética da liga Sn-Se foi elaborado a partir da obtenção de estruturas lamelares com orientação bem definida. Para tanto, processou-se esta liga por solidificação unidirecional onde as seguintes etapas foram completadas:

- a. Preparação de amostras para o crescimento unidirecional;
- b. Crescimento unidirecional das amostras;
- c. Caracterização de amostras processadas por solidificação unidirecional.

5.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A etapa de preparação de amostras para posterior solidificação unidirecional pode ser subdividida em selagem sob vácuo do tubo de quartzo contendo os componentes da liga e síntese e homogeneização da liga em um forno especialmente projetado e construído para tal fim.

A liga Sn-Se exibe transformação eutética na composição igual a 50,96% em peso de Se e na temperatura de 640°C, conforme mostra o diagrama de fases da figura 5.1. A estrutura eutética é do tipo lamelar e as duas fases constituintes da mesma são formadas pelos compostos SnSe e SnSe₂, respectivamente. A composição da fase SnSe é de 40% em peso de Se e a da fase SnSe₂ é igual a 58% em peso de Se.

No preparo da liga foram utilizados selênio e estanho de diversas procedências, quais sejam: selênio e estanho com pureza de 99,99%, da Aldrich Chemical Company, E.U.A. e estanho com 99,999% de pureza da Johnson Matthey Electronics, E.U.A.. Além disso, em alguns experimentos foram utilizados estanho com 99,9% de pureza e selênio p.a. da ECIBRA, com o objetivo de examinar a influência da composição dos constituintes no crescimento eutético. Às percentagens de pureza citadas são as fornecidas

pelos respectivos fabricantes.

O preparo desta liga, bem como o de qualquer material semicondutor, onde pureza é requisito primordial, exige máximo cuidado de manipulação, sendo limpeza um dos fatores mais importantes. O mínimo resíduo no recipiente utilizado para o crescimento pode acarretar tanto a formação de defeitos cristalinos como a alteração da composição da liga, o que representaria a obtenção de estruturas não desejáveis.

O estanho utilizado foi submetido ao desengraxar com tricloroetileno p.a., seguido de lavagem com acetona p.a. e água D.I. e a secagem foi feita por ar quente. O selênio foi utilizado na forma apresentada pelo fabricante.

Ao longo do trabalho, com o objetivo de incrementar a qualidade do material crescido no tocante à regularidade da estrutura eutética, tentou-se decapagens mais rigorosas do estanho, bem como analisou-se as possíveis formas de eliminação de camadas de óxidos no selênio. O selênio é facilmente oxidável ao ar^[1].

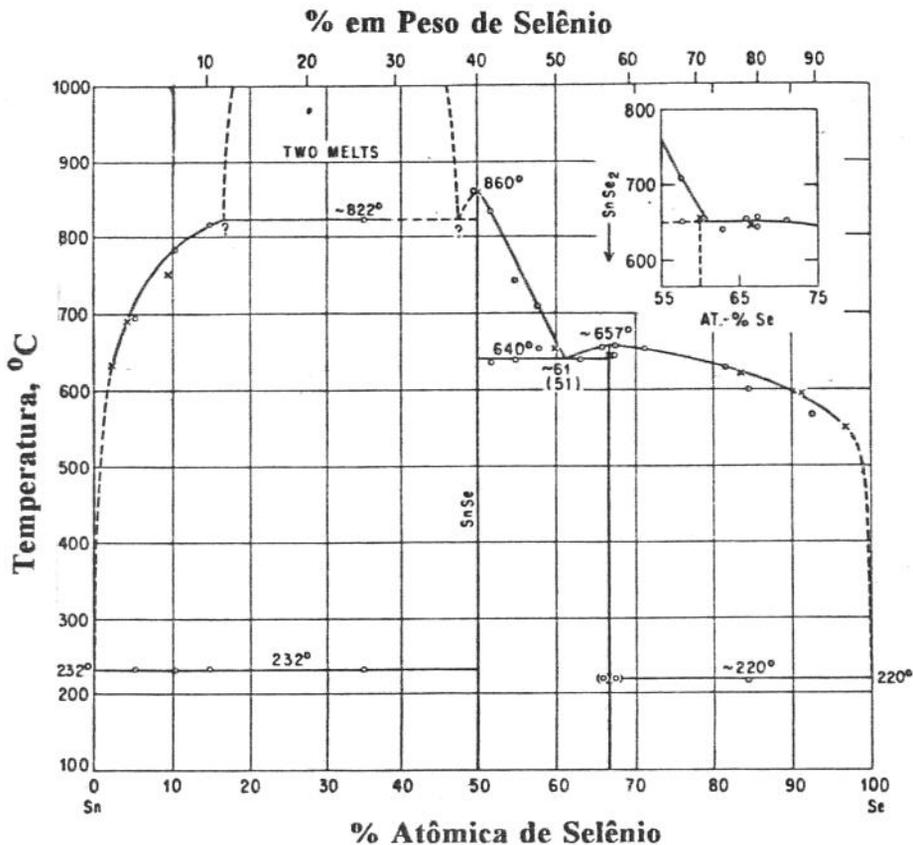


Figura 5.1. Diagrama de fases em equilíbrio da liga Sn-Se^[2].

O estudo da liga eutética Sn-Se foi elaborado com o crescimento unidirecional de três tipos de ligas do sistema Sn-Se, quais sejam:

- a. Liga de composição eutética (50,96% de Se em peso);
- b. Liga contendo 40% de Se em peso, para estudo da fase SnSe;
- c. Liga contendo 58% de Se em peso, para estudo da fase SnSe₂.

De acordo com a composição desejada, o selênio e o estanho foram pesados em balança analítica e colocados na ampola de quartzo previamente limpa.

No crescimento de cristais onde as impurezas presentes são voláteis, pode-se aproveitar o fato e se obter maior purificação do material crescido. Porém, no crescimento de uma liga onde um dos constituintes é volátil, precauções especiais devem ser tomadas para se reter o mesmo na solução, principalmente quando alto vácuo é utilizado. Este é o caso do arsênio no GaAs e também do selênio na liga Sn-Se.

Uma das técnicas para se manter o elemento desejado em solução é selar o fundido no menor volume possível de ampola, pois a pressão de vapor atingirá o equilíbrio rapidamente, não ocorrendo nenhuma volatilização posterior. Outra técnica extremamente útil e bem difundida é simplesmente cobrir o fundido com uma escória impermeável para as espécies voláteis, isto é, um líquido encapsulante^[3]

Em alguns experimentos, juntamente com a liga eutética SnSe, adicionou-se óxido de boro (B₂O₃) como líquido encapsulante da amostra. O B₂O₃ é comumente empregado no crescimento de GaAs por Czochralski.

As ampolas foram obtidas de tubos de quartzo estrudados de 1.400mm de comprimento, diâmetro externo nominal de 10mm e espessura da parede de 1mm. Estes tubos foram cedidos pela Osram do Brasil. Cada tubo de quartzo foi transversalmente seccionado ao meio e em seguida as metades tiveram uma de suas extremidades fechadas de modo a formarem geometrias cônicas. Com a intenção de estudar a influência da conicidade da extremidade fechada na nucleação durante o crescimento eutético, foram adotados três diferentes ângulos de conicidade, conforme mostra a figura 5.2.

A ampolas de quartzo foram submetidas ao desengraxe com tricloroetileno p.a. e lavadas com acetona p.a. e água D.I.. Em seguida, sofreram suave decapagem com solução de 1% de ácido fluorídrico p.a. por dois minutos, sendo posteriormente enxaguadas com

água D.I. e acetona e secas em estufa a 150°C por aproximadamente 24 horas.

A selagem das ampolas sob vácuo foi elaborada através do acoplamento das mesmas, contendo Sn e Se, à unidade de selagem a vácuo. O sistema de vácuo compõe-se de uma bomba de vácuo mecânica ligada diretamente a outra do tipo difusora, conforme exhibe a figura 5.3. Esse sistema foi fornecido pela Edwards do Brasil.

Para facilitar a remoção de oxigênio das ampolas, durante a operação de obtenção de vácuo, sistematicamente injetava-se nas ampolas, argônio pré-purificado da White-Martins Gases Industriais S/A. Quando a pressão interna da ampola atingia 10^{-6} Torr, a ampola era selada com auxílio de um pequeno tarugo de quartzo, com chama de oxigênio e butano.

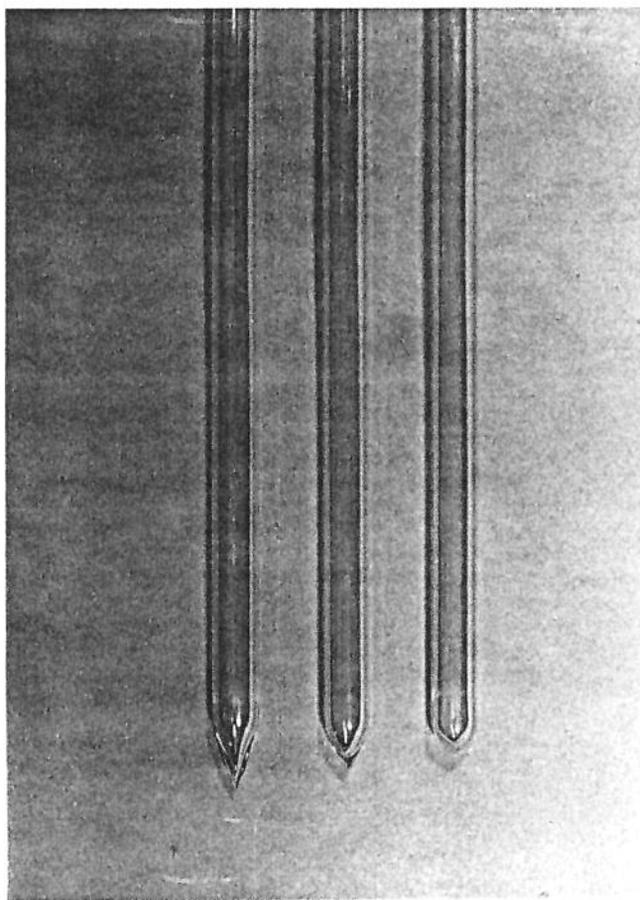


Figura 5.2. Geometria das extremidades de ampolas utilizadas no crescimento unidirecional da liga Sn-Se.

Na preparação de amostras da liga eutética Sn-Se para o processamento por

solidificação unidirecional, constatou-se que a simples fusão dos elementos e manutenção da mistura em temperaturas elevadas por até 12 horas, não era suficiente para promover a completa homogeneização da liga.

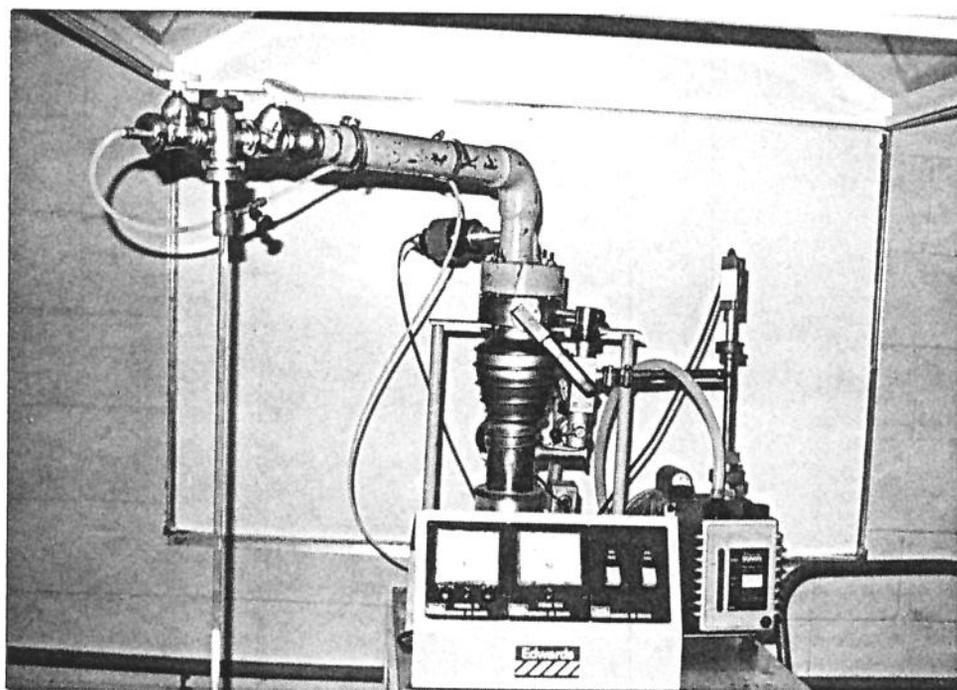


Figura 5.3. Sistema de selagem de amostras a vácuo.

Tal fato levou ao desenvolvimento do forno de fusão e homogeneização de amostras. Conforme mostra a figura 5.4, este equipamento é constituído por uma unidade de aquecimento com câmara de fusão cilíndrica, montada em um ponto de apoio articulado, para permitir a oscilação do conjunto. A unidade de aquecimento é do tipo resistiva com controle de temperatura eletrônico e monitorada por termopares tipo K.

A temperatura máxima desta unidade é de 900°C e o isolamento térmico da mesma constitui-se de manta cerâmica da Carburundum do Brasil S/A. Para possibilitar a oscilação da unidade de aquecimento, a mesma foi conectada a uma haste, que por sua vez é acionada por um motor de corrente contínua. A câmara de fusão desse equipamento tem 500mm de comprimento e diâmetro de 20mm.

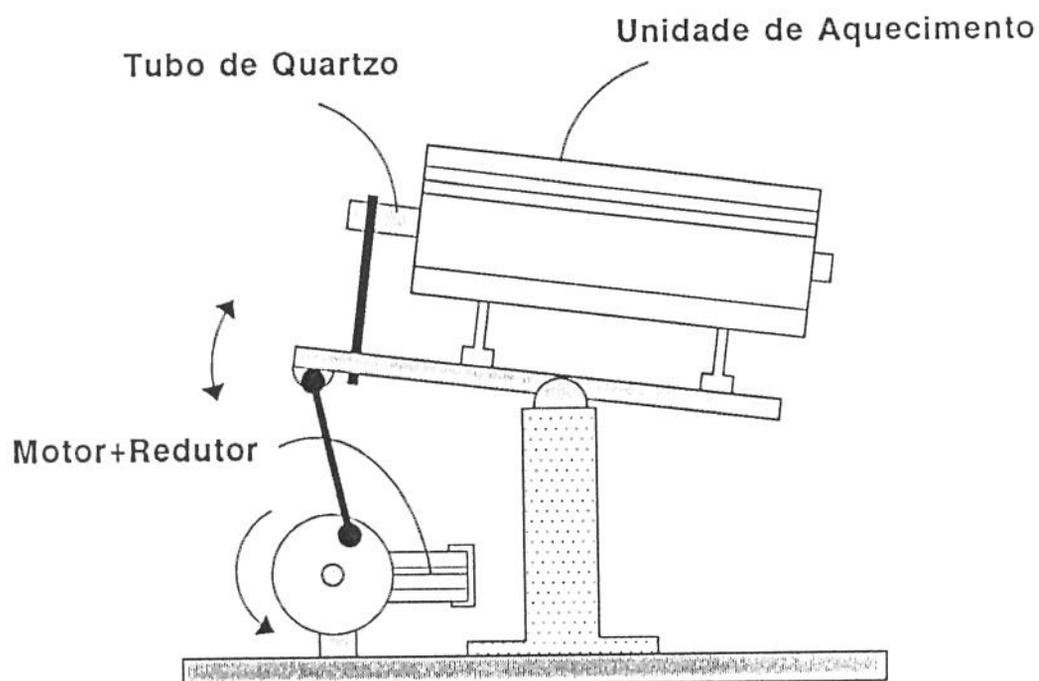


Figura 5.4.a. Forno de fusão e homogeneização de amostras: diagrama esquemático do forno.

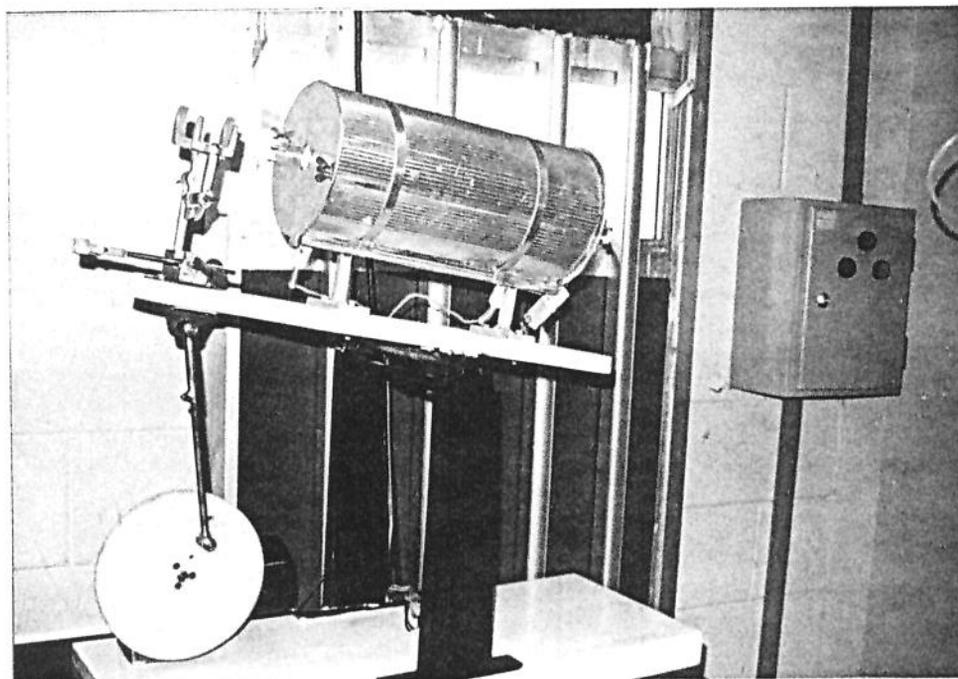


Figura 5.4.b. Forno de fusão e homogeneização de amostras: forno em funcionamento.

5.3. CRESCIMENTO UNIDIRECIONAL

A etapa de crescimento unidirecional da liga eutética Sn-Se envolveu, basicamente, a utilização de um forno de solidificação unidirecional do tipo Bridgman-Stockbarger. Este equipamento é constituído pela unidade de aquecimento com duas zonas (zona fria e zona quente), pela unidade de movimentação de amostras e pelo sistema de controle de temperatura e velocidade dos motores de translação e rotação da ampola.

A unidade de aquecimento foi fabricada pela Trans-Temp, E.U.A, e compõe-se de dois resistores com geometria espiral protegidos por três tubos de quartzo. Esses tubos são montados coaxialmente, sendo que o mais externo, que é formado de dois segmentos, exhibe uma fina camada espelhada de ouro depositada em sua superfície interna. Como na faixa de temperatura de trabalho, o principal mecanismo de transferência de calor é a radiação, o filme de ouro, que tem espessura de 500\AA e é altamente reflectivo, age como isolante térmico do sistema. Este modo de isolamento térmico, além de evitar perda de calor elevada, permite também que a amostra seja observada durante o crescimento unidirecional. A razão para dois segmentos do tubo externo refere-se à introdução, entre esses dois setores, de uma camada de material isolante que funciona como zona adiabática, formando-se assim, duas zonas de aquecimento dentro da unidade de aquecimento, isoladas termicamente e à temperaturas distintas. O segundo tubo de quartzo, que é montado dentro do anterior, serve de proteção para a superfície espelhada e também de abrigo para os elementos resistores. O terceiro tubo de quartzo é inserido do interior das espiras dos resistores e serve de separação entre eles e a amostra processada.

Em temperaturas elevadas a unidade de aquecimento exhibe elevado grau de transparência e o que é considerado de grande valia no crescimento de cristais, pois não só permite o posicionamento ideal da amostra, aumentando a reprodutibilidade dos experimentos, como também possibilita monitorar a posição da interface sólido/líquido durante o processo e, ainda nesse estudo, acompanhar a formação de gases dentro da ampola e o comportamento do líquido encapsulante.

Outro aspecto interessante desta unidade de aquecimento é o perfil térmico apresentado. Em unidades de aquecimento convencionais com isolante poroso ou

excessivamente compactado, a temperatura é, em geral, uniforme apenas no terço central do comprimento de aquecimento. Fora dessa região, a temperatura diminui significativamente devido ao fluxo de calor lateral. No caso dessa unidade transparente, a reflexão repetida do infra-vermelho pela superfície espelhada distribui o calor através do comprimento do tubo. Como a superfície espelhada é homogênea, a perda de calor radial é uniforme. Além disso, como esse tipo de unidade de aquecimento possui massa muito baixa em relação aos fornos convencionais, o aquecimento da mesma consome em torno de 20% do tempo requerido normalmente. Nesse estudo, a unidade de aquecimento empregada consumiu aproximadamente 15 minutos para atingir a temperatura de 1.000°C . A figura 5.5 exibe o perfil de distribuição de temperaturas no interior da unidade de aquecimento durante um experimento típico, sendo que o mesmo foi obtido na parte externa da amostra. Com esse perfil é possível avaliar o grau de intensidade do gradiente térmico ao longo do forno.

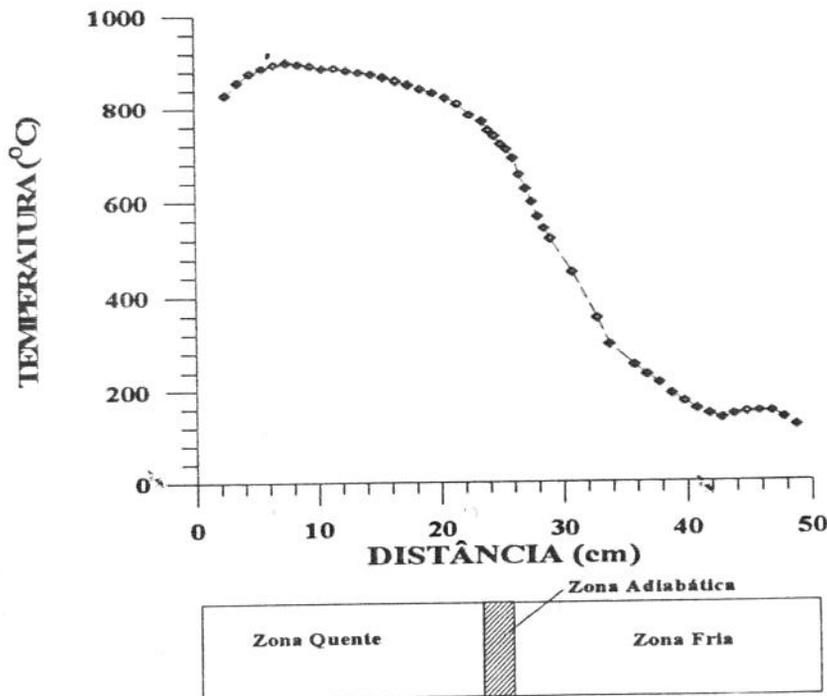


Figura 5.5. Perfil de distribuição de temperatura ao longo da unidade de aquecimento transparente do forno de solidificação unidirecional.

Estas três características combinadas: visibilidade, longa zona de aquecimento e ciclos de temperatura rápidos fazem desse tipo de unidade de aquecimento ferramenta bastante interessante na solidificação unidirecional de materiais semicondutores.

A temperatura máxima de trabalho dessa unidade de aquecimento é de 1000°C , o comprimento total da mesma é de 500mm e o diâmetro interno da câmara de fusão é de 57mm. As figuras 5.6 e 5.7 mostram detalhes do forno de solidificação unidirecional e de sua unidade de aquecimento, respectivamente.

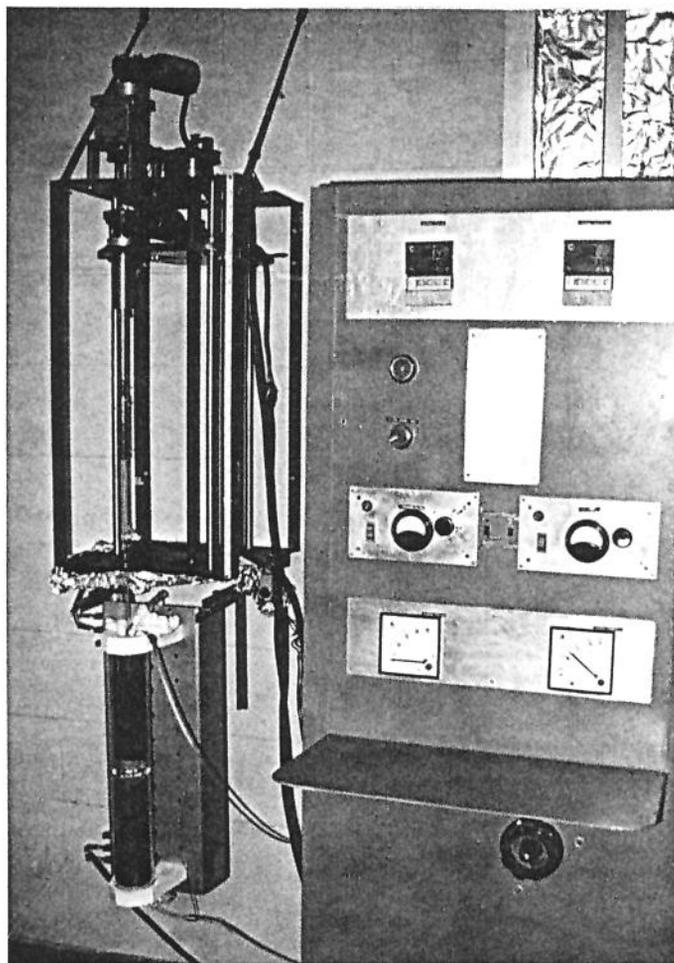


Figura 5.6.. Forno de solidificação unidirecional do tipo Bridgman-Stockbarger.

O movimento de translação da amostra dentro da unidade de aquecimento foi obtido com o auxílio de um motor de corrente contínua, de 24W de potência máxima, ligado a um redutor de velocidades e a um fuso que permite o movimento de ascendência ou descendência de uma base metálica.

Essa base serve de suporte para um segundo motor semelhante ao primeiro que está ligado diretamente ao mandril porta-ampola. Empregando-se esse último motor, é possível a rotação da amostra. Com a variação da tensão de alimentação dos motores, a amostra pode ser deslocada de velocidades próximas a 4mm/h até 80mm/h e rotação máxima de até 150rpm.

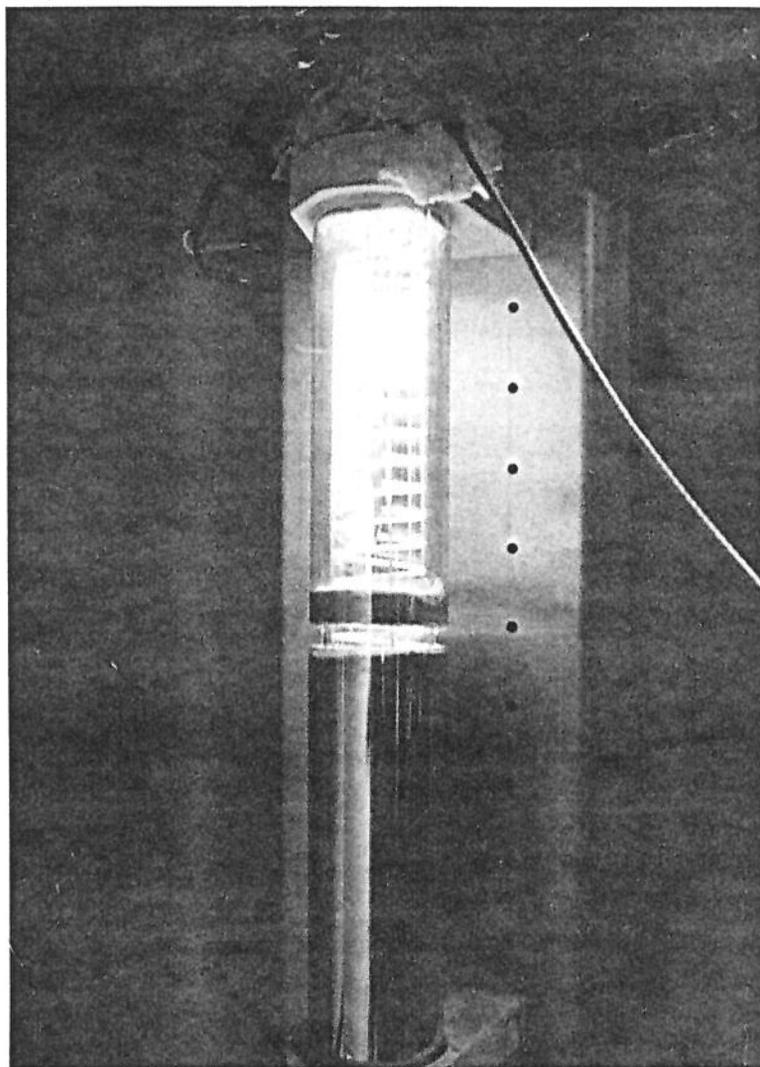


Figura 5.7. Unidade de aquecimento do forno de solidificação unidirecional em funcionamento.

Finalmente, os sistemas de controle de velocidade dos motores de translação e rotação da ampola e de controle de temperatura são parte fundamental desse trabalho. O controle do movimento de translação e rotação da amostra foi elaborado através de variadores eletrônicos de tensão contínua. O controle de temperatura da unidade de aquecimento pode ser considerado a parte mais sensível da solidificação unidirecional e está intimamente associado à repetibilidade dos experimentos. Inicialmente, tentou-se controlar a temperatura da unidade de aquecimento por meio de controladores eletro-mecânicos, o que resultou em experimentos com características diferentes das desejadas, já que as variações de temperatura foram maiores que o recomendável.

Como alternativa para resolver esse problema, foram utilizados dois controladores da marca Omron, modelo E5BX-A. Estes controladores são microprocessados, exercem controle P.I.D. e diversas de suas características são programáveis. A precisão desses controladores é de $\pm 0,3\%$ do valor estabelecido. A partir do registro da temperatura em função do tempo, que está mostrado na figura 5.8, pode-se avaliar a eficiência desses controladores.

5.3.1. PROCEDIMENTO DE CRESCIMENTO

As ampolas seladas e submetidas à homogeneização entre 850 e 900°C foram posicionadas na parte superior do forno de solidificação unidirecional onde permaneciam por um período de 2 a 48 horas, dependendo do experimento, para homogeneização da temperatura. A temperatura da zona quente do forno foi fixada entre 800 ou 900°C, dependendo do experimento. A principal razão em se estabelecer a zona quente na parte superior e a zona fria na parte inferior relaciona-se à tentativa de obtenção de uma solidificação estabilizada termicamente, o que diminui o grau de convecção no líquido. Devido à transparência do forno de solidificação unidirecional, o posicionamento das amostras não só foi bastante facilitado, como também permitiu a observação do comportamento do fundido e do líquido encapsulante.

Após o período de homogeneização, iniciava-se o processamento das amostras com o movimento descendente das mesmas em direção à parte inferior do forno, que foi mantida sempre a 150°C.

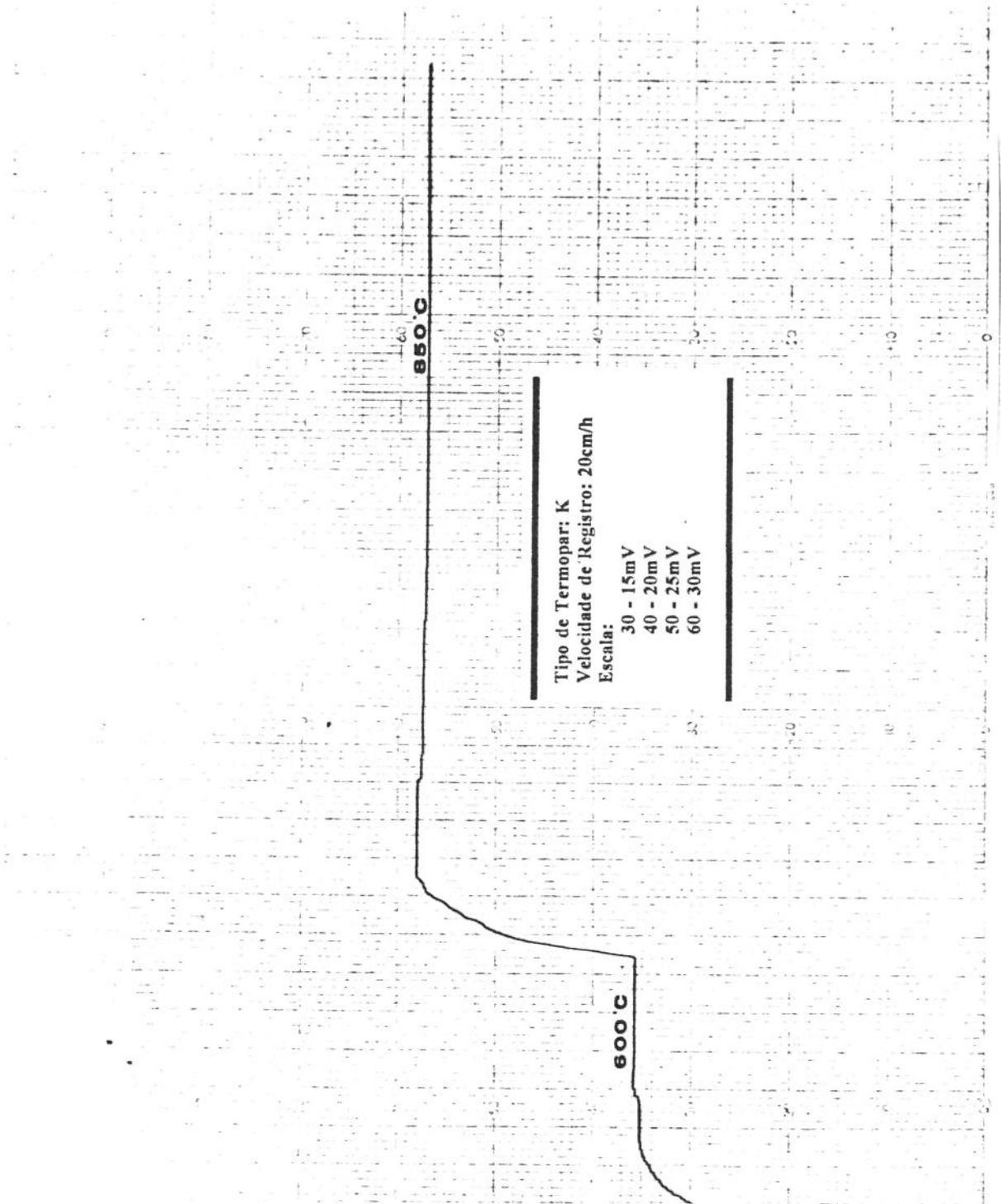


Figura 5.8. Registro de temperatura no interior do forno de solidificação unidirecional Bridgman-Stockbarger, em função do tempo.

Nos experimentos realizados nesse estudo, a velocidade de descida da amostra (translação) variou de 0,47 a 3,17cm/h. Em alguns experimentos, a amostra sofreu rotação para verificar o efeito de fluxos convectivos no crescimento eutético lamelar.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização da liga Sn-Se processada através da técnica de solidificação unidirecional abrangeu a análise microestrutural da liga de composição eutética e a determinação de propriedades elétricas das fases constituintes da estrutura eutética (compostos SnSe e SnSe₂). A análise microestrutural foi realizada através da preparação das amostras e exame das mesmas por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Para identificar parâmetros estruturais das fases SnSe e SnSe₂, empregou-se também, análise por difração de raios-X. Em complementação à microscopia óptica e eletrônica de varredura, algumas micrografias obtidas com estas técnicas foram processadas por técnicas de tratamento de imagem computadorizadas.

A caracterização elétrica da liga Sn-Se teve como objetivo determinar parâmetros associados às fases SnSe e SnSe₂ tomadas individualmente. Para tanto, foram empregadas as seguintes técnicas: método da ponta quente, método das quatro pontas e método de efeito Hall.

5.4.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As ampolas de quartzo foram induzidas à quebra com o auxílio de uma morsa de bancada para retirada do lingote processado por solidificação unidirecional. Os lingotes, com o formato das ampolas, conforme figura 5.9, foram seccionados transversal e longitudinalmente de acordo com a figura 5.10. As amostras produzidas foram submetidas a polimento para análise microestrutural e posicionamento de contatos para caracterização elétrica.

No corte dos lingotes foi utilizada, inicialmente, uma serra de disco diamantado, e óleo como fluido lubrificante. O corte obtido com este equipamento provocou deformação demasiada da amostra, chegando mesmo à fratura e escamação em algumas regiões. Como

forma de melhorar tal corte, o óleo foi substituído por álcool etílico, o que resultou em melhoria da qualidade do corte, porém os lingotes ainda sofriam certa deformação, mas, não mais escamavam.

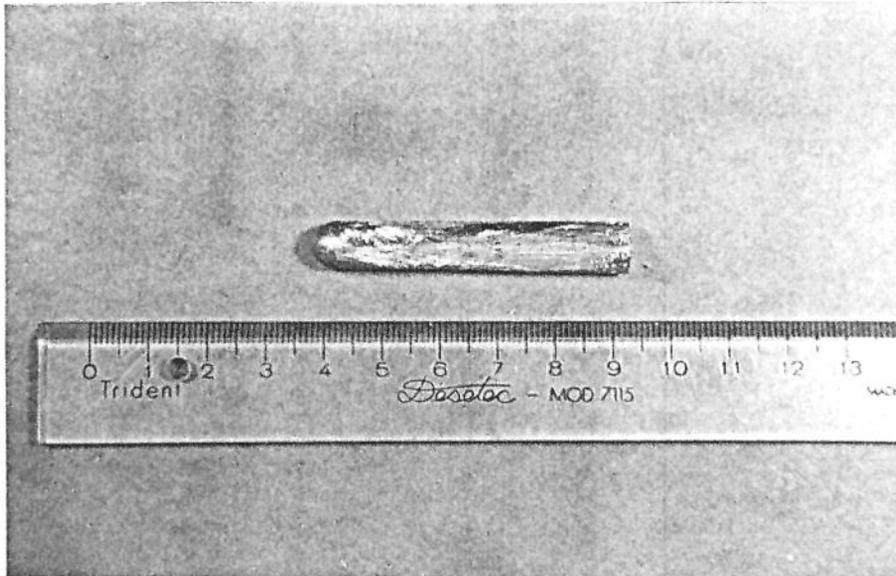
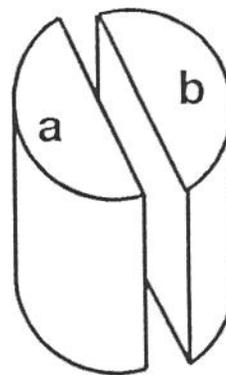
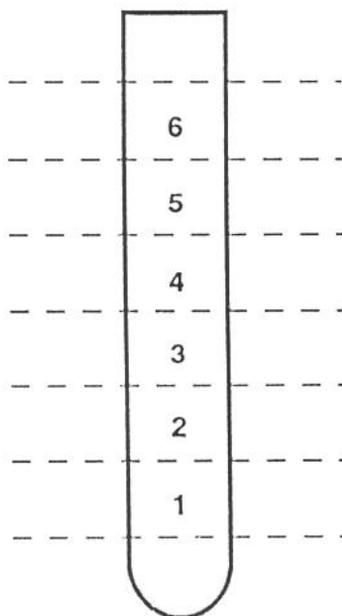


Figura 5.9. Lingote processado por solidificação unidirecional antes do corte.



**Corte Longitudinal
feito em cada uma
das 6 partes.**

Corte Transversal

Figura 5.10. Diagrama esquemático dos cortes realizados em cada lingote.

Devido à delicadeza e fragilidade da liga eutética Sn-Se, foi necessário conceber uma técnica de corte que exibisse corte controlado. Isto resultou no projeto e construção da serra de amostras mostrada na figura 5.11. Este equipamento é constituído de um motor de corrente contínua que impulsiona uma polia, que por sua vez movimenta um fio de aço inoxidável impregnado com pequenas partículas de diamante industrial. O fio diamantado exhibe diâmetro de 0,008" e foi fabricado pela Laser Technology Inc., E.U.A.. O funcionamento desta serra está baseado no deslizamento do fio diamantado sobre a amostra, originado pela rotação da polia. Como o motor de corrente contínua tem sua tensão elétrica de alimentação invertida periodicamente por um circuito eletrônico, o corte da amostra é feito de forma contínua.

O emprego deste equipamento permitiu obter cortes controlados sem alterar a microestrutura da amostra e ainda produzir superfícies de corte de notável qualidade.

Apesar dos outros métodos de corte, como o com discos abrasivos, serem freqüentemente mais rápidos, os resultados obtidos nesses casos são bastante inferiores aos obtidos nesse estudo.

A etapa seguinte ao corte das amostras foi o estudo da microestrutura eutética, o que envolveu o polimento e ataque químico das mesmas. Há várias razões^[4] pelas quais um material semiconductor deve ser polido e atacado quimicamente, sendo as mais comuns as seguintes:

- a. Remoção da camada superficial da amostra, que foi danificada durante o corte mecânico ou polimento;
- b. Produzir superfícies planas e livres de óxidos;
- c. Estudar defeitos microestruturais.

O passo inicial da análise microestrutural nesse estudo foi o polimento mecânico das amostras e para isso, as amostras já seccionadas foram inicialmente embutidas em resina acrílica e submetidas ao polimento mecânico com lixas 600 e 1200, seguido de polimento em feltro com pasta de diamante e solução de iodo e etanol. Como o número de amostras analisadas foi relativamente elevado e também devido à necessidade de se ter as lâminas não-danificadas para a caracterização elétrica, optou-se pela concepção de um dispositivo que agilizasse o polimento mecânico das mesmas. Isso foi implementado pela

confeção de um suporte giratório feito em latão, que permitiu o polimento simultâneo de três amostras, como mostra a figura 5.12. As três amostras eram fixadas no suporte com o auxílio de cera de abelha ou parafina.

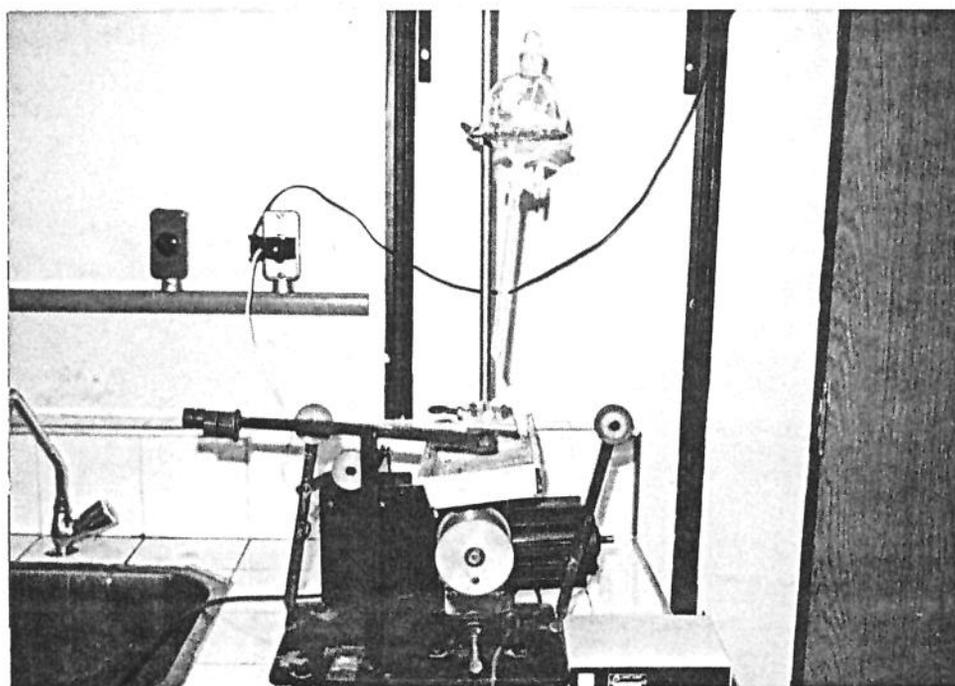


Figura 5.11. Serra de amostra de fio diamantado.

O passo seguinte ao polimento refere-se ao ataque químico da amostra. O ataque químico é uma das técnicas mais comuns no processamento de materiais semicondutores, pois permitem identificar a qualidade da amostra obtida. Em quase todos processos de fabricação ou mesmo na elaboração de experimentos envolvendo materiais semicondutores é necessário em algum ponto reagir esses materiais com alguma solução química que possibilite a remoção de material. A escolha dessas soluções está associada a técnicas de tentativa e erro, sendo, geralmente, considerada mais arte do que ciência^[4]. Certos polimentos e ataques químicos têm a capacidade de revelar características de defeitos cristalinos, como por exemplo, a natureza de grãos cristalinos e discordâncias.

(a)



(b)

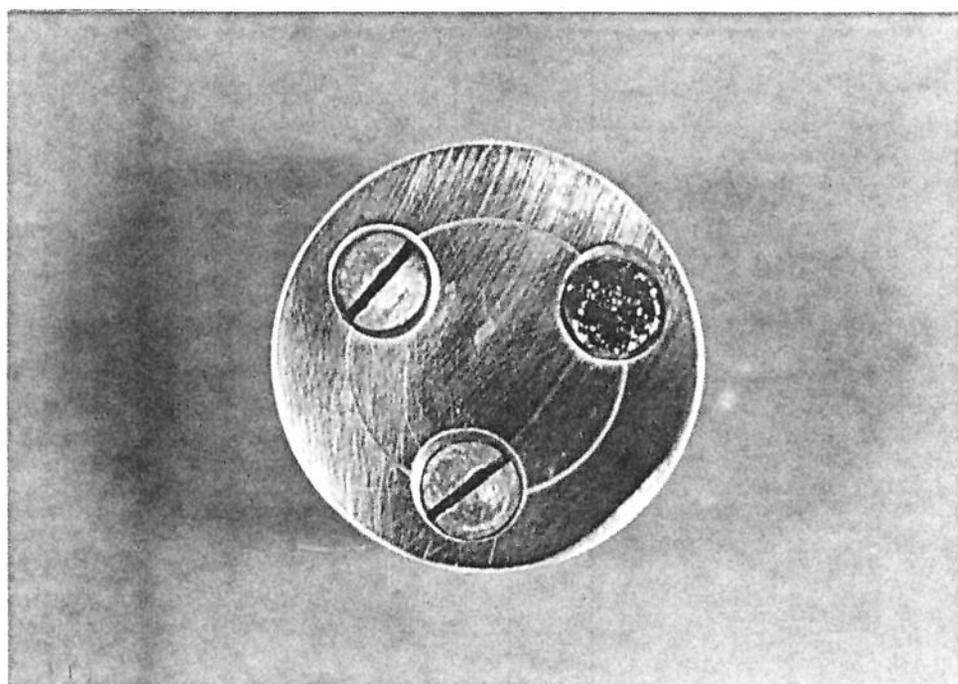


Figura 5.12. (a) Dispositivo de polimento múltiplo; (b) Detalhe do porta amostras.

A reação inicial do ataque químico de uma amostra é geralmente do tipo oxidação-redução, que pode ser separada nos seus componentes catódicos e anódicos. Os elétrons e vacâncias podem tomar parte nas reações de tal forma que o ataque interferirá

na concentração de portadores próximos à superfície. Em geral, os produtos iniciais da reação não são solúveis, devendo-se incluir na solução um componente que reagirá com esses produtos solubilizando-os e removendo-os da superfície.

Os processos de ataque químico são convenientemente divididos em dois grupos: aqueles em que a taxa limite do processo é a própria reação e os que a difusão de átomos de e para a superfície controlam a taxa. Na maioria dos casos, orientações cristalinas diferentes são atacadas com taxas distintas de intensidade.

Como não foi encontrado na literatura um procedimento específico de polimento químico quer para o SnSe, quer para o SnSe₂, quer para o eutético SnSe-SnSe₂ lamelar, foi parte do objetivo desse trabalho, o desenvolvimento de uma técnica específica para a análise da microestrutura do eutético SnSe-SnSe₂.

Numa etapa inicial, o ataque químico da amostra foi executado na forma de polimento eletroquímico. Os contatos elétricos para os testes de polimento eletroquímico foram efetuados com cola de prata e fio de cobre, porém, devido à baixa resistência mecânica da cola, a mesma foi auxiliada na fixação do fio, por outra da marca "Superbond". Em seguida, as amostras foram embutidas em resina acrílica, submetidas ao polimento mecânico e finalmente, polidas eletroquimicamente com as seguintes soluções:

a. Solução empregada no polimento de Pb_{1-x}Sn_xTe^[5]: 20g hidróxido de potássio, 45ml água deionizada, 35ml glicerol e 20ml etanol.

b. Solução universal^[6]: 700ml etanol absoluto, 120ml água destilada, 100ml etilenoglicol monobutil éter e 80ml ácido perclórico (60%).

c. Solução universal^[6]: 800ml etanol absoluto, 140ml água destilada, 60ml ácido perclórico (6%).

A área das amostras foi de aproximadamente 0,5cm² a corrente aplicada de 0,5 e 0,25A/cm² e as tensões de 1; 3 e 6 volts. Em alguns casos, as amostra tornaram-se escuras e deformadas, sendo parcialmente ejetadas da resina.

O polimento mecânico, que também precedeu os testes eletroquímicos foi iniciado com lixas 400, 600 e 1200 (testou-se rouge em vidro também), seguido de polimento químico envolvendo os componentes listados a seguir, combinados de todas maneiras

possíveis:

- a. Pasta de diamante: 3-6 μm , 1 μm e 0,5 μm ;
- b. Sílica coloidal;
- c. Etanol;
- d. Metanol;
- e. Metanol e iôdo;
- f. Etanol e iôdo;
- g. Disco de nylon;
- h. Disco de feltro.

Entre todas as seqüências testadas, a que apresentou os melhores resultados foi:

- a. Lixa 1200 com água;
- b. Solução de etanol (ou metanol), 100ml, e iôdo, 2 g, em feltro com pasta de diamante de 0,5 μm .

Após esse procedimento as amostras foram lavadas com etanol e colocadas em banho de etanol no ultra-som e, novamente, enxaguadas com etanol. a secagem se deu com ar quente.

Para limpeza das amostras desembutidas após análise ao microscópio óptico, usou-se tricloroetileno, acetona e etanol. Para as amostras que receberiam contato elétrico para medidas de efeito Hall, a secagem foi executada com nitrogênio, para se evitar oxidação e conseqüente mascaramento dos resultados das medidas.

5.4.1.a. MICROSCOPIA ÓPTICA

As análises por microscopia ótica foram elaboradas com o auxílio de um microscópio Neophot-32. Esse microscópio óptico é do tipo invertido e tem faixa de aumento variando de 10 a 2.000 \times . Esse equipamento é constituído de mesa de trabalho e de cabine de acessórios, conforme exhibe a figura 5.13. A instrumentação básica consiste de lâmpadas, do microscópio propriamente dito, da tela de projeção de 25mm, da câmera de grande formato e de conexões para o equipamento de fotomicrografia modelo mf-AKS.

O compartimento de lâmpadas possui uma lâmpada halógena de baixa voltagem

(12V/100W) e lâmpada de máxima pressão de xenônio com 150W de potência. A luz emitida pode passar por dois conjuntos com quatro filtros cada, intercambiáveis. Com esses oito filtros de interferência, que permitem a passagem de luz com comprimentos de onda na região do visível, é possível, através de várias combinações, obter um espectro de 420nm a 700nm. A escolha adequada da lâmpada, dos filtros e do tipo de iluminação (campo claro e campo escuro) permite melhor contraste na imagem das amostras e qualidade das fotomicrografias. As análises realizadas com esse microscópio visaram a análise da morfologia microestrutural e também a determinação de espaçamentos lamelares da liga eutética Sn-Sc.

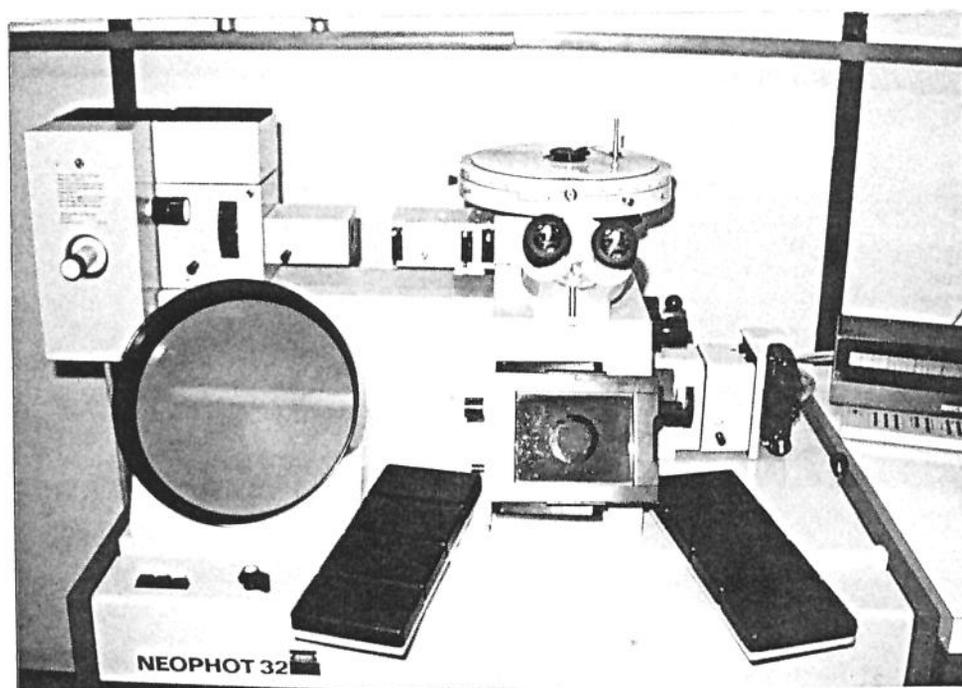


Figura 5.13. Microscópio óptico modelo Neophot-32 utilizado na análise microestrutural.

5.4.1.b. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) emprega um feixe de elétrons

incidente na amostra, fornecendo informações a respeito da superfície ou da estrutura próxima à superfície.

Um canhão eletrônico, usualmente um filamento de tungstênio com emissão termo-iônica, produz eletrons e os acelera a uma energia entre 2keV e 40keV. Duas ou três lentes condensadoras diminuem o feixe eletrônico de tal forma que ao atingir a amostra possua diâmetro de 2-10nm. A energia dos eletrons incidentes é dissipada, resultando em várias emissões secundárias da amostra, sendo que alguns eletrons espalhados inelasticamente são retroespalhados para fora da amostra. Um dos principais aspectos do MEV é que, em princípio, qualquer radiação proveniente da amostra ou qualquer alteração mensurável das características da mesma podem ser usadas para fornecer um sinal de modulação a um tubo de raios catódicos e, dessa forma, proporcionar contraste à imagem. Cada sinal é o resultado de uma interação particular entre os eletrons incidentes e a amostra, propiciando diferentes informações sobre a mesma. Um feixe incidente em uma amostra produz raios-X, eletrons secundários (Auger) e eletrons retroespalhados, entre outros. Todos os microscópios normalmente possuem dispositivos para detecção dos sinais provenientes da amostra. Os raios-X são usados mais para análise química do que para formação de imagem e os eletrons Auger, devido sua baixa energia e facilidade de absorção requerem sistema de vácuo ultra alto e equipamento específico para utilização eficiente. Com os eletrons retroespalhados e os Auger, pode-se modular a corrente de um tubo de raios catódicos, obtendo-se imagens de alta resolução da superfície e, portanto, de seus defeitos, quando a deflexão de vídeo é sincronizada com a varredura do feixe sobre a amostra^[7].

O microscópio utilizado nesse estudo foi o Cambridge modelo Stereoscan S4-10 com 100Å de resolução para aumento máximo de 100.000×. As análises realizadas objetivaram os seguintes tópicos: estudo da microestrutura no tocante à morfologia e relevo das fases e estudo da composição química das fases.

5.4.1.c. PROCESSAMENTO E ANÁLISE DE IMAGENS POR COMPUTADOR

As imagens obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura da liga eutética Sn-Se caracterizaram-se por exibir baixo grau de contraste de uma fase em relação

a outra, mesmo quando atacadas por diferentes reagentes, o que dificultou a interpretação de resultados. Uma outra forma de análise das micrografias seria pela técnica de "processamento digital de imagens" (P.D.I.) [8;9].

A técnica P.D.I permite a utilização de ferramentas matemáticas que visam realçar as diferenças de contraste e brilho, destacando assim, características de interesse. A metodologia empregada abrange a digitalização das micrografias através de um "scanner" Hewlett Packard Scanjet IIP em formato TIFF e o processamento da imagem em uma estação de trabalho Sun Sparcstation 1+, usando o programa Khoros.

O programa Khoros permite selecionar algoritmos apropriados para realizar operações de filtragem e estiramento de contraste indicados para otimizar as imagens fornecidas pelas micrografias.

5.4.1.d. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As técnicas de difração de raio-X permitem obter informações detalhadas sobre dimensões, presença de defeitos e natureza da rede cristalina.

O conhecimento atual das estruturas cristalinas se deve, principalmente às técnicas de difração de raios-X, os quais são ondas eletromagnéticas com comprimentos na faixa de 0,05 a 0,25 nm (0,5 a 2,5Å). Para a produção de raios-X para difração é necessária a aplicação de uma voltagem da ordem de 35kV entre um catodo e um anodo, sendo este último o metal alvo e ambos colocados no vácuo. O catodo é aquecido e eletrons são liberados por emissão termoiônica e acelerados no vácuo devido à alta diferença de potencial entre o catodo e o eletrodo. Quando os eletrons colidem com o alvo há a emissão de raios-X. A aceleração dos eletrons provoca um aumento da energia cinética cuja maior porcentagem (aproximadamente 98%) é convertida em calor na colisão dos mesmos com o alvo, que necessita, portanto, de resfriamento externo.

Uma vez que alguns comprimentos de onda (λ) dos raios-X se igualam às distâncias interplanares (d_{hkl}) dos átomos em sólidos cristalinos, picos de difração de radiações com diferentes intensidades podem, então, ser produzidos quando um feixe de eletrons impinge uma rede cristalina. O espectro de emissão raios-X é característico para cada elemento. Considerando-se (θ) o ângulo de incidência do feixe na amostra, pode-se

escrever a lei de Bragg para a condição interferência construtiva, isto é, produção de pico de difração devido a radiação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

onde (n) é a ordem de difração. Como na maioria dos casos se usa difração de primeira ordem, pode-se $n=1$.

O método do pó é a técnica de difração de raios-X mais comumente usada. Nessa forma a amostra apresenta seus cristais com orientação aleatória de modo a garantir que algumas partículas estarão orientadas em relação ao feixe incidente nas condições de difração que satisfazem a lei de Bragg. Usualmente a análise de um cristal por raios-X utiliza difratômetros que possuem detectores de ângulo e de intensidade do feixe difratado, que são automaticamente registrados em um gráfico na faixa de 2θ .

Neste trabalho, empregou-se a técnica de difração de raios-X no estudo das estruturas cristalinas das fases SnSe e SnSe₂, através do difratômetro de marca Rigaku-Geigerflex (figura 5.14), com tubo de cobre ($\lambda=1,5418\text{Å}$).

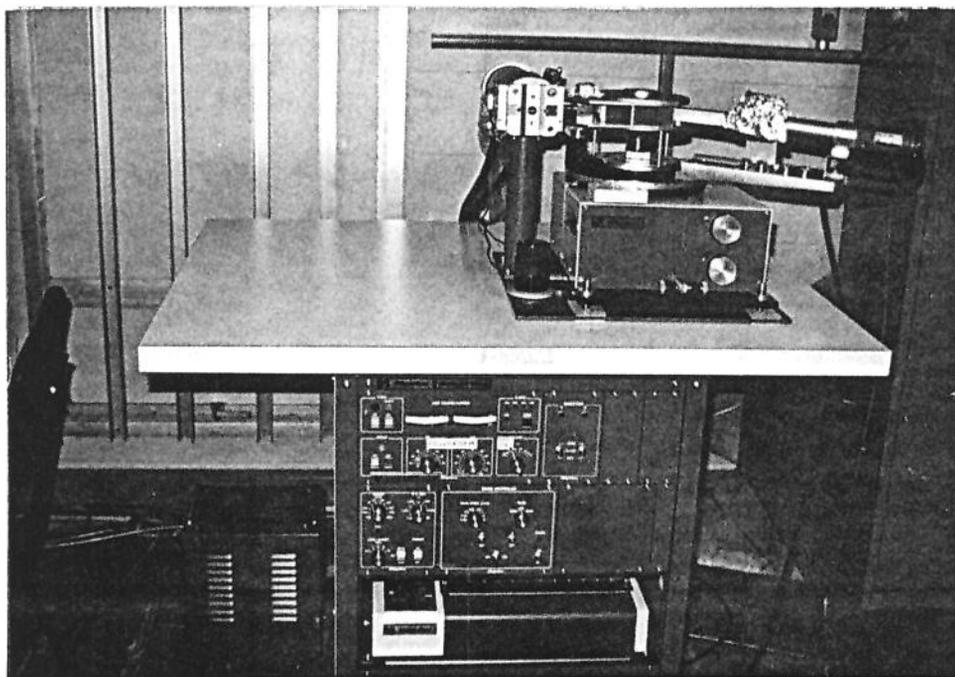


Figura 5.14. Difratômetro de raio-X marca Rigaku-Geigerflex, empregado na análise da estrutura cristalina das fases SnSe e SnSe₂.

5.4.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A caracterização elétrica nesse estudo visou, fundamentalmente, verificar a resistividade e identificar o tipo de semicondutividade das ligas SnSe e SnSe₂ solidificadas unidirecionalmente. Como estas fases constituem a liga eutética estudada, a identificação de seus parâmetros elétricos/eletrônicos permite prever o comportamento de tal estrutura. As amostras dos compostos SnSe e SnSe₂ foram seccionadas e polidas da mesma forma descrita anteriormente e analisadas pelas seguintes técnicas: Método de Ponta Quente, Método das Quatro Pontas e Método de Medidas de Efeito Hall.

5.4.2.a. MÉTODO DE PONTA QUENTE

A medida de ponta-quente é uma técnica comum para determinação rápida do tipo-n ou p de um semicondutor. O conhecimento do tipo de semicondutor é essencial no processamento de dispositivos eletrônicos e deve ser conhecido mesmo antes da determinação da concentração de dopantes, realizada através de medidas de resistividade.

O equipamento requerido para executar as medidas de ponta-quente é bastante simples^[10], sendo composto por uma sonda pontual quente (ponta-quente), por uma sonda pontual fria e por um miliamperímetro com zero central, conforme mostra a figura 5.15.

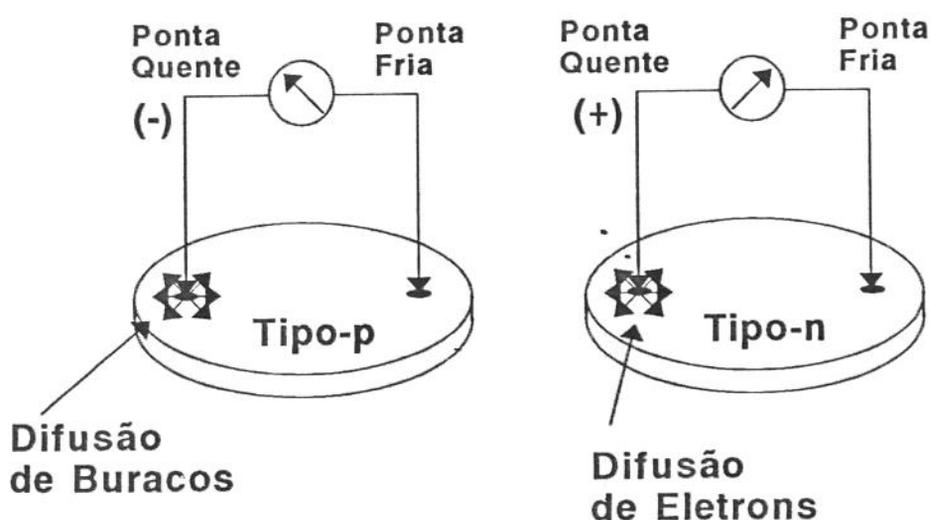


Figura 5.15. Diagrama esquemático da medida de "ponta-quente".

A ponta-quente pode ser simplesmente um ferro de soldar, a ponta-fria tipicamente é uma sonda como a usada em multímetros portáteis e não existe nenhum requisito especial para o miliamperímetro, desde que o mesmo apresente zero no centro da escala. O método em si de medida é também extremamente simples; depois que a ponta quente se aqueceu, as duas sondas são colocadas em contato com a amostra semicondutora, o miliamperímetro previamente calibrado, irá, então, defletir para a esquerda ou para a direita, indicando o tipo de semicondutor. O espaçamento entre as sondas é arbitrário e, quando reduzido, aumenta a deflexão do amperímetro.

Na região de contato com a sonda quente é aumentada a concentração de portadores com maior energia. Esses portadores mais energéticos serão predominantemente lacunas, no caso de material tipo-p, e, elétrons, no caso de material tipo-n. Com os portadores mais energéticos concentrados na região próxima à sonda quente, cria-se uma diferença de concentração de portadores em relação ao restante da lâmina, fazendo com que haja difusão desses portadores através da lâmina. A consequência desse mecanismo é um déficit de lacunas, ou seja, uma maior concentração de elétrons na vizinhança da ponta-quente para um material tipo-p, e, o oposto para um material tipo-n, ou seja, maior concentração de lacunas nas proximidades da ponta-quente. Dessa forma, o medidor do amperímetro irá defletir em direções opostas para materiais tipo-n e tipo-p^[10].

As amostras dos compostos SnSe e SnSe₂, após polimento, foram avaliadas por esse método. O medidor utilizado foi obtido junto ao Laboratório de Eletrônica e Dispositivos da Faculdade de Engenharia Elétrica.

5.4.2.b. MÉTODO DAS QUÁTR O PONTAS

A resistividade é um parâmetro importante do material que está intimamente relacionada com o arraste dos portadores. Qualitativamente, é a medida da resistência inerente do material ao fluxo de corrente, podendo se dizer que é uma resistência "normalizada" que não depende das dimensões físicas do material. Quantitativamente, resistividade (ρ) é definida como a constante de proporcionalidade entre o campo elétrico (\mathbf{e}) imposto ao material e a densidade de corrente (\mathbf{J}):

Um método aparentemente simples de medida de resistividade seria cortar o

$$\mathbf{e} = \rho \times \mathbf{J} \quad (2)$$

material semiconductor na forma de uma barra, aplicar uma diferença de potencial V através dos contatos das extremidades, medir a corrente I que passa pelo circuito e deduzir a resistividade. Entretanto, essa aproximação direta é extremamente difícil, destrutiva (há perda de material semiconductor) e não é prontamente adaptável às lâminas usadas no processamento de dispositivos.

O método mais empregado na prática é a técnica das quatro pontas, cuja forma padrão utiliza quatro sondas pontuais colineares e igualmente espaçadas entre si, conforme figura 5.16, que são colocadas em contato com a superfície do semiconductor. Faz-se passar uma corrente conhecida I pelas duas sondas externas e mede-se o potencial desenvolvido nas duas sondas internas. A resistividade do material é, então, dada por:

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \mathcal{F} \quad (3)$$

onde, s é o espaçamento entre as sondas e \mathcal{F} é um fator de correção, que tipicamente depende da espessura da amostra, ou, se o lado oposto da amostra esteja em contato com um isolante ou com um metal. Ao contrário da técnica que utiliza uma barra de material, o método das quatro pontas é não-destrutivo e, obviamente, de fácil implementação, podendo ser usado em lâminas do processo de preparação de dispositivos eletrônicos^[11].

Nas medidas de resistividade das amostras de SnSe e de SnSe₂ foi utilizado um miliohmímetro do tipo 503-Milliohmmeter que permite determinar medidas de V/I , ou seja, de resistência R . Após a calibração e posicionamento da amostra no bloco isolante sob as quatro pontas, estas são cuidadosamente abaixadas para medidas de V/I . A resistividade é obtida pela seguinte equação:

$$\rho = 4,53 e \frac{V}{I} \quad (4)$$

onde "e" é a espessura da amostra, medida com um micrômetro Tessa, cuja resolução é de 0,01mm.

Hall (R_H) é, então, calculado por:

$$R_H = \frac{\mathcal{E}_y}{J_x B_z} = \frac{V_H w}{BI} \quad (5)$$

Se o campo-B for removido, a resistência da barra será dada por $(V_A/I)=(\rho\ell/wd)$.
Então,

$$\rho = \frac{V_A wd}{I \ell} \quad (6)$$

e a mobilidade Hall é dada por,

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (7)$$

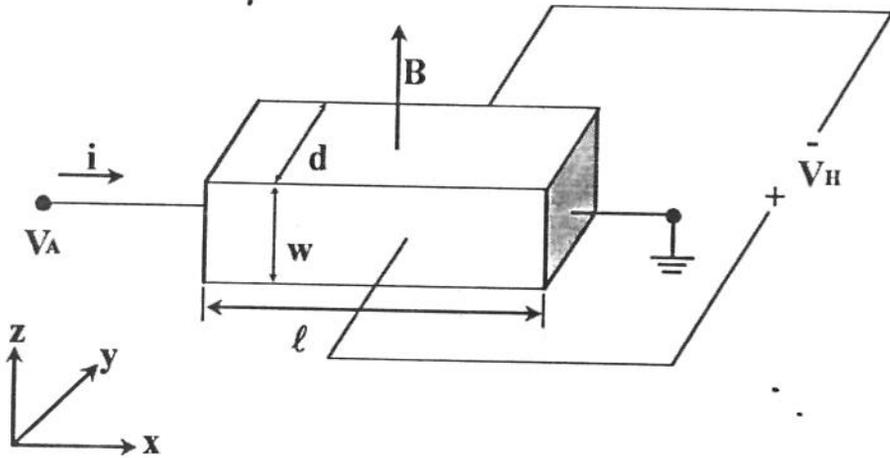


Figura 5.17. Diagrama esquemático da medida do efeito Hall em amostras semicondutoras.

Fisicamente há o aparecimento da voltagem Hall devido à força de deflexão de

Lorentz ($\pm qv_d \times B$) associada ao campo-B. Em relação ao diagrama dado pela figura anterior e considerando uma amostra tipo-p, lacunas movendo-se na direção-x com velocidade de arraste v_d são inicialmente defletidos na direção-y negativa. Essa deflexão, por sua vez, causa um acúmulo de lacunas na face frontal da amostra e uma falta das mesmas na parte anterior e, portanto, um campo elétrico crescente na direção-y positiva^[14]. Rapidamente a condição de regime estacionário é atingida, ou seja, cessa o acúmulo de portadores e a força devido ao campo- \mathcal{E} na direção-y apenas equilibra a força de deflexão associada ao campo-B aplicado na direção-z.

Dessa forma, e ainda assumindo amostra tipo-p, pode-se escrever:

$$F_y = q v_d \times B + q \mathcal{E}_y = 0 \quad (8)$$

ou

$$-v_d B_z + \mathcal{E}_y = 0 \quad (9)$$

onde F_y é a força total exercida nos portadores na direção-y sob condições de estado estacionário. Além disso, utilizando a equação $J_x = (I/A) = qp v_d$, onde q é a carga elétrica ($1,6 \times 10^{-19}$ coulomb) e p é a concentração de lacunas (lacunas/cm³), obtem-se $v_d = J_x / qp$, que combinada à equação 6 fornecerá,

$$-J_x \frac{B_z}{qp} + \mathcal{E}_y = 0 \quad (10)$$

e, combinando-se com equação 3,

$$R_H = \frac{\mathcal{E}_y}{J_x B_z} = \frac{1}{qp}, \quad \text{se } p \gg n \quad (11)$$

Analogamente conclui-se,

$$R_H = -\frac{1}{qn}, \quad \text{se } n \gg p \quad (12)$$

onde n é a concentração de eletrons e p a concentração de lacunas, que podem,

respectivamente, ser aproximados para N_D e N_A na temperatura em que todas as impurezas estejam ionizadas e que, normalmente, inclui a ambiente. N_D é a concentração total de doadores e N_A a concentração total de receptores.

Em uma análise mais exata, as equações (10) e (11) seriam dadas por:

$$R_H = \frac{r}{qp}, \quad \text{se } p \gg n \quad (13)$$

e

$$R_H = -\frac{r}{qn}, \quad \text{se } n \gg p \quad (14)$$

onde r está relacionado com o tempo de deriva dos portadores entre as colisões. Como r assume valores próximos à unidade, o erro introduzido não será significativo se for considerado $r=1$ [13].

Deve-se destacar que a mobilidade Hall não é a mobilidade de deriva dos portadores (μ) definida como a constante de proporcionalidade entre a velocidade de deriva e o campo elétrico aplicado. A relação entre essas duas mobilidades é dada por:

$$\mu_H = r_H \quad (15)$$

Nos experimentos elaborados nesse estudo, utilizou-se um eletroímã da Varian, multímetro digital da Keithley 160B para leitura de corrente, multímetro 3490A da Hewlett Packard para medidas de voltagem e fonte de corrente 227 Keithley.

Os contatos para as medidas foram feitos com índio. Após limpeza com HCl, lavagem com água D.I. e secagem com nitrogênio sêco, o índio foi cortado em pedaços muito pequenos, colocados sobre as lâminas de SnSe_2 de modo a também contactarem as bordas da amostra, como mostra a figura 5.18.

Esse contato é do tipo liga e, portanto, foi colocado num forno vertical (modelo semelhante à unidade de aquecimento do forno de solidificação unidirecional) à 440°C por 2 minutos (a temperatura de fusão do índio é de 156°C), para formar liga com a lâmina. Os fios de ouro foram soldados posteriormente nos contatos, como mostra a figura 5.19.

respectivamente, ser aproximados para N_D e N_A na temperatura em que todas as impurezas estejam ionizadas e que, normalmente, inclui a ambiente. N_D é a concentração total de doadores e N_A a concentração total de receptores.

Em uma análise mais exata, as equações (10) e (11) seriam dadas por:

$$R_H = \frac{r}{qp}, \quad \text{se } p \gg n \quad (13)$$

e

$$R_H = -\frac{r}{qn}, \quad \text{se } n \gg p \quad (14)$$

onde r está relacionado com o tempo de deriva dos portadores entre as colisões. Como r assume valores próximos à unidade, o erro introduzido não será significativo se for considerado $r=1$ [13].

Deve-se destacar que a mobilidade Hall não é a mobilidade de deriva dos portadores (μ) definida como a constante de proporcionalidade entre a velocidade de deriva e o campo elétrico aplicado. A relação entre essas duas mobilidades é dada por:

$$\mu_H = r_H \quad (15)$$

Nos experimentos elaborados nesse estudo, utilizou-se um eletroímã da Varian, multímetro digital da Keithley 160B para leitura de corrente, multímetro 3490A da Hewlett Packard para medidas de voltagem e fonte de corrente 227 Keithley.

Os contatos para as medidas foram feitos com índio. Após limpeza com HCl, lavagem com água D.I. e secagem com nitrogênio sêco, o índio foi cortado em pedaços muito pequenos, colocados sobre as lâminas de SnSe_2 de modo a também contactarem as bordas da amostra, como mostra a figura 5.18.

Esse contato é do tipo liga e, portanto, foi colocado num forno vertical (modelo semelhante à unidade de aquecimento do forno de solidificação unidirecional) à 440°C por 2 minutos (a temperatura de fusão do índio é de 156°C), para formar liga com a lâmina. Os fios de ouro foram soldados posteriormente nos contatos, como mostra a figura 5.19.

Nesta ilustração pode-se observar a amostra semicondutora, os contatos de índio e os fios de ouro.

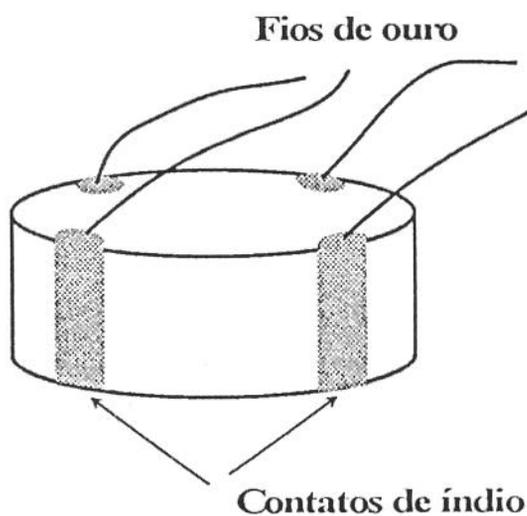


Figura 5.18. Arranjos dos contatos de índio e fios de ouro empregados no método de efeito Hall.

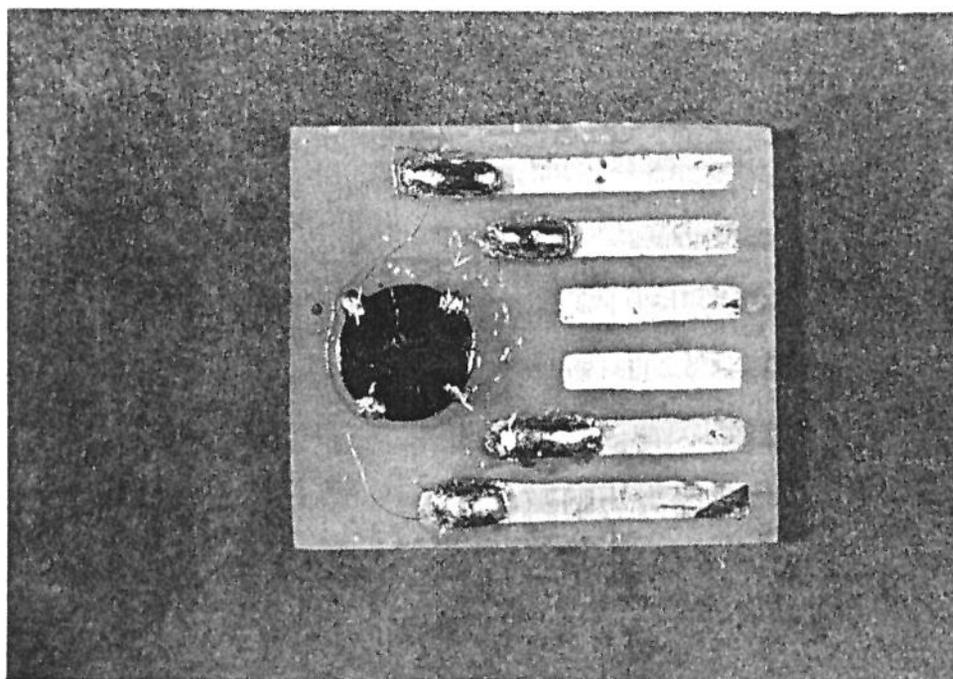


Figura 5.19. Arranjo das conexões na amostra de SnSe₂ para elaboração de

REFERÊNCIAS

- [1] HANSEN, M. Constitution of binary alloys. 2.ed., New York, McGraw-Hill, 1958. p.1187.
- [2] SHARMA, R.C. & CHANG, Y.A. Se-Sn (Selenium-Tin). In: Binary alloy phase diagrams. vol.2, Metals Park, American Soc. Metals, 1987. p. 2037, 2040-41.
- [3] FLEMINGS, M.C. Solidification processing. New York, McGraw-Hill, Inc., 1974. p. 49-51.
- [4] TUCK, B. Review-The chemical polishing of semiconductors. J. Mat. Sci., 10:321-39, 1975.
- [5] BUTLER, J.F. & HARMAN, T.C. Metallic inclusions and cellular substructure in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single crystals. J.Electroch. Soc., 116(2):260-2, 1969.
- [6] METALS HANDBOOK, 8.ed., vol.8, 1973, p.30.
- [7] GOODHEW, P.J. & HUMPHREYS, F.J. Electron microscopy and analysis. 2.ed., London, Taylor & Francis, 1988. p. 106-15.
- [8] GONZALES, R.C. & WINTZ, P. Digital image processing. 2.ed., Addison-Wesley Publ. Co., 1987.
- [9] SILVA, F.A. et alii. Melhoria digital de imagens. In: Anais do XIV Colóquio da SBME. vol.3, 1993. p. 237.
- [10] PIERRET, R.F. . Semiconductor fundamentals. 2.ed., vol.1, Reading, Addison-

Wesley Publ. Co., 1988. p. 76-8.

- [11] Id., p. 70-2.
- [12] KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. 5.ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978. p. 172.
- [13] PIERRET, R.F. & NEUDECK, G.W. Modular series on solid state devices. 2.ed., vol. 6, Reading, Addison-Wesley Publ. Co., 1988. p. 199-203.
- [14] BARANAUSKAS, V. Técnicas instrumentais de caracterização de semicondutores. Campinas, Ed. Unicamp, 1989. p. 90-1.

Capítulo 6

Apresentação, Análise e Discussão de Resultados

6.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A tabela 6.1 resume os parâmetros de crescimento para os experimentos que forneceram estruturas lamelares mais regulares.

Antes de avaliá-los em mais detalhes, porém, é útil relembrar os objetivos que levaram à condução desses experimentos e como os mesmos foram executados, apresentando o comportamento geral dos resultados.

Em resumo, os experimentos foram realizados utilizando-se diversas velocidades de crescimento, materiais com diferentes teores de pureza, ampolas de quartzo com três tipos de geometria de extremidade, líquido encapsulante e convecção forçada, tendo como objetivo analisar a influência, dessas variáveis experimentais na microestrutura eutética obtida. Para isso, tornou-se necessário avaliar dois fatores principais: a variação do espaçamento lamelar e a regularidade da estrutura. O primeiro foi medido no microscópio óptico Neophot com o auxílio de uma objetiva com escala e o segundo analisado através de observação de fotomicrografias obtidas no mesmo microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura, conforme descrito no Capítulo 5.

6.1.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Para a obtenção de estruturas lamelares capazes de qualificar os objetivos desse trabalho, necessitou-se executar vários experimentos preliminares. Iniciando-se com o material da Ecibra, que possui maior quantidade de impurezas, conforme mostra a tabela 6.2, pesou-se selênio em pó e estanho na forma de esferas em quantidades estequiométricas para a composição eutética (50,96% em massa de Se), e, introduziu-se ambos na ampola de quartzo. Esse selênio, por se encontrar na forma de pó fino, causou dificuldades de manipulação na pesagem e na introdução na ampola, ficando aderido às

Taxa de Crescimento (cm/h)	Procedência do Selênio	Procedência do Estanho	Líquido Encapsulante	Rotação da Amostra	Temperatura da Zona Quente na Estabilização (°C)	Tempo de Estabilização (h)	Temperatura da Zona Quente no Crescimento (°C)	Tempo de Homogeneização dos Constituintes (h)	Tempo de Crescimento (h)	Distância Percorrida pela Ampola (cm)	Tempo Total do Experimento (h)
0,47	Aldrich	J.Matthey	Não	Não	890	3	820 (800)	2 (4)	34,42	16	43,42
1,54	Aldrich	J.Matthey	Não	Não	880	3	800	6	18,42	28,3	23,43
1,65	Aldrich	Ecibra	Não	Não	900	3	800	24	13,25	21,9	40,25
1,65	Aldrich	Ecibra	Não	Sim	900	3	800	24	11	18,2	38
2,03	Aldrich	Aldrich	Não	Não	900	3	800	18	8	16,3	29
2,24	Aldrich	Aldrich	Sim	Não	900	3	800	48	11,85	26,5	62,85
3,07	Aldrich	Aldrich	Não	Não	900	3	800	18	7,09	22,5	28,09

Tabela 6.1. Parâmetros operacionais utilizados no crescimento unidirecional da liga eutética Sn-Se.

Impureza (ppm)	Se		Sn	
	Aldrich	Ecibra	Aldrich	Ecibra
Fe	4	50	20	20
Sb	----	----	9	200
B	15	----	----	----
Na	2	----	2	----
Mg	----	----	0,1	----
Cu	----	----	0,5	----
Zr	2	----	----	----
S	----	500	----	----
As	----	----	----	1
Pb	----	100	----	100
N	----	50	----	----
Zn	----	----	----	10

Tabela 6.2. Impurezas contidas no Se e Sn de procedência nacional e da Aldrich. O estanho da Johnson Matthey Electronics possui pureza de 99,999%.

paredes em camadas tênues. Evidentemente, embora a perda de Se ao longo das ampolas de aproximadamente 65cm tenha sido pequena, as proporções da composição eutética foram modificadas, sendo impossível o cálculo do valor numérico dessa modificação. Esse comportamento também dificultou a selagem das ampolas devido à fusão do Se aderido às paredes na presença da chama do maçarico. Embora essa fusão tenha, de certa forma, limpado a região do selo, causou o aparecimento de outra forma alotrópica de Se, constatada pela cor avermelhada que esse selênio adquiriu. Após selagem, as ampolas foram colocadas na zona quente do forno Bridgman-Stockbarger vertical, onde permaneceram à 880°C por 24 horas sob rotação, passando em seguida à 800°C e aí deixadas por mais duas horas. O primeiro experimento empregou $V=1,65\text{cm/h}$ e o segundo, $V=3,15\text{cm/h}$, como velocidades de translação, e, conforme se pode observar pelas figuras 6.1 e 6.2, não produziram estruturas eutéticas regulares; a microestrutura mostra, apenas, a possibilidade de formação de lamelas. A zona fria do forno esteve sempre à 150°C em todos os experimentos desse trabalho.

Esses resultados conduziram à indicação da necessidade de melhora na homogeneização do fundido. Para isso, utilizou-se o forno de fusão e homogeneização, onde se colocou a terceira ampola, com a mesma qualidade de material das ampolas anteriores, à temperatura de aproximadamente 880°C por 04 horas, quando, então, o forno foi desligado e a ampola retirada após resfriamento do mesmo, ou seja, aproximadamente mais seis horas. A ampola com material homogeneizado solidificado foi posicionada na zona quente do forno Bridgman-Stockbarger vertical, onde permaneceu à 880°C por duas horas, passando à 800°C por mais duas horas. Decorrido esse tempo, iniciou-se a translação da ampola à $V=3,15\text{cm/h}$, em direção à zona fria. O resultado desse crescimento unidirecional pode ser visto na figura 6.3.

Comparando-se as figuras 6.1, 6.2 e 6.3, pode-se inferir que somente a homogeneização não é suficiente para garantir a regularidade da estrutura lamelar. A pureza dos materiais é outro fator fundamental. Os experimentos mais bem sucedidos empregaram materiais com maior pureza, como será mostrado mais adiante, antes porém, mais uma vez, é importante destacar outros resultados e explicar a escolha das temperaturas de trabalho.

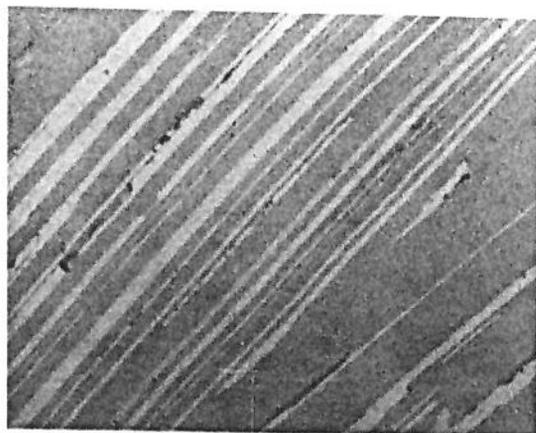


(a)

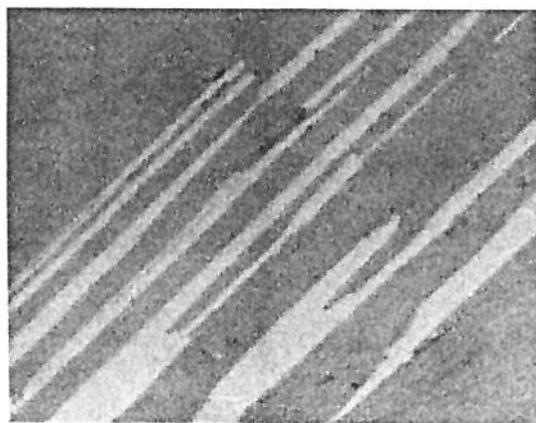


(b)

Figura 6.1. Microestrutura transversal da liga Sn-Se com material ECIBRA. Velocidade de crescimento $V=1,65\text{cm/h}$, sem homogeneização da amostra. (a) 500X; (b)1000X.



(a)



(b)

Figura 6.2. Microestrutura transversal da liga Sn-Se com material ECIBRA. Velocidade de crescimento $V=3,05\text{cm/h}$, sem homogeneização da amostra. (a) 500X; (b)1000X.

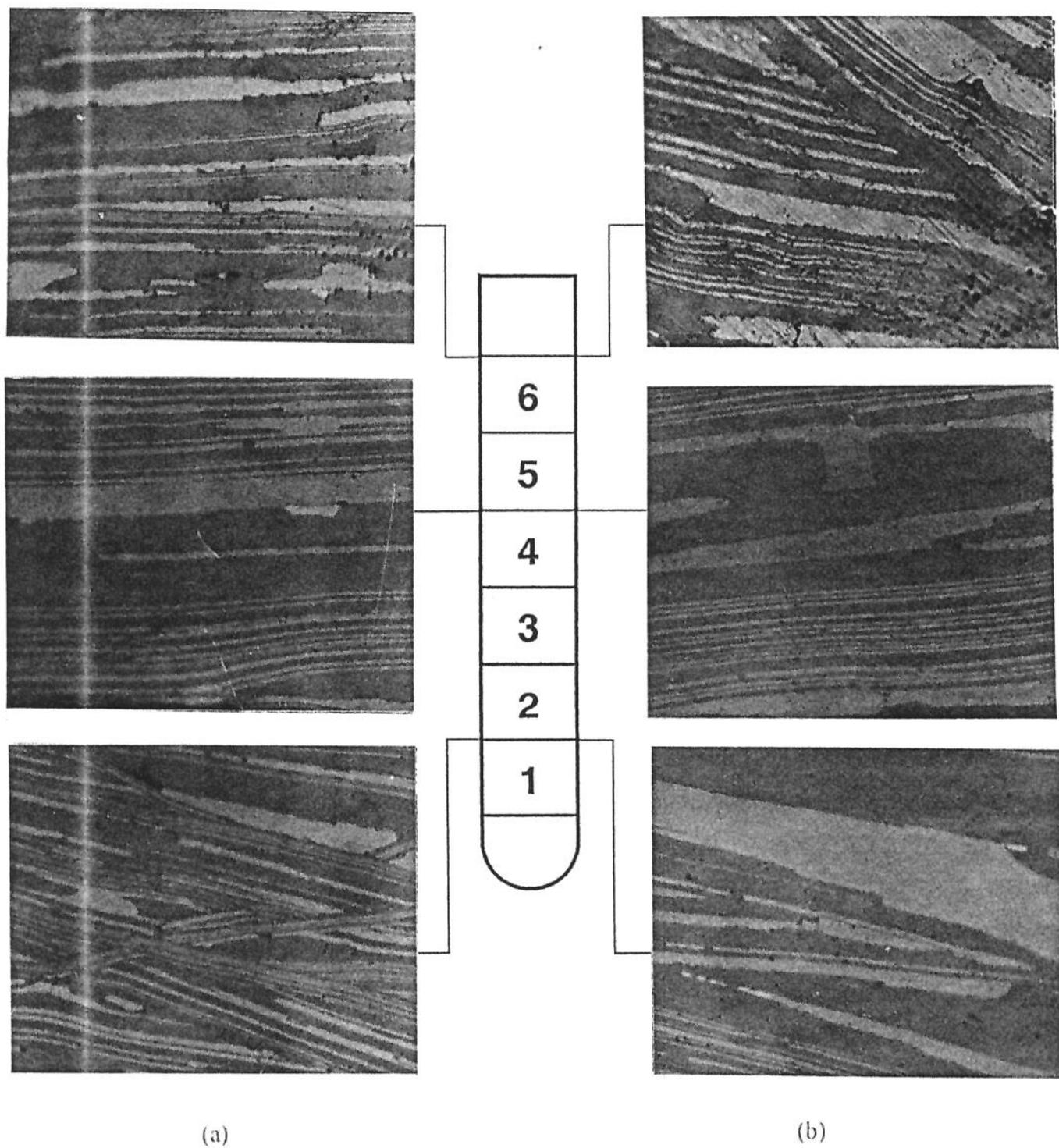


Figura 6.3. Microestrutura transversal da liga Sn-Se com material ECIBRA. Velocidade de crescimento $V=3,15\text{cm/h}$, com homogeneização da amostra. (a)500X; (b)1.000X.

6.1.1.a. IDENTIFICAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRABALHO

O diagrama de fases da figura 5.1 indica a temperatura de 860°C como o maior ponto de fusão dos possíveis compostos formados através da combinação de Sn e Se. Portanto, apesar da elaboração da liga através do forno de fusão e homogeneização, optou-se por uma temperatura inicial de fusão superior a 860°C. Dessa forma, os experimentos permaneceram por três horas em temperaturas entre 880 e 900°C. Após esse período a temperatura foi diminuída para 800°C, aí permanecendo por períodos de 04 a 48 horas, dependendo do experimento, conforme mostrado na tabela 6.1. Não se pode esquecer que a temperatura eutética da liga é de 640°C, bem abaixo de 800°C. Outro motivo dessa escolha foi a temperatura limite de trabalho do forno em regime permanente, ou seja, 950°C.

6.1.1.b. ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE BOLHAS DURANTE O CRESCIMENTO

Um comportamento importante observado em todos os experimentos, sem exceção, foi a formação de bolhas no fundido durante o período de permanência da ampola na zona quente do forno Bridgman-Stockbarger vertical e, mesmo, durante o crescimento da liga. As bolhas, formadas em toda a extensão do material fundido, tendiam a subir lentamente para a superfície, saindo do líquido para a região evacuada da ampola. Observou-se formação mais intensa de bolhas em temperaturas da zona quente entre 700 e 750°C. Evitou-se, portanto, manter a zona quente a nessa faixa de temperatura durante o período de homogeneização da amostra. Em temperaturas superiores a 750°C observou-se redução no processo de formação de bolhas, confirmando a escolha das temperaturas de trabalho descritas no item anterior.

Apenas no experimento em que se empregou $V=0,47\text{cm/h}$, a temperatura permaneceu à 820°C por duas horas antes de passar a 800°C, com o objetivo de se testar uma diminuição por etapas na temperatura até atingir a escolhida para o crescimento unidirecional. Porém, não se observou mudança substancial no comportamento de formação e movimentação das bolhas, conduzindo à opção por diminuir a temperatura para 800°C em uma única etapa e aí deixá-la por várias horas, com o objetivo de se estimar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio no processo de formação de

para todos os tempos experimentados houve formação de bolhas, optou-se por uma limpeza mais rigorosa da superfície do Sn e do Se antes da fusão, conforme o explicado a seguir.

O selênio pode apresentar dois tipos de óxidos: o SeO_2 e o SeO_3 . O trióxido é um sólido branco que ocorre em duas formas diferentes, semelhante às duas formas de SO_3 . O trióxido reage vigorosamente com água formando o ácido selênico, H_2SeO_4 . O trióxido funde a 118°C perde oxigênio acima de 180°C se tornando SeO_2 e decompõe-se acima de 240°C ^[1]. Dessa forma, como a temperatura de trabalho era superior a essas temperaturas, caso houvesse a presença de SeO_3 , haveria desprendimento de oxigênio, o que poderia explicar a presença de bolhas.

O dióxido é higroscópico. Traços de água podem ser removidos por secagem em corrente de ar livre de partículas à 150°C . Se o dióxido de selênio seco for exposto à atmosfera úmida, absorve água e forma ácido selenoso H_2SeO_3 . O dióxido dissolve facilmente em água.

O ácido selenoso é um ácido dibásico fraco e frequentemente age como agente oxidante ao invés de redutor. Forma-se quando dióxido de selênio é dissolvido em água ou quando selênio é oxidado em presença de água. É um sólido higroscópico cristalino branco. O ácido selenoso em solução é reduzido à selênio elemento quando tratado com ácido sulfuroso^[2]. Como o selênio esteve exposto ao ar, que obviamente possuía umidade, tentou-se decapagem de Se, após desengraxe com tricloroetileno, acetona e secagem ao nitrogênio para evitar a formação de óxidos. As soluções decapantes utilizadas foram:

a) 3 H_2SO_4 : 1 H_2O_2 : 1 H_2O deionizada, que produziu aparência semi-brilhante e cor cinza mais claro.

b) 2g I_2 : 100ml etanol em ultrassom, resultando em escurecimento das esferas de selênio.

c) 35ml glicerol : 20g KOH : 45ml H_2O : 20ml etanol^[3], que não modificou a aparência.

d) 70ml água destilada : 30ml etanol 95% : 0,5g de KOH : 2,6g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ^[4], que produziu aparência semi-brilhante e cor cinza mais escuro.

Porém, o problema de formação de bolhas não foi resolvido no crescimento unidirecional. É interessante notar que não houve aparecimento de bolhas na homogeneização da liga no forno vertical, isto é, não se encontrou buracos na estrutura do material após retirada do forno, pois esse forno não possuía a vantagem da transparência do forno vertical. Vantagem esta, que permitiu todas as observações do comportamento das bolhas. Uma explicação para o não aparecimento de buracos na liga após homogeneização no forno oscilatório seria o próprio movimento do forno que impedia a formação de produtos voláteis, isto é, caso houvesse formação de voláteis, estes seriam imediatamente absorvidos pela massa líquida em movimento.

Dessa forma, os experimentos foram realizados com Sn decapado com HCl concentrado por três minutos, seguido de lavagem com água deionizada e secagem com nitrogênio gasoso. O Se sofreu apenas desengraxe com tricloroetileno.

6.1.1.c. PROCESSO DE HOMOGENEIZAÇÃO DA LIGA Sn-Se

Para se avaliar a eficiência da técnica de homogeneização (forno de fusão e homogeneização), analisou-se o comportamento da liga Sn-Se em uma composição diferente da eutética. Para tanto processou-se uma amostra com 10% de Se em peso. A ampola selada foi posicionada no forno de fusão e homogeneização e processada a 835°C por 24 horas, onde permaneceu até resfriamento do forno à temperatura ambiente. A amostra foi seccionada conforme indica a figura 6.4, e, cada lâmina foi analisada com a microsonda do microscópio eletrônico de varredura e fotografada. As figuras 6.5 e 6.6 mostram a formação de duas fases (Sn e SnSe), as figuras 6.7 e 6.8, tiradas utilizando-se raios-X na formação da imagem, mostram a distribuição de selênio na amostra e a tabela 6.3 indica os resultados da análise por microsonda.

Desta análise foi possível quantificar na prática a composição das fases presentes. Como a distribuição das duas fases ao longo do lingote revelou ser bastante uniforme, pode-se concluir que este processo de homogeneização foi bastante eficiente.

Para avaliar de modo comparativo o grau de aprimoramento deste processo de homogeneização, outra amostra, contendo as mesmas quantidades de selênio e estanho foi selada em tubo de quartzo em condições semelhantes à primeira. A diferença de

procedimento consistiu em não submeter esta última amostra ao forno de fusão e homogeneização, o que foi substituído pela fusão estática dos constituintes e permanência da amostra na temperatura de 900°C, por 24 horas.

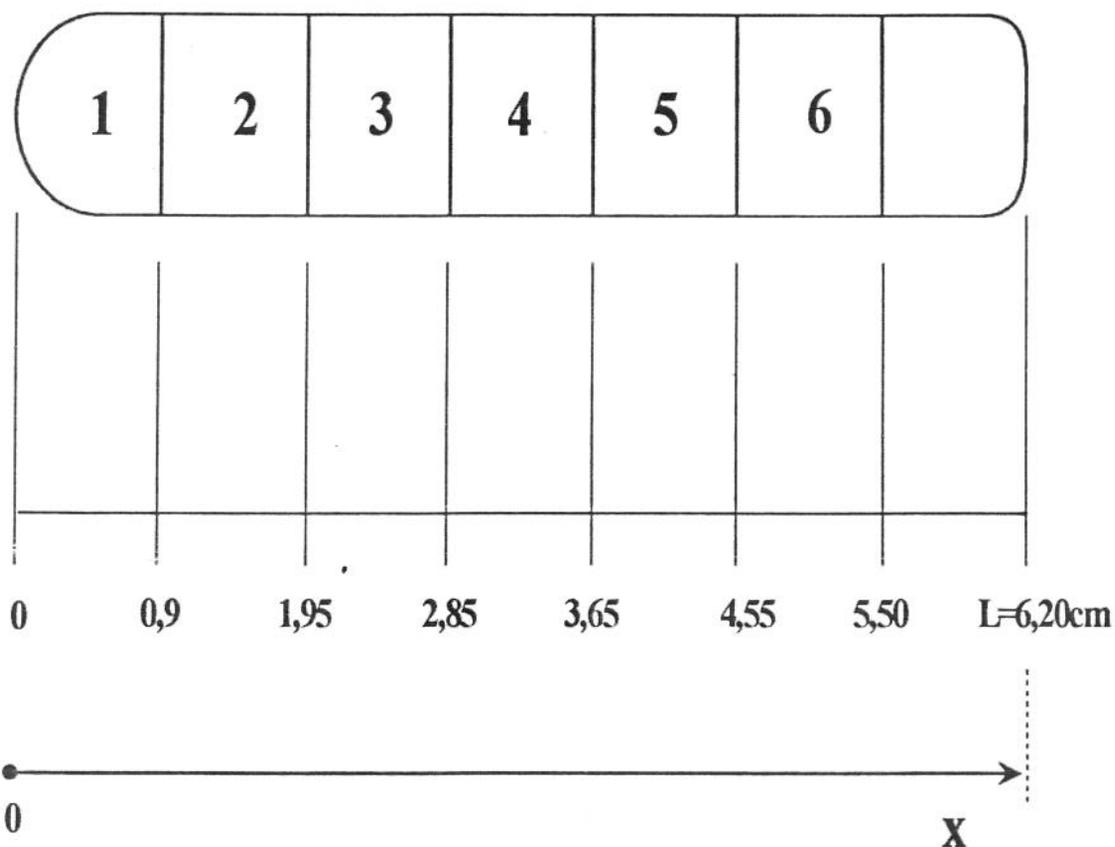


Figura 6.4. Diagrama de seccionamento do lingote utilizado na análise do processo de homogeneização de amostras.

A comparação dos resultados obtidos entre a amostra homogeneizada e a não homogeneizada mostrou que a primeira possuía características muito próximas do esperado, enquanto a segunda mostrou características tão irregulares que não foi possível submeter a mesma à análise por microscopia eletrônica de varredura.

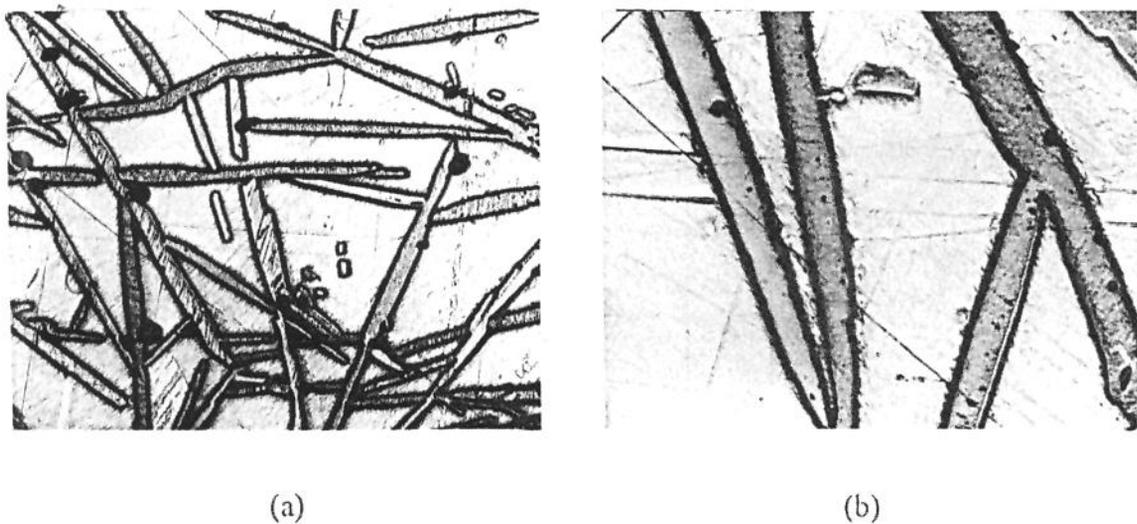


Figura 6.5. Microestruturas da liga Sn-10%Se empregada na análise do processo de homogeneização de amostras. (a) Região 1, 25X; (b) Região 1, 64X.

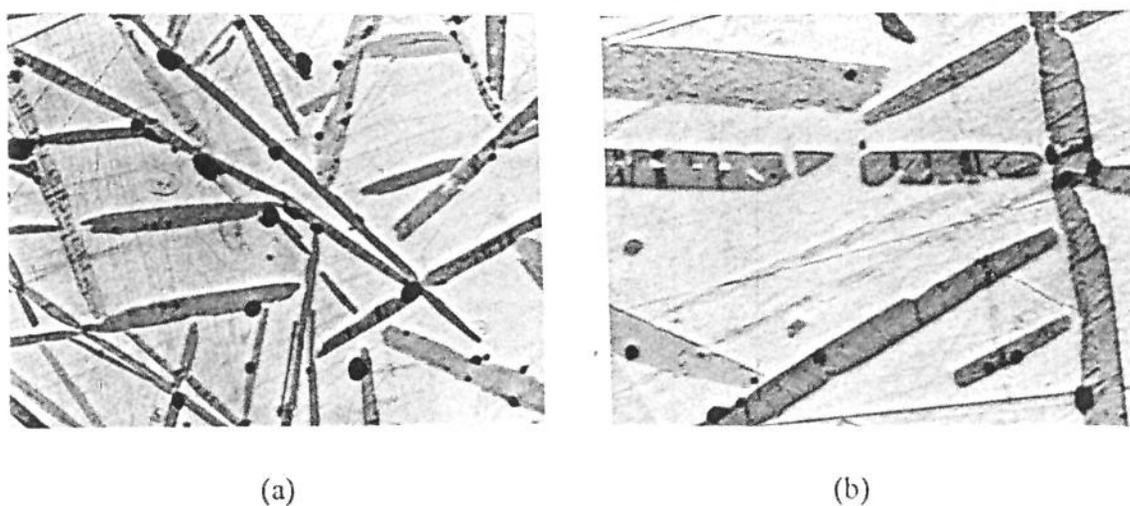
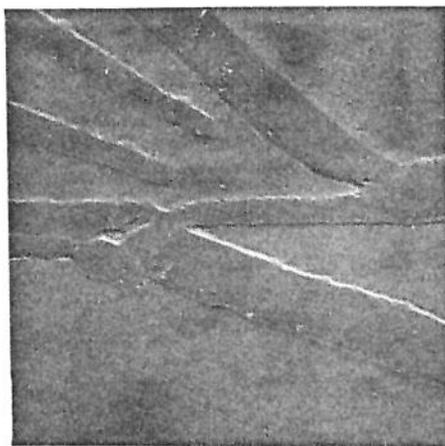
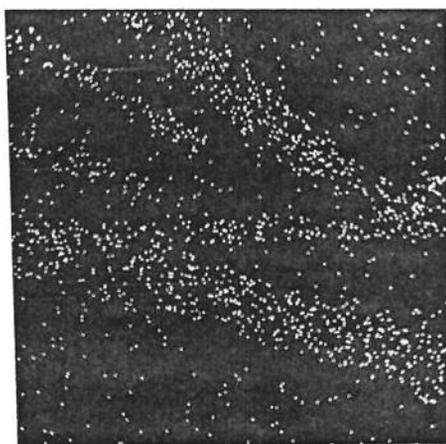


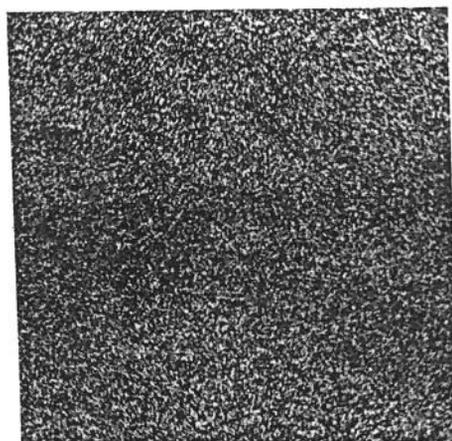
Figura 6.6. Microestruturas da liga Sn-10%Se empregada na análise do processo de homogeneização de amostras. (a) Região 4, 25X; (b) Região 4, 64X.



(a)

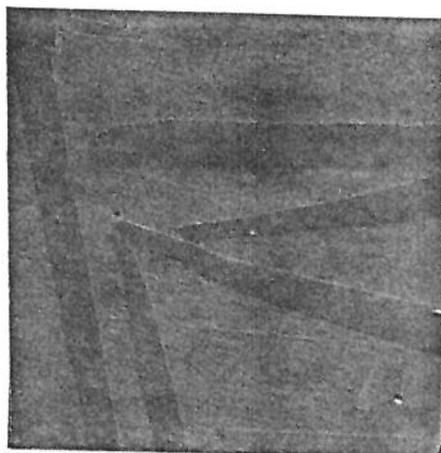


(b)

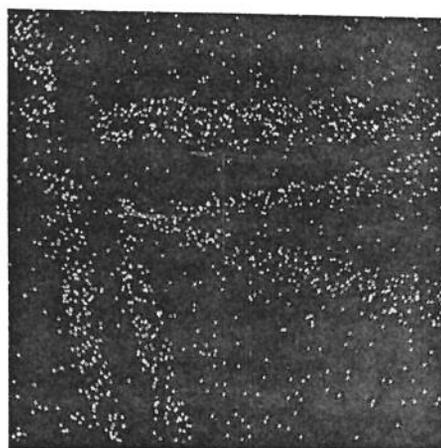


(c)

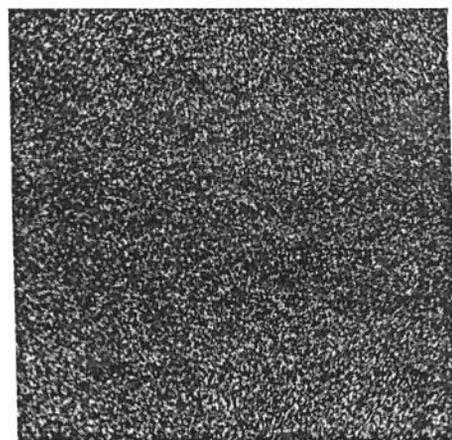
Figura 6.7. Microestrutura da liga Sn-10%Se obtida por MEV da região 1: (a) 220X; (b) Microanálise por raios-X para o Se; (c) Microanálise por raios-X para o Sn.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.8. Microestrutura da liga Sn-10%Se obtida por MEV da região 4: (a) 220X; (b) Microanálise por raios-X para o Se; (c) Microanálise por raios-X para o Sn.

6.2. CRESCIMENTO UNIDIRECIONAL DA LIGA EUTÉTICA Sn-Se

As ampolas com amostras homogeneizadas foram colocadas na parte superior do forno Bridgman-Stockbarger vertical para crescimento unidirecional. Após posicionamento das ampolas, a temperatura era aumentada para valores de 880 a 900°C na região quente, conforme mostra a Tabela 6.1, e para 150°C na parte inferior, região fria. Após um período de três horas, a temperatura da região quente era diminuída para 800°C, onde as ampolas permaneciam por períodos de 2 a 48 horas, conforme o experimento, para homogeneização da temperatura do fundido e tentativa de se atingir o equilíbrio no processo de formação de bolhas. Para estabilização das temperaturas do forno foram necessários, aproximadamente, apenas 30 minutos.

A tabela 6.1 mostra as velocidades de crescimento empregadas, os tempos de homogeneização das temperaturas, o tempo total do experimento, o tipo de material empregado (o Se foi sempre da Aldrich) e a temperatura da zona quente do forno nas operações de crescimento.

O crescimento unidirecional de ligas eutéticas nem sempre exibe as estruturas esperadas. Como pode ser visto na figura 6.9, a parte da amostra associada ao início da solidificação tem crescimento eutético pouco regular, com aparecimento de dendritas. Isto ocorre devido à natureza do crescimento eutético, que pode se apresentar em dois estágios:

Estágio I:

Nesta etapa, a liga, que teoricamente deveria apresentar composição eutética exibe composição próxima à eutética. A ocorrência desse fato é perfeitamente normal uma vez que a mistura dos constituintes na proporção exatamente eutética é praticamente impossível, sempre faltando ou sobrando um dos componentes da liga, para se atingir a composição eutética.

Supondo que a preparação da liga, mesmo cuidadosa, resulte em composição C_0 , que é diferente da composição eutética C_E , a segregação de solutos na solidificação unidirecional da mesma seguirá o diagrama mostrado na figura 6.10. Nesta ilustração considerou-se o caso do sistema eutético formado pelos constituintes A e B. Após a fusão

que antecede a solidificação unidirecional, constata-se que o líquido exibe a composição C_{L0} , conforme mostra a figura 6.10.a. Na figura 6.10.b, nota-se que o início da solidificação da amostra provoca segregação de soluto para o líquido ($k_0 < 1$), que adquire a composição C_{L1} . Na figura 6.10.c a continuidade da solidificação unidirecional leva a composição do líquido à composição C_{L2} . Finalmente, a segregação de soluto faz com que o líquido atinja a composição eutética C_E , figura 6.10.d. Dessa forma, uma liga em solidificação unidirecional com composição diferente da eutética pode produzir estrutura completamente eutética após um período de transição que é denominado de "estágio I do crescimento eutético". Durante o estágio I, a microestrutura de solidificação pode exibir características de crescimento dendrítico.

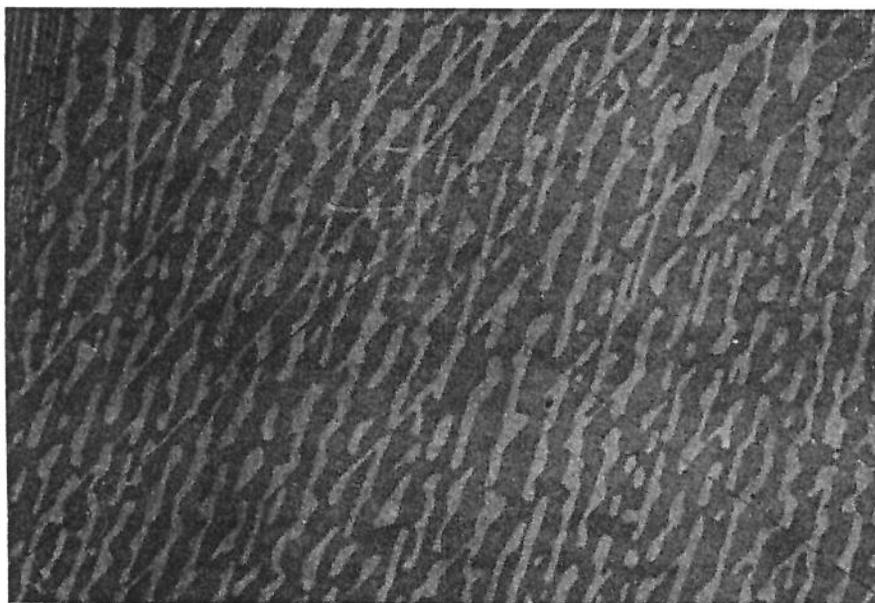


Figura 6.9. Micrografia da liga eutética Sn-Se evidenciando a formação de estruturas dendríticas, 500X.

Estágio II:

Neste segundo estágio, o líquido apresenta composição exatamente igual à eutética e a segregação de solutos permite o crescimento simultâneo das fases α e β .

Outro fator que também pode influenciar a morfologia é a variação da velocidade de crescimento. Sukanek^[5] mostrou que a taxa de crescimento pode se desviar significativamente do valor da taxa de translação da ampola em processos de solidificação unidirecional em fornos Bridgman-Stockbarger, especialmente perto das extremidades e em equipamentos com larga zona adiabática.

Segundo esse mesmo estudo, a taxa de crescimento deve ser maior na seção da amostra que solidifica primeiro, diminui na metade da amostra à medida que o crescimento prossegue e volta a aumentar no final da solidificação. Com isso, os espaçamentos lamelares também variam, mas de maneira inversa, são menores nas extremidades e maiores na região central do lingote.

No caso da velocidade 0,47cm/h, considerando-se corte transversal de lâminas do lingote, as figuras 6.11.a e 6.11.b mostram as microestruturas obtidas. Pode-se observar, principalmente na figura 6.11.a com aumento de 500X, que há desvios mais acentuados no arranjo lamelar, tendendo mesmo à formação dendrítica, nas extremidades do lingote, isto é, nas amostras 1, 5 e 6, seguindo o comportamento sobre desvios estruturais descritos no início desse tópico.

Restringindo-se mais ainda a região observada, isto é, para aumentos maiores, como o de 1.000X da figura 6.11.b, nota-se que nas regiões 1 e 6, extremidades do lingote, não é possível encontrar uma região onde a microestrutura seja inteiramente uniforme, como no caso das demais regiões.

Ao analisar-se a figura 6.11.c, que exhibe corte longitudinal de três regiões diferentes da amostra, novamente observa-se mais uniformidade de microestrutura na região central do lingote.

A figura 6.11.d mostra a evolução do espaçamento lamelar com a posição no lingote. A variação do espaçamento lamelar ao longo da amostra pode também ser explicada devido às alterações na rotação do motor de translação, pois a velocidade 0,47cm/h situava-se próxima ao limite inferior da faixa de operação desse motor.

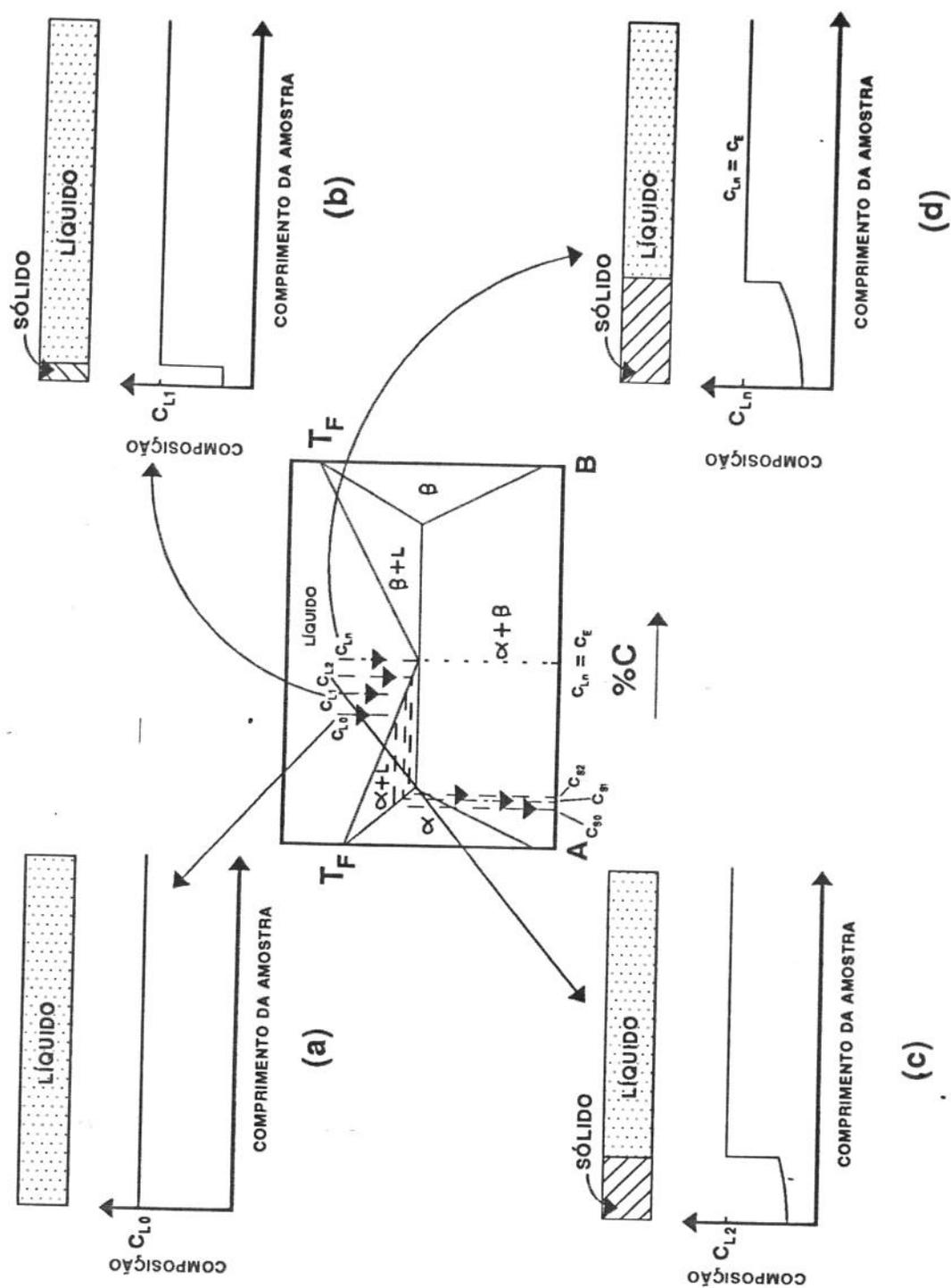


Figura 6.10. Diagrama esquemático da redistribuição de soluto no Estágio I do crescimento eutético.

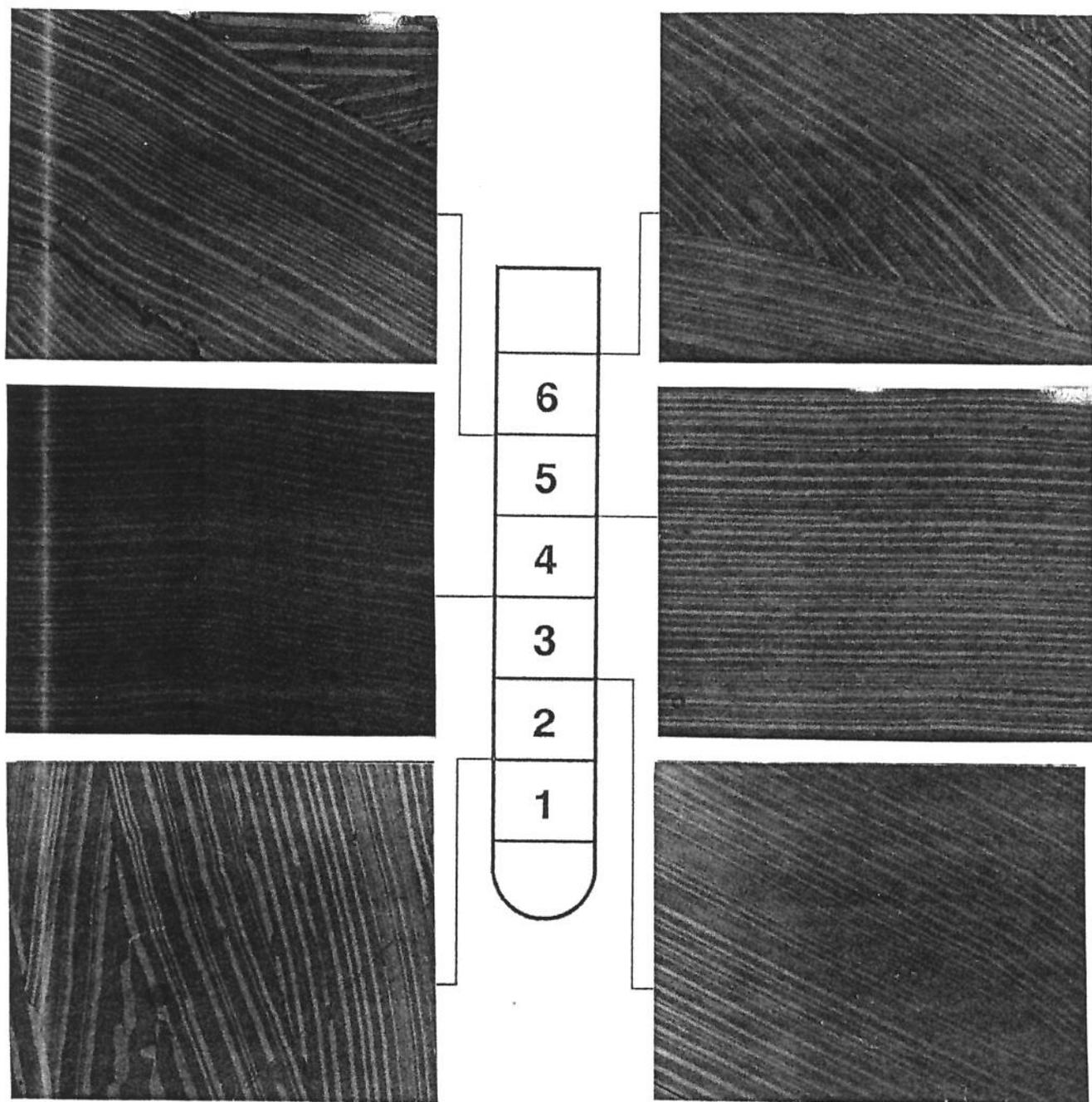


Figura 6.11.a. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=0,47\text{cm/h}$. 500X.

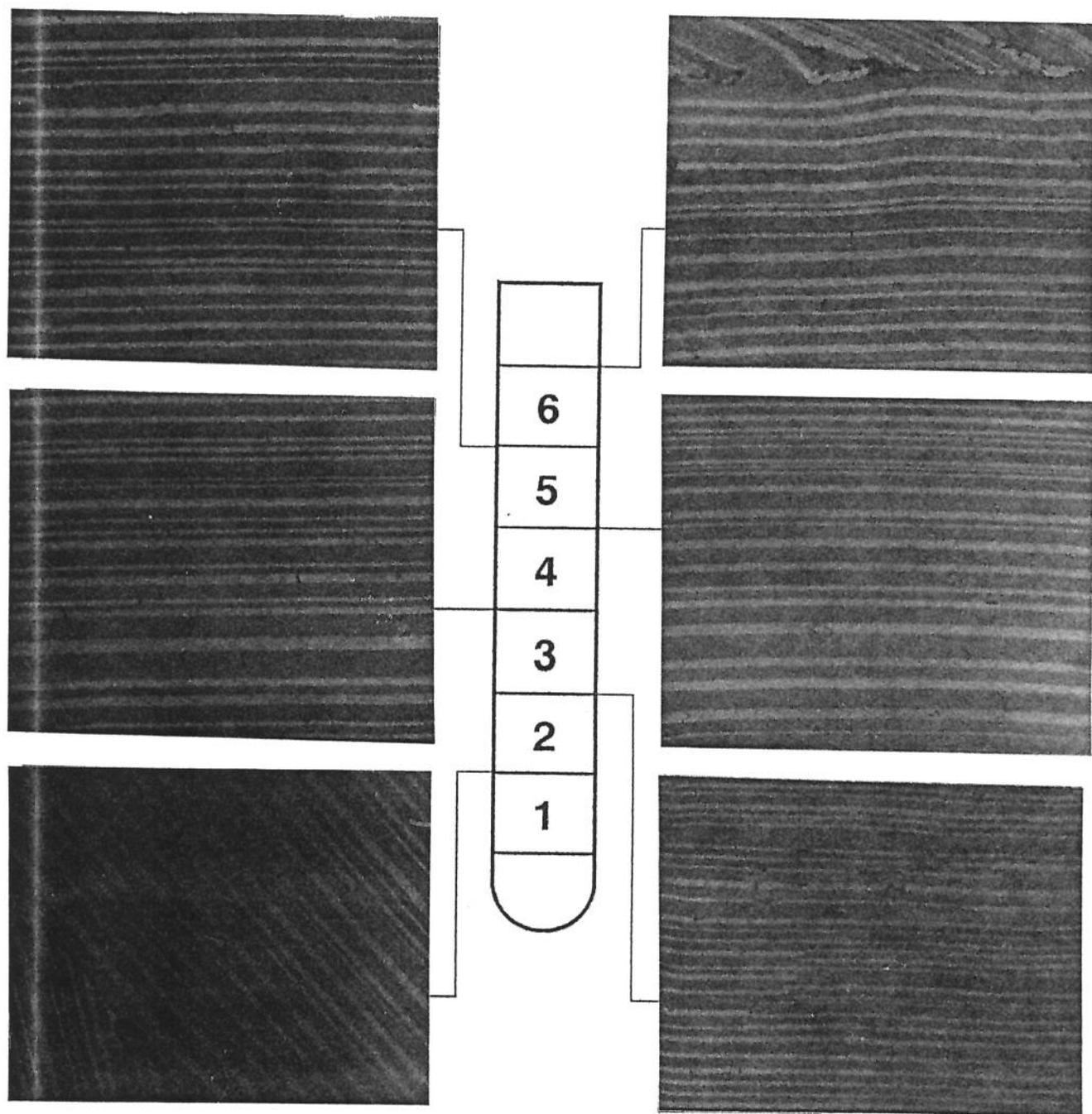


Figura 6.11.b. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=0,47\text{cm/h}$. 1.000X.

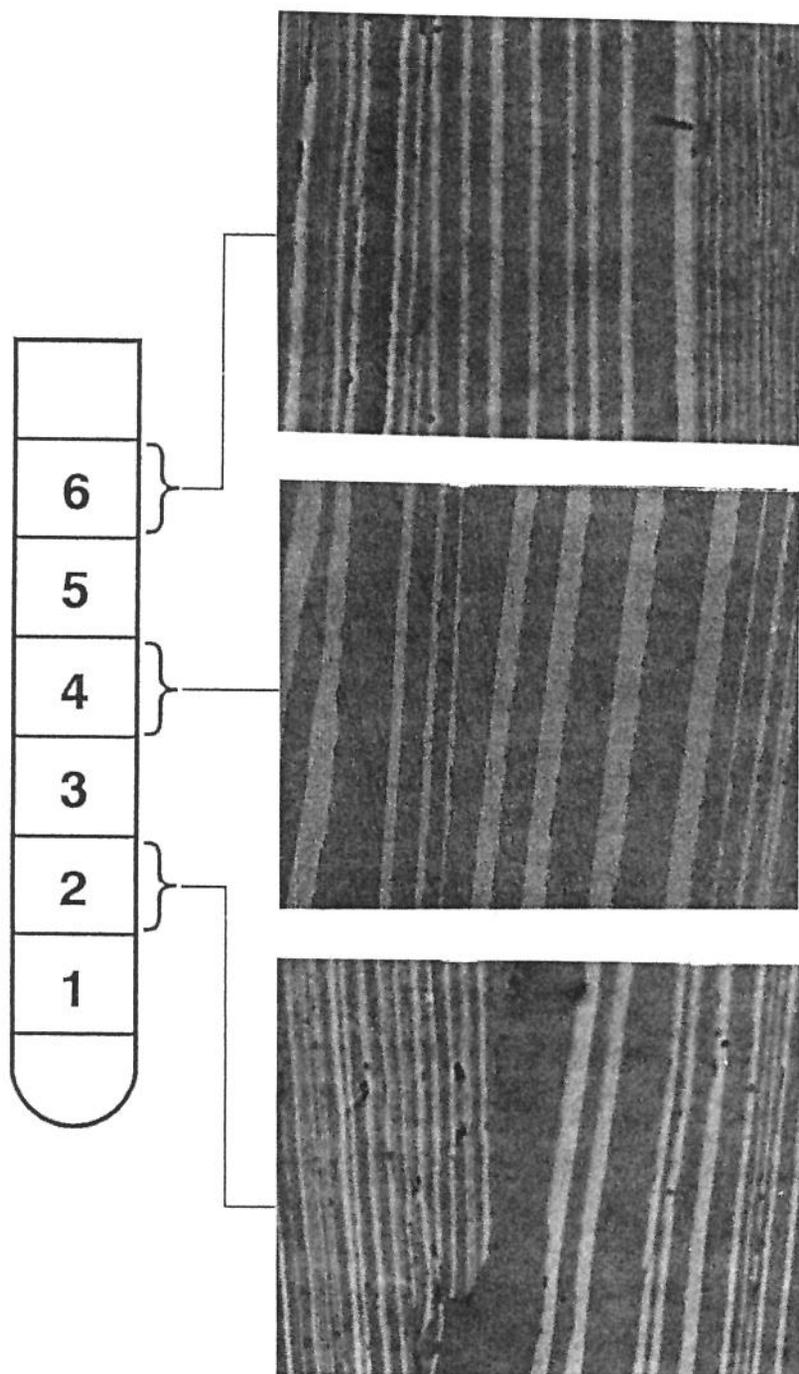


Figura 6.11.c. Microscopia óptica das regiões longitudinais indicadas da amostra crescida com $V=0,47\text{cm/h}$. 1.000X.

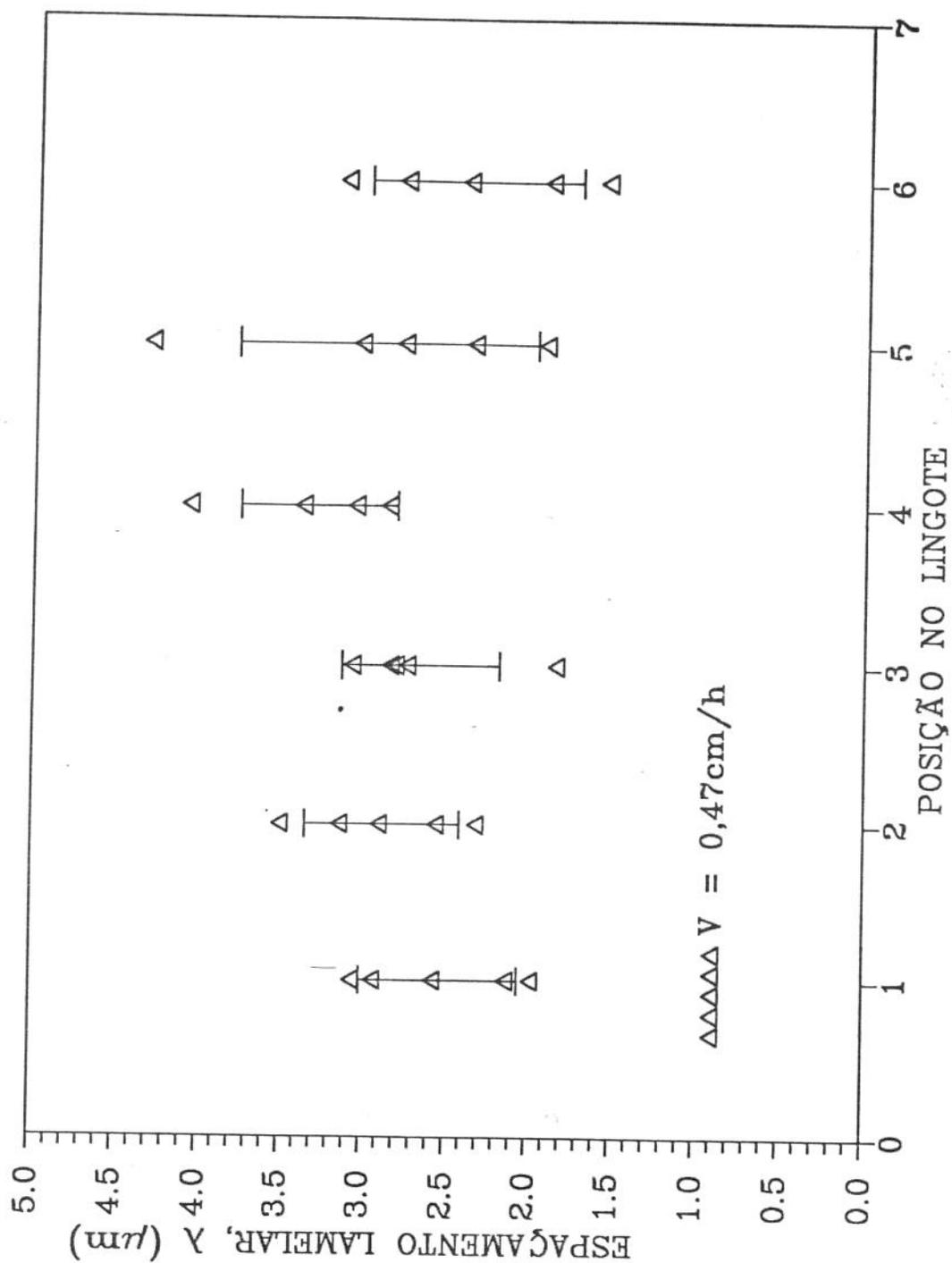


Figura 6.11.d. Distribuição do espaçamento lamelar em diferentes regiões transversais da amostra crescida com $V=0,47\text{cm/h}$.

Os valores de espaçamento lamelar médio ao longo do lingote revelaram ser menores nas extremidades, o que está de acordo com o trabalho de Sukanek^[5].

O material utilizado para crescimento à 0,47cm/h foi de alta pureza e a geometria da ampola foi do tipo arredondado. Para $V=1,54\text{cm/h}$ utilizou-se, também, material de alta pureza e ampola com fundo arredondado. A figura 6.12.a mostra a microestrutura obtida no lingote, com aumento de 500X. Como a velocidade é maior, o espaçamento lamelar é menor. Nesse caso, foi possível encontrar-se uma região dendrítica, com aumento de 1.000X, no início do lingote, conforme figura 6.12.b. Outro resultado diferente em relação ao crescimento a 0,47cm/h, foi o aparecimento de faixas mais claras, ou seja, lamelas bem mais largas de um dos compostos constituintes do eutético, entre regiões de estrutura lamelar regular. A figura 6.12.c mostra a microestrutura longitudinal dessa amostra e a figura 6.12.d, a distribuição do espaçamento lamelar ao longo do lingote. Mais uma vez se observa o comportamento previsto para menores valores de λ nas extremidades da amostra. Ao compararmos as figuras 6.12.b e 6.11.b, pode-se dizer que a estrutura é mais regular quando se utilizou 0,47cm/h como velocidade de crescimento. Ao se comparar as figuras 6.12.d e 6.11.d, nota-se que os desvios padrões em relação ao espaçamento lamelar nas lâminas são menores para $V=1,54\text{cm/h}$. Para $V=1,65\text{cm/h}$ usou-se Sn da Ecibra, com 99,9% de pureza e ampola com fundo arredondado. A velocidade maior forneceu, evidentemente, espaçamentos lamelares menores ainda. A figura 6.13.a mostra a estrutura transversal das lâminas da amostra, que, quando comparadas às da figura 6.11.a, esta última mostra maior regularidade. Para aumentos de 1.000X a figura 6.13.b mostra os resultados, tendo sido possível também, nesse caso, focalizar dendritas na extremidade, mesmo com esse aumento. A figura 6.13.c mostra os resultados para cortes longitudinais e a figura 6.13.d, a distribuição do espaçamento lamelar em lâminas de diferentes regiões da amostra. Outra vez aparece espaçamentos lamelares menores nas extremidades. A figura 6.14.a mostra os resultados para outra amostra preparada nas mesmas condições descritas para $V=1,65\text{cm/h}$ e também crescida a essa velocidade, só com uma única diferença, foi submetida à rotação durante o crescimento. Como houve convecção forçada causada pela rotação, o espaçamento lamelar aumentou.

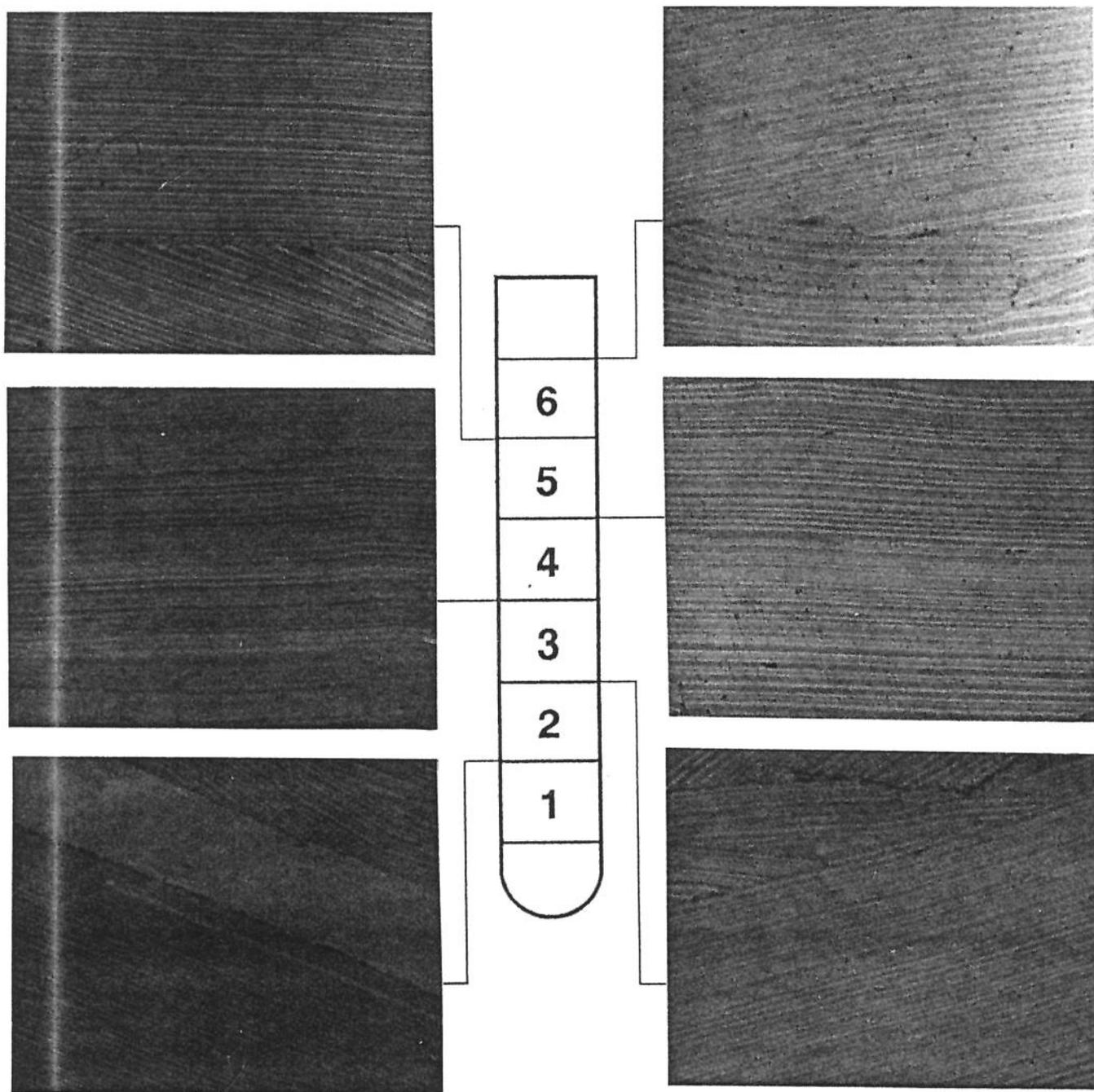


Figura 6.12.a. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=1,54\text{cm/h}$. 500X.

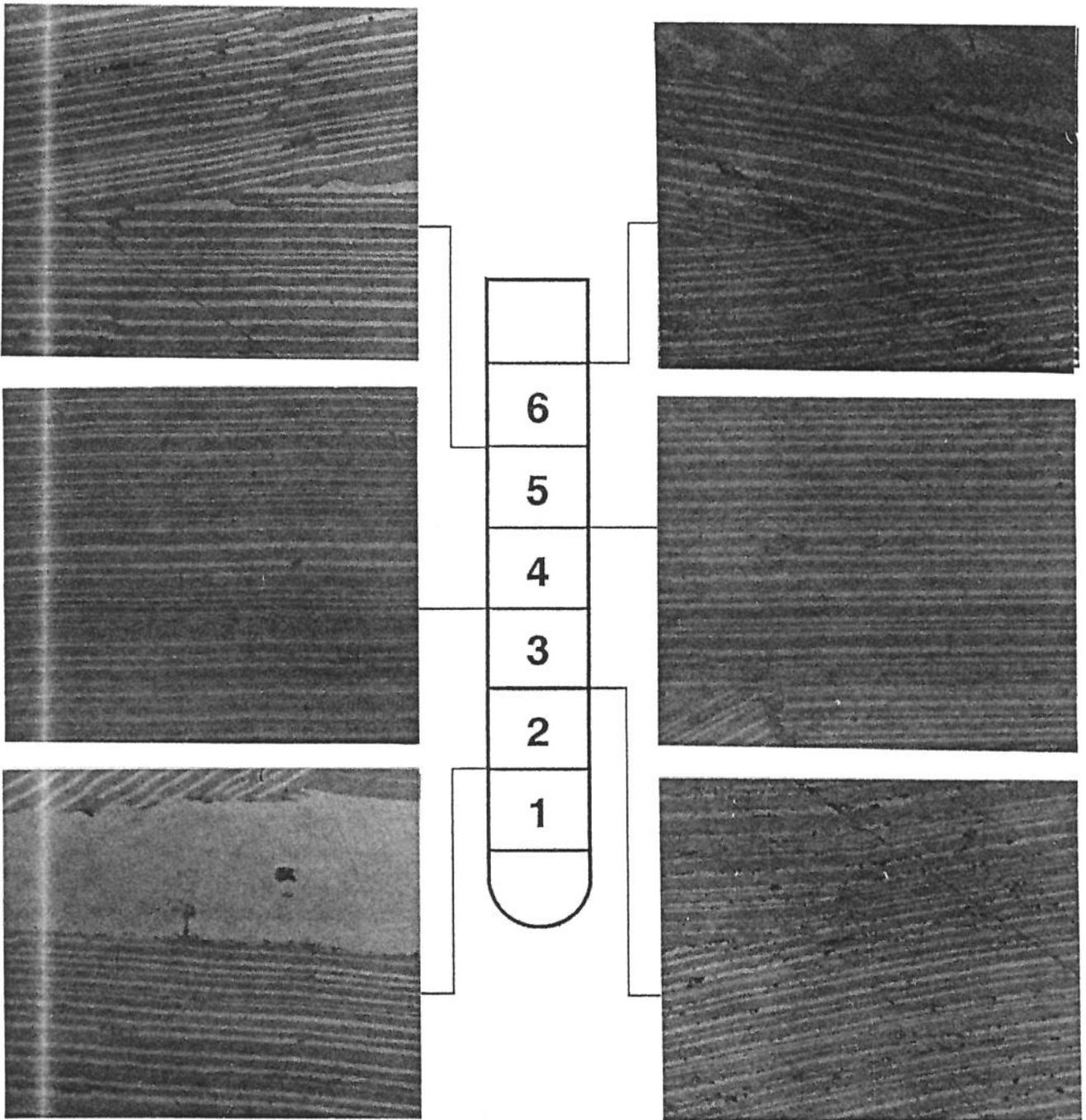


Figura 6.12.b. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=1,54\text{cm/h}$. 1.000X.

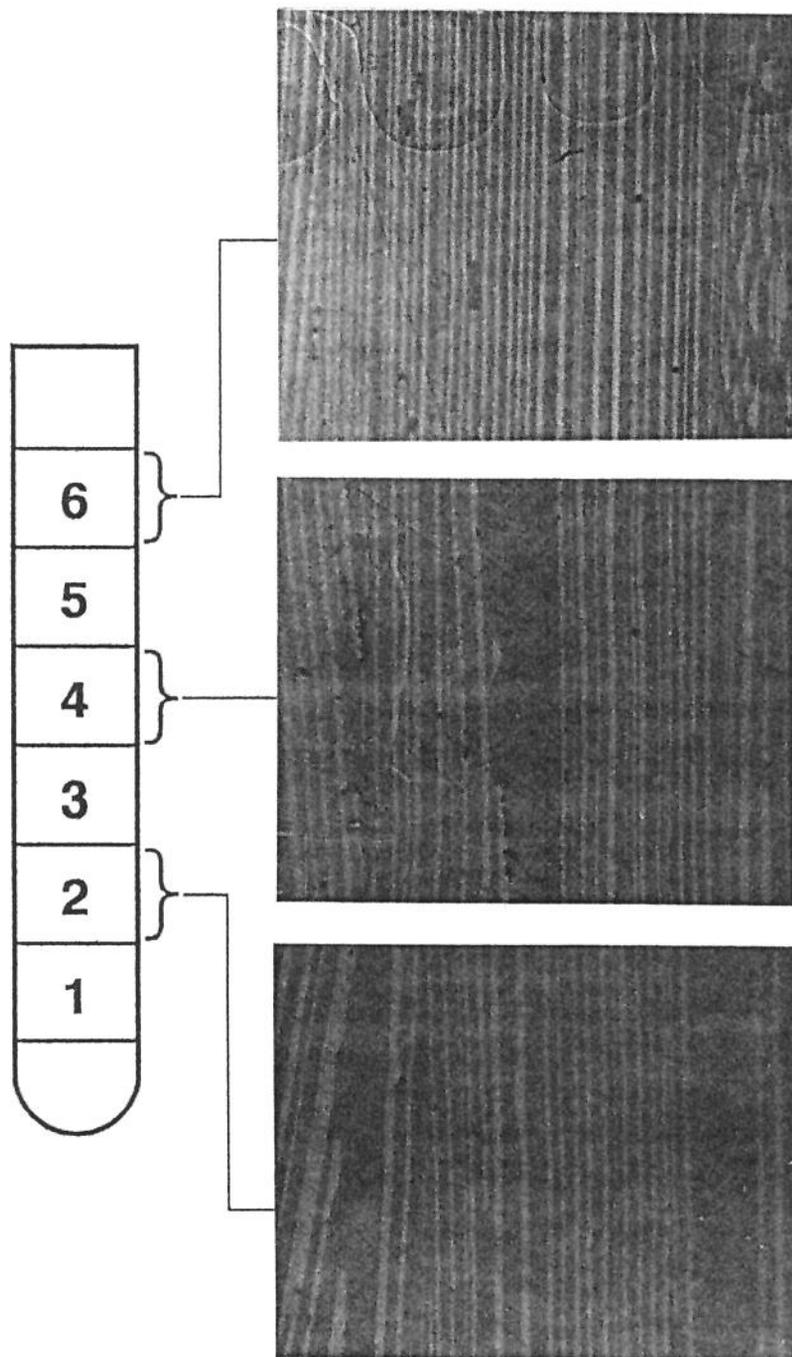


Figura 6.12.c. Microscopia óptica das regiões longitudinais indicadas da amostra crescida com $V=1,54\text{cm/h}$. 1.000X.

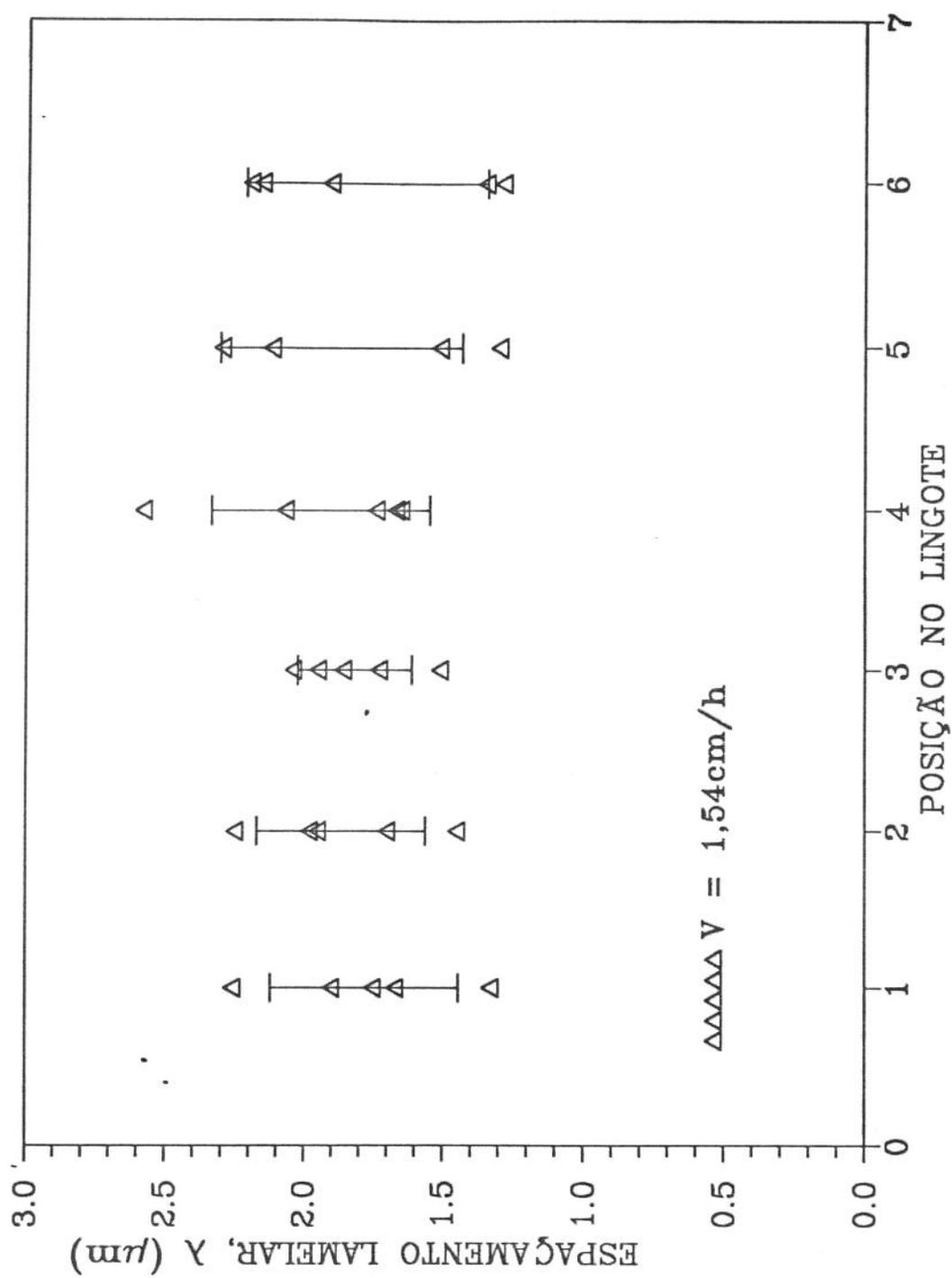


Figura 6.12.d. Distribuição do espaçamento lamelar em diferentes regiões transversais da amostra crescida com $V=1,54 \text{ cm/h}$.

Neste experimento não foi possível focalizar dendritas com aumento de 1.000X, conforme figura 6.14.b, o mesmo acontecendo para o aumento de 500X. Porém, a figura 6.14.c de lâminas longitudinais, mostra irregularidades na estrutura da região 2. Mostra, também, que de uma maneira geral, quando comparada com a figura 6.11.c, a figura 6.14.c exibe estrutura mais regular, mesmo tendo sido obtida com estanho de mais baixa pureza. Isso é provavelmente devido à convecção forçada que provocou melhor homogeneização e distribuição do soluto durante o processo de solidificação. A figura 6.14.d mostra a distribuição do espaçamento lamelar nas regiões transversais das figuras 6.14.a e 6.14.b. Mais uma vez se confirma a teoria de Sukanek^[5]. A figura 6.14.e apresenta os espaçamentos lamelares obtidos com velocidade de crescimento $V=1,65\text{cm/h}$ com e sem rotação da ampola, demonstrando aumento de λ quando se impôs convecção no líquido.

A figura 6.15.a, com aumento de 500X, mostra as microestruturas para o experimento que utilizou $V=2,03\text{cm/h}$. O espaçamento lamelar diminuiu ainda mais, mas, mesmo assim é possível observar dendritas para aumentos de 1.000X, tanto para amostras transversais, figura 6.15.b, como para longitudinais, figura 6.15.c. A figura 6.15.d exibe a evolução do espaçamento lamelar com a posição na amostra.

À medida que a velocidade aumenta, diminui o espaçamento lamelar, e, o menor deles foi obtido com a maior velocidade empregada nesse trabalho, ou seja, $V=3,07\text{cm/h}$, conforme mostra a figura 6.16.a, com mais regiões de "grãos" lamelares. Na figura 6.16.b as lamelas estão razoavelmente homogêneas e não se conseguiu fotografar dendritas no aumento de 1.000X. A figura 6.16.c mostra irregularidades nas lâminas longitudinais. A figura 6.16.d fornece os espaçamentos ao longo do lingote. Devido à baixa pressão de vapor do Se é recomendável tanto o emprego do menor volume possível de ampola para a solidificação de uma determinada carga, como o uso de líquido encapsulante impermeável para o constituinte volátil da liga. Para tanto, utilizou-se óxido de boro, um encapsulante largamente empregado no processamento de GaAs. Embora observou-se que o B_2O_3 não foi totalmente impermeável para o Se, o uso do mesmo diminuiu a formação de bolhas e melhorou a regularidade da microestrutura, como se observa nas figuras 6.17.a, 6.17.b. e 6.17.c. A figura 6.17.d mostra que a distribuição do espaçamento ao longo da amostra também adquiriu maior homogeneidade que para os outros experimentos.

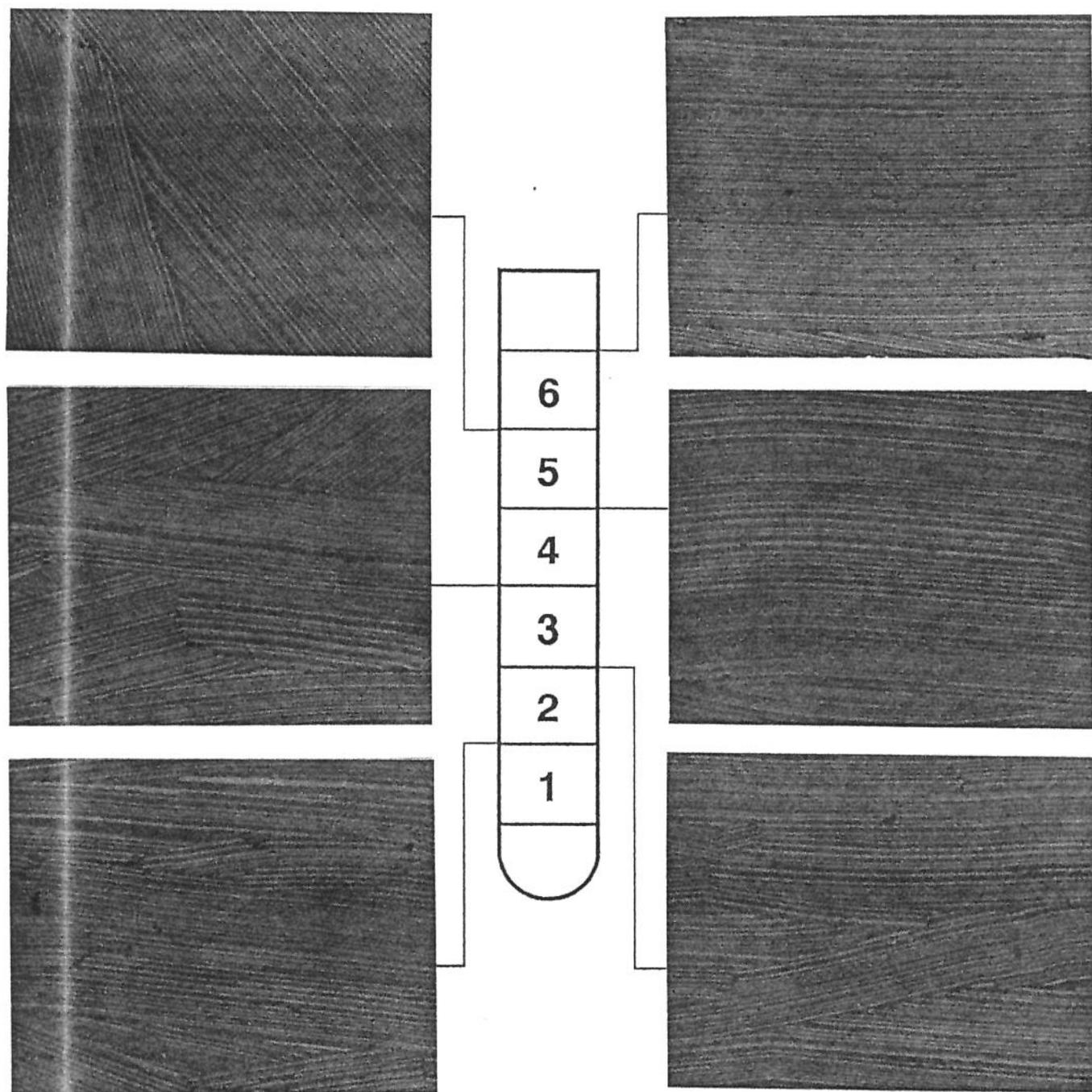


Figura 6.13.a. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=1,65\text{cm/h}$. 500X.

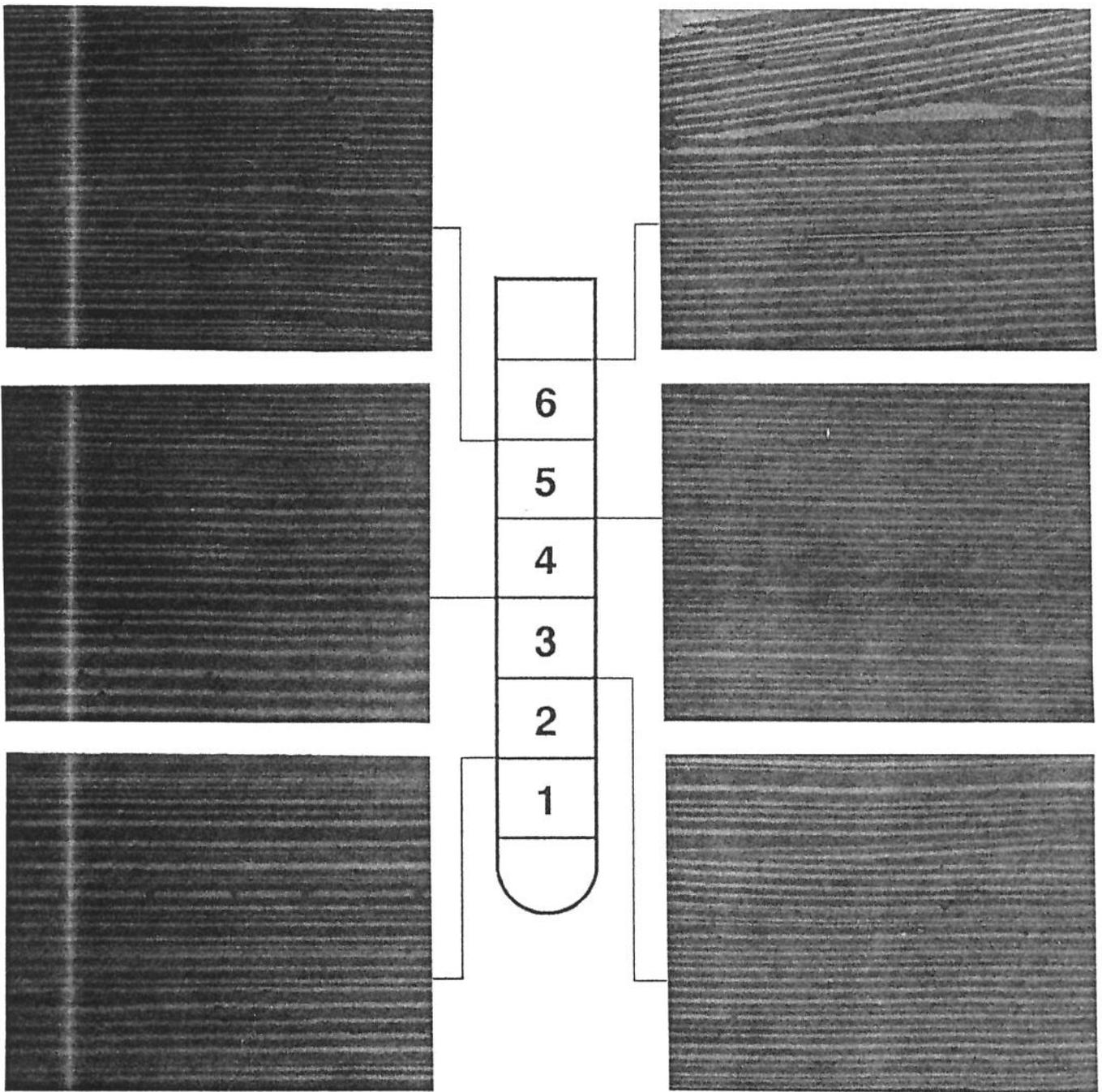


Figura 6.13.b. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=1,65\text{cm/h}$. 1.000X.

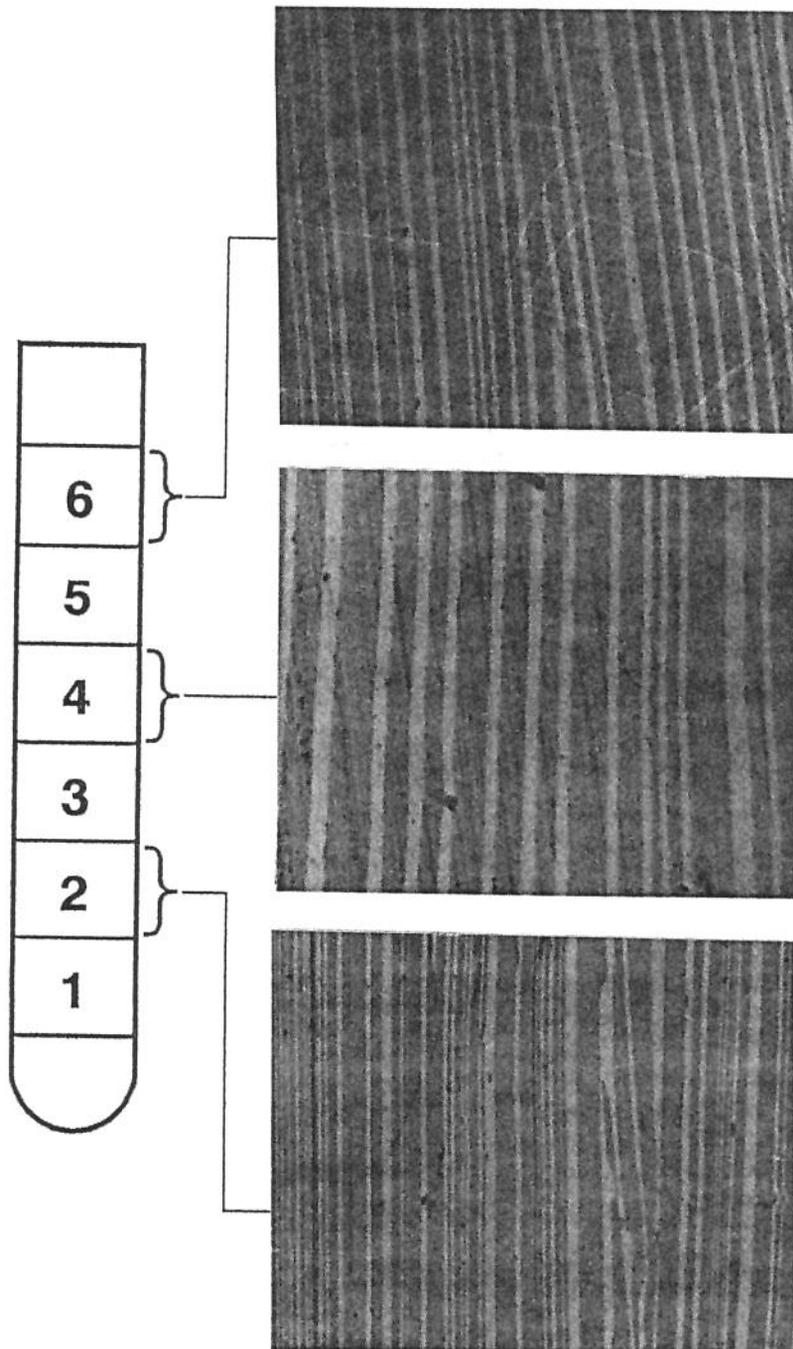


Figura 6.13.c. Microscopia óptica das regiões longitudinais indicadas da amostra crescida com $V=1,65\text{cm/h}$. 1.000X.

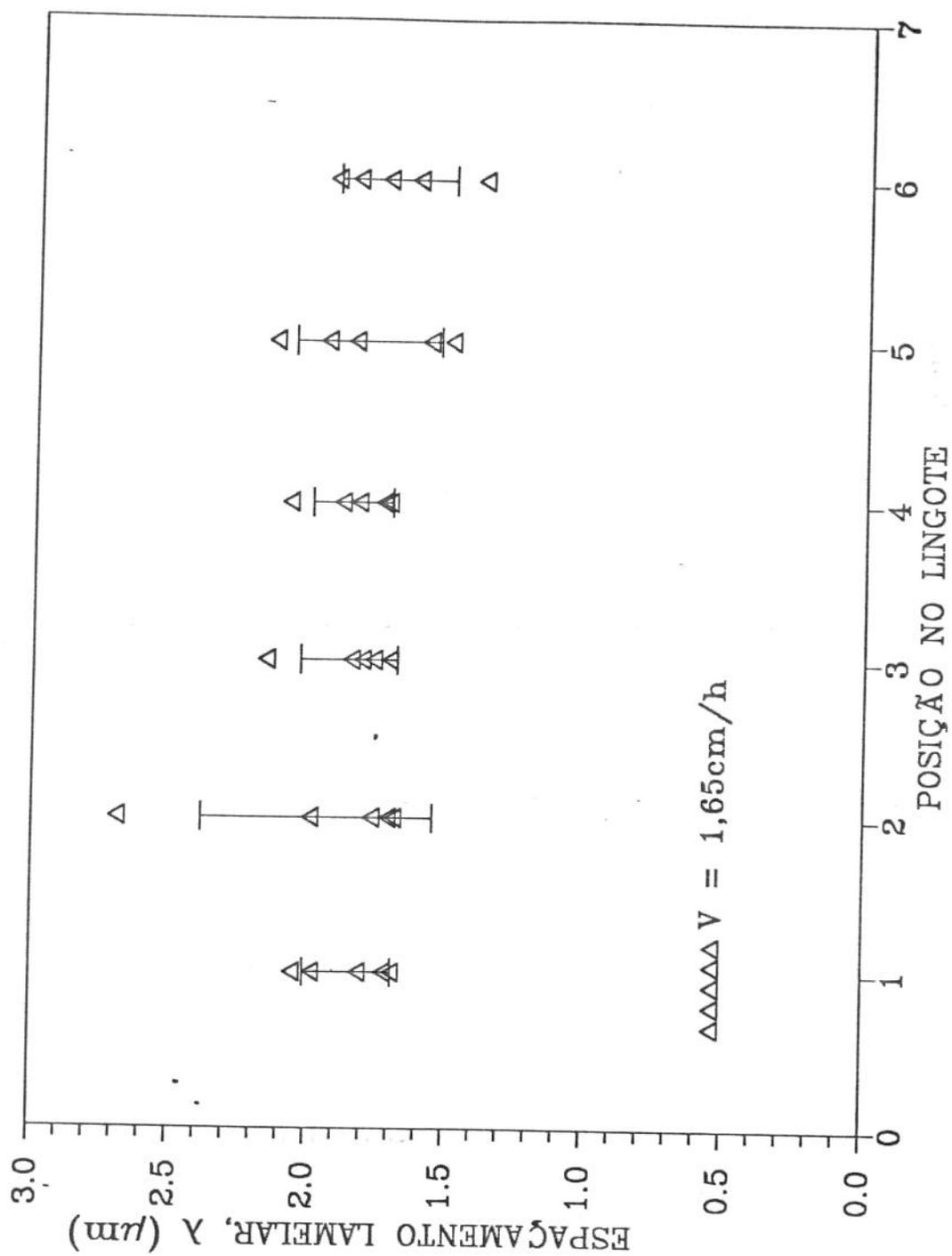


Figura 6.13.d. Distribuição do espaçamento lamelar em diferentes regiões transversais da amostra crescida com $V=1,65\text{cm/h}$.

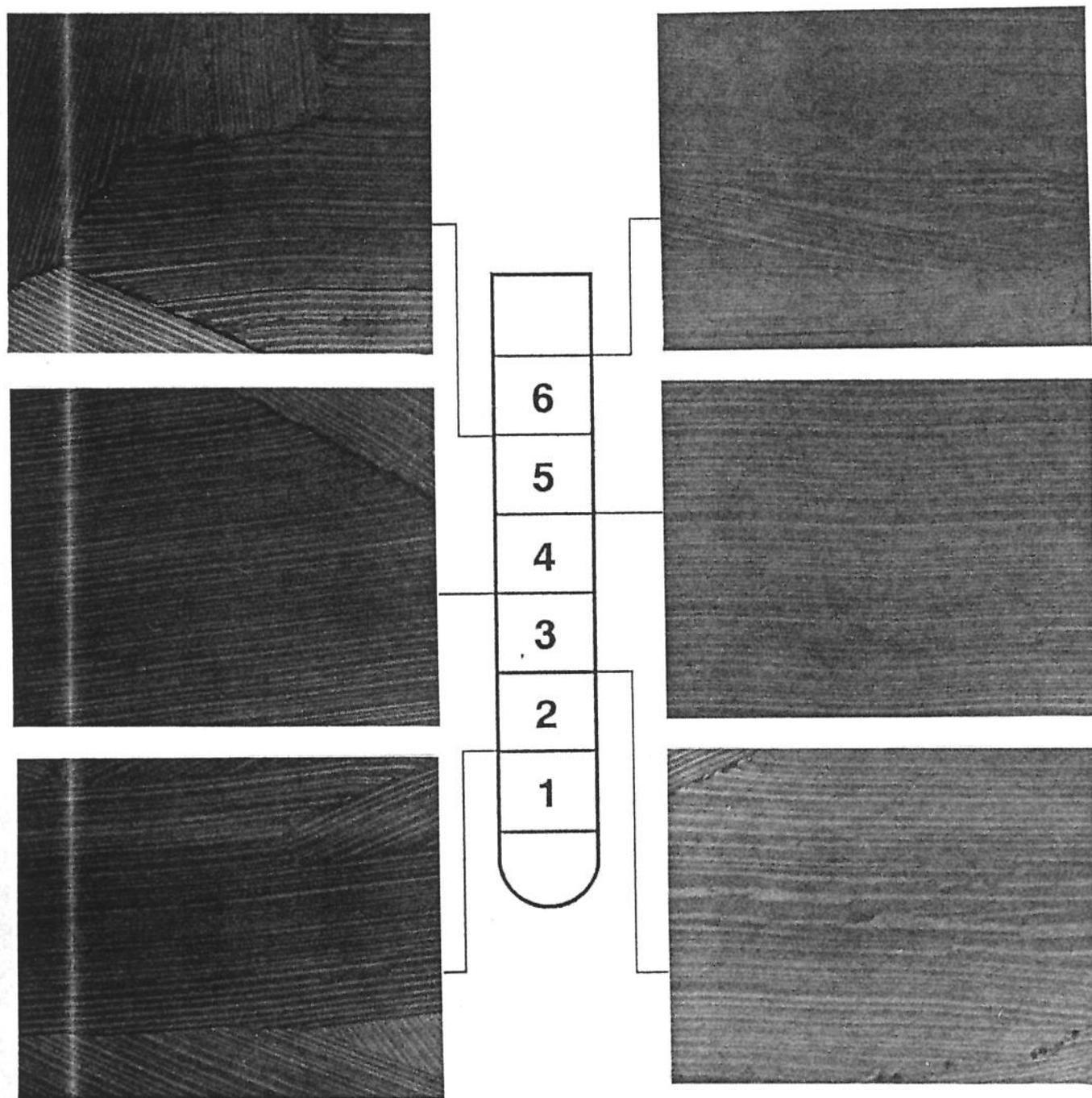


Figura 6.14.a. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=1,65\text{cm/h}$ e rotação da ampola. 500X.

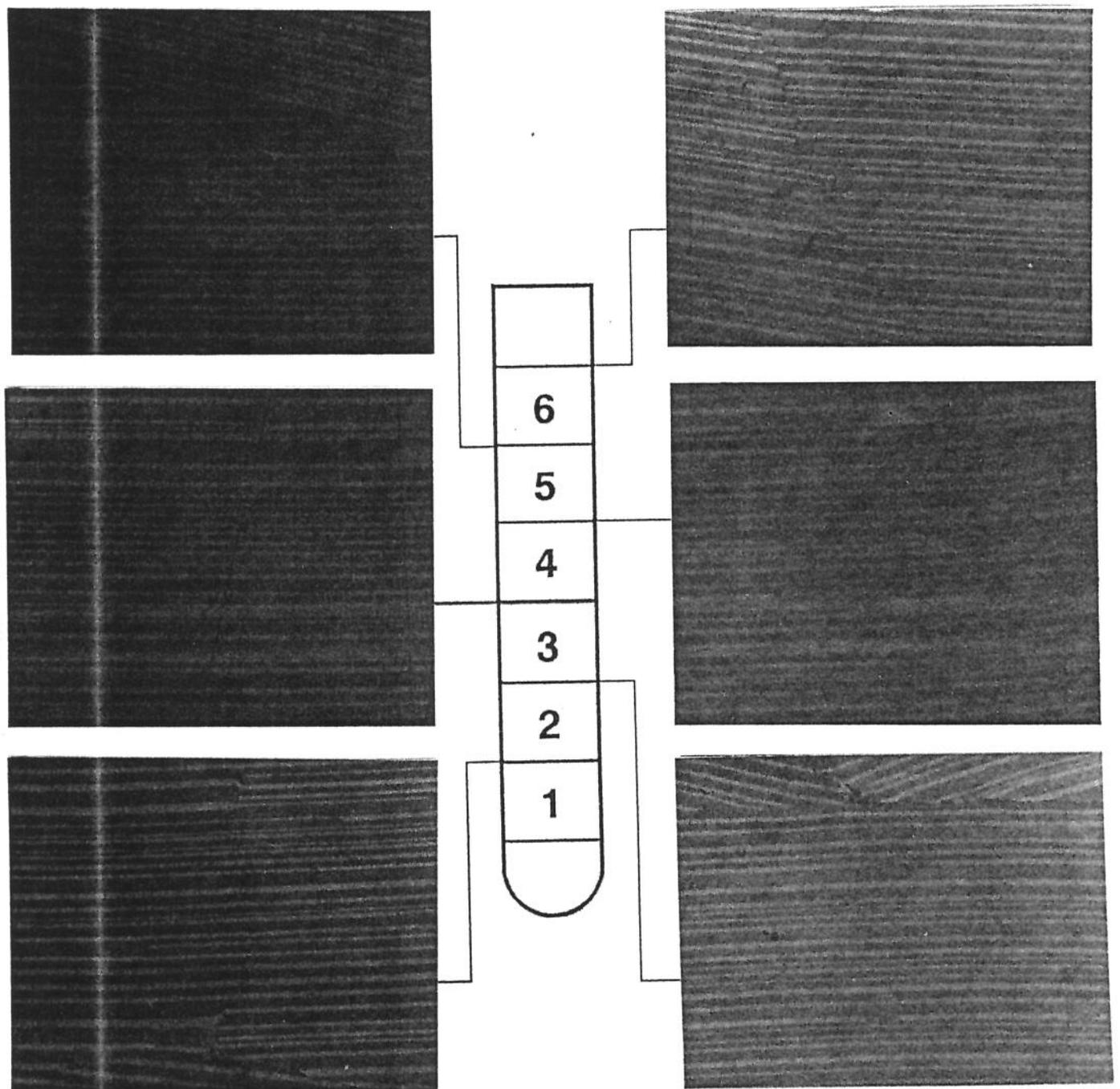


Figura 6.14.b. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=1,65\text{cm/h}$ e rotação da ampola. 1.000X.

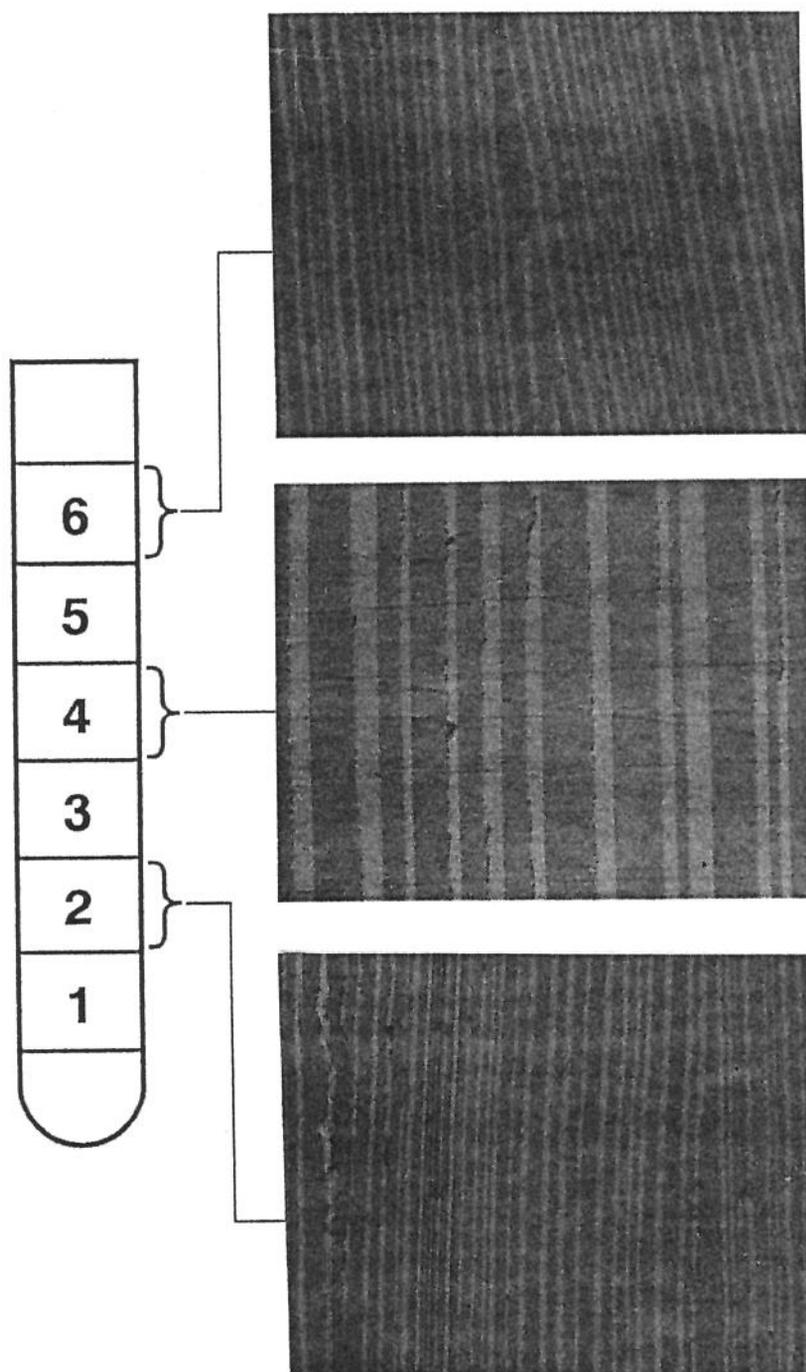


Figura 6.14.c. Microscopia óptica das regiões longitudinais indicadas da amostra crescida com $V=1,65\text{cm/h}$ e rotação da ampola. 1.000X.

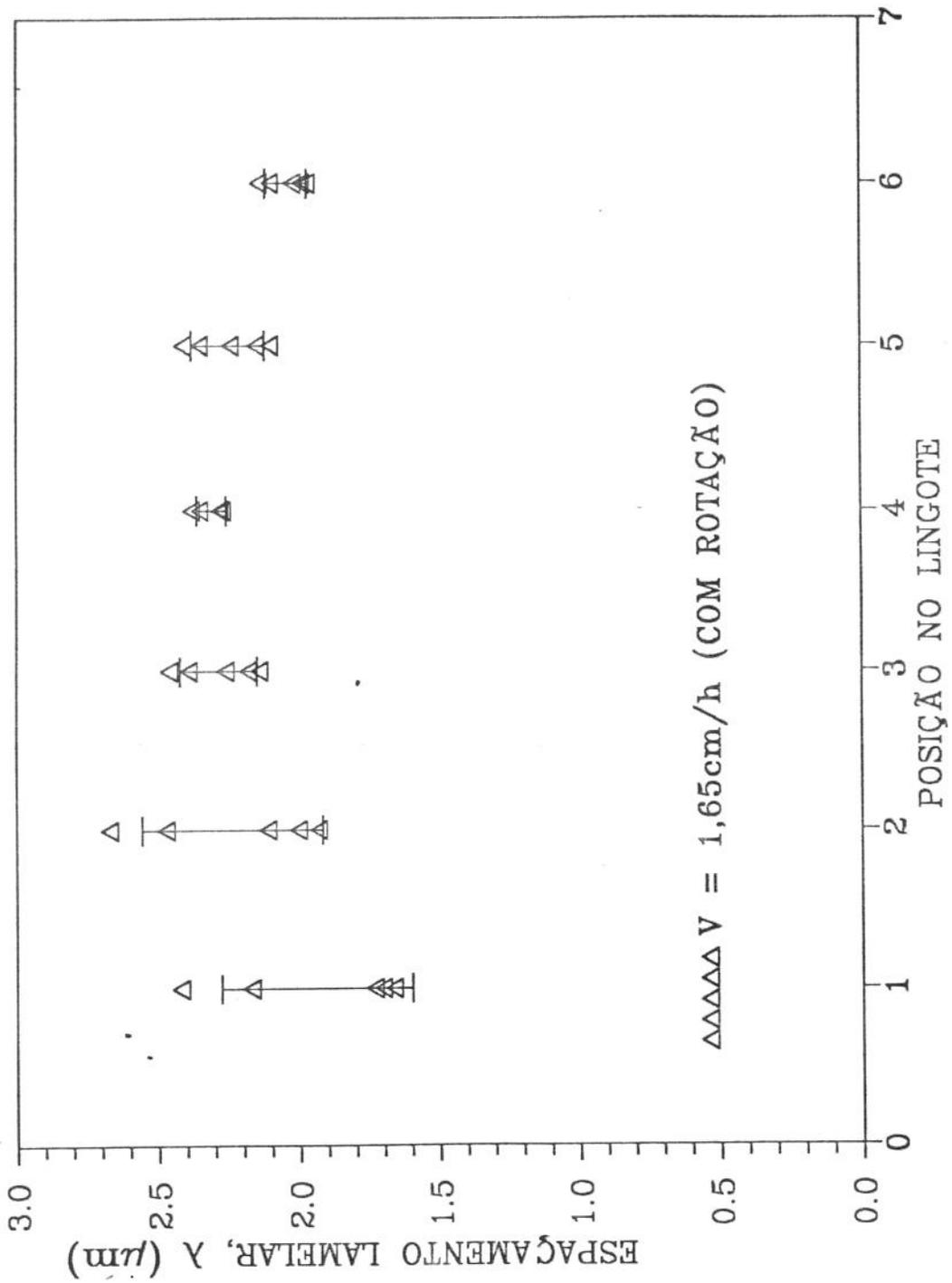


Figura 6.14.d. Distribuição do espaçamento lamelar em diferentes regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=1,65\text{cm/h}$ e rotação da ampola.

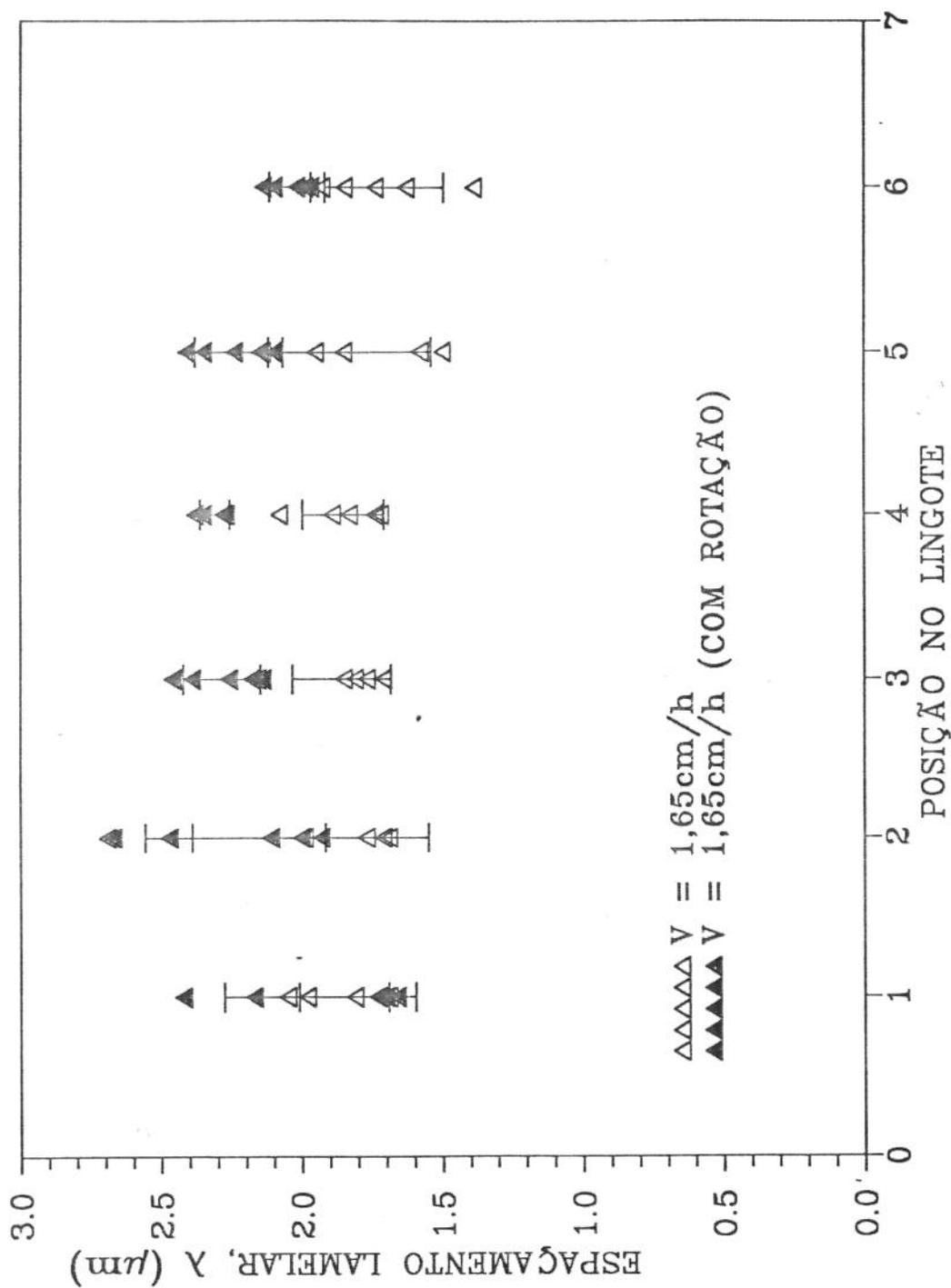


Figura 6.14.e. Distribuição do espaçamento lamelar em diferentes regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=1,65\text{cm/h}$, com e sem rotação da ampola.

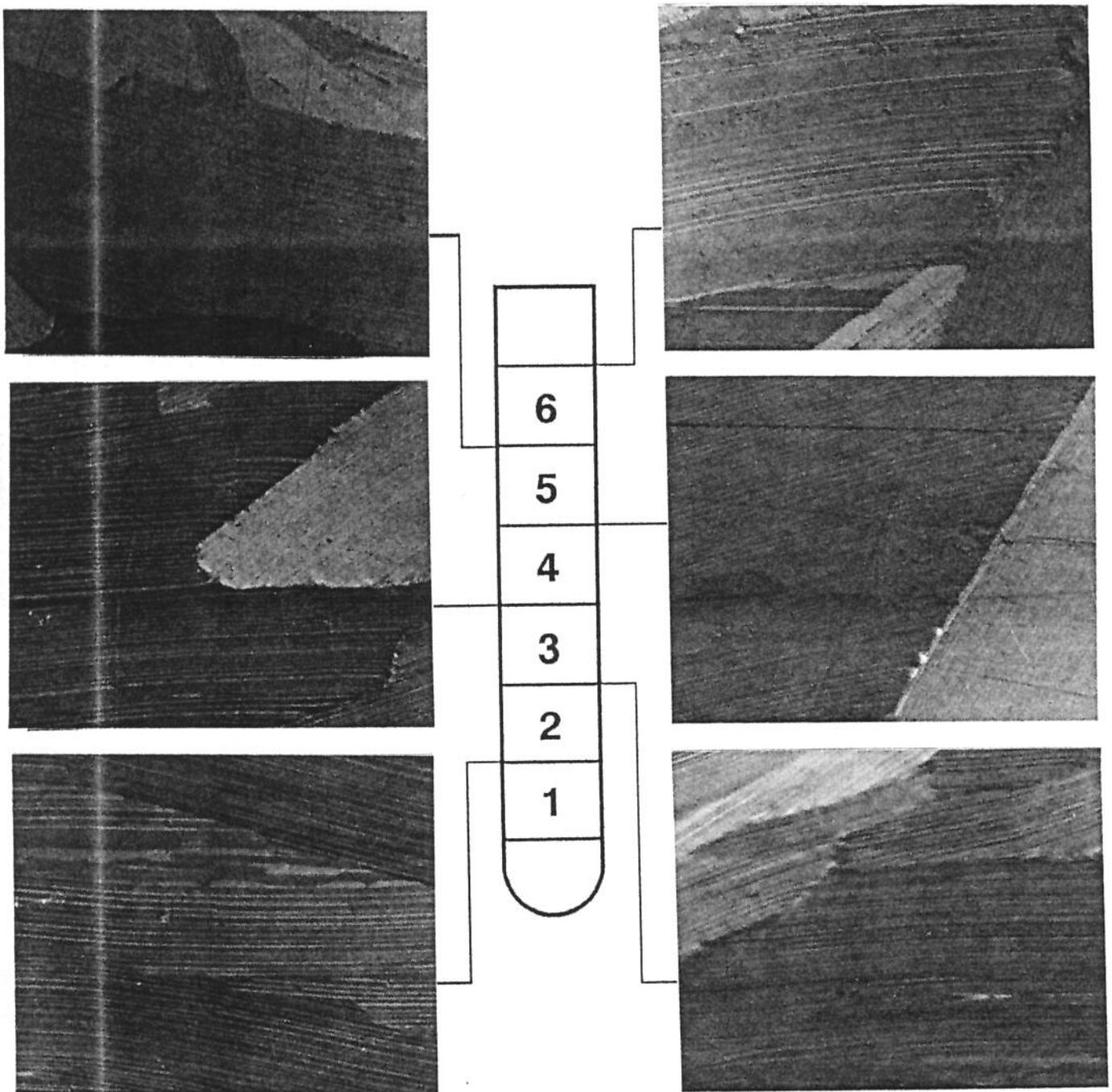


Figura 6.15.a. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=2,03\text{ cm/h}$. 500X.

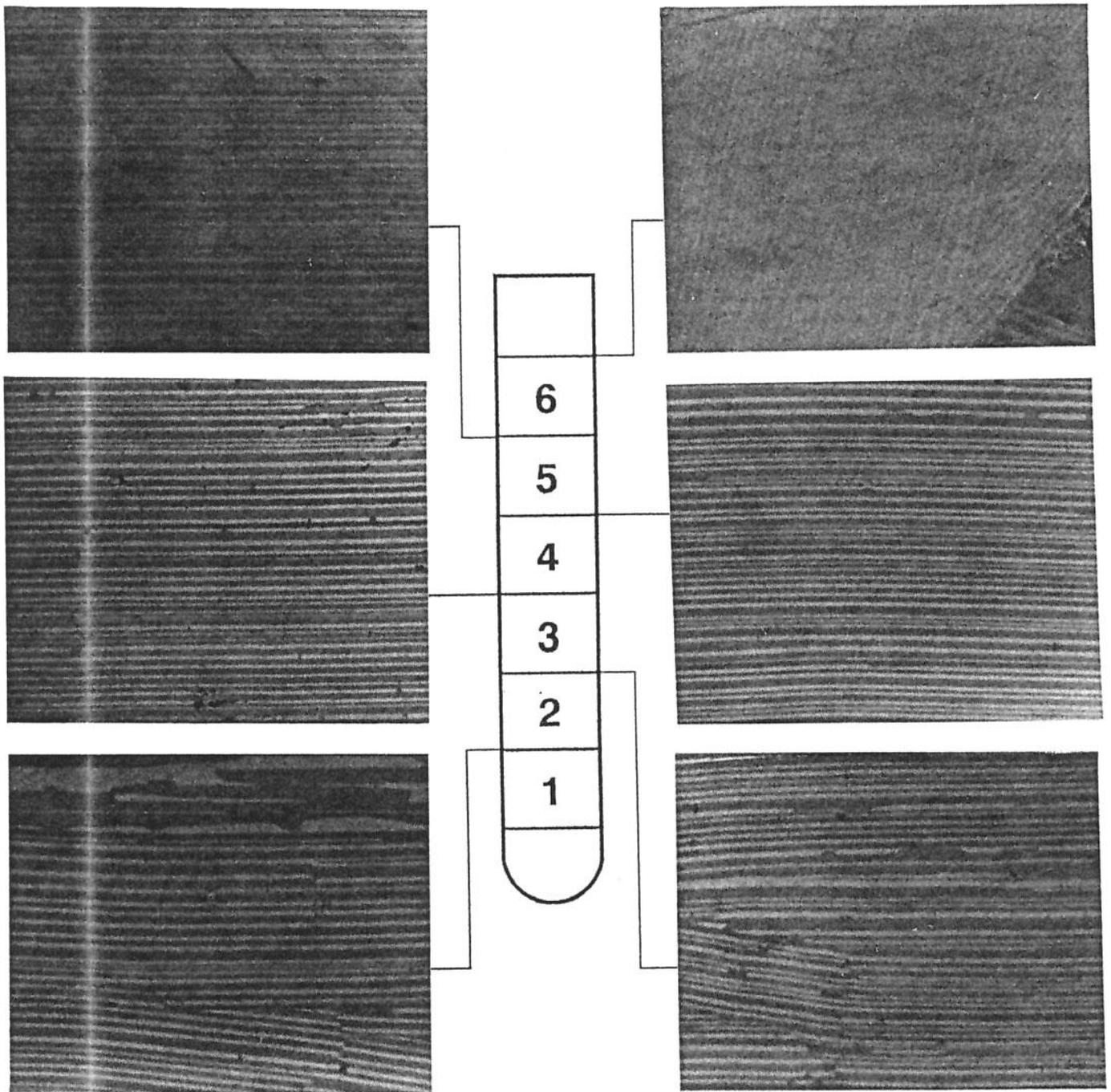


Figura 6.15.b. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=2,03\text{cm/h}$. 1.000X.

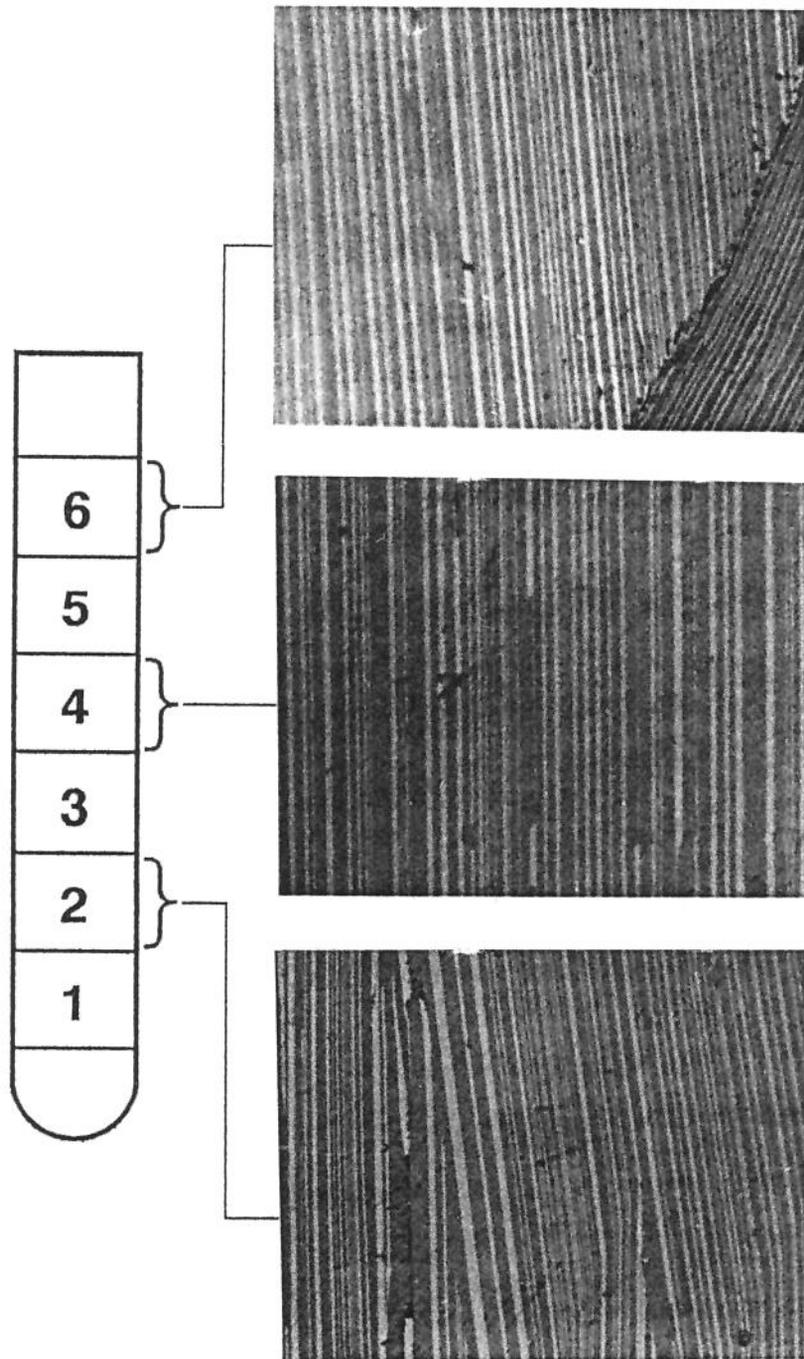


Figura 6.15.c. Microscopia óptica das regiões longitudinais indicadas da amostra crescida com $V=2,03\text{cm/h}$. 1.000X.

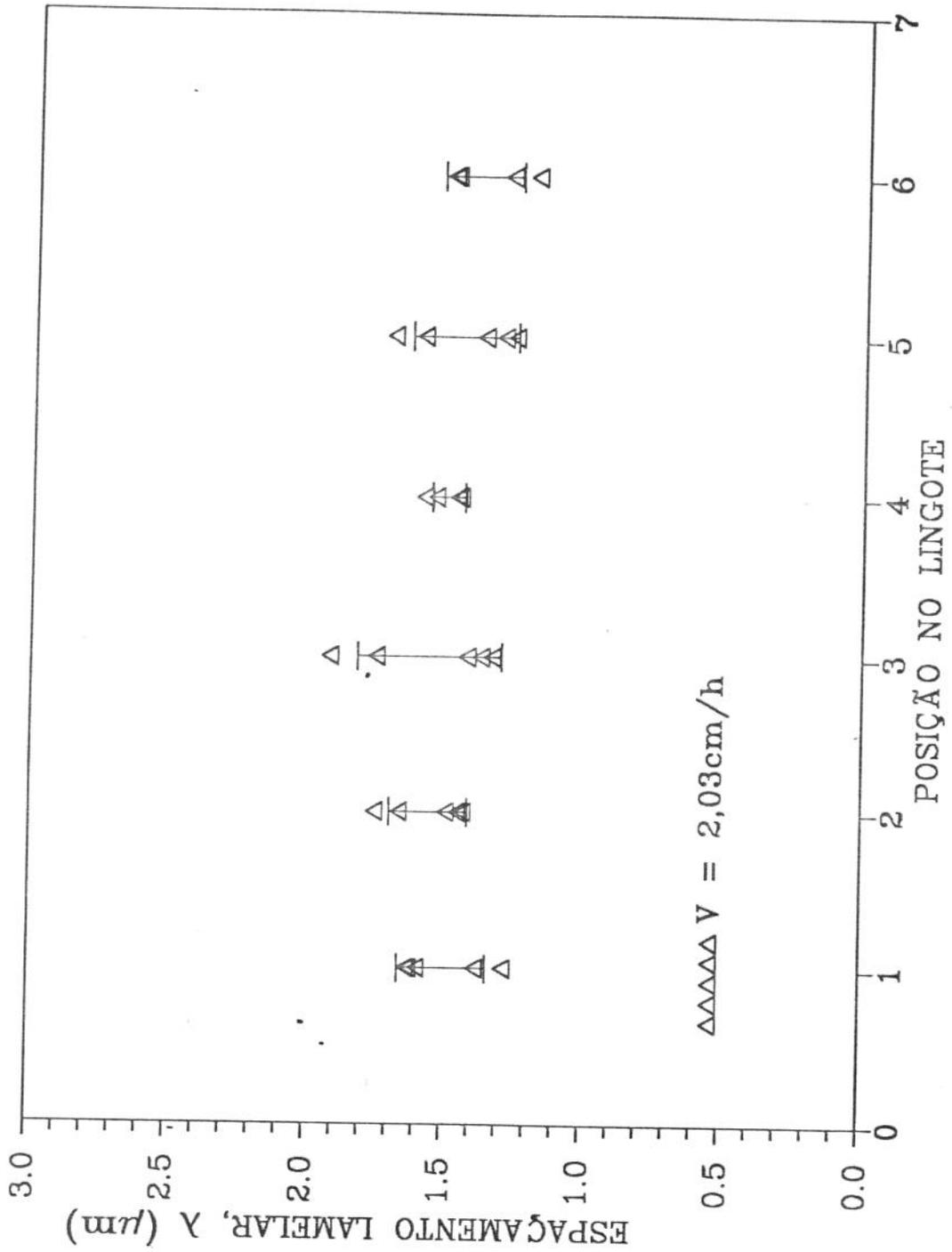


Figura 6.15.d. Distribuição do espaçamento lamelar em diferentes regiões transversais da amostra crescida com $V=2,03\text{cm/h}$.

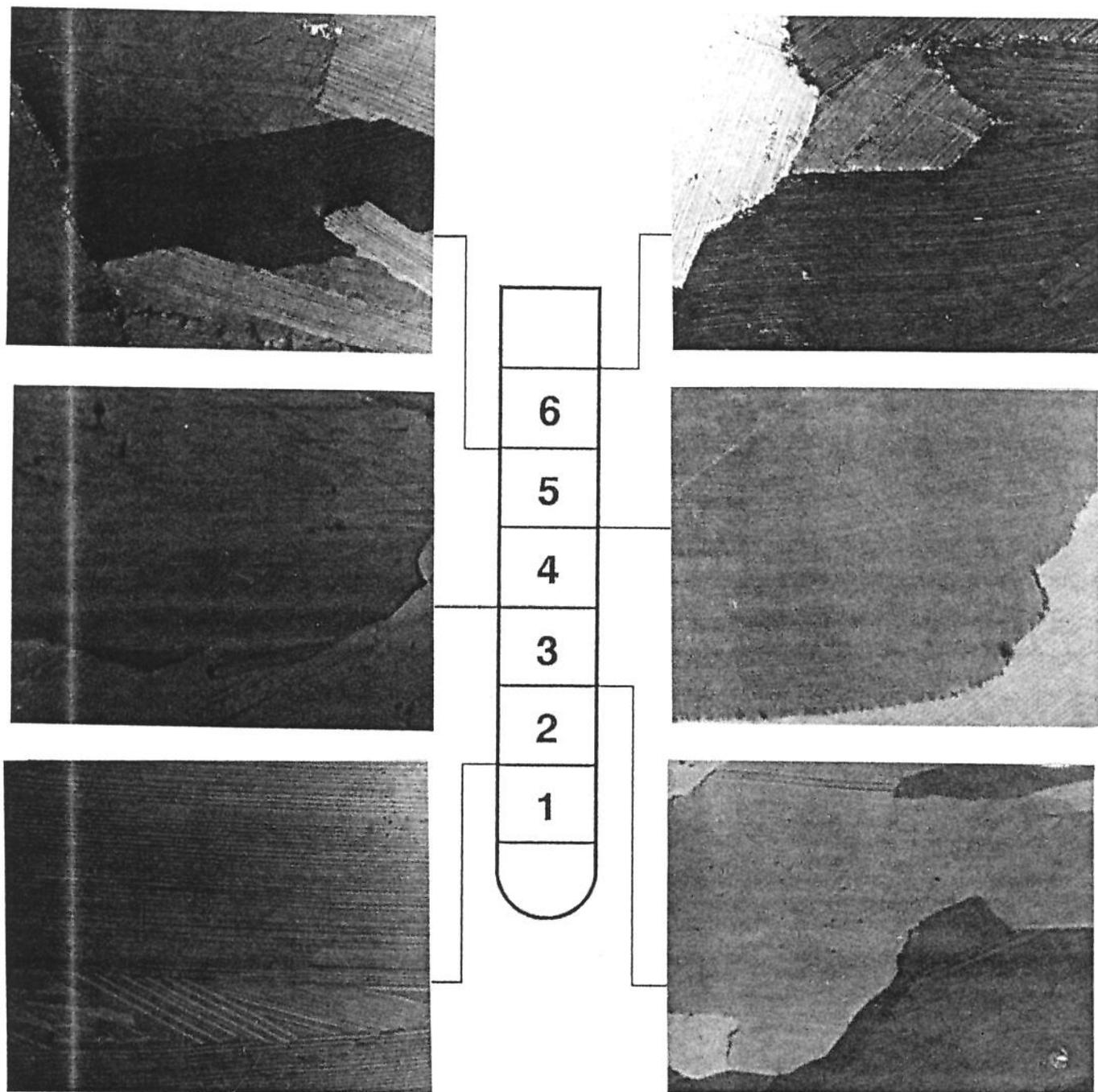


Figura 6.16.a. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=3.07\text{ cm/h}$. 500X.

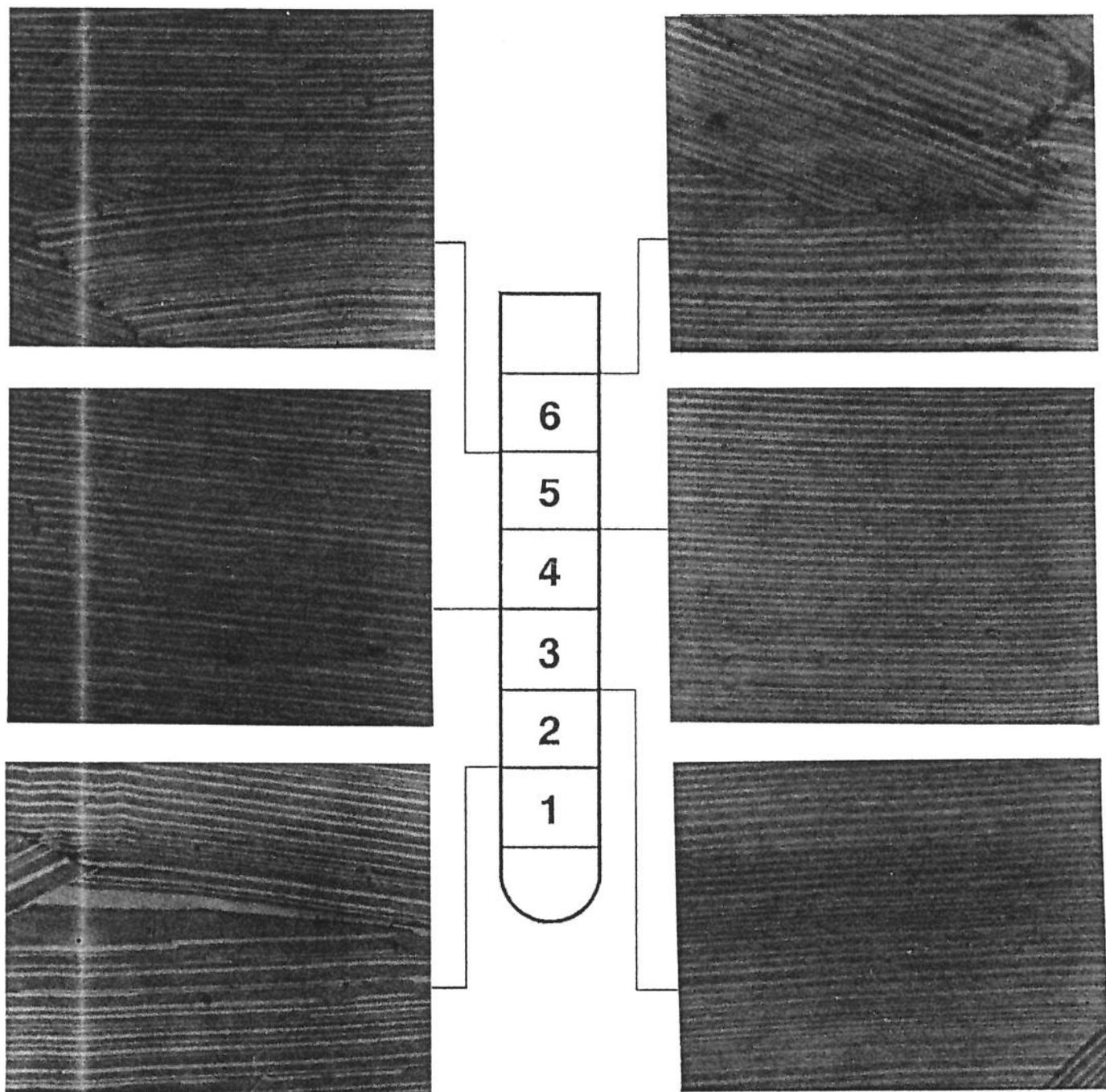


Figura 6.16.b. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com $V=3,07\text{cm/h}$. 1.000X.

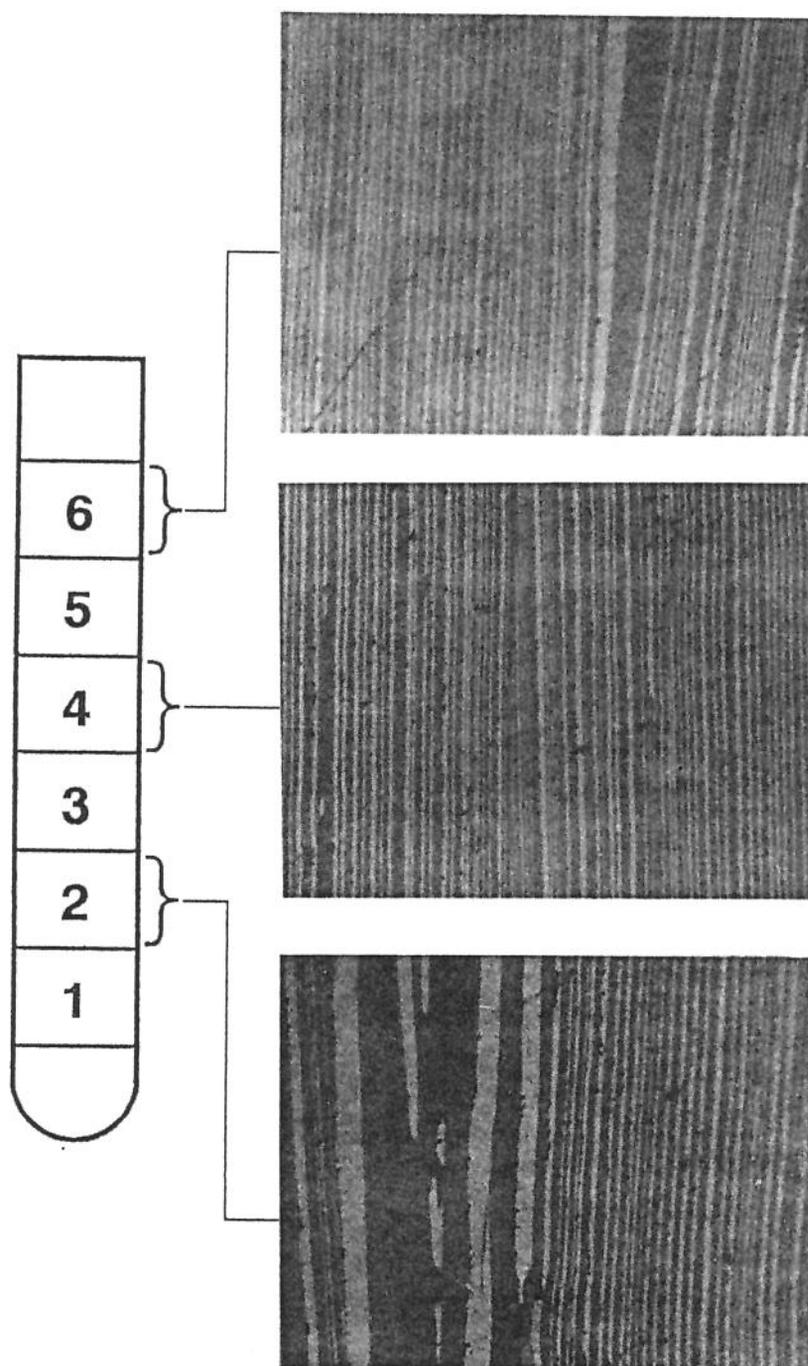


Figura 6.16.c. Microscopia óptica das regiões transversais da amostra crescida com $V=3,07\text{cm/h}$. 1.000X.

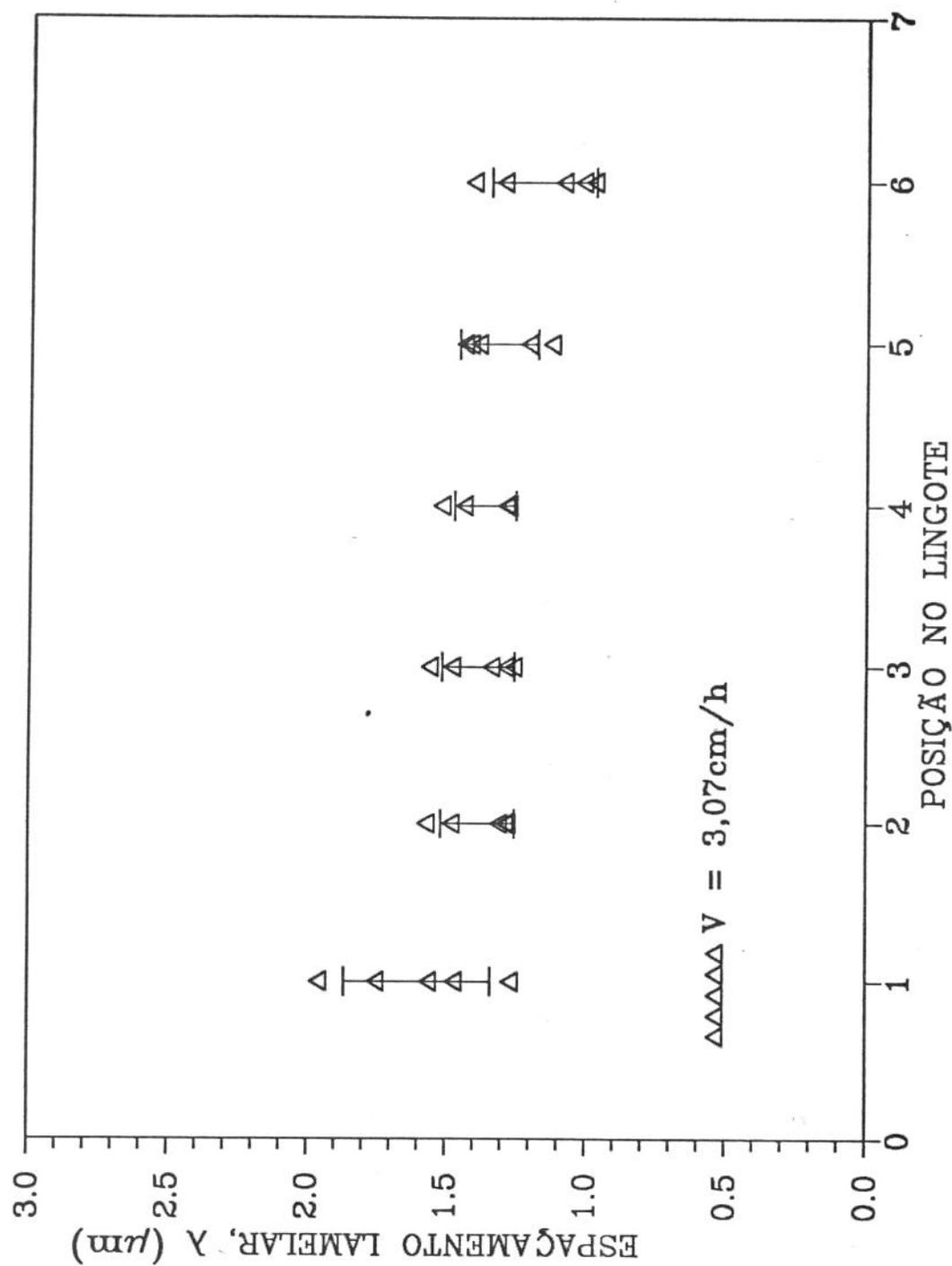


Figura 6.16.d. Distribuição do espaçamento lamelar em diferentes regiões transversais da amostra crescida com $V=3,07\text{cm/h}$.

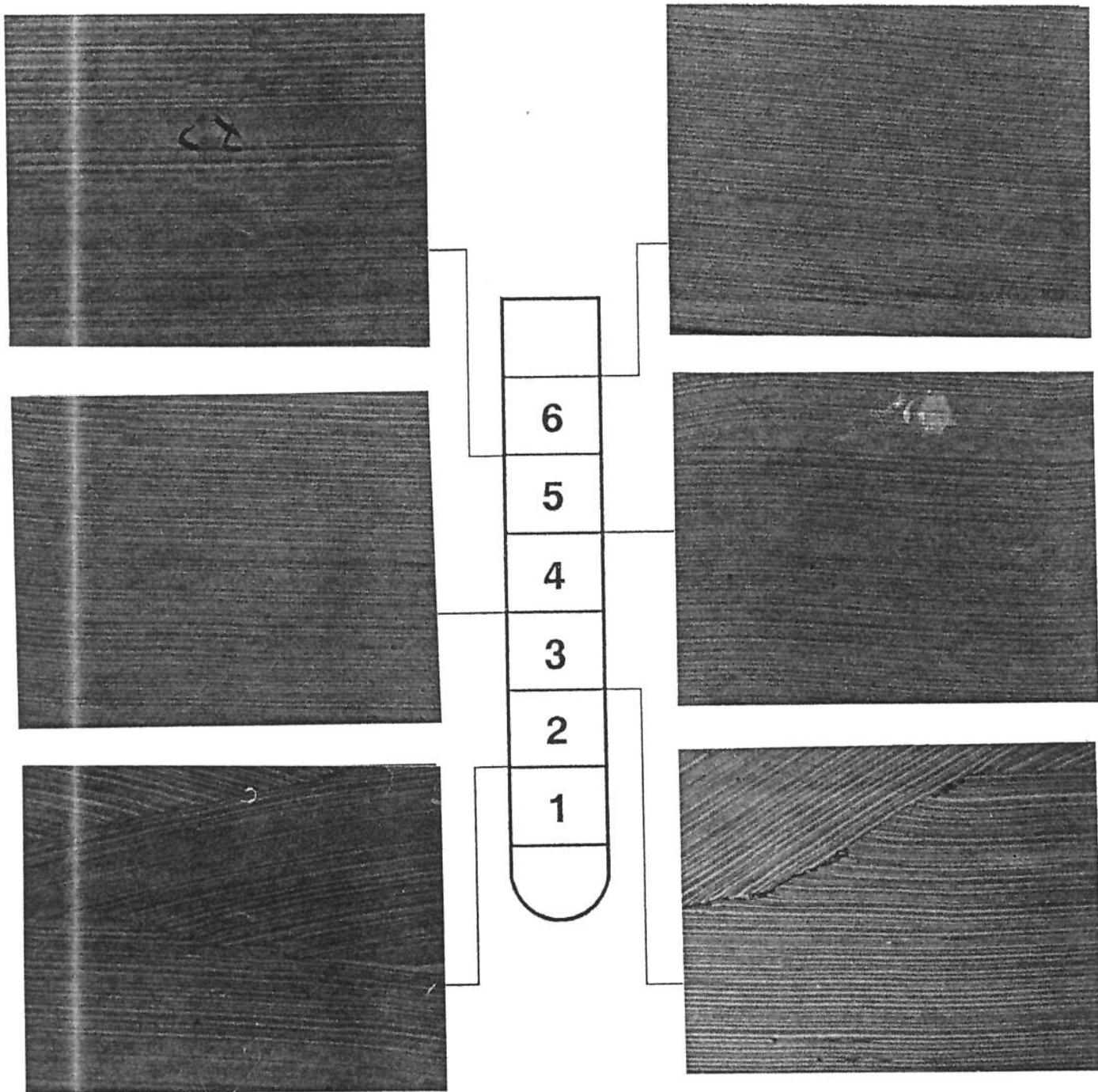


Figura 6.17.a. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com líquido encapsulante à $V=2,24\text{cm/h}$. 500X.

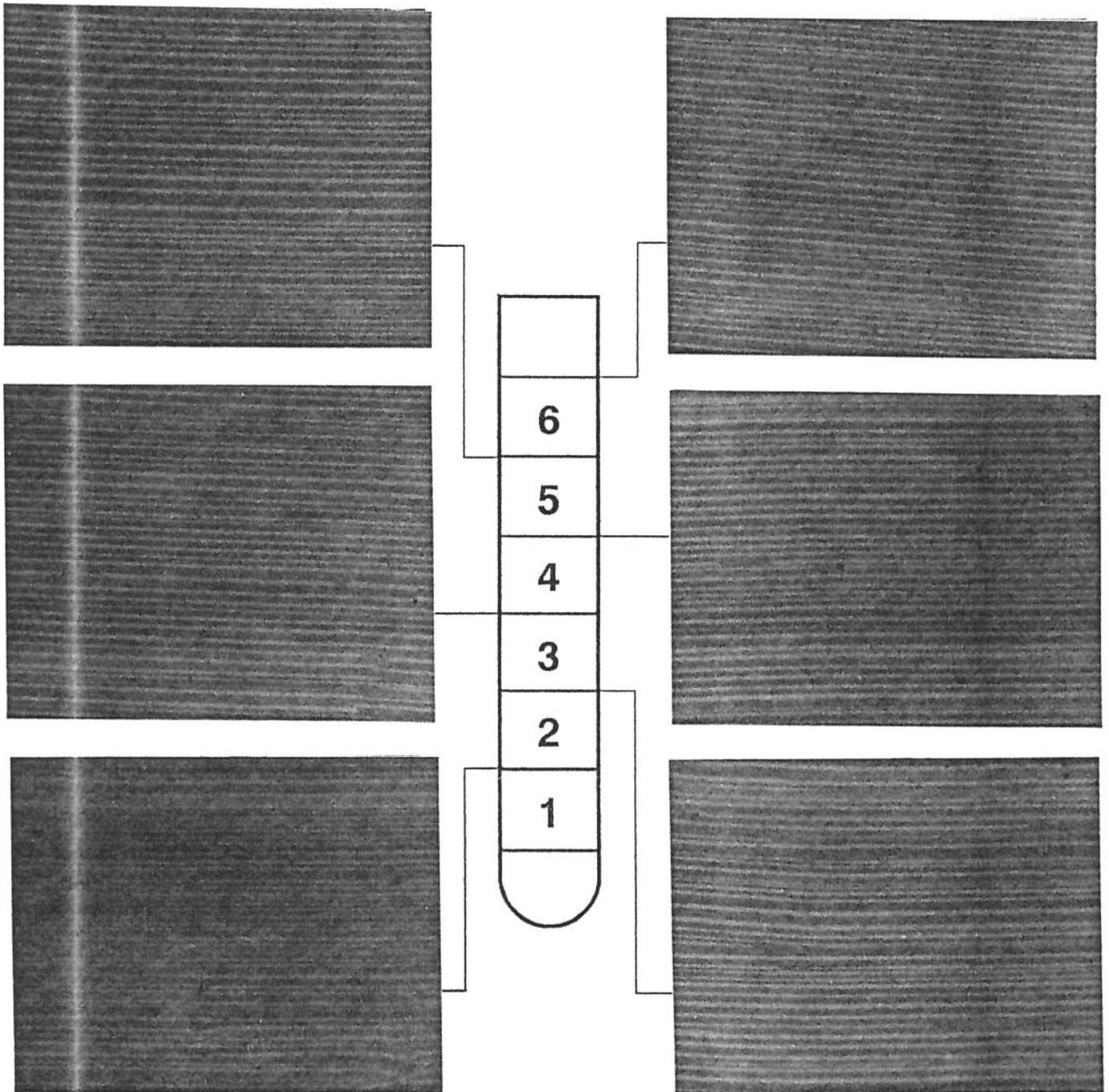


Figura 6.17.b. Microscopia óptica das regiões transversais indicadas da amostra crescida com líquido encapsulante à $V=2,24\text{cm/h}$. 1.000X.

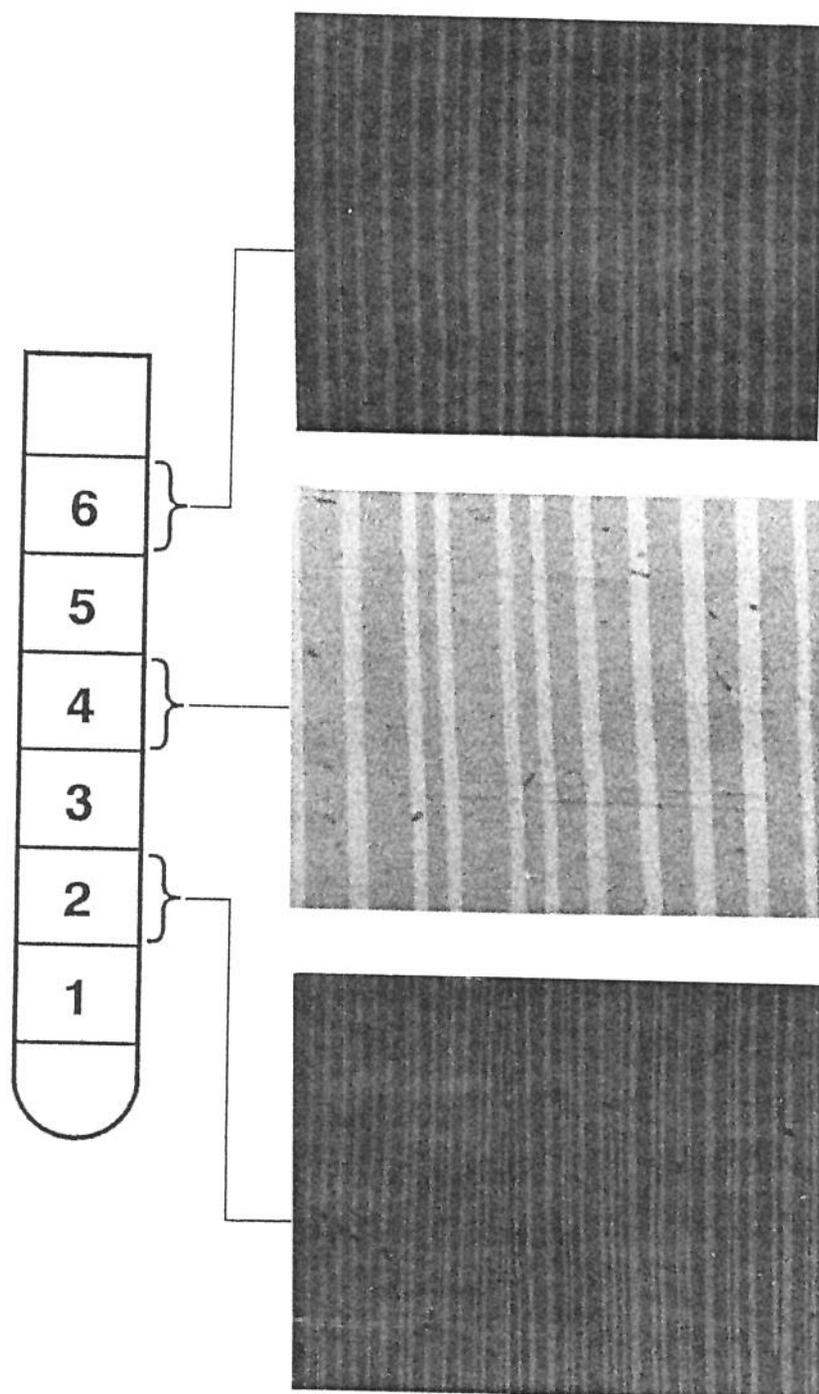


Figura 6.17.c. Microscopia óptica das regiões longitudinais indicadas da amostra crescida com líquido encapsulante à $V=2,24\text{cm/h}$. 1.000X.

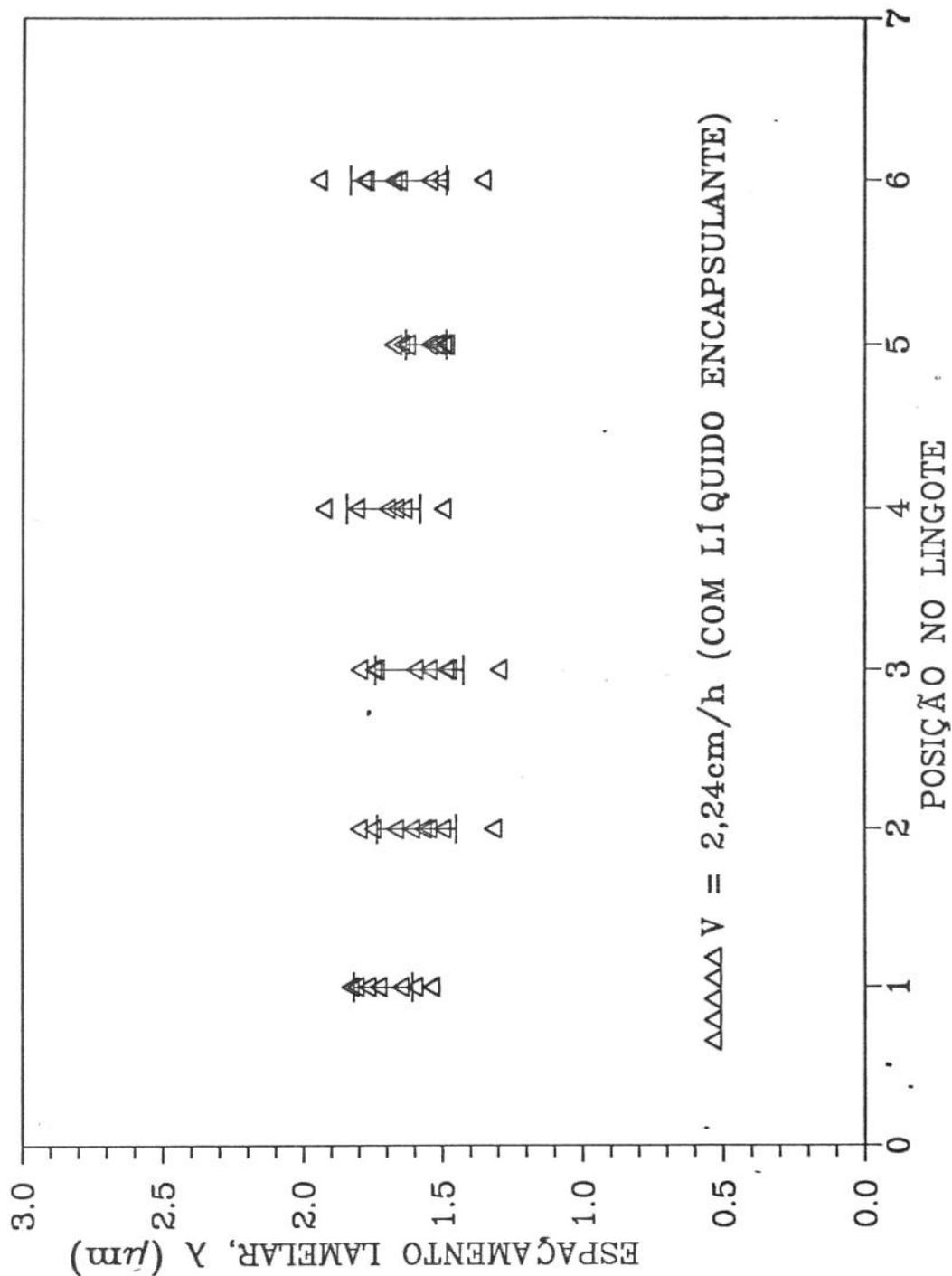


Figura 6.17.d. Distribuição do espaçamento lamelar em diferentes regiões transversais da amostra crescida com líquido encapsulante à $V=2,24\text{cm/h}$.

A observação detalhada da microestrutura eutética revelou um fenômeno raramente encontrado no crescimento unidirecional de ligas eutéticas. Em diversos sistemas binários, como é o caso do Pb-Sn ou do Al-Cu, a solidificação unidirecional de ligas com composição eutética resulta em microestruturas muito uniformes em relação à largura das lamelas.

Assim, mesmo quando analisada com maior cuidado, pode-se concluir que o espaçamento lamelar ao longo da amostra é praticamente constante para uma dada condição de crescimento.

Ao contrário do observado na maioria dos casos, a solidificação unidirecional da liga utilizada neste trabalho resultou em um espaçamento lamelar médio de acordo com o previsto teoricamente ($\lambda_{\text{médio}}^2 V = \text{constante}$), mas com significativas variações individuais em torno da média.

A figura 6.18 apresenta uma micrografia típica da liga Sn-Se onde se pode observar claramente a variação do espaçamento lamelar. A explicação para essa ocorrência pode ser obtida da definição do crescimento em condições extremas^[6]. Ao analisar o fluxo de átomos por difusão junto ao líquido interfacial, Jackson e Hunt^[7] estabeleceram a relação entre espaçamento lamelar, velocidade de solidificação e o superesfriamento do líquido interfacial. Esta relação é dada por:

$$\Delta T = K_1 \lambda V + \frac{K_2}{\lambda} \quad (1)$$

De acordo com Seetharaman e Trivedi^[8], para uma determinada velocidade de crescimento, a relação entre superesfriamento e espaçamento, dada pela equação 1, pode ser representada esquematicamente conforme mostra figura 6.19. Nesta ilustração são observadas as regiões onde o crescimento eutético lamelar é estável. Baseado nos estudos desenvolvidos por Zener^[9], Tiller^[10] sugeriu que o crescimento eutético ocorreria quando o superesfriamento interfacial é mínimo (critério de crescimento em condições extremas). Este critério, apesar de largamente utilizado em trabalhos teóricos de crescimento eutético, não tem nenhuma justificativa satisfatória.

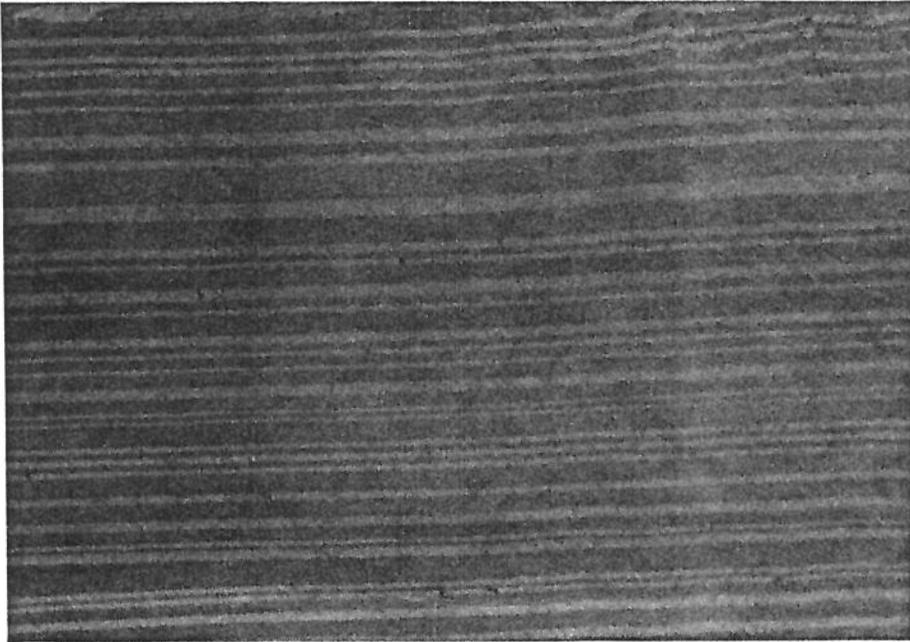


Figura 6.18. Fenômeno de variação na largura das lamelas na microestrutura eutética da liga Sn-Se. 5.000X.

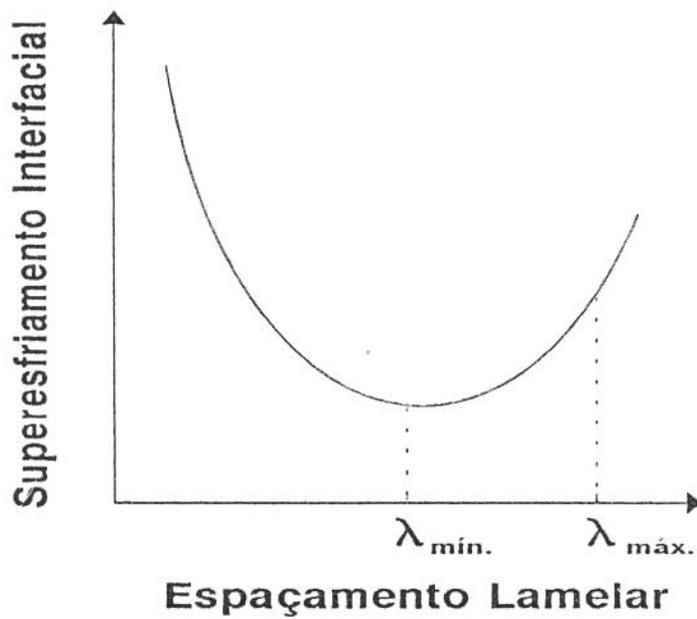


Figura 6.19. Evolução do superesfriamento da interface sólido/líquido com o espaçamento lamelar

No trabalho de Jackson e Hunt^[7], o critério de superesfriamento mínimo foi adotado, mas com a ressalva de que poderia haver uma flutuação em torno do espaçamento que reproduz o crescimento em condições extremas. Jackson e Hunt afirmaram que tal espaçamento poderia se situar dentro de uma faixa de valores entre $\lambda_{\text{mínimo}}$ e $\lambda_{\text{máximo}}$. O espaçamento $\lambda_{\text{mínimo}}$ é obtido através da imposição do critério de crescimento em condições extremas ou $d\Delta/d\lambda=0$ e resultaria na relação (eq. 40, cap. 4):

$$\lambda^2_{\text{mínimo}} V = \frac{K_2}{K_1} \quad (2)$$

De acordo com Seetharaman e Trivedi^[8], $\lambda_{\text{máximo}}$ é dado pela relação:

$$\lambda^2_{\text{máximo}} V = K_3 \quad (3)$$

onde K_3 é uma constante que depende das propriedades do sistema eutético.

No caso do crescimento unidirecional da liga eutética Sn-Se, constatou-se que sua faixa de variação é mais ampla que para os sistemas eutéticos tradicionais, indicando que a diferença entre K_3 e K_2/K_1 é mais significativa. A dificuldade em se obter experimentalmente os valores teóricos dessas constantes não permite confirmar tal fato teoricamente.

As figuras 6.20.a, 6.20.b, 6.20.c, 6.20.d e 6.20.e mostram a frequência de distribuição de espaçamentos lamelares para as velocidades $V=0,47\text{cm/h}$; $1,54\text{cm/h}$; $1,65\text{cm/h}$; $2,03\text{cm/h}$ e $3,07\text{cm/h}$. A observação dessas ilustrações leva à conclusão de que à medida que a velocidade aumenta, a diferença entre K_3 e K_2/K_1 torna-se menor, ou seja, a faixa de variação torna-se mais estreita. O caso onde a faixa de valores de espaçamentos é mais ampla corresponde à velocidade de $0,47\text{cm/h}$. Nesta condição de crescimento, o espaçamento tem variação em torno da média bastante significativa. À medida que a taxa de crescimento é incrementada, a faixa de variação torna-se mais estreita, conforme pode ser constatado no experimentos relativo à velocidade de $3,07\text{cm/h}$. Neste caso a faixa de valores é bastante reduzida.

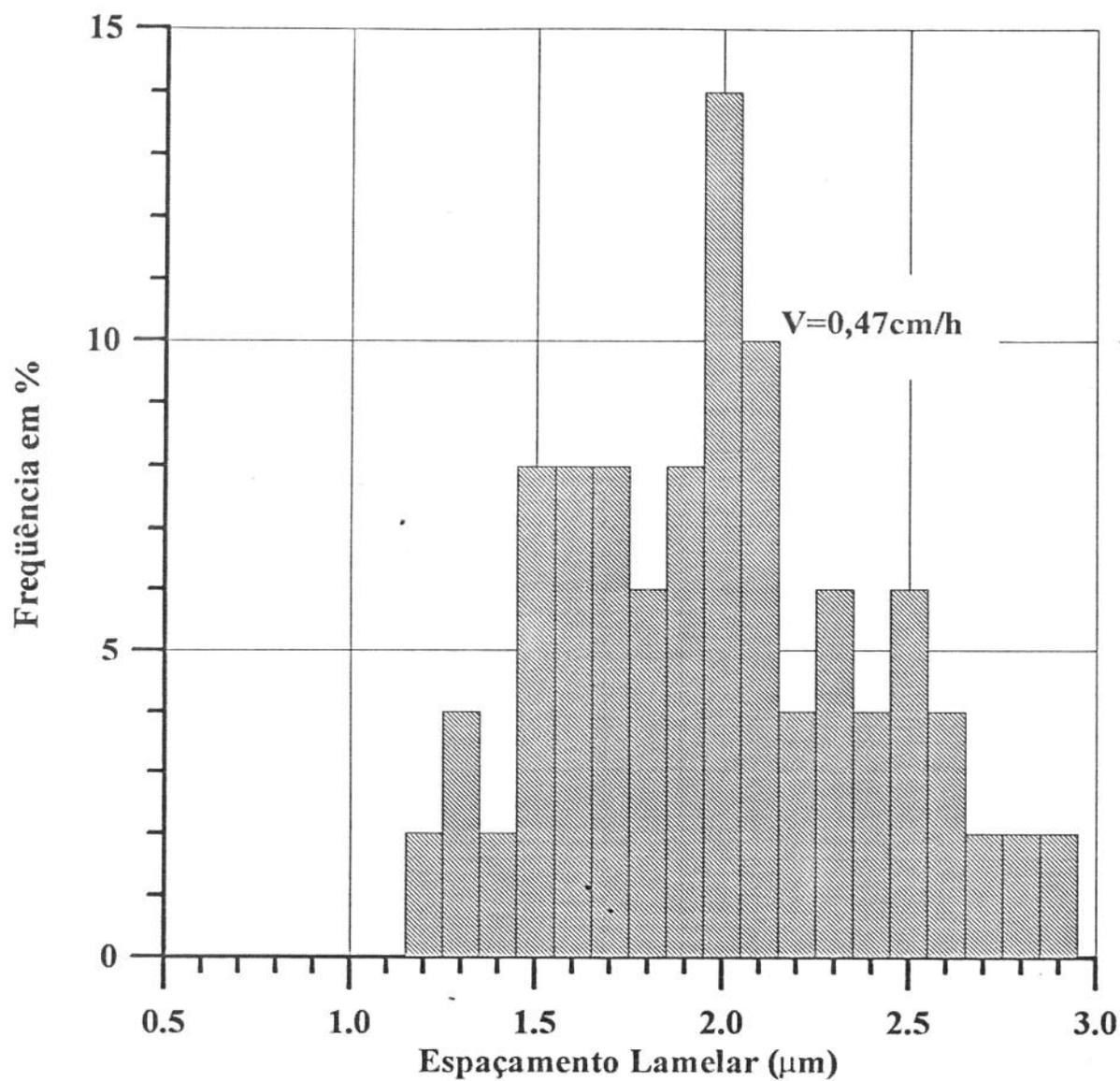


Figura 6.20.a. Frequência do espaçamento lamelar, medido individualmente, para $V=0,47\text{cm/h}$.

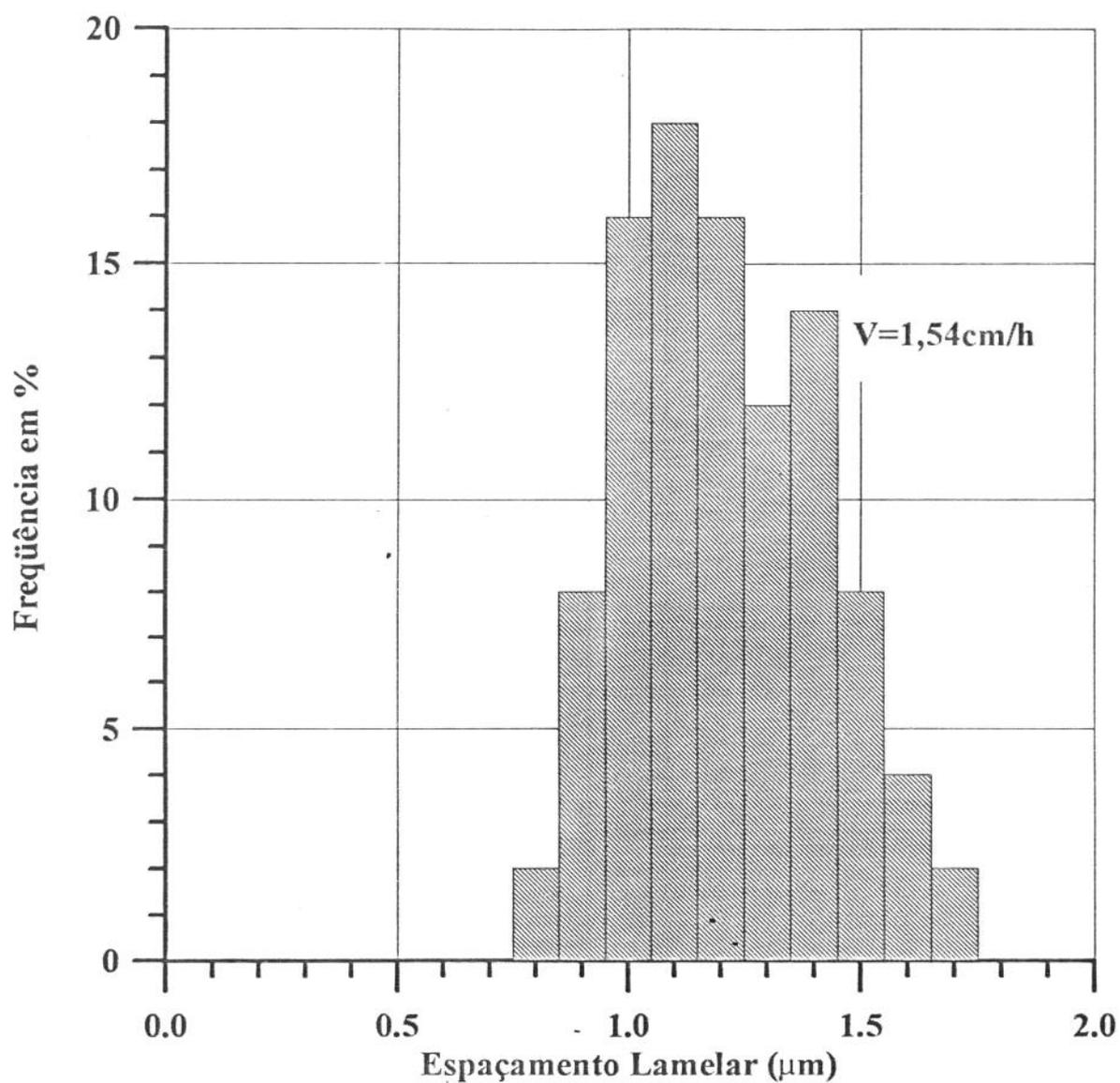


Figura 6.20.b. Frequência do espaçamento lamelar, medido individualmente, para $V=1,54\text{cm/h}$.

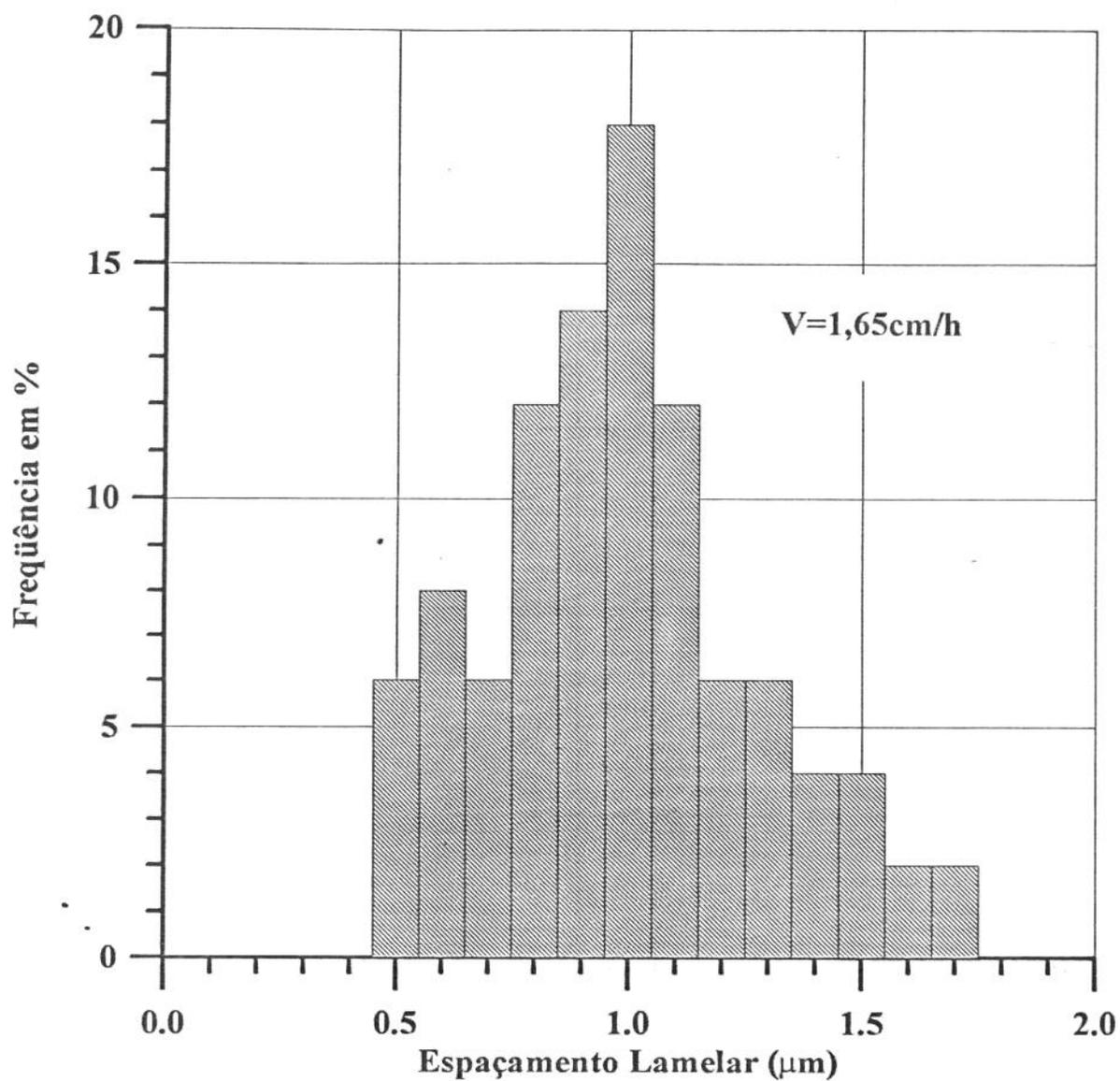


Figura 6.20.c. Frequência do espaçamento lamelar, medido individualmente, para $V=1,65\text{cm/h}$.

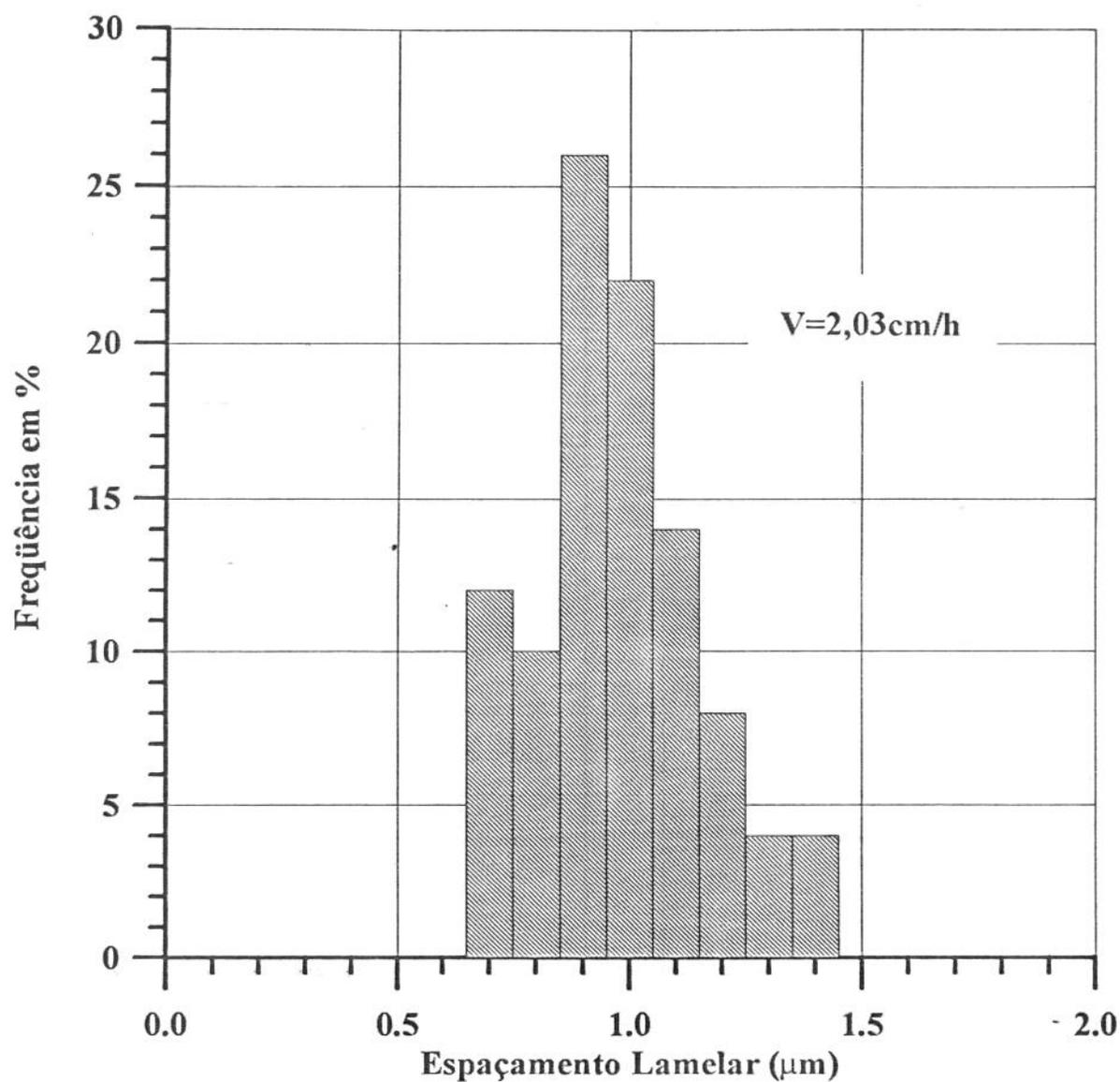


Figura 6.20.d. Frequência do espaçamento lamelar, medido individualmente, para $V=2,03\text{cm/h}$.

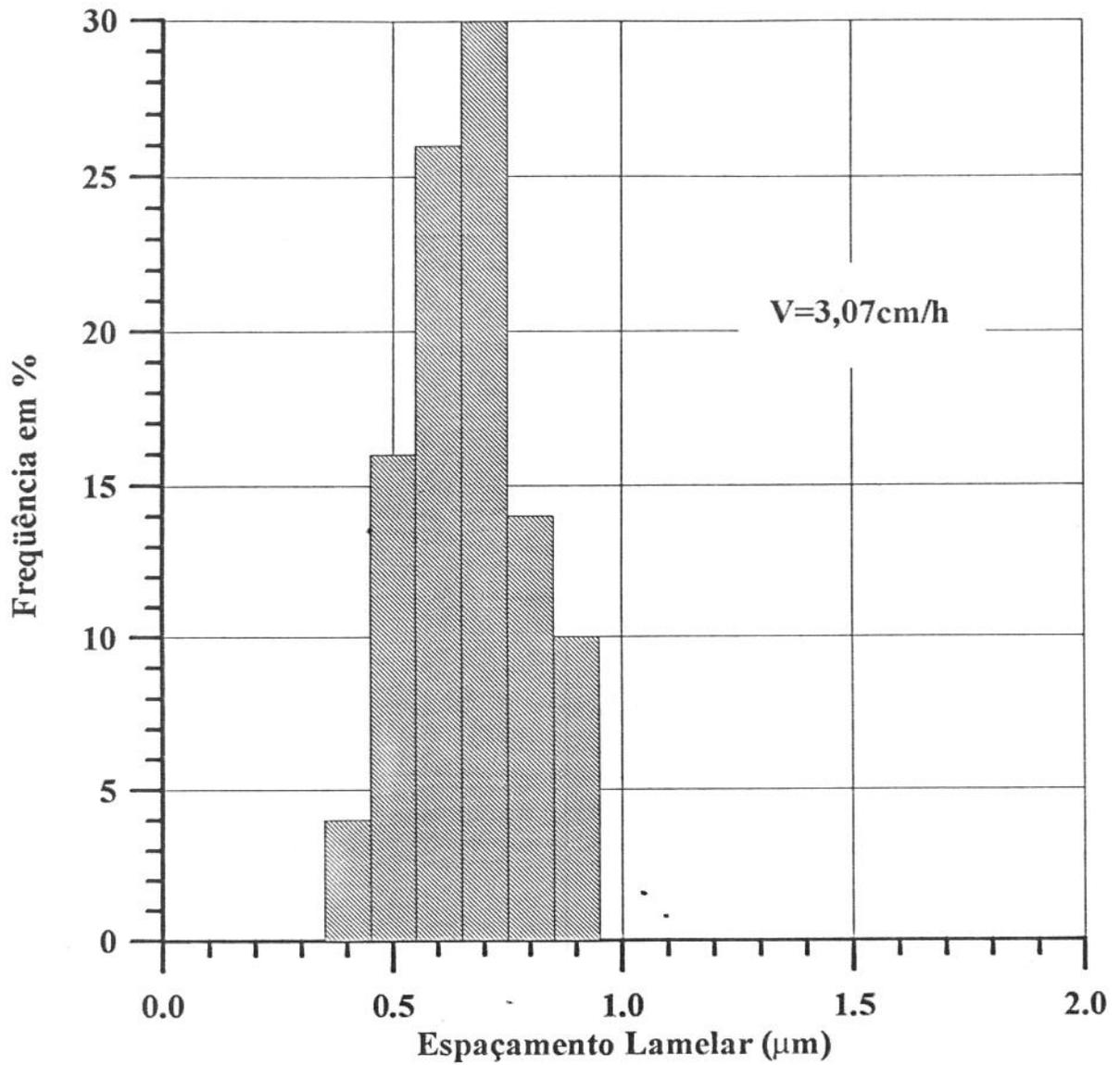


Figura 6.20.e. Frequência do espaçamento lamelar, medido individualmente, para $V=3,07\text{cm/h}$.

É bastante claro que a diferença entre K_3 e K_2/K_1 é dependente da velocidade de crescimento, o que leva a conclusão que o crescimento é dependente da faixa de velocidade empregada e não apenas do grau de resfriamento da interface.

Analisando conjuntamente os resultados obtidos dos diversos experimentos realizados pode-se obter o valor da constante da equação 40, capítulo 4 ($K=a^L/Q^L$).

Esta equação associa a variação da velocidade de crescimento com a variação do espaçamento lamelar. A constante K , que sintetiza tal equação é única para cada sistema eutético e somente é alterada caso o transporte de massa junto ao líquido interfacial deixe de ser puramente difusivo e receba influência de outras formas de transporte de massa, como é o caso da convecção no líquido.

Avaliando a figura 6.21, onde é mostrada a variação do espaçamento lamelar com o inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento, conclui-se que o valor da constante da equação 40, capítulo 4 é igual a $\lambda^2 V = K = 3,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Quando resultados do experimento com rotação da amostra são comparados com resultados dos demais experimentos, através da figura 6.22, nota-se que nesse caso, ou seja, quando o transporte de massa no líquido deixa de ser puramente através de difusão atômica e sofre influência da convecção, a constante da relação dada pela equação mencionada é alterada.

O formato da ponta das ampolas não demonstrou influência na estrutura eutética. Isso se deve à existência do estágio I do crescimento eutético.

6.2.1. ANÁLISE QUANTITATIVA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA

As porcentagens teóricas em peso para Sn e Se nos compostos SnSe e SnSe₂, formados pela liga Sn-Se encontram na tabela 6.3.

Como existe diferença na coloração das lamelas, ou seja, cinza claro e cinza escuro, antes de se conhecer as devidas composições, denominou-se de lamela clara e lamela escura as lamelas cinza claro e cinza escuro, respectivamente. A tabela 6.4 mostra as porcentagens de Sn e Se nessas lamelas para algumas amostras. As medidas foram tomadas em vários pontos de cada lamela e os valores apresentados são médios.

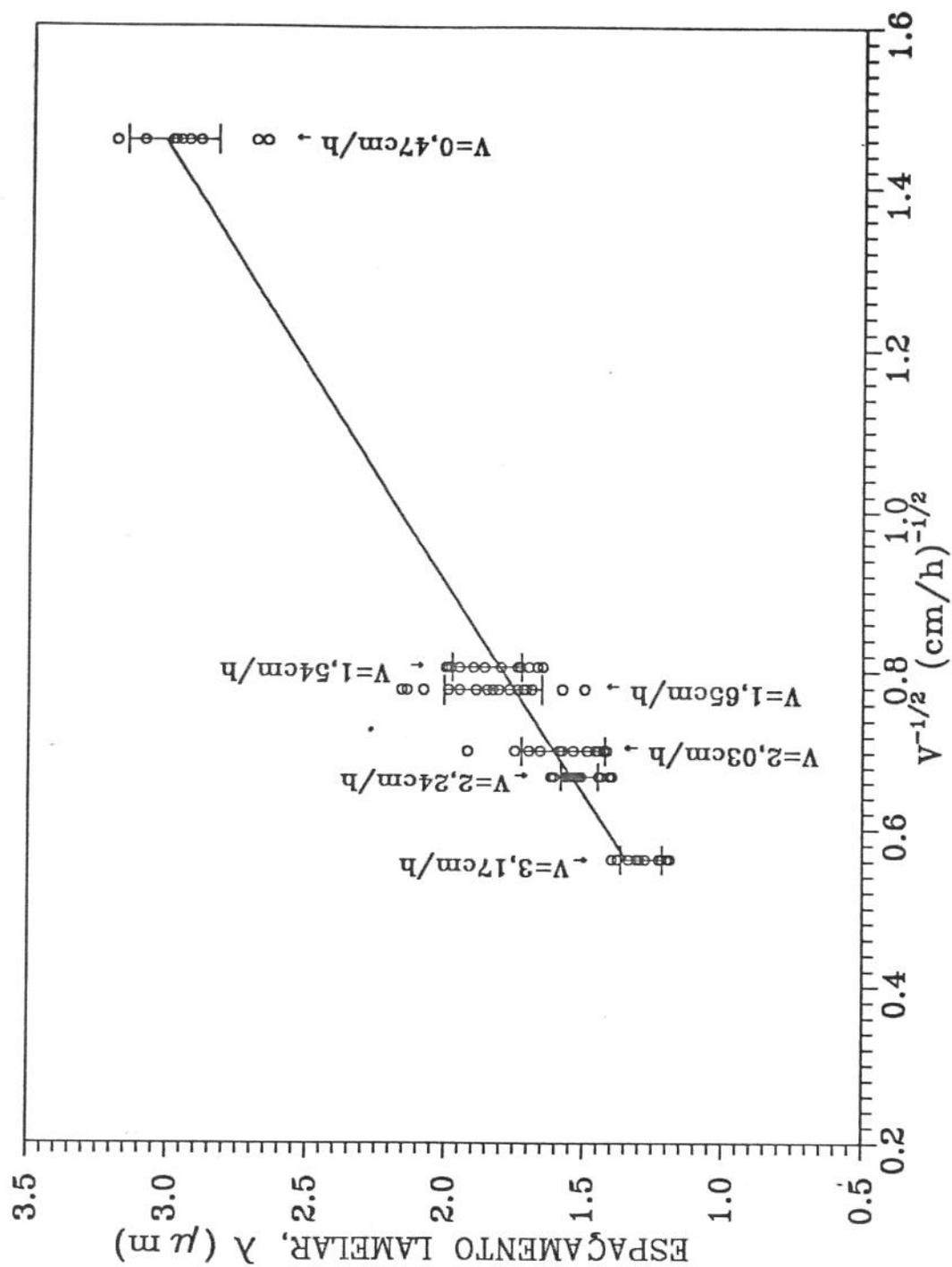


Figura 6.21. Variação do espaçamento lamelar com o inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento.

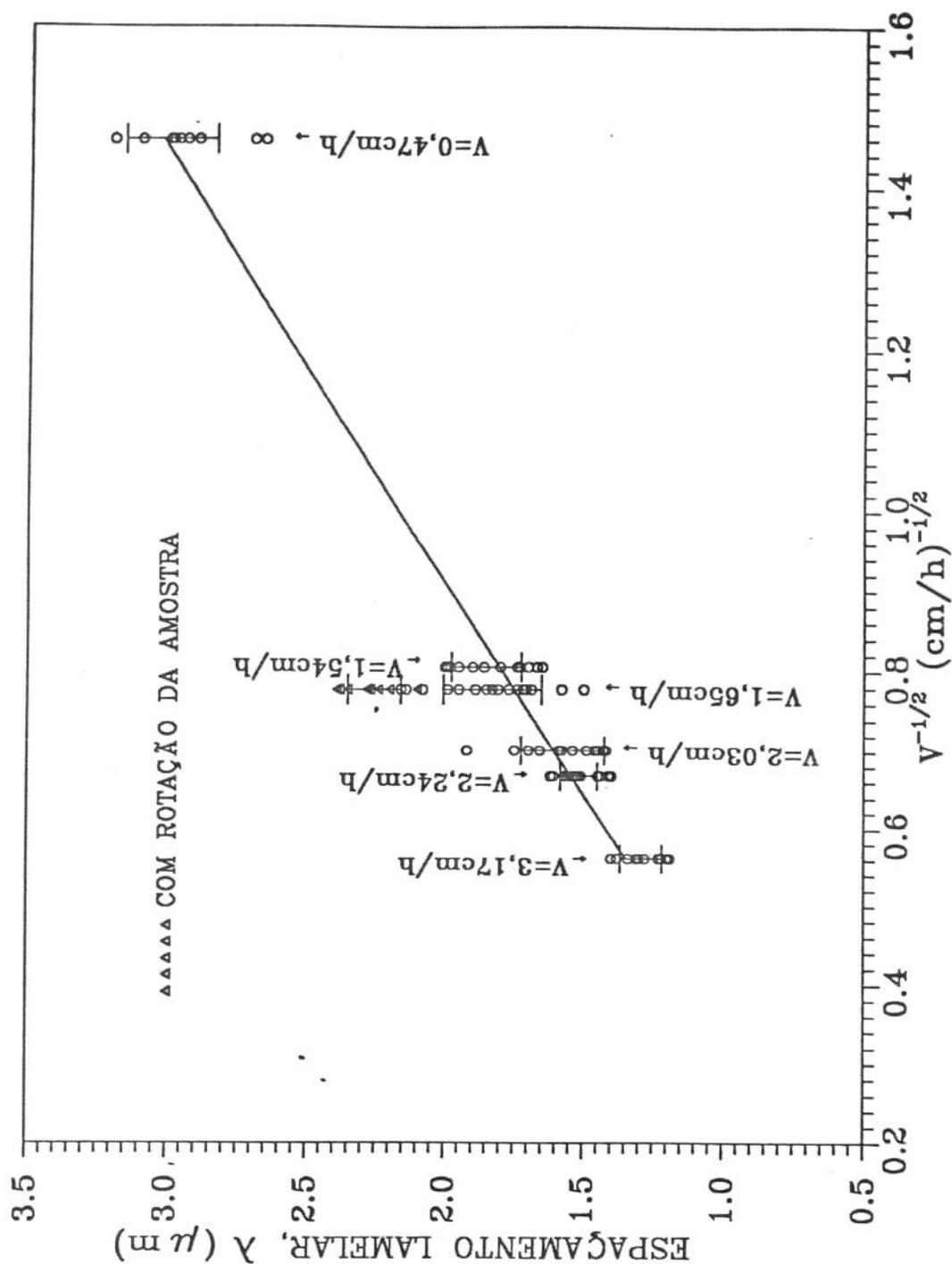


Figura 6.22. Variação do espaçamento lamelar com o inverso da raiz quadrada da taxa de crescimento, incluindo experimento com convecção.

Constituinte (% em peso)	Composto SnSe ₂	Composto SnSe	Eutético SnSe/SnSe ₂
Sn	42,97	60,05	49,04
Se	57,03	39,95	50,96

Tabela 6.3. Composição das fases que formam a estrutura eutética.

Para o caso da amostra da figura 6.3 que utilizou material Ecibra e $V=3,15\text{cm/h}$, a microanálise das lamelas não revelou formação dos compostos SnSe ou SnSe₂, conforme tabela 6.4. Com esses valores não é possível atribuir um composto específico para a lamela clara. Os valores para a lamela escura se aproximam da composição do SnSe. Para $V=0,47\text{cm/h}$ e $V=1,54\text{cm/h}$ as porcentagens apresentadas são comparáveis às composições de SnSe para as lamelas claras e SnSe₂ para as escuras. Mesmo para $V=1,65\text{cm/h}$ sem rotação, que utilizou Sn nacional, pode-se dizer que há formação de lamelas intercaladas de SnSe e SnSe₂.

Velocidade Crescimento	Lamela Clara		Lamela Escura	
	Sn(%)	Se(%)	Sn(%)	Se(%)
3,15cm/h	53,87	46,13	58,37	41,63
0,47cm/h	57,51	42,49	41,94	58,07
1,54cm/h	61,36	38,64	44,82	55,18
1,65cm/h	57,64	42,36	43,19	56,81

Tabela 6.4. Composição, obtida por microsonda, das fases que constituem a estrutura eutética.

6.3. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise por difração de raios-X foi realizada para os compostos SnSe e SnSe₂ crescidos separadamente, e, para a liga eutética Sn-Se. As amostras pulverizadas forneceram os difratogramas *a*, *b* e *c* da figura 6.23 para SnSe, SnSe₂ e SnSe-SnSe₂, respectivamente.

O banco de dados sobre difração de raios-X da Philips Electronic Instruments, Inc., para esses compostos e os óxidos dos elementos constituintes, compilados no anexo B, permite o conhecimento das distâncias interplanares com as respectivas intensidades relativas dos picos e também, na maioria dos casos, dos planos correspondentes. Para os compostos SnSe₂ ($\lambda=1,3922\text{\AA}$) e SeO₃ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) os planos não foram indexados.

Como a obtenção de três distâncias interplanares consecutivas em relação às intensidades é suficiente para classificação do material analisado, pode-se identificar os compostos dos difratogramas da figura 6.23.

Com o auxílio da tabela B.1 do anexo B, encontrou-se, na figura 6.24, os três planos correspondentes às maiores intensidades consecutivas para SnSe. Esses planos são (111), (400) e (311). No difratograma analisado, porém, a maior intensidade não corresponde à da tabela B.1, havendo uma inversão em relação à segunda maior intensidade. Isso talvez, possa ser explicado pela direção preferencial de crescimento^[11] determinada pela forma de obtenção dos cristais. Como o banco de dados não fornece o método de crescimento utilizado, a comparação completa fica inviabilizada, contudo, não inviabiliza a identificação do material, mostrada pela figura 6.46, suficientemente. Há, entretanto, no difratograma completo, outros picos com intensidades menores que também são passíveis de identificação, conforme figuras 6.25, 6.26 e 6.27, pois correspondem à sequência da tabela B.1.

O difratograma para o SnSe também apresenta outros picos que podem ser relacionados aos óxidos de selênio. A tabela B.2 para SeO₃ fornece as quatro distâncias interplanares seguintes, correspondentes às maiores intensidades, $d=3,50\text{\AA}$, $d=1,80\text{\AA}$, $d=1,44\text{\AA}$ e $d=2,06\text{\AA}$, que podem estar encobertas pelos picos de SnSe correspondentes aos planos (201), (221), (602) e (411), respectivamente. Da tabela B.3 para SeO₂ obtem-se

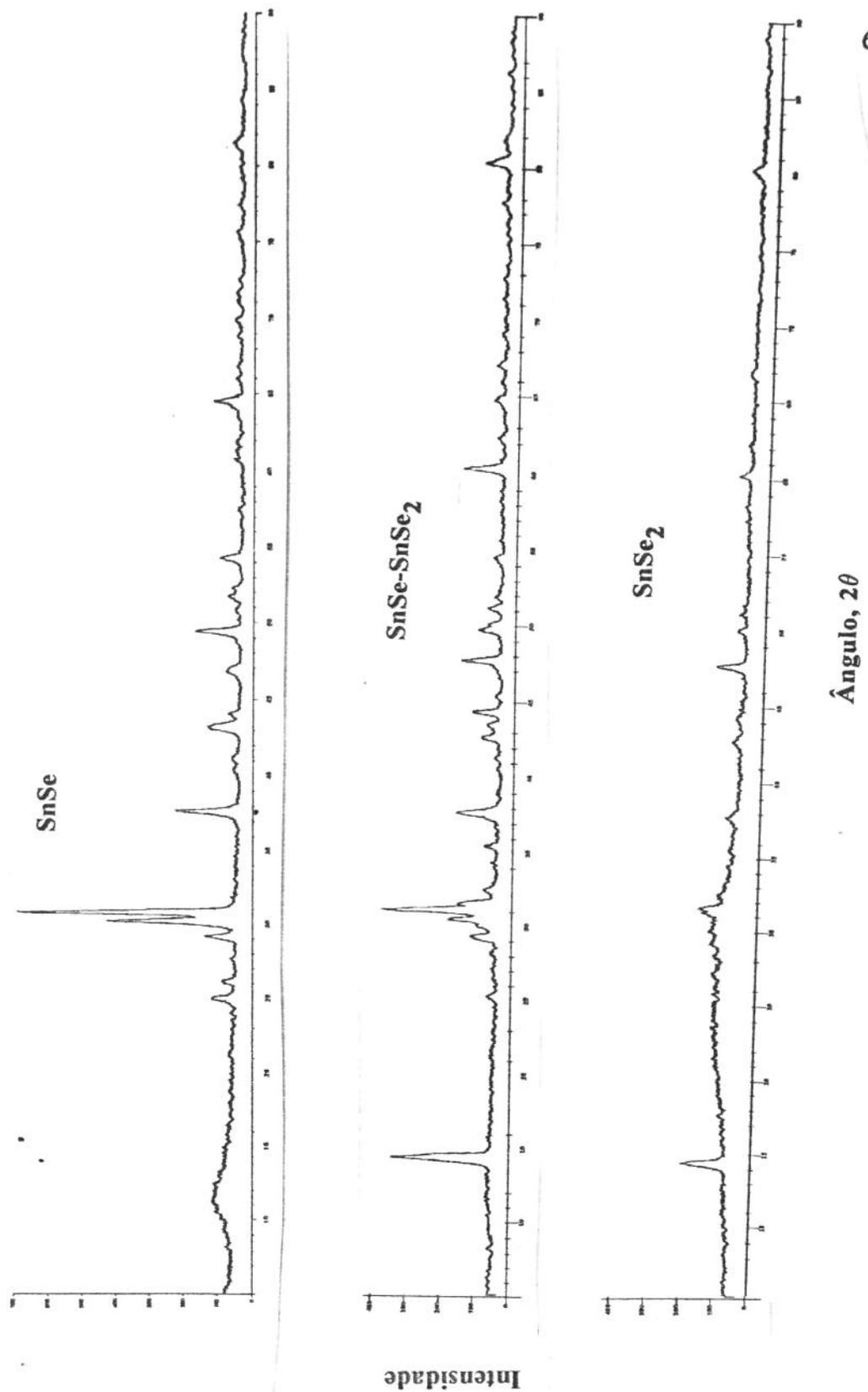


Figura 6.23. Difratoogramas de raios-X para o composto SnSe, o composto SnSe₂ e a liga eutética Sn-Se.

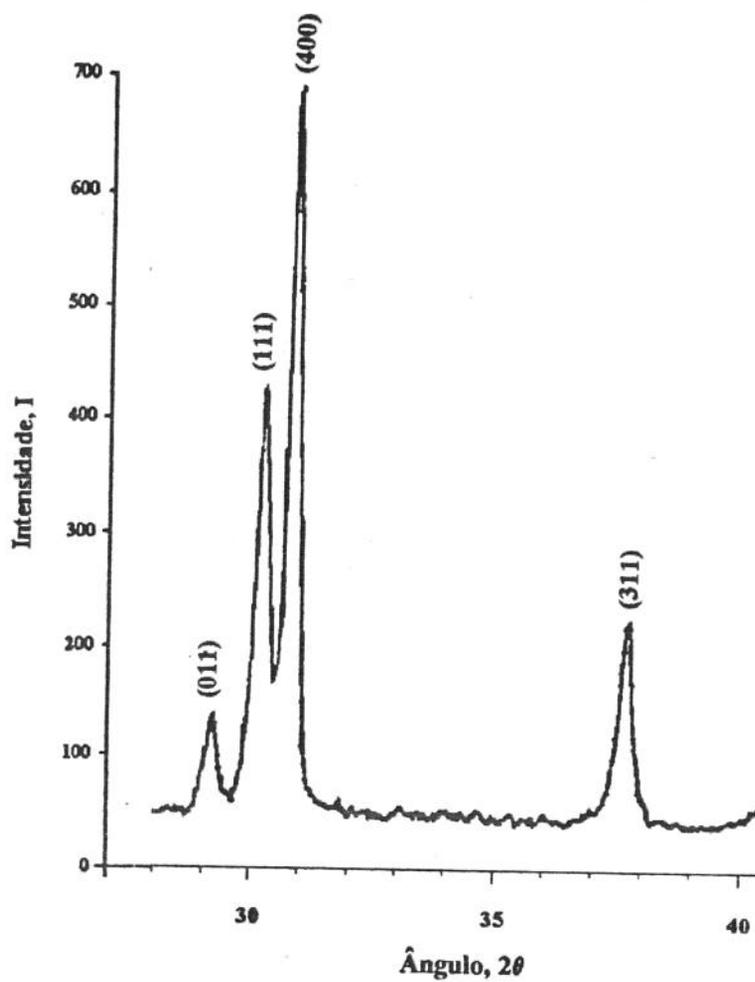


Figura 6.24. Difratoograma de raios-X para o composto SnSe, $28^\circ < 2\theta < 40^\circ$.

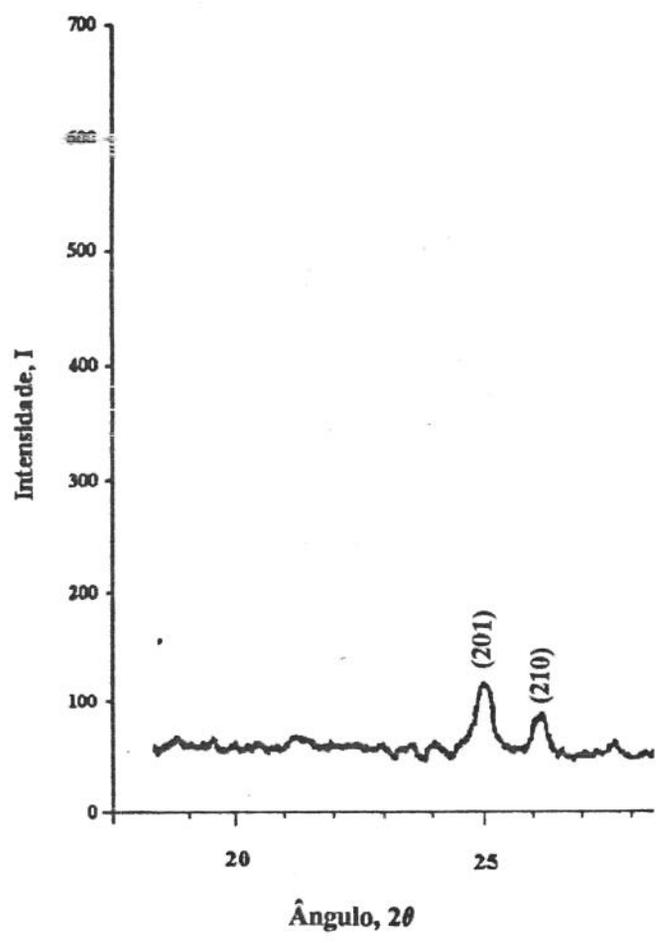


Figura 6.25. Difratoograma de raios-X para o composto SnSe, $19^\circ < 2\theta < 28^\circ$.

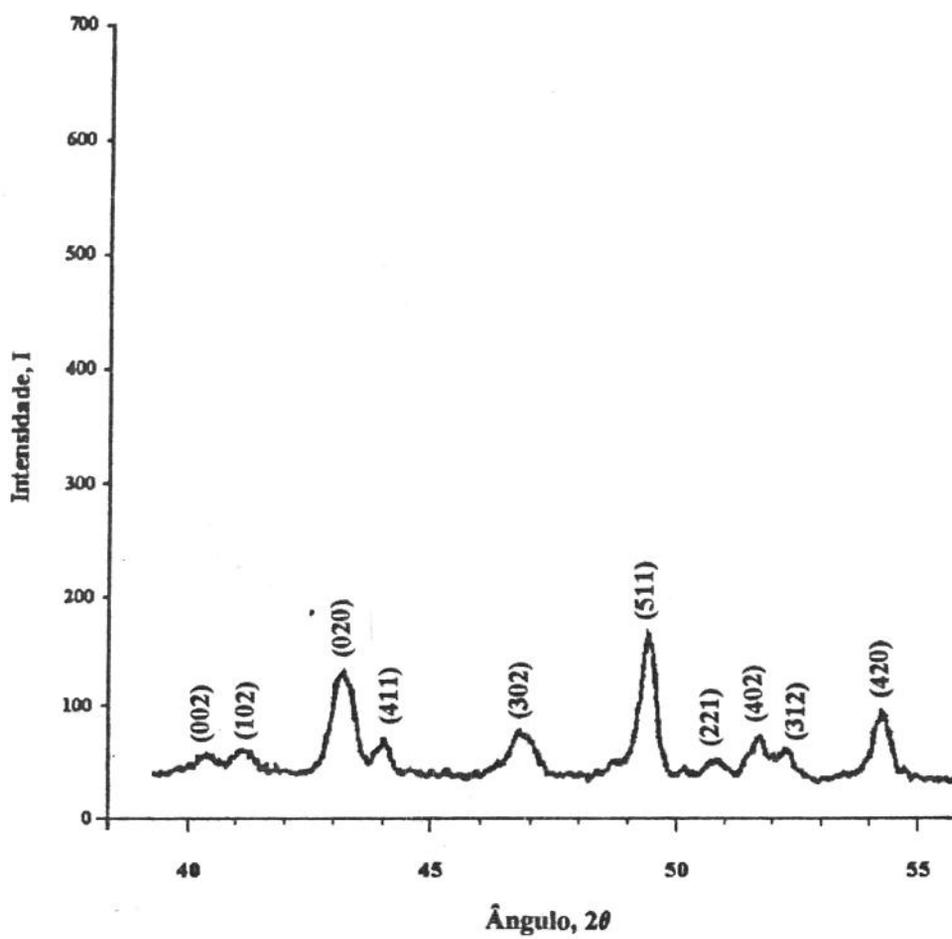


Figura 6.26. Difratoograma de raios-X para o composto SnSe, $40^\circ < 2\theta < 55^\circ$.

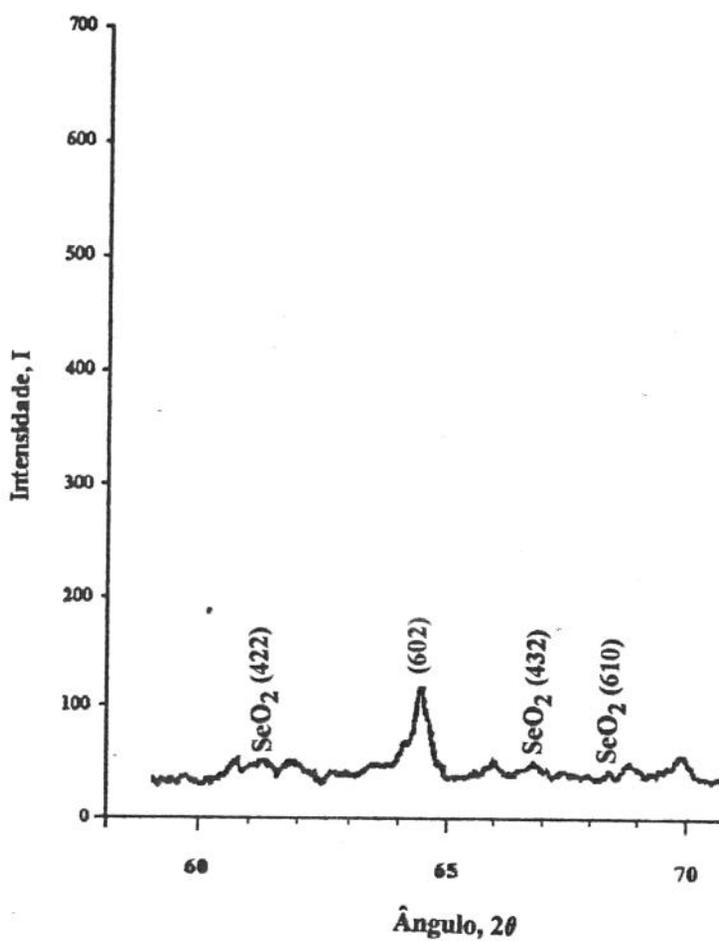


Figura 6.27. Difratoograma de raios-X para o composto SnSe, $60^\circ < 2\theta < 70^\circ$, mostrando também o composto SeO₂.

(211), (210), (200) e (201), cujos picos possuem intensidades maiores; embora esses planos sejam tênues no difratograma de SnSe a figura 6.28 pode localizá-los. Ainda da tabela B.3, observa-se que o dióxido de selênio possui numerosos planos de difração de raios-X e que, ao se examinar o difratograma completo de SnSe encontra-se vários picos de baixa intensidade, porém consecutivas, correspondentes aos planos (610), (612), (522), (403), (422), (513), (423), (540) e (432), figuras 6.27 e 6.29, permitindo a identificação desse óxido.

Para o composto SnSe_2 , segundo o banco de dados consultado, os parâmetros obtidos por difração de raios-X são mostrados pelas tabelas B.4 e B.5, com e sem indexação de planos, respectivamente.

O difratograma para esse composto corresponde à figura 6.23.b e apresenta algumas dificuldades de interpretação, pois a maioria dos picos possui baixa intensidade. A figura 6.30 mostra um pico bem definido também descrito em ambas as tabelas do anexo B para esse material e, por ser de baixo ângulo, fornece uma forte indicação para sua classificação. Os outros picos são bem menos definidos. Os dados da tabela B.4 foram obtidos por difração de raios-X de SnSe_2 crescido a partir de transporte de vapor, diferindo, portanto, do método utilizado neste trabalho. Embora forneça a indexação dos planos, a tabela B.4 não demonstra ser a mais adequada para o difratograma da figura 6.23.b. A tabela B.5, que não fornece informações quer do processo de obtenção do SnSe_2 , quer das indexações, é a que melhor se adapta ao difratograma obtido, pois as distâncias interplanares são correspondentes. Dessa forma, as figuras 6.31, 6.32 e 6.33 mostram as distâncias que podem ser identificadas, incluindo as quatro mais intensas, ou seja, $d=6,20\text{Å}$, $d=2,05\text{Å}$, $d=2,11\text{Å}$ e $d=1,91\text{Å}$. Não se identificam os óxidos de selênio no difratograma de SnSe_2 .

Como a figura 6.23.c refere-se à liga Sn-Se, apresenta uma combinação dos difratogramas anteriores, possibilitando-se verificar a formação dos compostos SnSe e SnSe_2 , conforme figuras 6.34 a 6.39. Entretanto, alguns picos podem ser relacionados com alguns óxidos de selênio, SeO_3 e SeO_2 . O composto SeO_3 aparece com as distâncias interplanares correspondentes às três maiores intensidades, e são mostrados nas figuras 6.35 ($d=3,36\text{Å}$), figura 6.36 ($d=2,60\text{Å}$) e figura 6.37 ($d=1,35\text{Å}$).

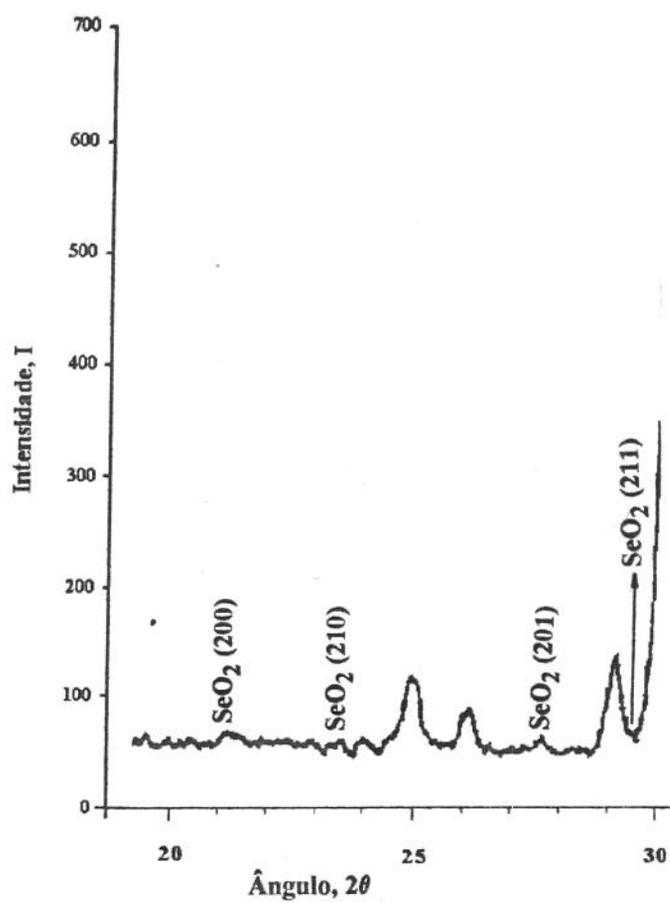


Figura 6.28. Difratoograma de raios-X para o composto SnSe, $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$, mostrando também o composto SeO₂.

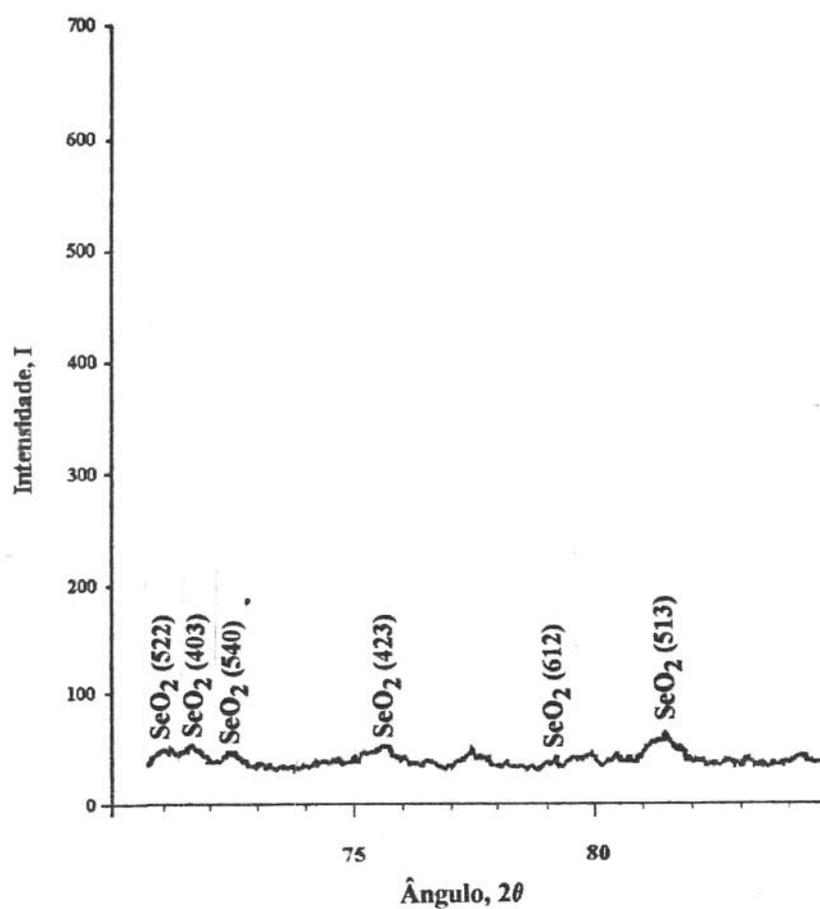


Figura 6.29. Difratoograma de raios-X para o composto SnSe, $71^\circ < 2\theta < 84^\circ$, mostrando também o composto SeO₂.

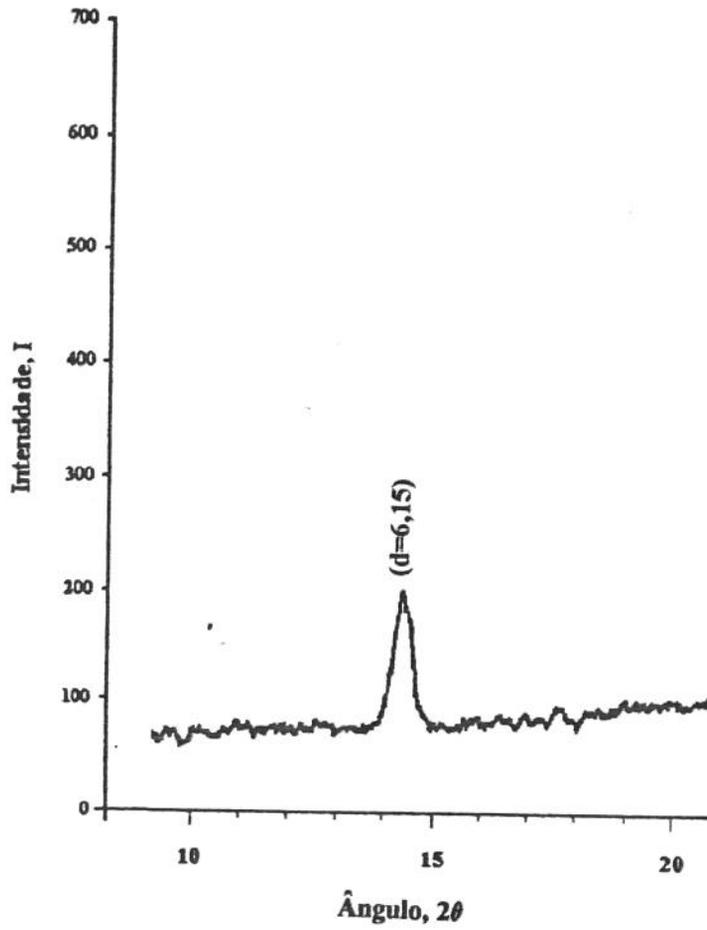


Figura 6.30. Difratoograma de raios-X para o composto SnSe_2 , $10^\circ < 2\theta < 20^\circ$.

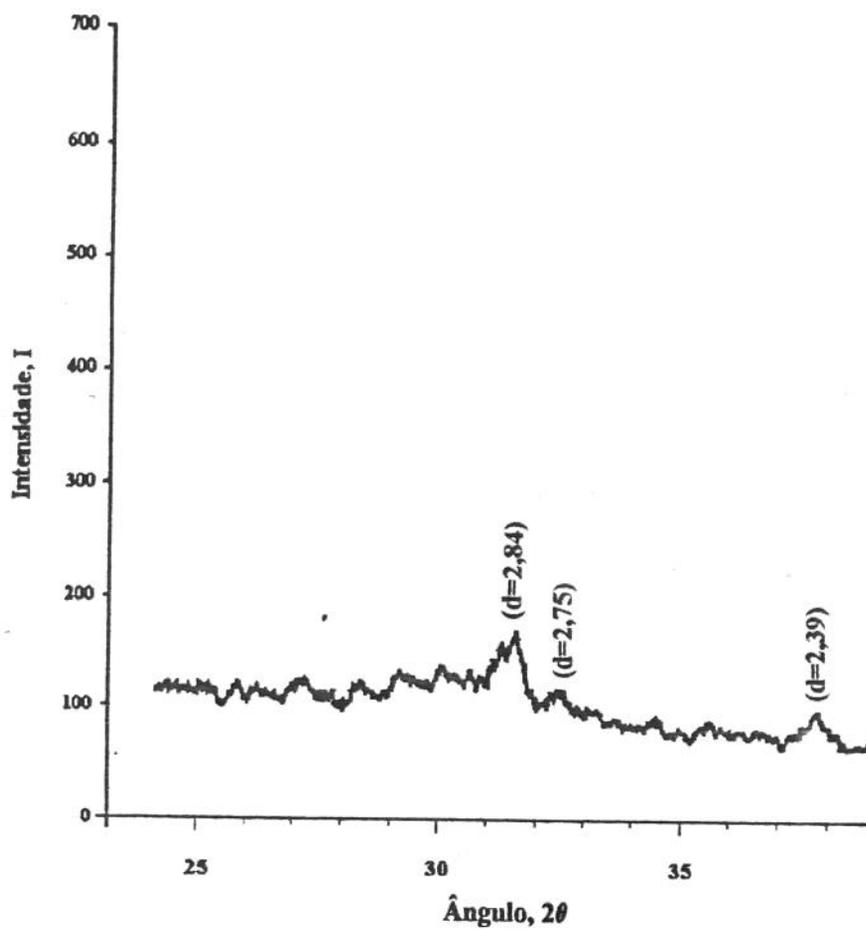


Figura 6.31. Difratoograma de raios-X para o composto SnSe_2 , $25^\circ < 2\theta < 38^\circ$.

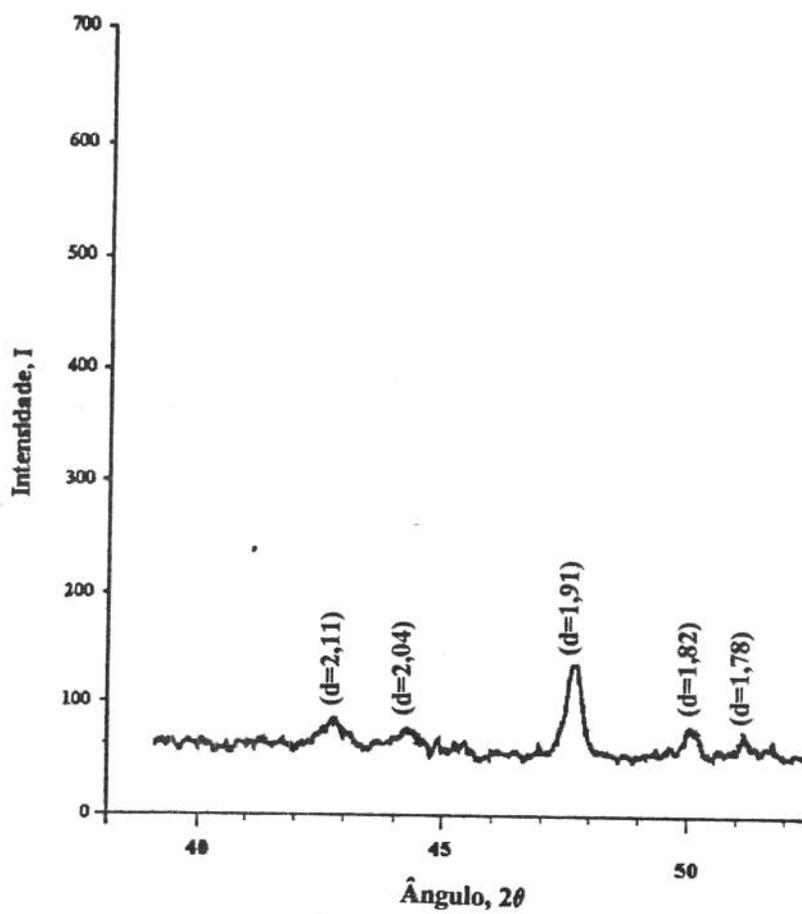


Figura 6.32. Difratoograma de raios-X para o composto SnSe_2 , $40^\circ < 2\theta < 52^\circ$.

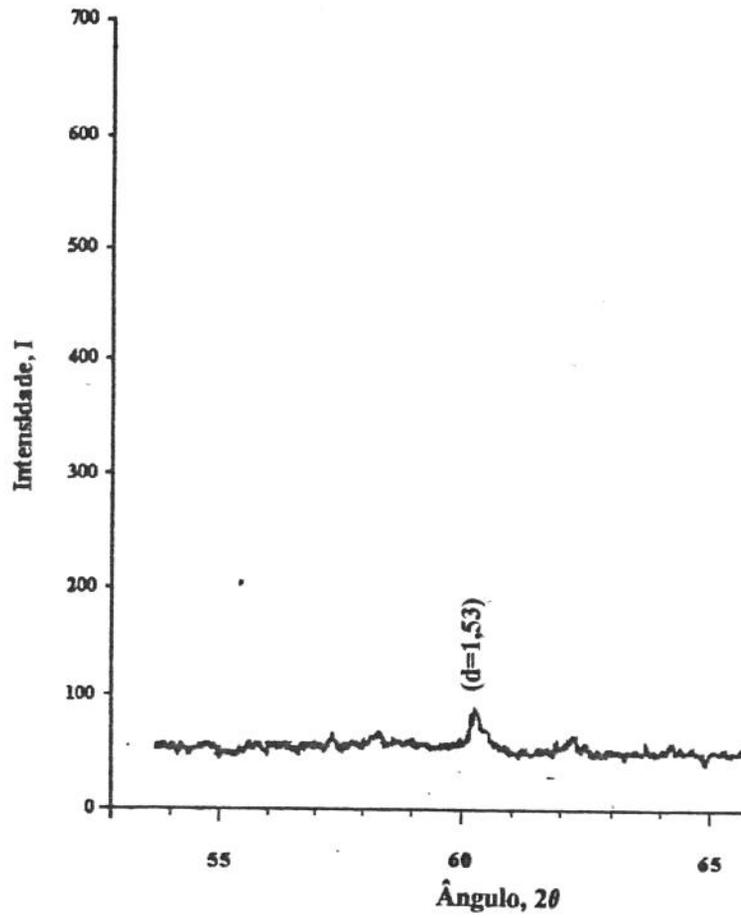


Figura 6.33. Difratoograma de raios-X para o composto SnSe_2 , $54^\circ < 2\theta < 65^\circ$.

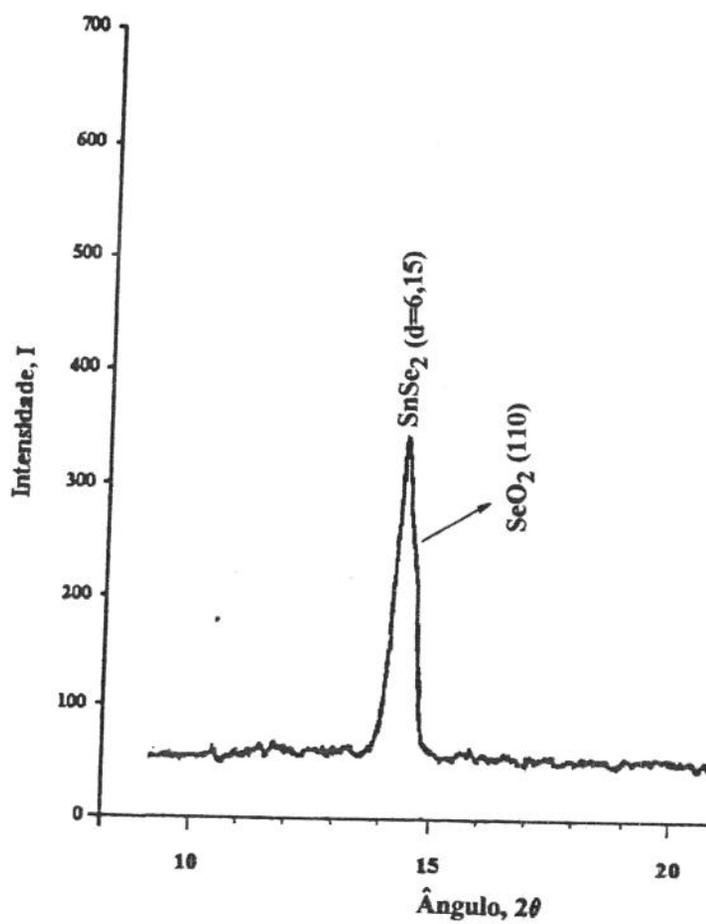


Figura 6.34. Difratoograma de raios-X para a liga eutética Sn-Se, $10^\circ < 2\theta < 20^\circ$, mostrando também o composto SeO_2 .

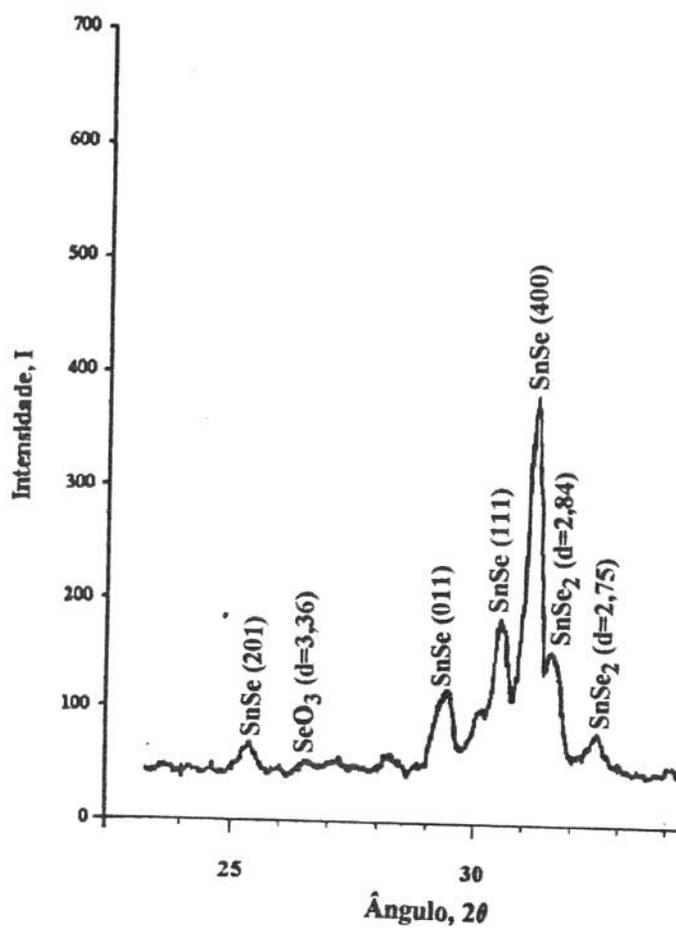


Figura 6.35. Difratoograma de raios-X para a liga eutética Sn-Se, $24^\circ < 2\theta < 34^\circ$, mostrando também o composto SeO_3 .

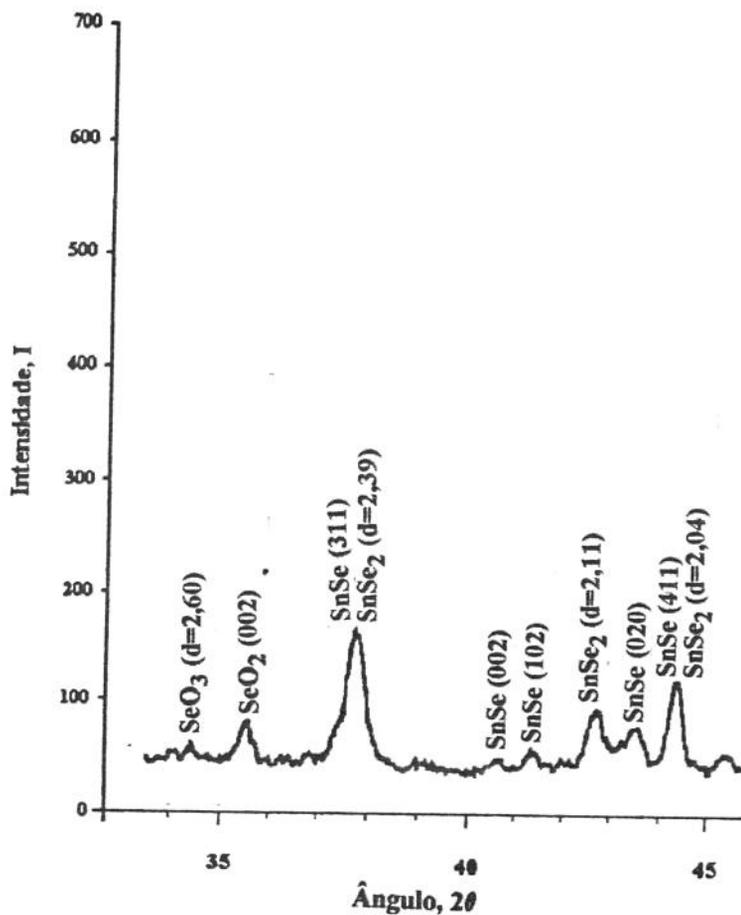


Figura 6.36. Difratoograma de raios-X para a liga eutética Sn-Se, $34^\circ < 2\theta < 45^\circ$, mostrando também os compostos SeO_3 e SeO_2 .

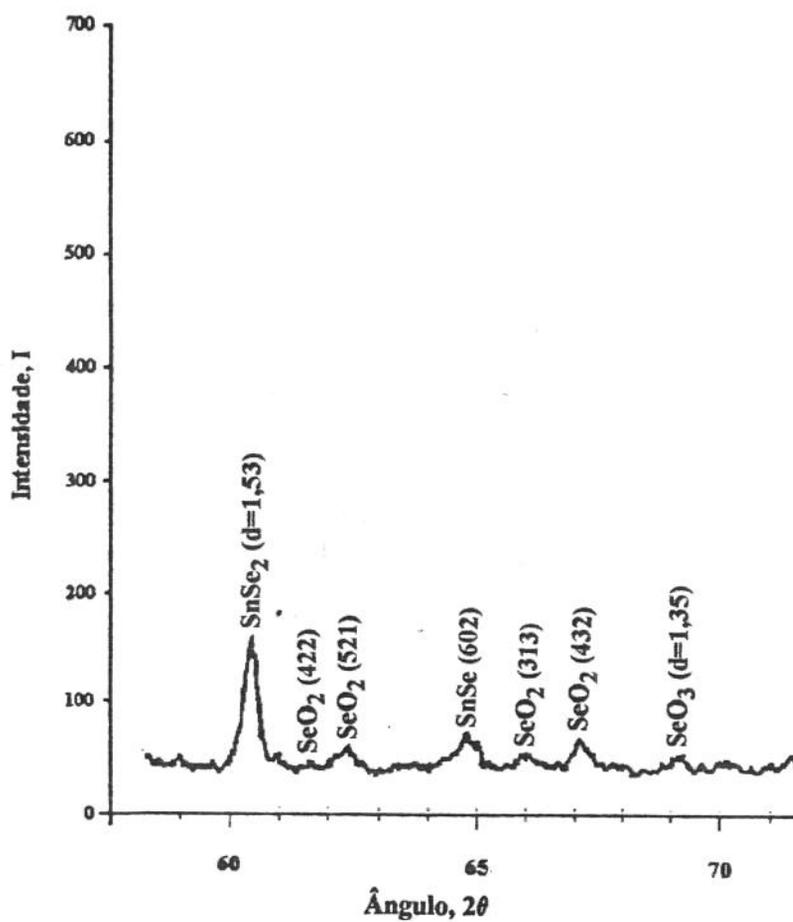


Figura 6.37. Difratoograma de raios-X para a liga eutética Sn-Se, $59^\circ < 2\theta < 71^\circ$, mostrando também compostos SeO_3 e SeO_2 .

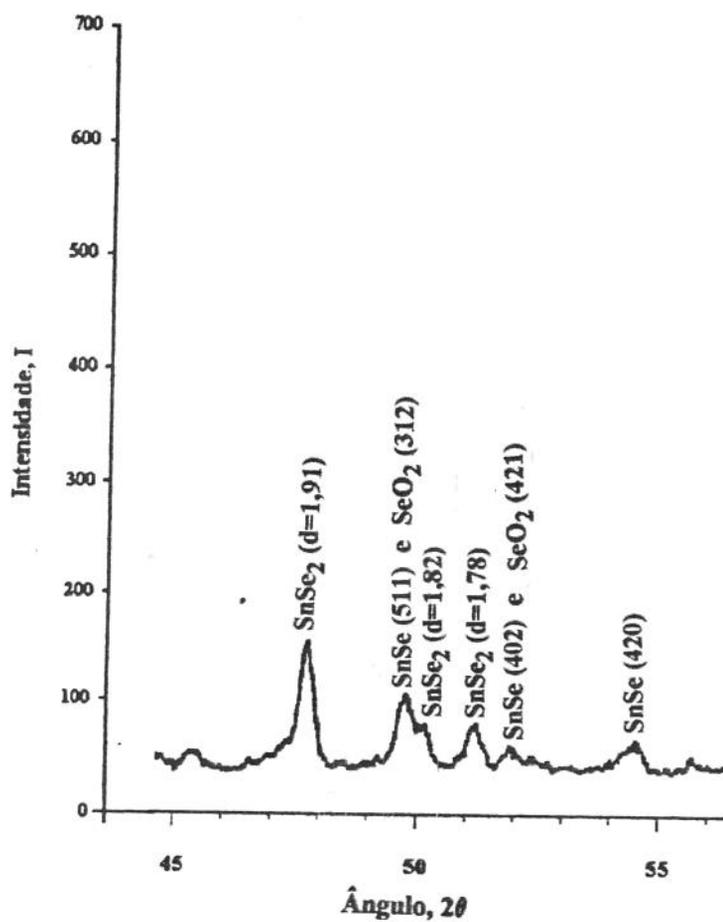


Figura 6.38. Difratoograma de raios-X para a liga eutética Sn-Se, $45^\circ < 2\theta < 56^\circ$, mostrando também o composto SeO_2 .

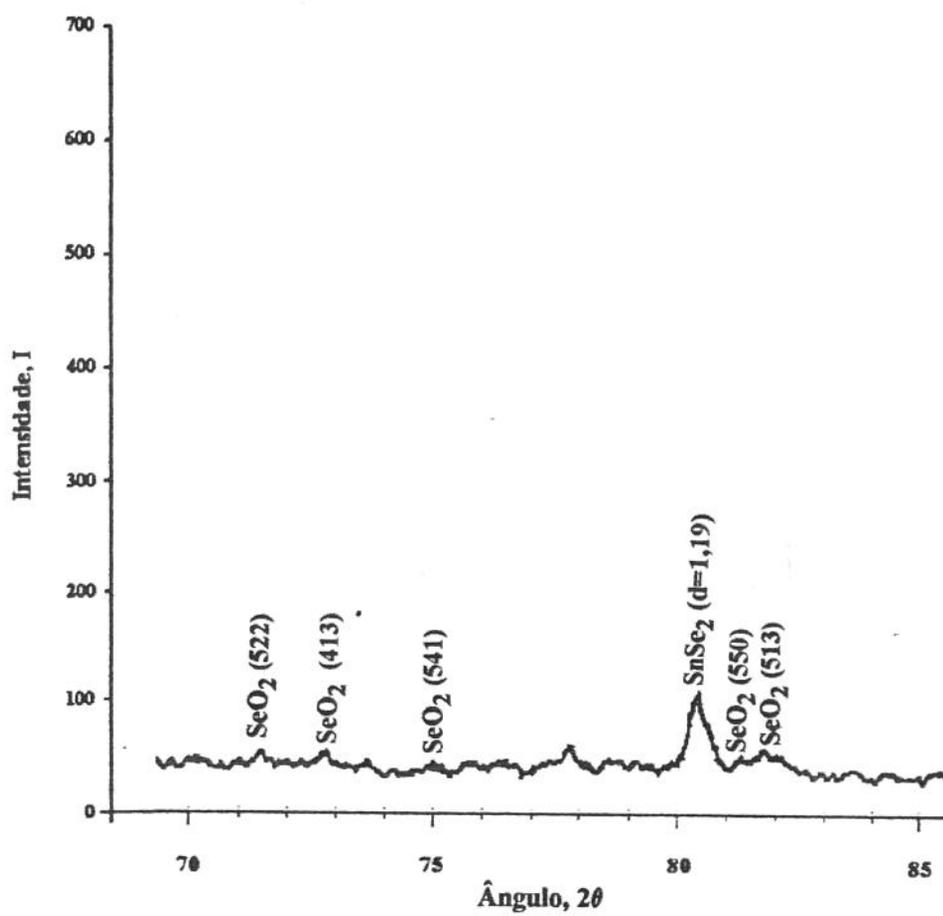


Figura 6.39. Difratoograma de raios-X para a liga eutética Sn-Se, $70^\circ < 2\theta < 85^\circ$, mostrando também os compostos SeO_3 e SeO_2 .

Não há indexação para esse composto. O composto SeO_2 se apresenta com maior número de picos, mas com intensidades bem menores e, algumas vezes, confundindo-se com os picos dos compostos principais. Entretanto, a figura 6.38, planos (312) e (421), e a figura 6.34, plano (110), podem indicar a possível presença desse óxido devido à sequência consecutiva de intensidades dos planos principais (312), (110) e (421). Outros picos com intensidades mais baixas também são mostrados, a título de ilustração, nas figuras 6.37 e 6.39, cujos planos se apresentam na seguinte ordem, (321) e (522), (541) e (422), e as menores intensidades, (313), (432), (413), (550), (513) e (521). A figura 6.36 apresenta um pico que poderia corresponder a SeO_2 , conforme indicado, todavia, nada se pode afirmar devido a falta de sequência de intensidades, isto é, esse pico aparece sozinho.

A indicação da presença desses óxidos é importante porque ajuda a explicar a formação de bolhas durante o crescimento da liga, uma vez que SeO_3 perde oxigênio a 180°C se transformando em SeO_2 , que se decompõe à 240°C .

6.4. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

O crescimento da ligã eutética Sn-Se produziu estrutura lamelar, conforme microscopia óptica e eletrônica. A análise por microsonda do microscópio eletrônico de varredura mostrou que a composição das fases era compatível com os compostos SnSe e SnSe_2 . A difração de raios-X comprovou a presença daqueles compostos na liga, através da identificação dos planos ou distâncias interplanares características. Uma vez que os compostos SnSe e SnSe_2 são semicondutores tipo-p e tipo-n, respectivamente, com possível utilização na fabricação de células solares, a caracterização elétrica se tornou importante. As lamelas formadas pela liga possuíam espessura muito pequena, impedindo o uso dos métodos de caracterização elétrica descritos no capítulo anterior. Para viabilizar essas medidas obteve-se, através do crescimento unidirecional vertical, monocristais dos dois compostos, SnSe e SnSe_2 , separadamente. Na obtenção de tais compostos utilizou-se velocidade de crescimento igual a 1,0cm/h. O método da ponta quente foi empregado na identificação de cada fase em relação ao tipo de semicondutor. Os resultados indicaram que o composto SnSe é um semicondutor do tipo-p e o composto SnSe_2 é do tipo-n.

O método das quatro pontas não pode ser empregado para medida de resistividade do composto SnSe_2 , pois o mesmo trincava-se todas as vezes que as quatro pontas tocavam a lâmina, inviabilizando contatos elétricos. Esse método foi utilizado com sucesso para o composto SnSe , fornecendo os dados da tabela 6.5.

Como o lingote constituído apenas pelo composto SnSe exibia muitas trincas, pode-se garantir, apenas com restrições, a autenticidade dos dados, pois uma das pontas de prova poderia estar em contato com a superfície interna de uma trinca e não com a superfície plana polida da lâmina^[12]. Apesar dessa ressalva, os dados apresentaram desvio bastante pequeno entre si, enquadrando-se nos limites do aceitável.

A caracterização elétrica pelo método do efeito Hall exige preparo mais elaborado da amostra devido aos contatos ôhmicos e soldagem de fios condutores com espessura capilar. A diferença de potencial deve ser aplicada de modo que a corrente atravessasse a amostra entre os contatos. Como as trincas existentes no SnSe inibiam a passagem de corrente, isto impediu a obtenção de dados que quantificassem o efeito Hall. Por outro lado, a caracterização de amostras de SnSe_2 foi executada a contento, já que foi possível a obtenção de um bom contato ôhmico, permitindo a realização do ensaio, que ocorreu à temperatura ambiente e à 77K, conforme mostrado na tabela 6.6.

Lâmina	Espessura Média (mm)	Resistência Média (Ω)	Resistividade Média ($\Omega\cdot\text{cm}$)
2	0,55	112,25	28,5
4	0,56	122,25	31,0
5	0,89	74,0	29,8
6	0,73	32,3	10,7

Tabela 6.5 - Medidas de resistividade de lâminas de diferentes regiões do lingote de SnSe , pelo método das quatro pontas.

Lâmina	Resistividade Média ($\Omega\text{.cm}$)	Mobilidade ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Concentração de Portadores (cm^{-3})	Temperatura (K)
2	$5,21 \times 10^{-1}$	2,16	$5,56 \times 10^{17}$	300
3	$5,57 \times 10^{-1}$	4,17	$2,69 \times 10^{18}$	300
5	$5,55 \times 10^{-1}$	$6,62 \times 10^0$	$1,70 \times 10^{18}$	300
5	$8,06 \times 10^0$	$3,62 \times 10^2$	$2,38 \times 10^{15}$	77

Tabela 6.6. Parâmetros elétricos obtidos por medidas de efeito Hall para SnSe_2 .

Os dados da tabela 6.6 são coerentes entre si. A literatura apresenta pouquíssima informação sobre esses compostos. Entre os parâmetros elétricos encontrados para SnSe_2 , estão os seguintes valores, 10^{16}cm^{-3} [13] para concentração de portadores, $(2,78 \text{ a } 4,88) \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ [14] para resistividade e mobilidade em torno de $18 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [13], todos medidos a 300K; para o SnSe , $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ [15] e $9,72 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ [16] para concentração de portadores, $(4,00 \text{ a } 6,67) \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ [14] para resistividade e $7 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [15] (77K) e $154 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [16] (300K), que são compatíveis com os valores encontrados nesse trabalho.

Essa análise preliminar dos resultados relativos à caracterização elétrica dos compostos formadores da estrutura eutética no sistema Sn-Se e os valores de banda proibida dos compostos, em torno de 0,90eV para SnSe e 1,01 para SnSe_2 , indicam que esta liga tem potencial para emprego na fabricação de células solares.

REFERÊNCIAS

- [1] ROSENFELD, I. & BEATH, A.O. Selenium-geobotany, biochemistry, toxicity, and nutrition. London, Academic Press Inc., 1964. p.300-2.
- [2] ZINGARO, R.A. & COOPER, W.C. Selenium. New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1974. p.300.
- [3] BUTLER, J.F. & HARMAN, T.C. Metallic inclusions and cellular substructure in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single crystals. J. Electrochem. Soc., 116(2):260-2, 1969.
- [4] BARBER, P.G. & CROUCH, R.K. Electrochemical etching of the semiconductor lead tin telluride. J. Electrochem. Soc., 131(12):2803-5, 1984.
- [5] SUKANEK, P.C. Deviation of freezing rate from translation rate in the Bridgman-Stockbarger technique. J. Crystal G., 58:208-18, 1982.
- [6] CARAM, R. Influência da convecção forçada no crescimento de ligas eutéticas fibrosas. Tese de Livre-docência, UNICAMP, 1993, p.10-53.
- [7] JACKSON, K.A. & HUNT, J.D. Lamellar and rod eutectic growth. Trans. AIME, 236:1129-42, 1966.
- [8] SEETHARAMAN, V. & TRIVEDI, R. Eutectic growth: selection of interlamellar spacings. Metall. Trans. A, 19A:2955-64, 1988.
- [9] ZENER, C. In [8].
- [10] TILLER, M. In [8].

- [11] TORRIANI, I. Informação verbal.
- [12] GOTTBORG, A.C. Informação verbal.
- [13] AGARWAL, M.K. et alii. Growth of large size crystals of SnSe₂ using a direct transport method. J. Crystal G., 110:553-58, 1991.
- [14] BHATT, V.P. et alii. Growth and characterization of SnSe and SnSe₂ single crystals. J. Crystal G., 96:649-51, 1989.
- [15] MAIER, H. & DANIEL, D.R. SnSe single crystals: sublimation growth, deviation from stoichiometry and electrical properties. J. Electronic Mat., 6(6):693-704, 1977.
- [16] YU, J.G. et alii. Growth and electronic properties of the SnSe semiconductor. J. Crystal G., 54:248-52, 1981.

Capítulo 7

Modelos de Células Solares Baseados na Estrutura Eutética

7.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O objetivo principal deste trabalho consistiu no estudo da microestrutura obtida no crescimento unidirecional da liga eutética Sn-Se. Entretanto, como a justificativa para a realização do mesmo está fundamentada no potencial que a liga eutética Sn-Se exibe em relação à fabricação de células solares, este capítulo apresenta modelos de células solares baseados na estrutura eutética com fases semicondutoras. Tais concepções estão associadas ao crescimento da liga eutética, cortes de lâminas, ataque e configuração final da célula solar.

7.2. PREPARAÇÃO E CRESCIMENTO DA LIGA EUTÉTICA SnSe-SnSe₂

Para que a estrutura eutética possa ser empregada como insumo na fabricação de células solares é necessário que os constituintes da liga eutética (Sn e Se) tenham pureza química bastante elevada (99,999%). A utilização desse grau de pureza contribui para a conservação das características elétricas das fases semicondutoras.

O crescimento deve ser realizado em tubos de quartzo sob vácuo superior a 10^{-5} torr para limitar o processo de oxidação da amostra. Numa etapa anterior ao crescimento, a liga deve sofrer um processo de homogeneização. O uso de técnicas ligadas ao crescimento com líquido encapsulante poderia ser utilizado, já que esta técnica provoca a redução na formação de bolhas no lingote solidificado. Para permitir estrutura otimizada, as temperaturas de crescimento devem ser 800°C na zona quente e 150°C na zona fria. Isto possibilitaria um gradiente térmico apropriado para o crescimento dessa liga.

A regularidade da estrutura eutética é fundamental para o sucesso da confecção de u m a célula solar. A taxa de crescimento indicada para se obter uma estrutura lamelar otimizada

2,0cm/h. Os valores de espaçamento lamelar obtidos com tais velocidades de crescimento seriam próximos de $1,5\mu\text{m}$.

7.3. PREPARAÇÃO DE LÂMINAS

A etapa de preparação de lâminas para a confecção das células deve ser muitíssimo cuidadosa, já que o material estudado é extremamente frágil e com resistência mecânica muito baixa. O corte das amostras deve ser executado com dispositivos que não resultem em deformação do material. Tais requisitos conduzem à necessidade de utilização de equipamentos de corte com fios diamantados. Dessa forma, com o auxílio de um microscópio e de serra de fio, seria possível selecionar e cortar algumas regiões do lingote crescido unidirecionalmente, que fornecessem lâminas conforme figura 7.1.

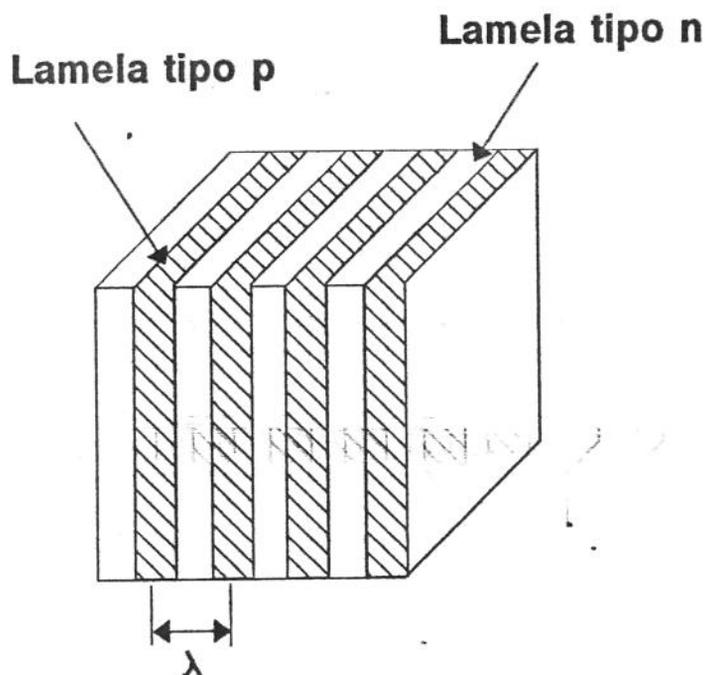


Figura 7.1. Amostra com estrutura eutética lamelar para confecção de células solares, obtida através de corte de regiões selecionadas do lingote.

A estrutura dessa lâmina e a composição de cada fase permitem várias opções de construção de célula solares.

Devido à presença do fenômeno de politipismo, ou seja, sequências repetitivas de empilhamento não-aleatório de camadas nos cristais, pode-se inferir que haja também diferentes valores de energia de bandas proibidas dentro de uma mesma lamela, permitindo maior absorção de luz do espectro. Isso sugere a utilização da lâmina da figura 7.1 como um tipo de célula "*tandem*", ou seja, posicionando-se a lamela com maior E_g para cima de tal forma que a luz solar incida primeiramente nessa lamela, conforme figura 7.2, que também mostra os contatos elétricos.

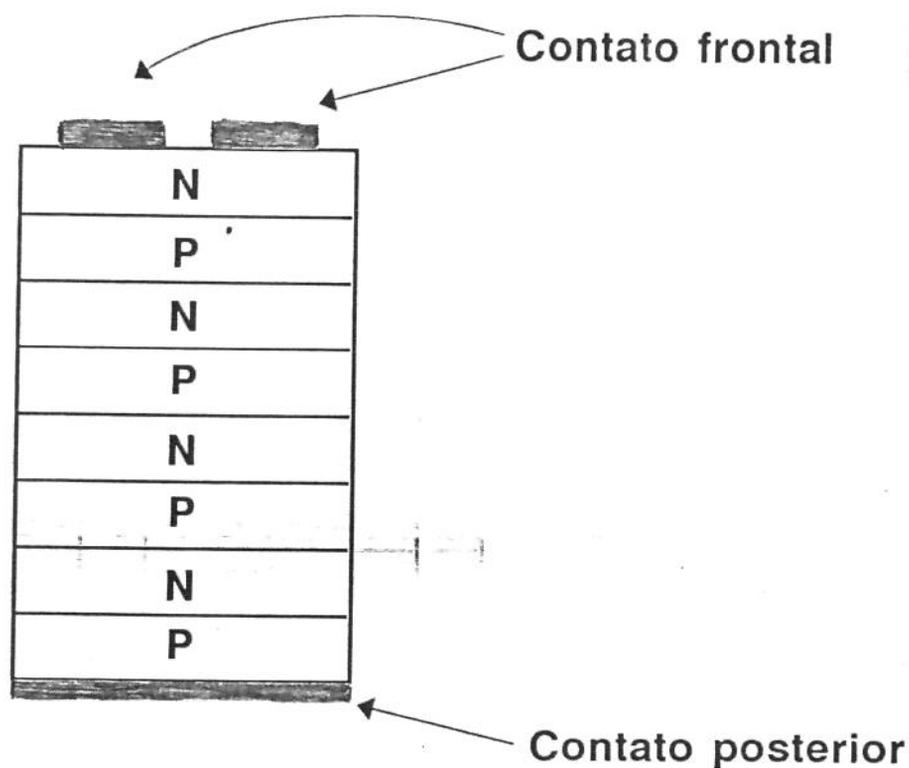


Figura 7.2. Diagrama esquemático de uma célula solar tipo "*tandem*" para a liga Sn-Se.

Outra forma de aproveitamento dessa estrutura é a aplicação dos esquemas para

mutijunções verticais mostrados pela figura 2.11, capítulo 2. Para o arranjo em série seriam necessários contatos em todas as junções. A obtenção do arranjo em paralelo poderia ser facilitada pelo ataque de uma das fases, por exemplo a tipo-n, de modo que a fase não atacada (tipo-p) ficaria em relevo facilitando a soldagem de um contato elétrico. A mesma operação poderia ser repetida no lado oposto dessa lâmina, porém atacando a fase tipo-p e deixando a fase tipo-n em relevo para os contatos elétricos. A figura 7.3 mostra um esquema para esse último arranjo.

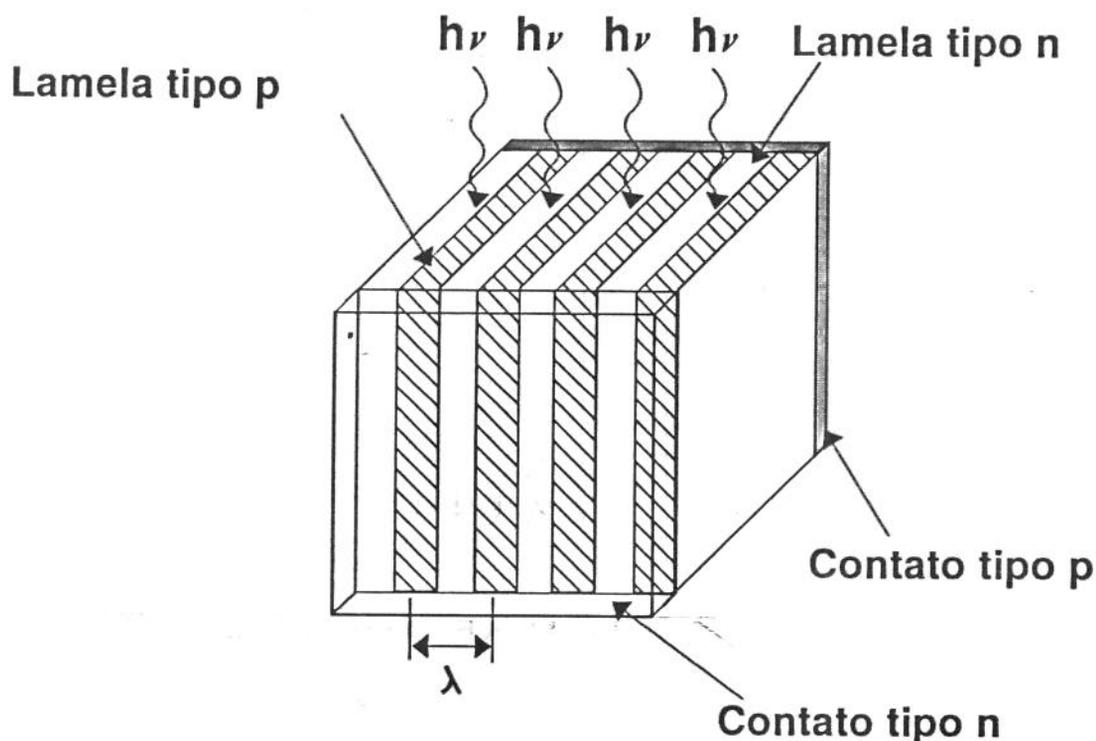


Figura 7.3. Esquema para célula solar com mutijunções verticais ligadas em paralelo.

A viabilidade quanto ao preparo da lâmina do esquema proposto na figura 7.3 pode ser confirmada pela figura 7.4 que mostra a microestrutura obtida da lâmina após ataque à fase

tipo-n, SnSe_2 , com uma solução de HF e HNO_3 (50% em volume de cada). Essa figura foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujo relevo pode ser reconfirmado pela figura 7.5, obtida por fotografia do painel de controle do microscópio eletrônico.

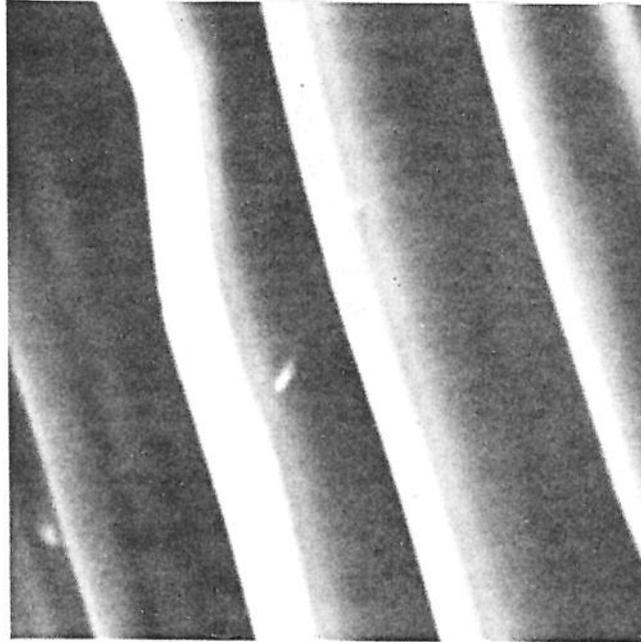


Figura 7.4. Microestrutura da lâmina da liga Sn-Se após ataque da fase SnSe_2 . MEV, aumento: 10.000 X.

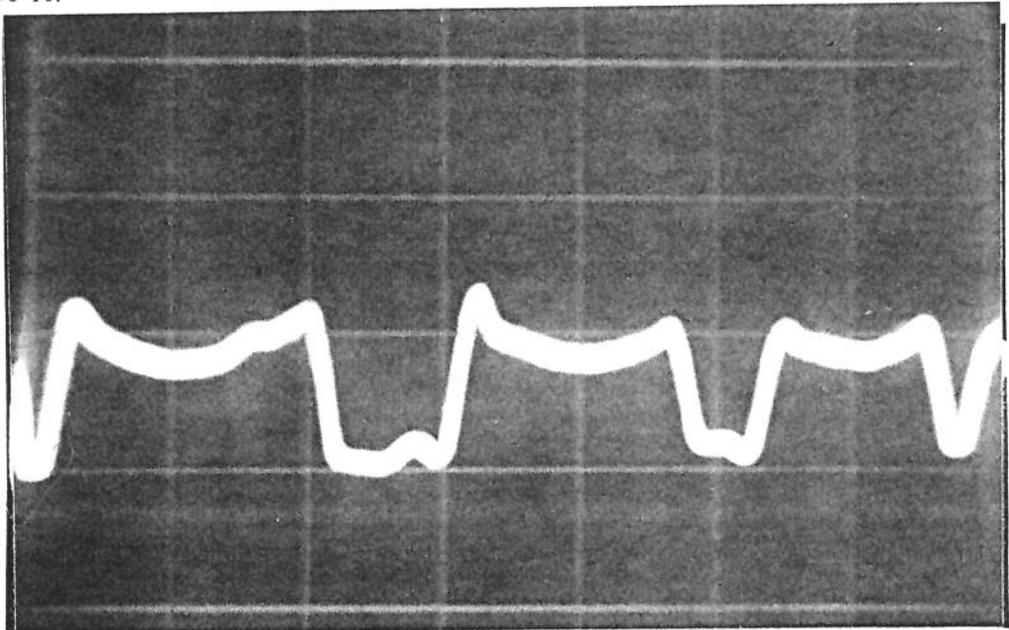


Figura 7.5. Sinal obtido no osciloscópio do M.E.V., que evidencia a topografia da superfície da amostra atacada com solução de HF e HNO_3 .

Capítulo 8

Conclusões

O objetivo geral deste trabalho envolveu a obtenção e caracterização da estrutura eutética lamelar do sistema Sn-Se. Em função dos resultados obtidos, pode-se concluir:

a. Sobre o conjunto experimental:

O crescimento unidirecional da liga eutética Sn-Se envolveu três etapas diferentes: selagem, homogeneização e crescimento unidirecional da liga Sn-Se. De acordo com os resultados obtidos pode-se afirmar:

A etapa de selagem das amostras da liga Sn-Se foi executada sob pressões inferiores a 10^{-5} torr e associada à injeção cíclica de argônio, para evitar a presença de oxigênio no interior da ampola. A fusão da liga selada sob tais condições não provocou sinais de oxidação que resultassem em alterações do crescimento lamelar.

A homogeneização da liga Sn-Se após a selagem, foi elaborada através de equipamento especialmente desenvolvido para este fim. O emprego de tal equipamento permitiu obter amostras altamente uniformes em relação à distribuição dos constituintes da liga.

O crescimento unidirecional foi implementado em um forno do tipo Bridgman-Stockbarger vertical, desenvolvido ao longo do trabalho, o qual teve desempenho altamente satisfatório. As características de tal equipamento, transparência, por exemplo, foram fundamentais no estudo de diversos fenômenos presentes no processo de solidificação unidirecional.

b. Sobre o crescimento unidirecional:

Estruturas lamelares com regularidade foram obtidas com taxas de crescimento na faixa de 0,47cm/h até 3,05cm/h. Entretanto, observou-se que a regularidade da estrutura tornava-se mais evidente para taxas próximas de 2,0cm/h. Observou-se também, que os melhores resultados em termos de regularidade da estrutura foram obtidos quando as temperaturas das zonas quente e fria do forno Bridgman-Stockbarger vertical eram fixadas

em 800°C e 150°C, respectivamente. Além disso, com a utilização de Sn e, principalmente, Se de elevada pureza química, a regularidade da estrutura eutética era, como poderia ser prevista, bem mais acentuada.

No crescimento, foi notada a formação de bolhas dentro da fase líquida. O uso da técnica de "líquido encapsulante" permitiu reduzir tal formação, mas não a eliminou totalmente. Apesar disso, o emprego dessa técnica melhorou a regularidade da estrutura eutética.

c. Sobre a caracterização microestrutural:

A caracterização microestrutural foi implementada através do uso de microscopia óptica e eletrônica de varredura e técnicas de difração de raios-X.

Através da microscopia óptica e eletrônica foi possível identificar a regularidade da estrutura eutética, a presença de crescimento não-eutético, o espaçamento lamelar e também o relevo da estrutura quando a mesma era submetida a diferentes ataques químicos. Devido à natureza da liga eutética estudada, foi necessário o desenvolvimento de um procedimento específico para a execução da metalografia da mesma.

A caracterização por difração de raios-X consistiu em identificar as estruturas cristalinas das fases constituintes da estrutura eutética e também, a presença de outras fases. Além disso, comprovou-se a existência de SeO_2 e SeO_3 , que, possivelmente, também estão associados à formação de bolhas na amostra, pois evaporam ou se decompõem em temperaturas inferiores às de trabalho.

d. Sobre a caracterização elétrica das fases constituintes:

As fases constituintes da estrutura eutética foram crescidas unidirecionalmente e, em seguida, caracterizadas. A caracterização do SnSe e do SnSe_2 pelo método da ponta quente demonstrou que o primeiro era um semicondutor do tipo-p e o segundo, do tipo-n. Devido à fragilidade do material obtido, não foi possível executar medidas completas de resistividade das duas fases. As medidas de efeito Hall também foram limitadas devido à natureza destas fases, porém, os resultados obtidos permitem afirmar que a estrutura eutética tem potencial para ser aplicada na confecção de células solares.

e. Sobre a influência da taxa de crescimento na microestrutura;

A taxa de crescimento afeta significativamente o espaçamento lamelar. Comprovou-se que o aumento na taxa de solidificação implica na redução do espaçamento lamelar e

vice-versa. Esta variação pode ser sintetizada através da equação:

$$\lambda^2 V = 3,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s} \quad (1)$$

Além disso, observou-se que a largura das lamelas, para uma dada condição de crescimento, varia em torno de um valor médio. Tal variação torna-se menor à medida que a taxa de crescimento aumenta.

f. Sobre a influência da convecção forçada na microestrutura:

A convecção forçada foi imposta pela rotação da amostra, durante o crescimento. Observou-se que a convecção aumentou o espaçamento lamelar.

Finalmente, a análise conjunta dos resultados obtidos revela que o uso da liga eutética Sn-Se como insumo na fabricação de células solares é tecnicamente possível.

LINHAS DE PESQUISA DECORRENTES DO PRESENTE TRABALHO

A continuidade do presente trabalho pode ser realizada a partir das seguintes pesquisas:

- a) obtenção, através do processo de crescimento Czochralski, de lingotes com diâmetro elevado da liga eutética Sn-Se;
- b) análise completa das propriedades elétricas da estrutura eutética da liga Sn-Se, crescida direcionalmente;
- c) confecção de células solares a partir da liga eutética Sn-Se;
- d) caracterização de células solares obtidas a partir da liga eutética Sn-Se.

APÊNDICE A
LISTA DOS SÍMBOLOS

Capítulo 1

K	Constante de Jackson e Hunt
V	Velocidade de crescimento (m/s)
λ	Espaçamento lamelar (m)

Capítulo 2

a	Parâmetro de rede (m)
b	Parâmetro de rede (m)
c	Parâmetro de rede (m)
E_F	Energia de Fermi (eV)
E_c	Energia - limite inferior da banda de condução (eV)
E_v	Energia - limite superior da banda de valência (eV)
E_g	Energia - banda proibida (eV)
I	Corrente elétrica (A)
V	Diferença de potencial (V)

Capítulo 4

A	Constante de Jackson e Hunt
a	Constante de Jackson e Hunt
C	Composição - componente B (peso %)
C_0	Composição inicial - componente B (peso %)
C_∞	Composição longe da interface sólido/líquido - componente B (peso %)
C_E	Composição eutética - componente B (peso %)
D	Coefficiente de difusão de soluto no líquido (m^2/s)
E	Eutético
Gr	Número de Grashof
G_U	Gradiente de velocidade no líquido interfacial (K/m)
I	Interfacial
J	Fluxo atômico (Kg/m^2)
K_1	Constante que associa variação composicional com resfriamento interfacial

K_2	Constante que associa curvatura interfacial com resfriamento interfacial
k_0	Coefficiente de distribuição de soluto no equilíbrio
L	Líquido
L_f	Calor latente de fusão (J/m^3)
m_α	Inclinação da curva liquidus - fase alfa (K/peso %)
m_β	Inclinação da curva liquidus - fase beta (K/peso %)
P	Função definida por Jackson e Hunt
Pr	Número de Prandtl
Q	Constante de Jackson e Hunt
R	Constante dos gases ($1,987\text{cal/mol.K}$)
R	Raio de curvatura interfacial (m) ou Constante de Boltzmann
S	Sólido
S_β	Meia espessura da fase beta
S_α	Meia espessura da fase alfa
s_f	Entropia de fusão (J/m^3K)
T_E	Temperatura eutética (K)
T_I	Temperatura interfacial (K)
t	Tempo (s)
V	Velocidade de crescimento (m/s)
x	Distância no eixo x (m)
z	Distância em direção ao líquido a partir da interface (m)
α	Fase alfa
α	Parâmetro de Jackson sobre o crescimento ($L_f/(RT_f)$)
β	Fase beta
ΔT_C	Superesfriamento constitucional (K)
ΔT_R	Superesfriamento devido à curvatura da interface (K)
ζ	S_β/S_α
θ	Ângulo da tangente à curvatura interfacial ($^\circ$)
λ	Espaçamento lamelar (m)
ν	Viscosidade do líquido (m^2s^{-1})

ξ	Fator cristalográfico de Jackson
σ	Tensão superficial sólido/líquido (J/m^2)
ω	Rotação da amostra (rad/s)

Capítulo 5

B	Campo magnético (Wb/m^2)
d	Distância interplanar (m)
e	Espessura da amostra no método das quatro pontas (m)
I	Corrente elétrica (A)
J	Densidade de corrente (A/m^2)
ℓ	Comprimento da amostra em medidas de efeito Hall (m)
N_A	Concentração total de receptores
N_D	Concentração total de doadores
n	Concentração de elétrons (elétrons/cm ³)
q	Carga elétrica ($1,6 \times 10^{-19}$ coulomb)
p	Concentração de lacunas (lacunas/cm ³)
R	Resistência elétrica (Ω)
R_H	Coefficiente Hall
s	Espaçamento entre sondas no método das quatro pontas (m)
V	Diferença de potencial (V)
V_A	Diferença de potencial aplicada em medidas de efeito Hall (V)
V_H	Diferença de potencial em medidas de efeito Hall (V)
w	Largura da amostra em medidas de efeito Hall (m)
\mathcal{F}	Fator de correção no método das quatro pontas
ϵ	Campo elétrico (V/m)
θ	Ângulo de incidência de raios-X ($^\circ$)
λ	Comprimento de onda λ na técnica de difração de raios-X (m)
ρ	Resistividade elétrica ($\Omega.m$)

Capítulo 6

d	Distância interplanar (m)
C_E	Composição - componente B (peso %)
K_1	Constante que associa variação composicional com resfriamento interfacial
K_2	Constante que associa curvatura interfacial com resfriamento interfacial
V	Velocidade de crescimento (m/s)
ΔT	Superesfriamento da interface sólido/líquido ($^{\circ}\text{C}$)
λ	Espaçamento lamelar (m)
λ	Comprimento de onda na técnica de difração de raios-X (m)

APÊNDICE B
TABELAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Tabela B.1.

B.2

Sn Se
Tin Selenide

Hanawalt 2.95/X 2.85/5 2.38/3 1.83/2 2.10/2 3.05/2 3.52/2 1.69/1 2.09/1 3.38/1

Lambda 1.54188				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	
Sys. Orthorhombic														
SG Pnma PS oP 8.00														
a	11.42	b	4.19	c	4.46	5.710	2	2	0	0	2.187	9	1	0
α		β		τ		4.153	5	1	0	1	2.095	18	0	2
						3.515	16	2	0	1	2.086	13	4	1
						3.376	9	2	1	0	2.033	3	5	0
A	0.3905	C		Z	4	3.054	17	0	1	1	1.940	7	1	1
Dx		Dm	6.150	V	213.41	2.949	100	1	1	1	1.924	5	3	0
F(N)	95.1	M(20)	78.8	I/Ic	7.32	2.854	47	4	0	0	1.904	1	6	0
d-sp Calculated spacings														
Int Calculated intensities														
Total d's 50														
Color														
Temp														
2.382 33 3 1 1 1.870 1 1 2 1														
2.360 4 4 1 0 1.861 1 2 1 2														
2.229 9 0 0 2 1.829 22 5 1 1														

Reduced cell															
	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a	4.190														
b	4.460	1.799	4	2	2	1	1.427	3	8	0	0	1.220	1	9	0
c	11.420	1.757	7	4	0	2	1.416	3	3	2	2	1.207	1	4	3
α	90.00	1.749	5	3	1	2	1.408	1	6	2	0				
β	90.00	1.733	2	6	1	0	1.400	4	0	1	3				
τ	90.00	1.689	14	4	2	0	1.390	1	1	1	3				
		1.620	1	4	1	2	1.384	1	3	0	3				
Crystal data															
		1.595	2	5	0	2	1.351	1	8	1	0				
a	4.460	1.526	4	0	2	2	1.346	4	4	2	2				
b	11.420	1.513	4	1	2	2	1.332	1	0	3	1				
c	4.190	1.491	3	5	1	2	1.323	5	1	3	1				
α	90.00	1.474	1	1	0	3	1.316	1	7	0	2				
β	90.00	1.458	2	5	2	1	1.293	1	8	1	1				
τ	90.00	1.447	1	6	0	2	1.269	2	5	2	2				
		1.438	4	2	0	3	1.257	7	3	3	1				

Optical:

Comments: To replace 14-159.

PRR: 00GRNT ; ; Calvert, L., National Research Council of Canada, Ottawa, Canada.

UCR: KRISAJ ; 24 874;1979;Avilov, A. et al.

OPR:

Tabela B.2.

Sn Se₂
Tin Selenide

Hanawalt 2.91/X 2.25/5 1.91/4 6.14/2 1.74/2 1.54/2 1.15/2 0.81/2 0.79/2 1.59/

Lambda 1.5418			d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
Sys. Hexagonal											
SG P3m1	PS hP 3.00		6.140	20	0	0	1	1.390	6	1	0
a 3.810	b	c 6.140	2.910	100	1	0	1	1.280	4	2	0
α	β	τ	2.250	45	1	0	2	1.220	12	2	1
			2.050	12	0	0	3	1.190	12	1	1
A 1.6115	C	Z 1	1.910	40	1	1	0	1.151	6	2	1
Dx 5.75	Dm 5.95	V 77.19	1.820	12	1	1	1	1.150	16	1	0
F(N) 5.0	M(20) 9.7	I/Ic	1.740	18	1	0	3	1.100	4	3	0
d-sp Other			1.590	14	2	0	1	1.064	4	2	1
Int Film, densitometer reading			1.540	16	0	0	4	.9850	4	2	0
Total d's 30			1.450	12	2	0	2	.9770	6	1	0
Color Black											
Temp											

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
a 3.810														
b 3.810	.9530	5	2	2	0									
c 6.140	.9050	6	3	1	1									
α 90.00	.8940	6	3	0	4									
β 90.00	.8770	12	3	1	2									
τ 120.00	.8750	6	2	1	5									
	.8350	6	3	1	3									
Crystal data	.8180	8	4	0	1									
a 3.810	.8090	16	2	2	4									
b 3.810	.7970	12	1	1	7									
c 6.140	.7910	16	2	1	6									
α 90.00														
β 90.00														
τ 120.00														

Optical:

Comments: Comparison with theoretical I/I#1 shows that preferred orientation is significant, (001) lines in particular. Crystals grown by vapor transport with iodine. Ground and mounted in glass capillary. ~500 C

PRR: BJAPAJ ; 22 1507;1969;Evans, Hazelwood.

UCR: OPCOMC ; ;1970;Evans, Hazelwood, Ph.D. Thesis R. Hazelwood Reading.

OPR:

Tabela B.3.

Sn Se ₂ Tin Selenide															
Hanawalt 6.20/X 2.05/2 3.07/1 2.86/1 2.11/1 1.91/1 1.78/1 2.75/1 2.51/1 2.39/1															
Lambda 1.3922				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l		
Sys. Crystal system not assigned *															
SG	PS			6.200	100				1.783	5					
a	b	c		3.070	5										
α	β	τ		2.860	5										
				2.750	3										
A	C	Z		2.510	3										
Dx	Dm	V		2.390	3										
F(N)	M(20)	I/Ic		2.110	5										
d-sp	Diffractometer			2.050	20										
Int	Diffractometer			1.906	5										
Total	d's 11			1.819	2										
Color															
Temp															
Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a															
b															
c															
α															
β															
τ															
Crystal data															
a															
b															
c															
α															
β															
τ															

Optical:
Comments: 0 assigned because unindexed.

PRR: RJICAQ ; 30 857;1985;Lazarev, V., Peresh, E., Starosta, V., Mudryi, V.

UCR:

OPR:

Tabela B.4.

Se 03 Selenium Oxide											
Hanawalt 4.93/X 4.45/X 3.45/X 3.30/X 2.34/8 2.67/3 2.59/3 2.40/3 2.04/3 1.80/3											
Lambda 1.542			d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
Sys. Crystal system not assigned *											
SG	PS		4.930	100				2.085	10		
a	b	c	4.450	100				2.040	30		
α	β	γ	3.450	100				1.965	10		
			3.300	100				1.797	30		
A	C	Z	2.980	10				1.765	10		
Dx	Dm	V	2.667	30				1.632	30		
F(N)	M(20)	I/Ic	2.593	30				1.561	10		
d-sp	Debye-Scherrer		2.404	30				1.467	10		
Int	Visual estimation from film		2.344	80				1.435	30		
Total d's	27		2.222	10				1.351	30		
Color											
Temp											

Card 1, Pattern 1 of 2 (C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1981
 ENTER=Next pattern, N=Next card, P=Previous card OR B=BASIS:

15-640

B

Se 03														
Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
a														
b	1.315	5												
c	1.275	10												
α	1.252	10												
β	1.204	10												
γ	1.175	5												
	1.133	30												
Crystal data	1.078	10												
a														
b														
c														
α														
β														
γ														

Card 2, Pattern 1 of 2 (C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1981
 ENTER=Next pattern, N=Next card, P=Previous card OR B=BASIS:

Tabela B.4. Continuação

Se 03

Optical:
Comments:

PRR: ZAACAB ; 319 82;1962;Jerschkewitz, Menning.

UCR:

OPR:

Card 3, Pattern 1 of 2 (C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1987
ENTER=Next pattern, N=Next card, P=Previous card OR B=BASIS:

Tabela B.5.

Se O2 Selenium Oxide Downeyite, syn Hanawalt 3.01/X 3.74/6 4.18/6 3.23/6 2.53/3 1.93/2 1.88/1 1.83/1 5.91/1 2.17/1												
Lambda 1.54056 Sys. Tetragonal SG P42/mbc PS tP 24.00												
a 8.3635 b c 5.0635 alpha B r												
A 0.6054 C Z 8 Dx Dm 4.161 V 354.18 F(N) 60.9 M(20) 61.4 I/Ic d-sp Int Diffractometer Total d's 101 Color Colorless Temp Pattern at 25 C.												
			d	Int	h	k	l					
			5.909	12	1	1	0	2.167	12	2	0	2
			4.180	55	2	0	0	2.110	6	3	2	1
			3.742	60	2	1	0	2.092	6	4	0	0
			3.227	55	2	0	1	2.029	2	4	1	0
			3.008	100	2	1	1	1.972	2	3	3	0
			2.644	10	3	1	0	1.933	18	4	0	1
			2.531	25	0	0	2	1.883	14	4	1	1
			2.345	10	3	1	1	1.870	6	4	2	0
			2.327	10	1	1	2	1.829	14	3	1	2
			2.321	10	3	2	0	1.754	10	4	2	1

Card 1, Pattern 4 of 4 (C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1987
 NTER=Next pattern, N=Next card, P=Previous card OR B=BASIS:

Se O2																	
Reduced cell																	
a 5.063 b 8.363 c 8.363 x 90.00 y 90.00 z 90.00																	
Crystal data																	
a 8.363 b 8.363 c 5.063 x 90.00 y 90.00 z 90.00																	
			d	Int	h	k	l				d	Int	h	k	l		
			1.710	12	3	2	2	1.380	6	5	3	1	1.176	2	5	1	3
			1.673	2	4	3	0	1.374	10	6	1	0	1.160	2	5	4	2
			1.640	2	5	1	0	1.326	2	6	1	1	1.151	2	7	1	1
			1.589	2	4	3	1	1.323	6	5	2	2	1.111	2	3	2	4
			1.566	6	2	0	3	1.313	4	4	0	3	1.098	2	7	3	0
			1.559	8	5	1	1	1.306	2	5	4	0	1.092	2	5	3	3
			1.552	8	5	2	0	1.297	2	4	1	3	1.073	4	7	3	1
			1.538	12	2	1	3	1.279	2	6	2	1	1.070	2	6	5	0
			1.504	4	4	2	2	1.276	4	4	4	2	1.065	2	3	3	4
			1.485	2	5	2	1	1.264	4	5	4	1	1.054	2	6	4	2
			1.478	2	4	4	0	1.252	2	4	2	3	1.047	2	6	5	1
			1.434	2	5	3	0	1.210	6	6	3	1	1.037	2	7	4	0
			1.422	2	3	1	3	1.208	8	6	1	2	1.033	2	5	4	3
			1.395	2	4	3	2	1.182	2	5	5	0	1.023	2	8	0	1

Card 2, Pattern 4 of 4 (C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1987
 NTER=Next pattern, N=Next card, P=Previous card OR B=BASIS:

Tabela B.5. Continuação

Se O2

Optical:

Comments: Found occurring naturally as a sublimation product around vents in actively burning culm banks in the anthracite region of Pennsylvania, USA, the first verified natural occurrence of \Se O2\. [Finkelman, R., Mrose, Am. Mineral., 62, 316 (1977)]. Merck Index, 8th Ed., p. 940. Sample from Mallinckrodt Chemical Company. Sample was hygroscopic and run in a dry mount. Dried at 220 C. To replace 4-429, 21-1428.

PRR: NBSMA6 ; 7 60;1969;

JCR:

OPR:

Card 3, Pattern 4 of 4 (C) PHILIPS ELECTRONIC INSTRUMENTS, INC., 1987
ENTER=Next pattern, N=Next card, P=Previous card OR B=BASIS: