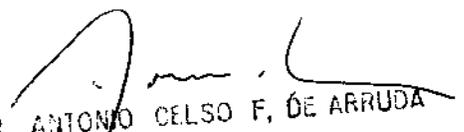


Este exemplar corresponde a redação  
final da tese defendida por  
Mario Cesar de Silva em  
03/12/84 e aprovada pela  
comissão julgadora.

  
PROF. DR. ANTONIO CELSO F. DE ARRUDA  
DEM FEQ UNICAMP

PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM FORNO PARA  
A OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS DE SILÍCIO  
PELO PROCESSO CZOCHRALSKI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS  
SETOR DE MATERIAIS E PROCESSOS

*Mário César da Silva*

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de  
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA.

*Prof. Dr. Antonio Celso Fonseca de Arruda*  
Orientador

- CAMPINAS -  
1984

**UNICAMP**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. ANTONIO CELSO FONSECA DE ARRUDA pela orientação, colaboração, amizade e incentivos sempre presentes no decorrer deste trabalho;

à Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP, pelo suporte financeiro através do Projeto Silício Mono/FINEP/MGE;

ao Instituto de Física Gleb Wataghin na pessoa da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Zoraide P. Argüello;

ao Laércio Aparecido Fregati cujo empenho diligente foi muito importante na realização deste trabalho;

ao Vitor Hugo Bolzan e ao Rubens Caram Junior pelas discussões e sugestões sempre bem-vindas;

ao Antonio Laerte Struziato e ao Emílio Cardoso pela colaboração nos serviços de oficina;

à Loraine Mondini, ao Valter Akira Tominaga e ao Renato Pavanello pela ajuda na coleta, compilação e computação dos dados;

à Luiza Maria de Campos, à Taka Ota Perroni e ao Mário Valter Albertini pela colaboração na confecção da tese; e

à todo aquele, que de qualquer modo, acabou-me por incentivar na realização desta tarefa.

*Este trabalho é  
dedicado ao leitor.*

# ÍNDICE

Pág.

RESUMO

ABSTRACT

|  |    |
|--|----|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....  | 1  |
| 1.1. ELETRÔNICA E EQUIPAMENTOS .....                                   | 1  |
| 1.2. MICROELETRÔNICA E CIRCUITOS INTEGRADOS .....                      | 1  |
| 1.3. SEMICONTUDOES E CIRCUITOS INTEGRADOS .....                        | 2  |
| 1.4. BREVE HISTÓRICO DA OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS DE SI-<br>LÍCIO ..... | 2  |
| 1.5. OBJETIVOS DO TRABALHO .....                                       | 3  |
| CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEORICOS DO PROCESSO CZOCHRALSKI.             | 5  |
| 2.1. INTRODUÇÃO .....  | 5  |
| 2.2. OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS .....                                    | 5  |
| 2.3. MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS ORIGINADOS DO<br>FUNDIDO ..... | 7  |
| 2.3.1. Solidificação normal e método de Bridgman .                     | 7  |
| 2.3.2. Fusão zonal .....   | 9  |
| 2.3.3. Puxamento de fitas .....  | 9  |
| 2.3.4. Fusão zonal flutuantes (FZ) .....                               | 10 |
| 2.3.5. Processo Czochralski (CZ) .....                                 | 10 |
| 2.3.6. Comparação entre os métodos CZ e FZ .....                       | 15 |
| 2.4. O SEMICONDUTOR SILÍCIO .....                                      | 16 |
| 2.4.1. Requisitos de pureza do silício .....                           | 16 |
| 2.4.2. Ciclo de obtenção do silício GE .....                           | 20 |
| 2.5. A INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO .....                                  | 21 |
| 2.5.1. Morfologia .....  | 21 |

|  | Pág. |
|--|------|
| 2.5.2. Influência da interface no crescimento do sólido .....  | 23   |
| 2.5.3. Estabilidade da interface .....   | 24   |
| 2.6. TERMODINÂMICA DA SOLIDIFICAÇÃO .....  | 26   |
| 2.7. COMPORTAMENTO DO SOLUTO DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO ..  | 30   |
| 2.7.1. Solidificação em equilíbrio termodinâmico .   | 32   |
| 2.7.2. Solidificação sem difusão de solutos na fase sólida e mistura completa no líquido ...         | 34   |
| 2.7.3. Solidificação sem difusão de solutos na fase sólida e com convecção limitada no líquido ..... | 36   |
| 2.8. CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE CRISTAIS ORIGINADOS DO FUNDIDO .....                  | 40   |
| 2.8.1. Processo conservativo .....   | 40   |
| 2.8.2. Processo não-conservativo .....   | 40   |
| 2.9. DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURAS AO LONGO DO CRISTAL EM CRESCIMENTO .....                           | 42   |
| 2.9.1. Fluxos de calor .....   | 42   |
| 2.9.2. Equacionamento térmico .....  | 43   |
| 2.9.4. A radiação térmica .....  | 45   |
| 2.9.5. Taxa de puxamento e diâmetro do cristal ...   | 49   |
| 2.9.6. Taxa máxima de puxamento .....  | 50   |
| 2.10. FORMA E POSIÇÃO DA INTERFACE .....   | 53   |
| 2.11. OBTENÇÃO DE CRISTAIS DE ALTA QUALIDADE .....   | 57   |
| 2.11.1. Discordâncias .....  | 58   |
| 2.11.2. Microdefeitos .....  | 59   |
| 2.11.3. Heterogeneidades resistivas .....  | 61   |

|  |    |
|--|----|
| CAPÍTULO 3 - REQUISITOS DE PROJETOS DO EQUIPAMENTO E METODOLOGIA DE EXECUÇÃO DO TRABALHO ..... | 63 |
| 3.1. INTRODUÇÃO .....  | 63 |
| 3.2. VARIÁVEIS DO PROCESSO CZ .....  | 63 |
| 3.3. IDENTIFICAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRABALHO DE UM EQUIPAMENTO CZ .....                         | 65 |
| 3.4. METODOLOGIA DA CONCEPÇÃO E EXECUÇÃO DO EQUIPAMENTO CZ .....                               | 66 |
| 3.4.1. Conhecimentos técnicos e científicos .....  | 69 |
| 3.4.2. Condições básicas do processo e do equipamento .....                                    | 69 |
| 3.4.3. Projeto elementar, mercado nacional e recursos financeiros .....                        | 69 |
| 3.4.4. Normalização técnica e dimensionamento de sistemas .....                                | 70 |
| 3.4.5. Análise de segurança e controle e projeto definitivo .....                              | 70 |
| 3.5. LEVANTAMENTO DAS CONDIÇÕES BÁSICAS AO DIMENSIONAMENTO DOS SISTEMAS DE TRABALHO .....      | 71 |
| 3.5.1. Sistema de aquecimento .....  | 72 |
| 3.5.2. Sistema de acionamento .....  | 74 |
| 3.5.3. Sistema de refrigeração .....   | 74 |
| 3.5.4. Sistema de atmosfera inerte .....   | 76 |
| 3.5.5. Sistema de forno .....  | 76 |
| CAPÍTULO 4 - EQUIPAMENTO CZ .....  | 80 |
| 4.1. INTRODUÇÃO .....  | 80 |
| 4.2. SISTEMA DE AQUECIMENTO .....  | 80 |

|   | Pág.           |
|---|----------------|
| 4.2.1. Fonte de potência .....  | 80             |
| 4.2.2. Resistor .....   | 85             |
| 4.2.3. Controlador de temperatura .....   | 9 <sup>o</sup> |
| 4.3. SISTEMA DE ACIONAMENTO .....   | 93             |
| 4.4. SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO .....  | 100            |
| 4.5. SISTEMA DE ATMOSFERA INERTE .....  | 100            |
| 4.6. SISTEMA DO FORNO .....   | 105            |
| 4.7. RELAÇÃO DOS DADOS DE POSSÍVEL OBTENÇÃO DIRETA .....                                  | 105            |
| 4.8. SEQUENCIA DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO .....   | 109            |
| 4.8.1. Preparação do processo .....   | 109            |
| 4.8.2. Operação do equipamento .....  | 111            |
| <br>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E CONCLUSÕES .....  | <br>114        |
| <br>BIBLIOGRAFIA .....  | <br>123        |
| <br>APÊNDICE 1 - SIMBOLOGIA .....   | <br>127        |
| <br>APÊNDICE 2 - DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA DO MODELO DA DIS-<br>TRIBUIÇÃO TÉRMICA ..... | <br>131        |
| A - OBTENÇÃO DA CURVA EMPÍRICA .....  | 131            |
| B - PROGRAMA DO MODELO DA DISTRIBUIÇÃO TÉRMICA .....                                      | 133            |
| <br>APÊNDICE 3 - PRINCIPAIS FIRMAS CONTATADAS .....                                       | <br>141        |
| <br>APÊNDICE 4 - ESTIMATIVA DO CUSTO DO EQUIPAMENTO .....                                 | <br>144        |

## R E S U M O

Foi projetado e construído um forno para o puxamento de monocristais de silício de até 5cm de diâmetro e 1,5 kg. Trata-se de um equipamento composto por cinco sistemas básicos, a saber: de aquecimento, de acionamento, de refrigeração, de atmosfera inerte e de forno. Os critérios de projeto foram baseados em recentes trabalhos sobre os parâmetros do processo Czochralski.

Este trabalho propiciou a avaliação do mercado nacional de bens e serviços para a fabricação de um equipamento Czochralski e a formação de recursos humanos na área de insumos materiais para a microeletrônica.

O capítulo 1, de introdução, situa a importância e justificção deste trabalho.

No segundo capítulo são relatados os diversos métodos de obtenção de cristais, bem como os aspectos básicos da teoria do processo Czochralski.

O terceiro capítulo, com base no seu precedente, trata dos requisitos básicos de um equipamento Czochralski, e da metodologia empregada no seu projeto, e na sua construção.

O quarto capítulo é reservada a apresentação do equipamento construído.

No capítulo 5 são relatadas e comentadas as conclusões concernentes ao equipamento construído e ao processo de crescimento de cristais apreendido.

## ABSTRACT

A 5 cm diameter and 1.5 Kg silicon single crystal pulling capable furnace was designed and constructed. The equipment is composed by five basic systems. These systems are heating, seed driving, water cooled refrigeration, inert atmosphere and furnace. The design criteria are based on recent papers about Czochralski process parameters.

This work made possible the valuation of the Brazilian market's commodities and services in order to construct a Czochralski equipment and it made possible the formation of human resources in materials related on microelectronics.

The first chapter justifies the importance of this work.

The various obtention crystal methods and the Czochralski process theory are showed in second chapter.

The third chapter treats on the basic requirements of a Czochralski equipment, based on second chapter, and it treats on design and construction methodology used.

At the fourth chapter is reserved the constructed equipment apresentation.

The conclusions about the constructed equipment and the crystal growing process apprehension are presented on the fifth chapter.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1. ELETRÔNICA E EQUIPAMENTOS

A grande transformação protagonizada pela eletrônica no rosto do mundo envolvendo os mais amplos setores das sociedades atuais, tais como militares, de telecomunicações, de informações, de pesquisas científicas e tecnológicas e culturais no sentido estrito, entre outros, justifica os mais variados interesses que têm sido despertados por seu desenvolvimento, produtos e serviços. No Brasil o desejo de apreender todo o ciclo tecnológico da obtenção de microcircuitos eletrônicos, com o que pode manter-se sintonizado a essa verdadeira revolução tecnológica que ora se opera, tem suscitado muitas pesquisas em processamento de matérias-primas eletrônicas. Conseqüentemente para tal finalidade ser atingida necessário se faz o desenvolvimento de equipamentos pertinentes. Este aspecto, de vital importância no domínio de qualquer tecnologia, inspira delicados cuidados em se tratando de eletrônica, pois aqui os equipamentos empregados no processamento de suas matérias-primas têm tecnologia de obtenção sofisticada e são consumidos a poucas unidades por modelo. Desse modo são equipamentos bastante caros e, no entanto, indispensáveis. Estão neste caso os equipamentos de obtenção de cristais de materiais semicondutores, que como adiante serão visto, tais cristais representam a matéria-prima básica da realização da eletrônica atual. É justamente neste aspecto que se enquadra o trabalho que ora se apresenta, que visa o estudo da construção de um tipo de equipamento que produza o monocristal do semicondutor silício.

#### 1.2. MICROELETRÔNICA E CIRCUITOS INTEGRADOS

A essência de funcionamento dos diversos dispositivos e equipamentos eletrônicos é regida pelos mesmos processos lógicos. Tais processos carecem, portanto, de elementos materiais signifi-

cantes para a sua realização. Identificam-se assim os díodos, os amplificadores e os circuitos integrados entre vasta gama de outros elementos. A importância dos circuitos integrados reside no fato deles possibilitarem uma microeletrônica, através da miniaturização dos circuitos. Esta miniaturização de circuitos leva à obtenção de produtos eletrônicos compactos e à economia de materiais, além de uma alta eficiência e desempenho dos equipamentos acabados.

### 1.3. SEMICONDUTORES E CIRCUITOS INTEGRADOS

A partir de materiais semicondutores, com aspectos cristalográficos bem definidos e com alta pureza, são confeccionados os circuitos integrados. Os semicondutores desempenham a função de substratos eletrônicos, nos quais são depositadas as "impurezas" interessantes ao código lógico da eletrônica. Dentre os semicondutores o silício é o responsável por 90% da demanda atual, sendo que o restante fica praticamente por conta do germânio [1]. Entende-se como semicondutor o material com resistividade variando entre  $10^{-3}$  e  $10^9$  ohm-cm, à temperatura ambiente; e que mesmo contendo a banda de valência completa, vazios ou excessos de elétrons em sua estrutura possibilita-o à semicondução. Ainda hoje, a maioria dos semicondutores usados pela eletrônica são da forma monocristalina, embora existam pesquisas de todo o tipo, em andamento por todo o mundo, em busca de melhores soluções na elaboração dos circuitos integrados.

### 1.4. BREVE HISTÓRICO DA OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS DE SILÍCIO

O silício, o semicondutor de interesse deste trabalho, encontra no Brasil vastas reservas de ótima qualidade de sua matéria-prima principal: a sílica, na forma de quartzo. E é na forma de sílica, muito abundante na crosta terrestre, silicatos e outros compostos que permaneceu o silício até 1823 quando Berzelius o descobre [2]. Em menos de um século após o evento da sua descoberta, o silício já desperta interesse em sua utilização em dete-

tores de micro-ondas; sendo que na década de 30 esta sua aplicação, em nível de laboratórios, de pesquisa já está consagrada [3]. No decorrer da Segunda Grande Guerra, a preocupação em obter silício com alto grau de pureza serve para fomentar a busca de métodos químicos e metalúrgicos de purificação de materiais. Não obstante, as propriedades eletrônicas do silício somente são experimentadas com o aparecimento do transistor que é confeccionado a partir deste material em 1950. O problema então passa a ser a obtenção de um cristal único de silício que possibilite o estudo de suas propriedades semicondutoras intrínsecas. Este monocristal que até o momento é obtido a partir de peças policristalinas tem as desvantagens da microsegregação de solutos. Como solução a este problema, entre outros métodos descritos no próximo capítulo, Teal e Buehler obtêm em 1952 o primeiro monocristal de silício puxado do fundido. Esta técnica de puxamento de cristal, criada por Czochralski [4] em 1917, possibilitou a obtenção do monocristal de silício somente após o seu aperfeiçoamento efetuado por Teal e Little (1950). A essa altura, fomenta-se a quantidade e a qualidade das pesquisas acerca dos diversos parâmetros e condições ótimas de desenvolvimento do processo, e da produção em larga escala, de monocristais de silício. É importante aqui assinalar o trabalho norteador de Marshall e Wickham, que em 1957 analisam um equipamento de obtenção de cristais únicos sob os aspectos construtivos, técnicos, econômicos e de controle; e fornecem uma metodologia básica de análise do projeto, construção e avaliação de um puxador de cristais [5]. No Brasil o interesse pelos cristais de germânio e silício cedo desperta pesquisas que objetivam à sua obtenção [6,7,8]. Bons resultados são alcançados, durante a década de 60, no Centro Técnico Aeroespacial (C.T.A.), em São José dos Campos, S.P.

### 1.5. OBJETIVOS DO TRABALHO

Visa este trabalho avaliar as condições necessárias e suficientes para a obtenção de um forno Czochralski, destinado ao crescimento de monocristais de silício de até 5 cm de diâmetro e 1,5 Kg. Tais condições dizem respeito aos conhecimentos do processo de obtenção de cristais, aos requisitos indispensáveis do

equipamento com tal finalidade e às possibilidades da sua construção tendo-se à disposição o mercado nacional de produtos e serviços. Entende-se aqui como produtos os materiais, equipamentos e dispositivos que participam da composição desse tipo de forno sofisticado o que se constatará ao se tomar conhecimento dos requisitos de processo. Os serviços requeridos dizem respeito à usinagem de peças originais e, por vezes constituídas de materiais de manipulação pouco comum e ao desenvolvimento e construção de equipamentos auxiliares e dispositivos mecânicos ou eletro-eletrônicos não convencionais.

Num contexto mais amplo, este trabalho como parte do Projeto Materiais de Grau Eletrônico (MGE), do Departamento de Engenharia Mecânica/FEC/UNICAMP, visa também à formação de recursos humanos na área de insumos materiais para a microeletrônica.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO CZOCHRALSKI

#### 2.1. INTRODUÇÃO

Objetiva este capítulo localizar o processo Czochralski, que interessa a este trabalho, entre os tantos métodos de obtenção de monocristais e, uma vez realizada tal tarefa, relacionar os seus principais fundamentos teóricos. Para tanto, levantar-se-ão os métodos de obtenção de monocristais, com o propósito de lançar luz sobre as diversas possibilidades existentes na solução desse problema. Comparar-se-ão os dois principais métodos de se obter monocristal de silício, a saber, o de fusão zonal flutuante (FZ) e o Czochralski (CZ). Entre os fundamentos teóricos do processo CZ abordados, interessam: as características, as propriedades e o preparo do material do cristal desejado; e os parâmetros críticos do seu processamento, mormente ligados à trocas térmicas, à difusão dos solutos, às contaminações químicas e aos requisitos de perfeição necessários.

#### 2.2. OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS

Concebe-se a preparação do monocristal como o processo de uma mudança de fase de primeira ordem, cuidadosamente controlada. Ou seja, esta transformação de fase se dá pela nucleação de uma fase cristalina, energeticamente estável, e o seu -- e apenas seu -- posterior consumo de nutrientes. Hurle [9] relaciona os seguintes processos de obtenção de monocristais:

- 1 - solidificação a partir do fundido; onde o nutriente se encontra fundido e se aplica na obtenção de cristais de germânio, silício, arseneto de gálio, compostos dos grupos II-VI e IV-VI, metais e refratários.

- 2 - crescimento a partir de uma solução; que pode ser aquosa (cristais de  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , sal gema, açúcar, cristais de quartzo, etc), metálica (diamantes comerciais, carbeto de silício, camadas equiaxiais de compostos dos grupos III-V, ex. GaAs) e sais fundidos (ex. granadas).
- 3 - crescimento a partir do vapor (camadas finas de silício e compostos semicondutores dos grupos II-VI e III-V, de metais e outros compostos inorgânicos).
- 4 - crescimento por reação química de gases.
- 5 - crescimento a partir de uma outra fase sólida (em situação pseudo-estável ou meta-estável) por mudança polimórfica de fase.

A transformação de um material policristalino em monocristalino se dá pela expansão das fronteiras de um único grão de cristal, em todas as suas direções.

*Semente cristalina* - Denomina-se semente ou germe cristalino o substrato que permite a nucleação e o posterior crescimento do cristal. A sua presença facilita uma nucleação em menores níveis de energia (nucleação heterogênea) e, após estabelecido o equilíbrio termodinâmico entre a sua fase e a do nutriente, torna-se a principal via de transferência energética, que viabiliza o desenvolvimento do cristal. Como exemplo podem ser citadas as sementes de monocristal de silício utilizadas nos processos CZ e FZ, e as de vidro ou cobre relacionadas por Hoyem e Tyndall [10] no crescimento de cristais de zinco. Há ausência de sementes no processo Bridgman (outro método de obtenção de cristais a partir do fundido), onde é importante o formato do cadinho que contém o fundido [11].

O levantamento dos principais métodos de obtenção de cristais a partir do fundido, encontra justificativa quando se indaga a razão deste trabalho se ocupar do processo Czochralski. As condições que pesam na escolha de um método, entre outros, poderão ser vislumbradas na exposição que se segue.

### 2.3. MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS ORIGINADOS DO FUNDIDO [12]

Todos os materiais que não se decomponham antes da sua fusão e que não experimentam uma transformação de fase, entre o ponto de fusão e a temperatura ambiente, podem se tornar monocristais. Afirma-se, assim, que todos os materiais que apresentam uma fusão congruente, podem se tornar monocristais pelos métodos descritos a seguir. Deve-se salientar que a lentidão da difusão de massa nos crescimentos a partir de soluções ou vapor, torna os métodos de obtenção de cristais a partir da fase líquida os de consecução mais rápida.

#### 2.3.1. Solidificação normal e método de Bridgman

Idealmente este método se baseia na solidificação unidirecional de uma massa fundida, retida em um recipiente ou cadinho. A solidificação pode dar-se na direção horizontal ou vertical. A figura 2.1 representa esse modo de solidificação. Estudos detalhados acerca das transferências de calor envolvidas no processo, bem como do controle da velocidade de solidificação para moldes refrigerados e/ou massivos podem ser encontrados nos trabalhos de Garcia et alii [13, 14] e de Santos [15]. Para se obter monocristais com orientação cristalográfica pré-determinada, neste processo, se faz necessária a intervenção de uma semente, com a orientação requerida. Delinea-se assim o método de Bridgman.

*Método de Bridgman* - este método, representado nas figuras 2.2(a) e (b), não necessariamente faz uso de sementes. Apenas quando a orientação do cristal for pré-fixada. Os formatos dos cadinhos (extremidade afilada, cônica, com estrangulamento) impõem uma baixa taxa de resfriamento, permitindo a formação de poucos grãos cristalinos e o predomínio posterior de apenas um. No arranjo do forno de Bridgman (figura 2.3) o recipiente que contém o fundido é abaixado e retirado da zona quente do forno. O fundo afilado do cadinho é resfriado, produzindo a cristalização de alguns grãos que se comportam da maneira esquematizada nas figuras 2.2(a) e (b). Os monocristais, com orientação cristalográfica pré-fixada, são obtidos com a colocação de uma semente na região afilada do cadinho e evitando que esta região se funda totalmente. A solidi-

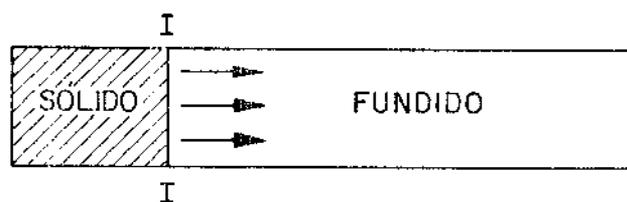


Figura 2.1 - Solidificação normal, I-I e a interface de solidificação em avanço contra o fundido.

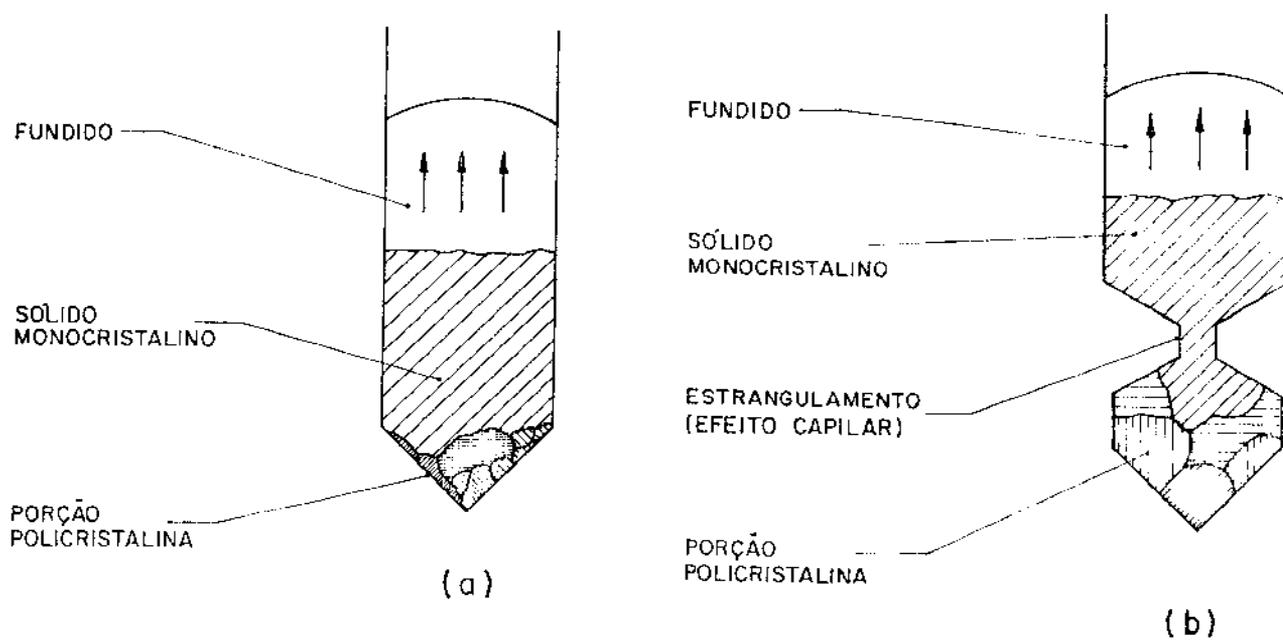


Figura 2.2 - (a) e (b) Formas possíveis de cadinhos utilizados no método de Bridgman [3].

ficação unidirecional é aplicada na obtenção de monocristais de materiais com constituintes voláteis, tais como GaAs, compostos dos grupos II-VI, IV-VI e suas ligas.

### 2.3.2. Fusão zonal

A figura 2.4 ilustra este método de obtenção de cristais. Uma zona fundida é estabelecida próxima a uma extremidade da carga; na extremidade inclusive ou entre a semente e a carga. Essa zona líquida é deslocada por todo o corpo da carga, de uma extremidade a outra. Este método é muito útil para a purificação de materiais, através da repetição do processo [16]. Os processos nos quais a solidificação toma lugar num cadinho, têm como vantagens a simplicidade e a versatilidade. O controle dos constituintes voláteis é facilmente obtido com a intervenção de um eficiente sistema de vácuo. A forma e o tamanho dos cristais também podem ser determinadas "a priori". Como principais desvantagens relacionam-se as que reportam à possível contaminação da fase líquida pelo contato com o cadinho, e aos defeitos estruturais, que surgem no cristal, causados pela pressão proveniente do aumento de volume, durante e após a solidificação, como no caso dos semicondutores.

### 2.3.3. Puxamento de fitas

Este método de obtenção de cristais utiliza-se de uma semente e uma matriz, como indicado na figura 2.5. A semente é mergulhada na cavidade da matriz e retirada. Os monocristais obtidos podem ter a forma de fitas, tubos, etc. O comprimento do cristal pode ser ilimitado, bastando para tanto, assegurar o reabastecimento do cadinho. Têm sido empregados neste método o silício e o germânio. O silício, entretanto, tem como problema a sua alta reatividade quando fundido, o que inspira cuidados quanto à matriz empregada. Atualmente, como material da matriz, tem sido empregada a grafite de alta qualidade. Entretanto, a fita de silício obtida desse modo, não pode ser usada na fabricação de dispositivos de alto desempenho.

#### 2.3.4. Fusão zonal flutuante (FZ)

Trata-se de um método análogo ao de fusão zonal, descrito anteriormente, sem a presença do cadinho e com realização na posição vertical. Assim aplica-se este método a materiais com alta tensão superficial e baixa densidade, como se verá adiante serem características do silício. A figura 2.6 ilustra este método que se revela o mais adequado à obtenção de silício de altíssima qualidade, com resistividade acima de  $60\Omega\cdot\text{cm}$ , e chegando até ultrapassar  $30.000\Omega\cdot\text{cm}$  [17]. Além do silício, o tungstênio e o tântalo (metais refratários) podem ser empregados nesta técnica de fabricação de cristais. De maneira extensiva, Barbosa [18] estuda os diversos problemas relacionados à obtenção de cristais de silício por este modo.

#### 2.3.5. Processo Czochralski (CZ)

Este é o método de obtenção de massas monocristalinas de semicondutores mais amplamente utilizado em escala mundial, mormente no caso do silício. Neste processo, como mostra a figura 2.7, o material a ser transformado em monocristal é acondicionado num cadinho. A sua fusão se dá pelo acoplamento com uma rádio-frequência ou pela ação do aquecimento de um resistor. Uma semente toca o fundido e ao se estabelecer o equilíbrio térmico, inicia-se o puxamento propriamente dito. A semente é vagarosamente extraída, seguida de movimentos de rotação dela mesma e do cadinho. A rotação da semente confere ao sólido extraído uma geometria muito próxima à cilíndrica. A rotação do cadinho tem a função de manter uma maior homogeneidade química e térmica do fundido. Nos processos de obtenção de cristais a partir do fundido, sempre que a reatividade química do material for preocupante, são necessárias providências no sentido de anulá-la. Desse modo, recorre-se à intervenção de atmosferas inertes e ao bombeamento constante dos gases gerados durante o processo. No decorrer desse capítulo 2 serão relacionados e comentados os parâmetros indispensáveis à obtenção de cristais por este processo Czochralski. Os monocristais obtidos por este método podem se constituir dos seguintes materiais: metais (Zn, Sn, etc), semicondutores (Si, Ge, etc) e óxidos refratários (safira, rubi, etc) entre outros [19].

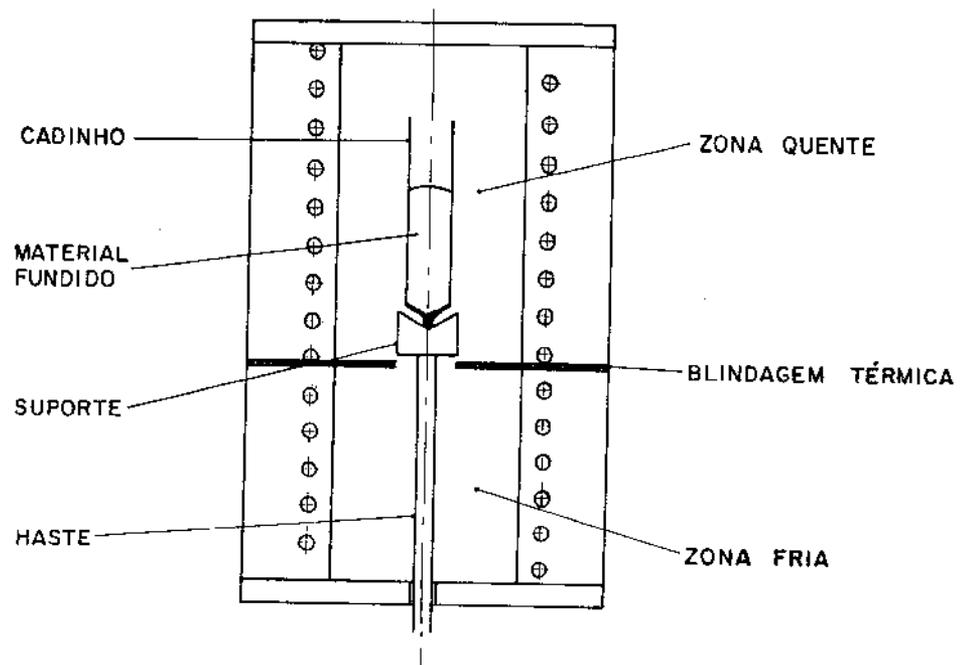


Figura 2.3 - Arranjo do forno de Bridgman.

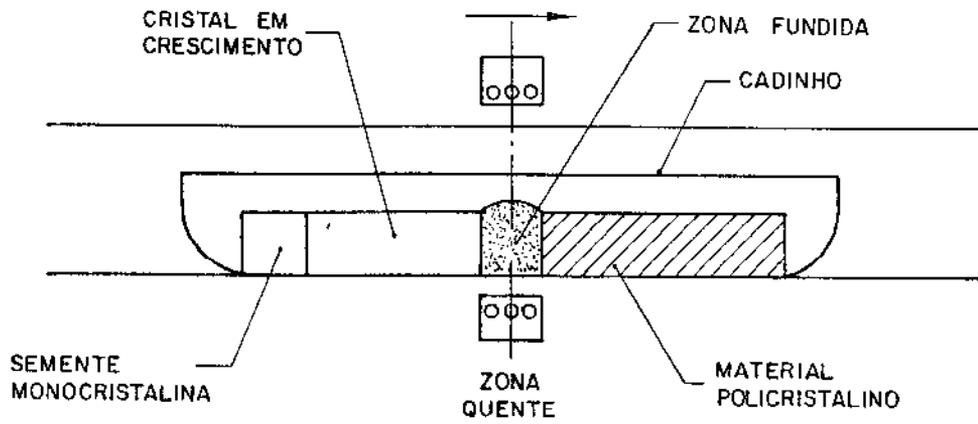


Figura 2.4 - Configuração da fusão zonal.

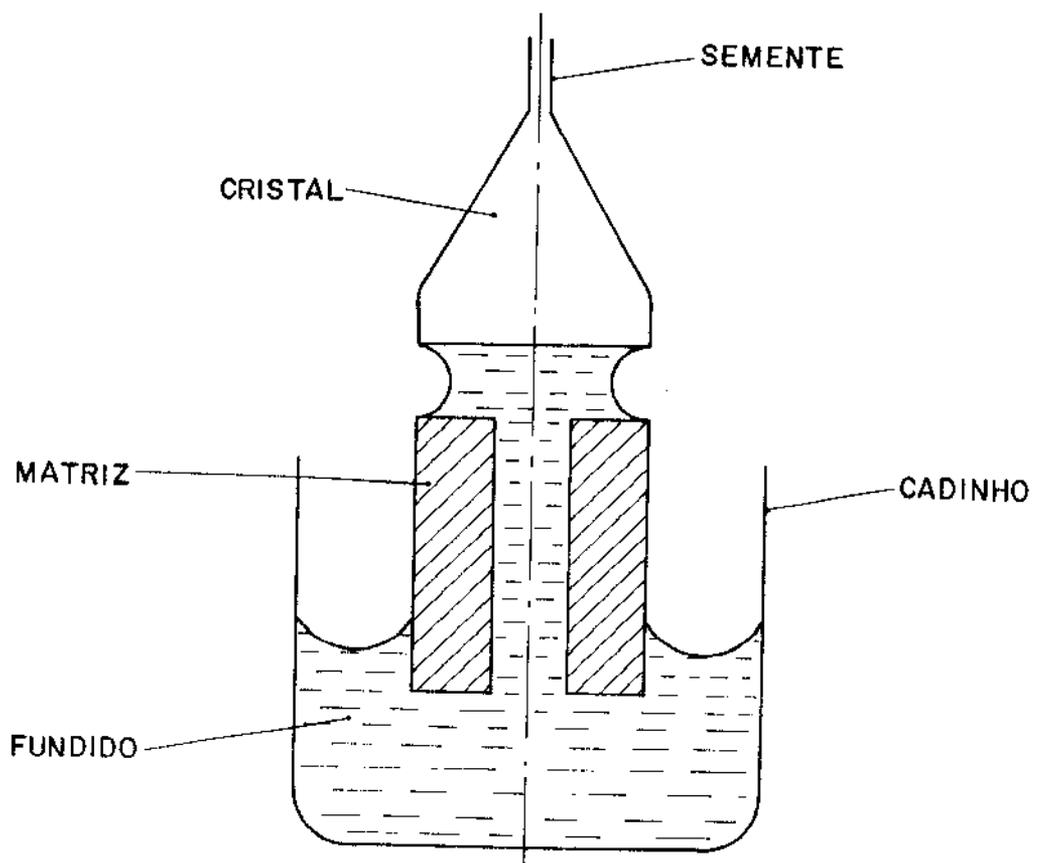


Figura 2.5 - Puxamento de fita [4].

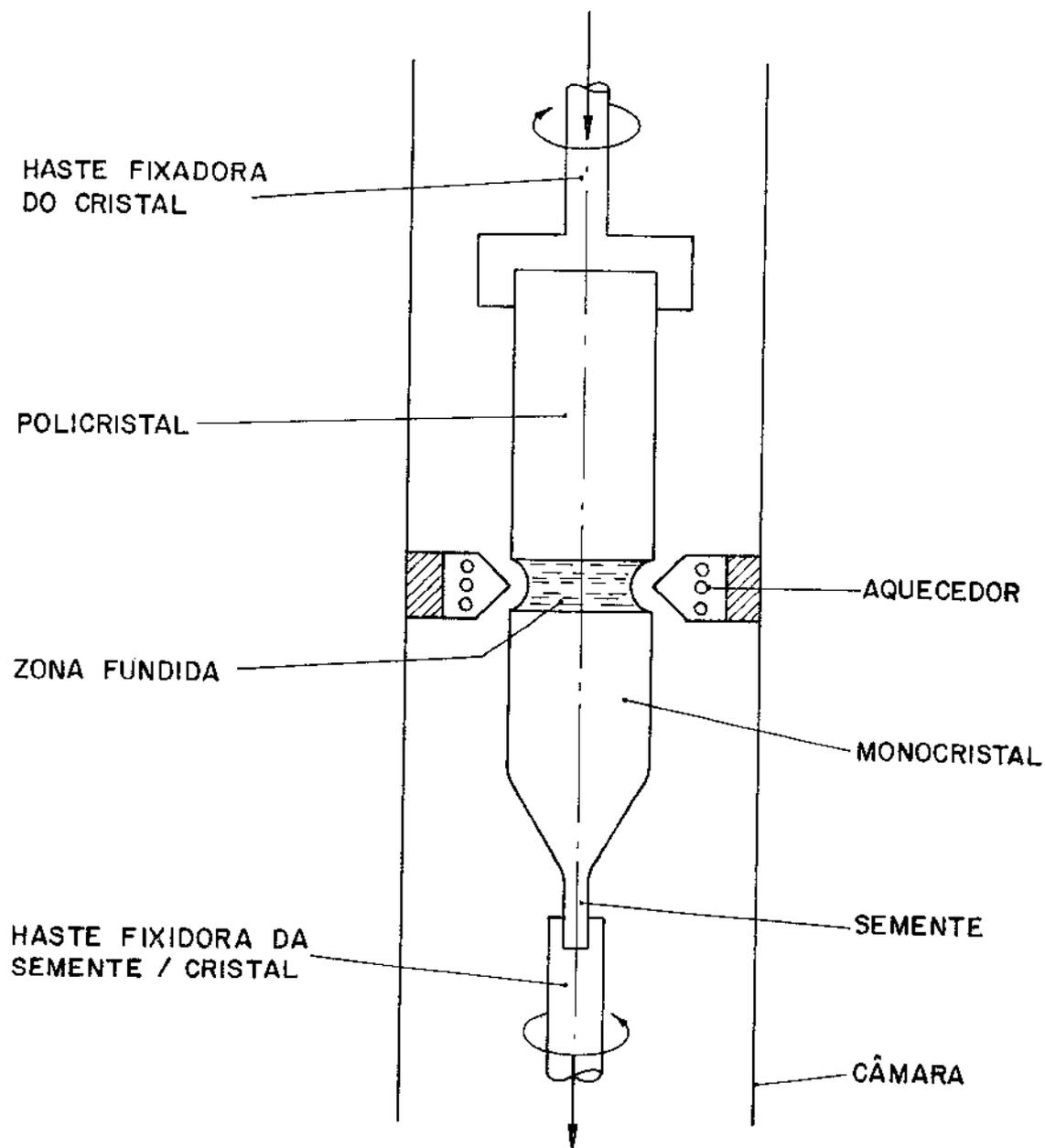


Figura 2.6 - Fusão zonal flutuante.

As setas indicam sentido de movimento: é permitida a rotação e translação independentes das regiões separadas pela zona fundida [11].

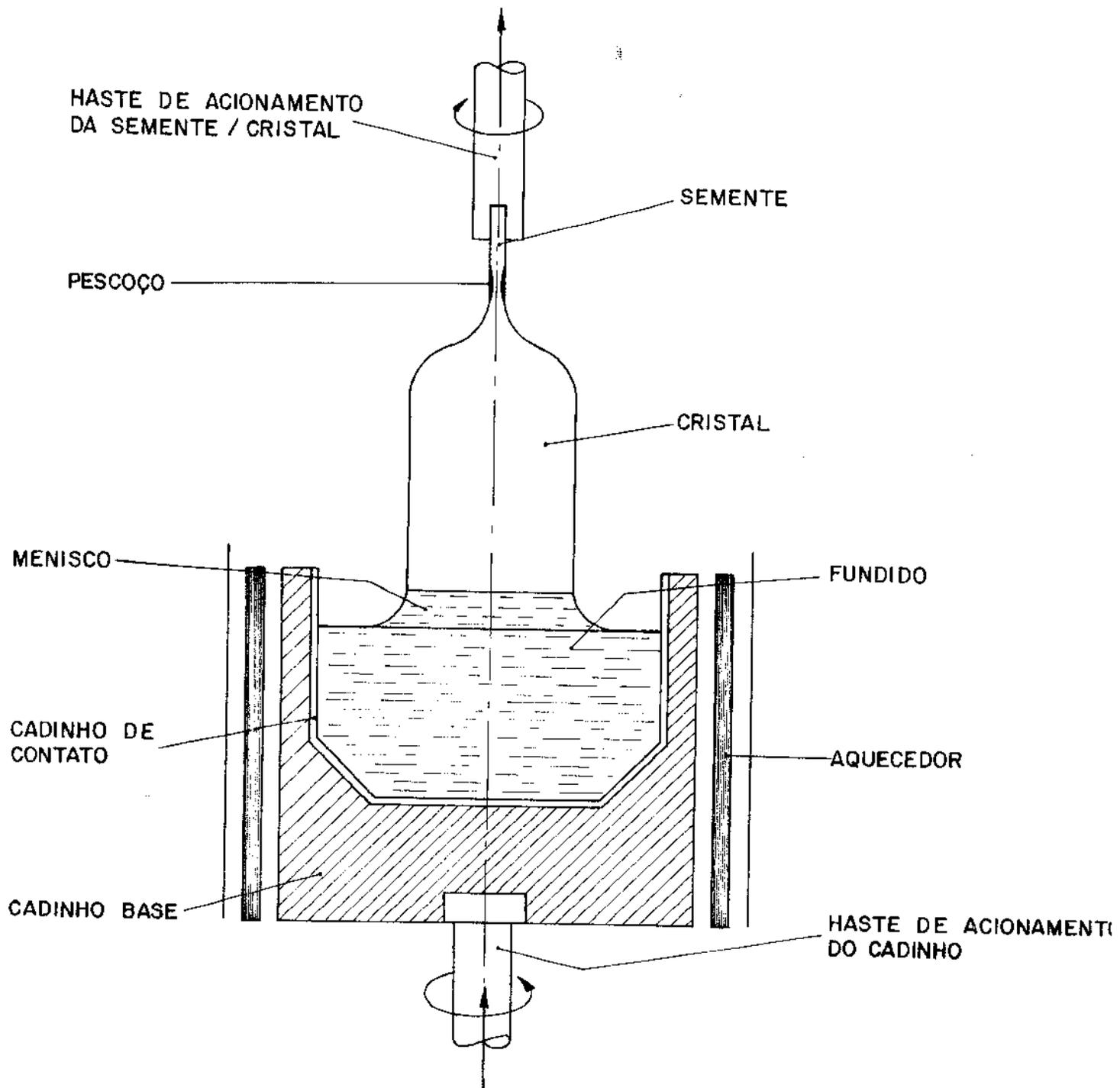


Figura 2.7 - Puxamento Czochralski.

As setas indicam sentido de movimento das partes.

### 2.3.6. Comparação entre os métodos CZ e FZ

A indústria de circuitos integrados, células solares, tiristores, diodos, entre outras, utiliza-se amplamente dos substratos semicondutores obtidos por meio desses dois métodos.

*Vantagens do método CZ* - as principais vantagens deste método são:

- 1 - liberdade à expansão de volume do sólido, pelo cres-cimento do cristal fora do cadinho.
- 2 - possibilidade de obtenção de grandes cristais (15cm de diâmetro e 150cm de comprimento para cristais de silício [1]).
- 3 - obtenção de cristais com alta perfeição cristalina.
- 4 - possibilidade de dopagem (adição de "impurezas" in-teressantes à obtenção de uma liga de semicondutor) do material no cadinho. É o caso do silício, que pode originar um cristal dopado do tipo N (sendo o dopante o fósforo, p. ex.), ou do tipo P (sendo o dopante o boro, p. ex.).

*Limitações do método CZ* - como limitações tem-se:

- 1 - impossibilidade de crescimento de cristais com alta concentração de constituintes voláteis, ou com alta pressão de vapor no ponto de fusão. Quando possível utiliza-se a técnica de encapsulamento do líquido, como é o caso do cristal de GaP encapsulado com  $B_2O_3$  [9].
- 2 - problemas com a contaminação provocada pelo cadinho, onde pode ocorrer um processo de corrosão de suas paredes, devido à afinidade química do fundido com o seu material.
- 3 - dificuldades de tornar o processo contínuo, o que obriga o crescimento por corridas.

*Vantagens do método FZ* - além da liberdade à expansão do volume do cristal, a grande vantagem deste método é ausência do cadinho,

o que elimina a principal fonte de contaminação do processo CZ. Torna-se assim possível obter cristais com resistividades superiores às dos cristais CZ.

*Limitação do método FZ* - a maior limitação do processo FZ está na impossibilidade de se trabalhar com materiais que apresentem constituintes voláteis ou alta pressão de vapor no seu ponto de fusão. Os problemas associados ao controle do processo FZ são mais críticos que os do processo CZ. Este fator leva a um maior encarecimento dos cristais FZ em relação aos CZ. Andrade [17] estabelece uma comparação entre os dois métodos, quando da obtenção de monocristais de silício, que está reproduzida na tabela 2.1.

## 2.4. O SEMICONDUTOR SILÍCIO

No estudo das propriedades intrínsecas (as determinadas pela natureza do material puro) e extrínsecas (as influenciadas pelos átomos de impureza ou dopante), a física do estado sólido, durante o seu desenvolvimento, tem lançado mão extensivamente do silício. O grande peso que tem o silício, entre os outros semicondutores, atualmente, se deve às suas atrativas propriedades e à sua obtenção relativamente fácil. As principais propriedades físicas do silício estão disponíveis na tabela 2.2.

### 2.4.1. Requisitos de pureza do silício

O silício de pureza eletrônica (grau eletrônico, GE) é um material de extrema pureza. Uma pureza na casa das partes por bilhão (ppb). É o que pode ser observado num exame da tabela 2.3, que indica as principais impurezas encontradas no silício GE, a matéria-prima dos monocristais de silício. Os elementos que trazem alguma preocupação, por seu potencial de interferência nas propriedades elétricas do silício, são os do grupo III-A e os do grupo V-A, que felizmente são mantidos a baixíssimas concentrações.

Tabela 2.1 - Comparação de algumas características de cristais de silício obtidos por fusão zonal flutuante (FZ) e por Czachralski (CZ) [17].

|   | FZ                                     | CZ                                     |
|---|--|--|
| Diâmetro máximo (comercial)               | 100 mm                                 | 125 mm                                 |
| Tempo de vida dos portadores minoritários | 100 a 3.000 $\mu$ s                    | 10 a 60 $\mu$ s                        |
| Conteúdo de Oxigênio                      | $10^{15}$ - $10^{16}$ $\text{cm}^{-3}$ | $10^{17}$ - $10^{18}$ $\text{cm}^{-3}$ |
| Conteúdo de Carbono                       | $10^{15}$ - $10^{16}$ $\text{cm}^{-3}$ | $10^{16}$ - $10^{17}$ $\text{cm}^{-3}$ |
| Orientações Cristalográficas mais usadas  | 100  e  111                            | 100  e  111                            |
| Dopantes usuais                           | Boro, Fósforo                          | Boro, Fósforo, Antimônio, Arsênio      |
| Resistividade (tipo p)                    | 0,1 a 3.000 $\Omega$ .cm               | 0,005 a 60 $\Omega$ .cm                |
| Resistividade (tipo n)                    | 0,1 a 1.000 $\Omega$ .cm               | 0,005 a 60 $\Omega$ .cm                |

Tabela 2.2 - Principais propriedades físicas do silício de grau eletrônico (GE) [21].

|  |                          |
|--|--------------------------|
| Densidade a 298K .....                   | 2,328 g/cm <sup>3</sup>  |
| Átomos por cm <sup>3</sup> a 298K .....  | 4,96x10 <sup>22</sup>    |
| Ponto de fusão .....                     | 1683K, 1687K, 1685K [22] |
| Ponto de ebulição .....                  | 2953K                    |
| Pressão de vapor no ponto de fusão ..... | 1,1x10 <sup>-1</sup> Pa  |
| Coefficiente de expansão térmica .....   | 2,33 μcm/cmK             |
| Capacidade térmica .....                 | 0,795 J/gK               |
| Calor latente de fusão .....             | 50,651 J/atg             |
| Condutibilidade térmica .....            | 1,46 J/cmsegK            |
| Estrutura cristalográfica .....          | cúbica do diamante       |
| Parâmetro de rede .....                  | 5,4307 Å                 |

Tabela 2.3 - Requisitos de pureza ao silício G.E., por Ravi [19]

| Elemento                                   | ppba    |
|--|---------|
| 1. Elementos do Grupo III<br>(B, Al, etc.) | < 0,3   |
| 2. Elementos do Grupo IV<br>(P, As, etc.)  | < 1,5   |
| 3. Metais pesados                          | < 0,1   |
| 4. Carbono                                 | < 300   |
| 5. Oxigênio                                | < 50    |
| 6. Outros                                  | < 0,001 |

#### 2.4.2. Ciclo de obtenção do silício GE

Na obtenção do silício GE a partir da sua matéria-prima principal, o quartzo, podem ser identificadas quatro fases distintas que são:

1.<sup>a</sup> Fase - Redução do óxido - na natureza o silício encontra-se combinado com outros elementos, principalmente o oxigênio com o qual forma o quartzo e o quartzito. Importa então a redução do óxido para isolar o silício. A redução se passa num forno de redução a arco, onde o óxido é misturado a lascas de madeira, carvão mineral ou vegetal, coque de petróleo, etc e aquecido a altas temperaturas (acima de 2000<sup>o</sup>C). A reação de redução ocorrida é a seguinte:



A pureza do silício isolado nesta reação varia entre 96 e 99,4% sendo que para a comercialização internacional essa pureza não deve ser inferior à 98%. Os requisitos de pureza do silício GE fazem com que esforços sejam dirigidos para a elevação da pureza do silício isolado pela redução do óxido, conhecido como silício de grau metalúrgico, GM.

2.<sup>a</sup> Fase - Sintetização do triclorossilano |20| - o silício GM para ser purificado é transformado em triclorossilano (SiHCl<sub>3</sub>). O triclorossilano é um líquido muito volátil, que posteriormente será sucessivamente destilado de maneira bem fácil. A sintetização do triclorossilano se dá num reator de leito fluidizado, pela reação do silício GM com o cloreto anidro de hidrogênio, como se segue:

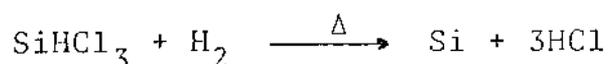


A temperatura da reação deve permanecer em 300<sup>o</sup>C aproximados para favorecer a máxima formação de triclorossilano. Nesta reação são removidas diversas impurezas tais como o boro, o alumínio e o ferro entre outras. Entretanto, permanecem no líquido diversos cloretos tais como: AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, etc, que serão removidos na

próxima etapa, a da destilação.

3.<sup>a</sup> Fase - Destilação fracionada - o triclorossilano tem um baixo ponto de ebulição, 31,8°C, e as impurezas contidas nele são pouco voláteis. Assim, através da destilação fracionada, pode-se obter um produto com alto rigor de pureza. Essa fase se dá em colunas de destilação e o triclorossilano de alta pureza ã obtido se rã decomposto para a re-obtenção do silício.

4.<sup>a</sup> Fase - Deposição do silício GE - Nesta etapa ocorre a reação inversa à da sintetização do triclorossilano. O triclorossilano e o hidrogênio de alta pureza reagem num reator tipo U, no qual filamentos de silício montados como mostra a figura 2.8 são aquecidos por corrente elétrica, o que permite a deposição a partir da fase vapor. Essa reação de decomposição ocorre a temperaturas entre 1000 e 1100°C através da injeção contínua do silano e do hidrogênio no reator do vapor, do seguinte modo:



O silício que resulta desta reação tem pureza eletrônica e fica de positado nos filamentos que formam a barra U. Pode-se obter uma carga de até 250 kg de silício GE. Os gases residuais devem ser coletados, separados e re-purificados para uso futuro. Após carac terizado, o silício policristalino de grau eletrônico obtido pode ser fragmentado em pequenos pedaços, para ser fundido no processo CZ; ou, cortadas as barras adequadamente, ser transformado em monocristais pelo método FZ.

## 2.5. A INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

### 2.5.1. Morfologia

A estrutura da interface determina a facilidade com que os átomos podem se acomodar junto à interface sólida durante o processo de solidificação. Essencialmente, em nível microscópico, existem duas formas de interface, a saber: a difusa e a facetada.

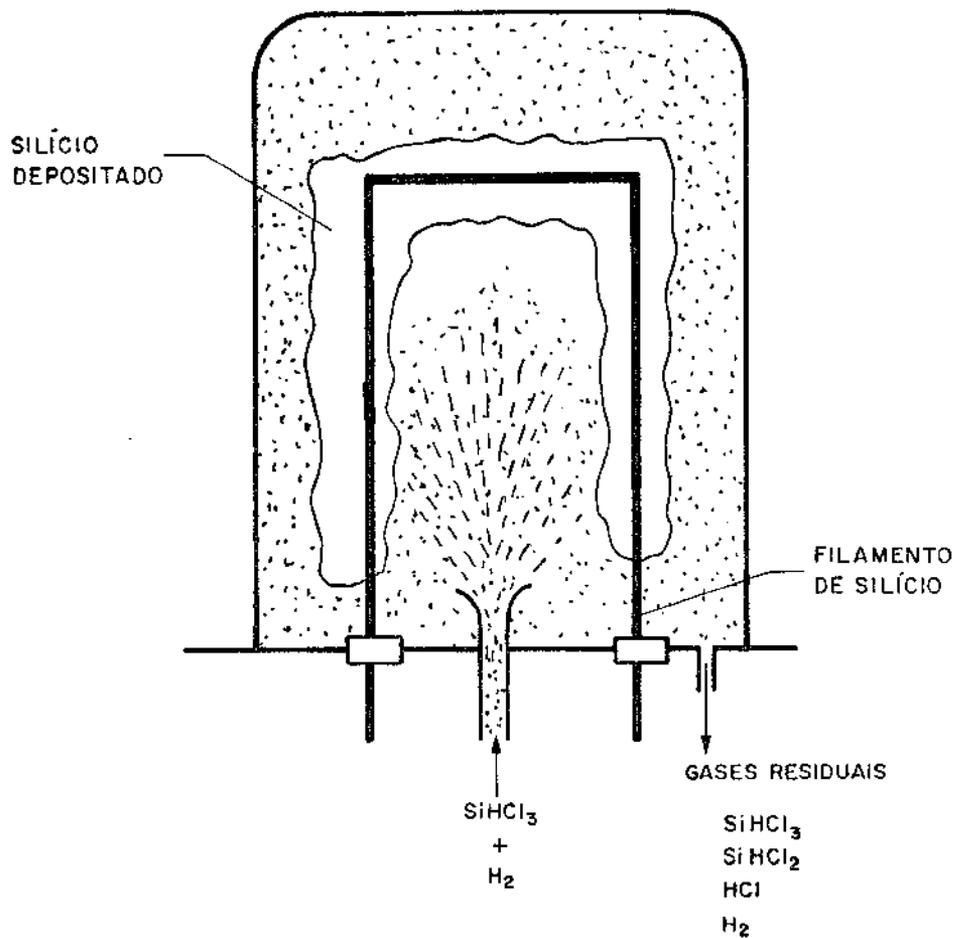


Figura 2.8 - Reator tipo U para a deposição de silício policristalino GE.

Outras formas se acomodam entre esses dois extremos. Define-se como difusa a interface que apresenta uma faixa mista de regiões ordenadas e desordenadas com espessura aproximada de 50 átomos [23] sendo típica dos metais. Do mesmo modo, entende-se como facetada a interface que apresenta a faixa de separação sólido-líquido bastante nítida, de no máximo 5 átomos [23], sendo típica dos cerâmicos. Em nível macroscópico, grosseiramente pode-se afirmar que o perfil da interface segue a isoterma da temperatura de fusão. Assim, dependendo das condições de transferência de calor de cada processo de solidificação, vários são os perfis de interface possíveis. Entretanto, existe o efeito de facetamento da interface comum em materiais com alta entropia de fusão. No facetamento a interface apresenta regiões sub-resfriadas em relação à isoterma de fusão e esse sub-resfriamento é variável a cada ponto. No crescimento da interface facetada a cristalização se dá pela formação e espalhamento lateral de planos. Esta formação de planos ocorre pela nucleação bidimensional ou pelo mecanismo da discordância cristalina em espiral [24]. Durante o crescimento de cristais por puxamento é impossível evitar o facetamento [25]. Entretanto pode-se diminuí-lo:

- a - aumentando-se a curvatura da interface;
- b - aumentando-se a extração de calor; e
- c - reduzindo-se a taxa de crescimento.

Dessas alternativas listadas acima as duas primeiras são problemáticas ao processo e à perfeição cristalina do cristal, respectivamente.

### 2.5.2. Influência da interface no crescimento do sólido

Chalmers [26] indica que só é possível o crescimento do sólido através de simples átomos. A probabilidade de pequenos grupos de átomos agregados formarem cristais é extremamente pequena. Assim, o sólido cresce pela resultante favorável dos átomos do líquido que se somam ao sólido em relação aos que, do sólido migram para o líquido. A morfologia da interface é determinante da maior ou menor facilidade de crescimento. Na interface difusa a acomodação dos átomos se dá de forma mais ou menos uniforme e o

crescimento da fase sólida é considerado contínuo e normal. Observa-se que existe uma relação entre a taxa de solidificação  $V_S$  e o sub-resfriamento térmico  $\Delta T$  (do qual se tratará juntamente com a termodinâmica do processo) que se pode escrever como:

$$V_S \propto \Delta T \quad (2.1)$$

A simbologia das relações doravante apresentadas estão listadas no apêndice 1. No caso da interface facetada, esse crescimento do cristal é denominado lateral pela tendência de se eliminar os eventuais degraus que podem ocorrer na interface. A relação entre a taxa de solidificação e o sub-resfriamento, neste caso, será:

$$V_S \propto \Delta T^2 \quad (2.2)$$

As condições termodinâmicas da interface difusa são mais favoráveis ao crescimento que a facetada. Na prática, constata-se o maior grau de sub-resfriamento necessário ao crescimento da interface facetada [23], o que indica maior dificuldade de crescimento do cristal.

### 2.5.3. Estabilidade da interface

Um grande cuidado deve ser tomado quanto a estabilidade da interface quando da obtenção de cristais de ligas. No crescimento de cristais de substância praticamente pura, cuidados quanto a essa estabilidade é menos crítico, por estar esta bastante dependente da segregação do soluto ou impurezas defronte a fase sólida. De um modo geral, além da concentração de soluto, influenciam a estabilidade da interface outros fatores tais como a convecção e a taxa de resfriamento.

As degenerações possíveis de uma interface plana são a celular a mista celular-dendrítica e a dendrítica. A figura 2.9 esquematiza as possibilidades inerentes a cada forma macroscópica de interface segundo a concentração de solutos e a taxa de solidi

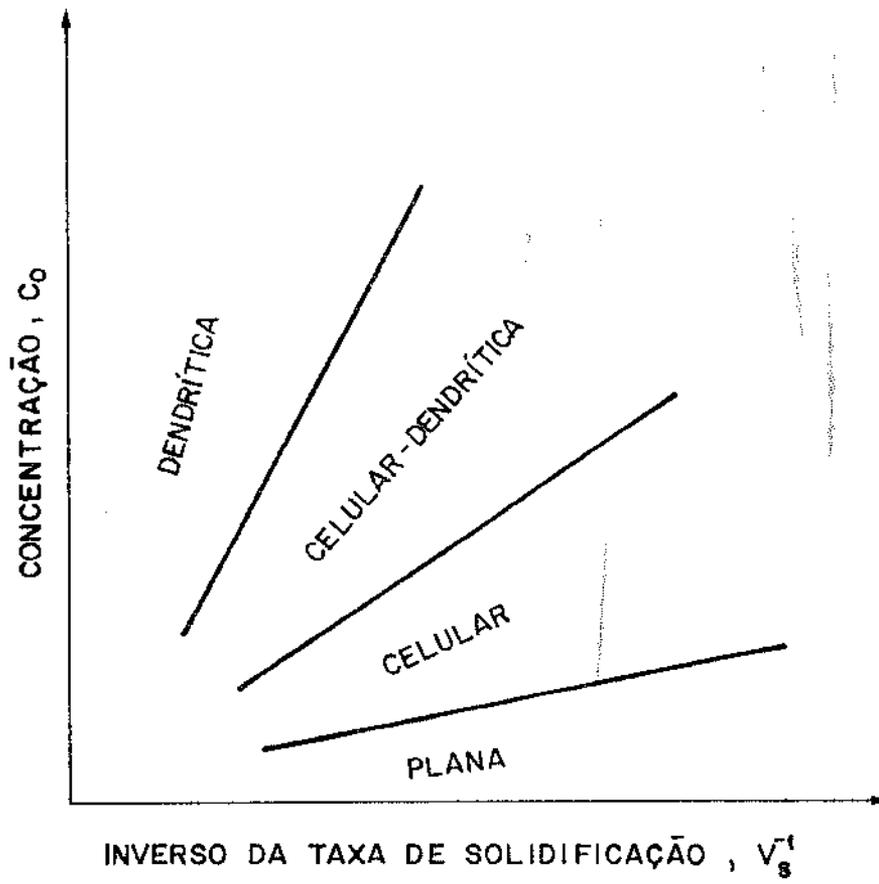


Figura 2.9 - Condições de transição da interface [27].

ficação.

Como foi dito anteriormente, substâncias puras se solidificam com interface macroscopicamente plana e, se tomados cuidados com a vibração e a convecção, tendem a formar grandes grãos ou até monocristais. Cabe observar, ainda, que mesmo em ligas a probabilidade de interface plana é maior com a diminuição da taxa de solidificação, e isto está ilustrado na figura 2.9 [27].

## 2.6. TERMODINÂMICA DA SOLIDIFICAÇÃO

A solidificação de uma substância é uma transformação de fase, da fase líquida para a fase sólida mais estável. Na fase líquida os átomos se encontram desordenados mas respondem às condições de pressão e temperatura que os submetem. Na fase sólida esses átomos estão ordenados e agrupados segundo o hábito cristalográfico característico da substância que formam, ou em outras palavras segundo a natureza e disposição de suas ligações químicas em níveis energéticos mais baixos. As disposições cristalográficas dos sólidos são as melhores respostas às condições físicas as quais tais sólidos estão submetidos, logo significam maior estabilidade. Posto isto, os sólidos amorfos conceitualmente são líquidos super-resfriados, onde a sua alta viscosidade conservam-lhes as formas geométricas independente da presença de paredes, formas ou moldes. Os amorfos se encontram, portanto, em estado meta-estável com os átomos desordenados mas com baixíssima mobilidade.

A transformação de fase ao depender de parâmetros tais como: a temperatura, a pressão e as massas envolvidas, pressupõe relações com variação de energia do sistema e com probabilidades representadas por cada fase. Estabelece-se assim a relação termodinâmica entre a energia da substância que se solidifica e sua probabilidade inerente de estado. Dizendo de outro modo, estabelece-se a relação entre sua entalpia e sua entropia, tendo como representante a energia livre quantificada na relação termodinâmica de Gibbs:

$$G = H - TS \quad (2.3)$$

A complexidade do estudo da dinâmica da solidificação justifica o estudo e a análise da situação de equilíbrio entre as fases sólida e fundida. A análise, na condição de equilíbrio termodinâmico, que se efetua a seguir se atará apenas ao caso da solidificação de um único componente, que é o caso ideal do crescimento dos monocristais de silício. Além disso, a pressão do sistema será constante, de tal modo que o equilíbrio entre as fases sólida e líquida existe em apenas uma única temperatura. Chalmers [26] lembra que este equilíbrio corresponde ao balanço entre dois processos em competição e não à condição de estagnação; ou seja, existem na mesma proporção as tendências dos átomos de se agruparem na fase sólida a partir do líquido e em se desordenarem para a fase líquida a partir do sólido.

A variação da energia livre durante a formação do sólido a partir do fundido, à temperatura de transformação na condição de equilíbrio será:

líquido  $\longrightarrow$  sólido

$$G_l \longrightarrow G_s \rightleftharpoons \Delta G = G_s - G_l \quad (2.4)$$

$$G_l = H_l - T_F S_l \quad (2.5)$$

$$G_s = H_s - T_F S_s \quad (2.6)$$

$$\Delta G = (H_s - H_l) - T_F (S_s - S_l), \text{ ou seja fazendo } H_s - H_l = \Delta H \quad (2.7)$$

e  $S_s - S_l = \Delta S$ , vem que:

$$\Delta G = \Delta H - T_F \Delta S \quad (2.8)$$

Como a situação é de equilíbrio, pode-se escrever:

líquido  $\rightleftharpoons$  sólido

$$G_l \equiv G_s, \text{ donde} \quad (2.9)$$

$$\Delta G = 0 \quad \text{no equilíbrio} \quad (2.10)$$

Segundo o princípio de Le Chatelier: quando uma "força" age sobre um sistema em equilíbrio, o equilíbrio se desloca no sentido de compensar, tanto quanto possível a ação daquela força. Dessa maneira, durante a solidificação existe uma perda de calor do sólido que se forma, com a conseqüente queda de temperatura em todos os seus pontos. Para compensar tal queda de temperatura a interface sólido-líquido do sistema caminha no sentido de manter seu equilíbrio intrínseco, "avançando" sobre o líquido e tomando-lhe mais e mais átomos, garantindo assim a formação de mais sólido. Essa transferência de calor e queda de temperatura em todos os pontos do sólido durante o processo de solidificação implica em que a temperatura efetiva do sistema na interface seja um pouco menor que a temperatura de equilíbrio. Nessa situação onde o processo ocorre a uma temperatura diferente da de equilíbrio podemos escrever analogamente à equação (2.8):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0 \quad (2.10)$$

pois  $T \neq T_F$  embora sejam valores próximos e  $\Delta G \neq 0$  por não haver mais equilíbrio na interface. Desprezando-se a pequena dependência de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  da temperatura, para a pequena diferença entre  $T$  e  $T_F$  e combinando-se as relações (2.8) e (2.10) vem que:

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_F} \quad (2.11)$$

onde  $\Delta T = T_F - T$  é o chamado sub-resfriamento térmico.  $\Delta H$  na passagem da fase líquida para a sólida nada mais é que o calor latente de fusão  $Q_F$ . Assim, a relação (2.11) pode ser escrita como:

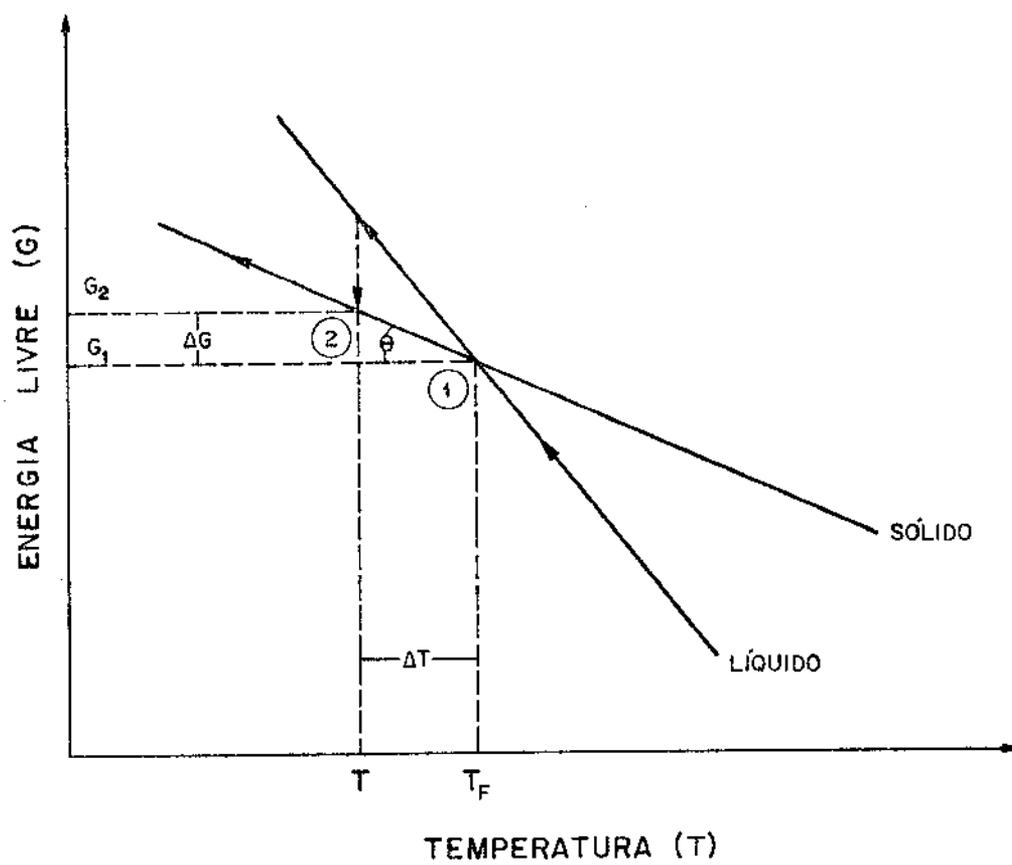


Figura 2.10 - Energia livre versus temperatura.

$$\Delta G = - \frac{Q_F}{T_F} \Delta T \quad (2.12)$$

$\frac{Q_F}{T_F}$  é constante para cada substância específica.

Observando-se a figura 2.10 pode-se notar que:

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad e \quad (2.13)$$

$$\frac{\Delta G}{\Delta T} = - \operatorname{tg}\theta \quad (2.14)$$

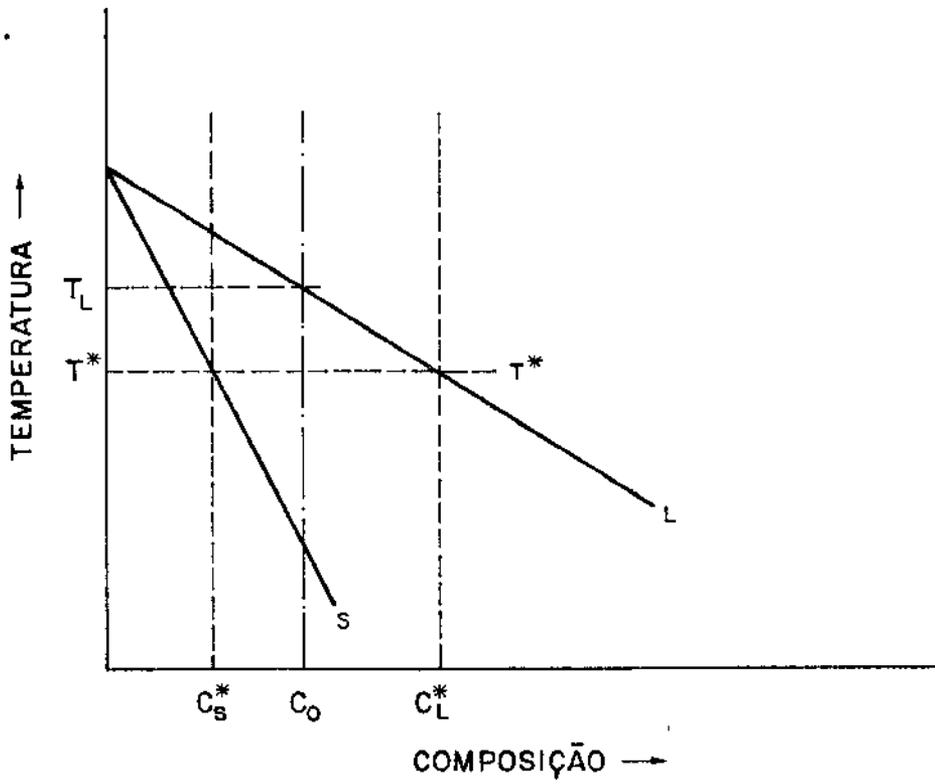
Comparando-se esta relação acima com a relação (2.12) conclui-se que  $-\operatorname{tg}\theta = Q_F/T_F$ . Ou seja, o calor de fusão liberado,  $Q_F$  tem sinal negativo, o que está de acordo com a convenção termodinâmica de que calor perdido é negativo.

## 2.7. COMPORTAMENTO DO SOLUTO DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO

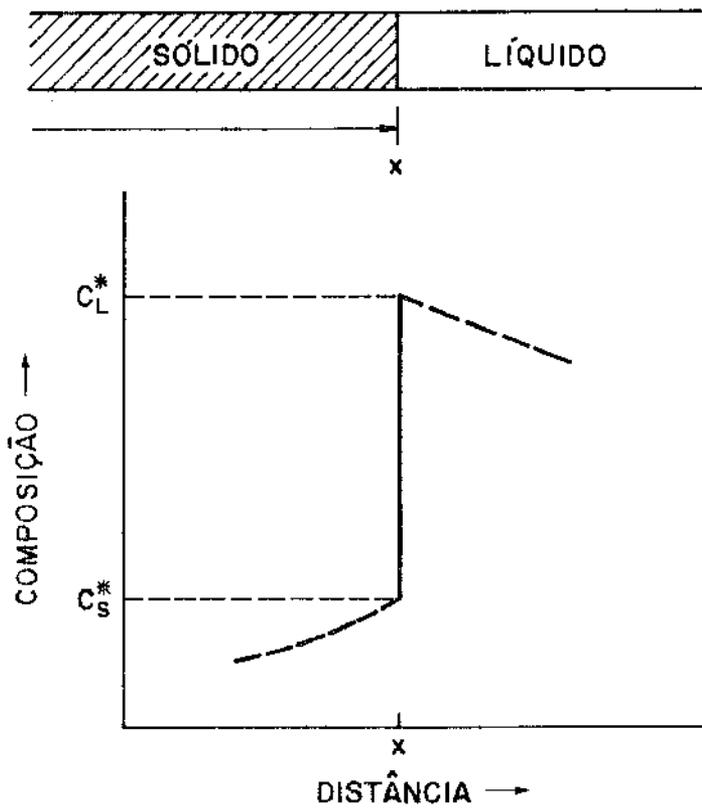
O conhecimento de como se comporta a redistribuição de solutos durante a solidificação é uma importante ferramenta no crescimento de monocristais, na purificação de materiais e na obtenção de materiais com composição uniforme ou não.

No estudo do comportamento do soluto na solidificação a interface sólido-líquido é considerada plana em toda sua extensão de modo a simplificar as análises. Além disso, assume-se que a interface está próxima do equilíbrio termodinâmico.

As figuras 2.11(a) e (b) representam o crescimento de um monocristal com composição  $C_0$  [24]. O equilíbrio da interface sólido-líquido é atingido a temperaturas inferiores à temperatura líquidus  $T_L$ . Dessa maneira, se a solidificação ocorre à temperatura  $T^*$  a condição de equilíbrio impõe que na interface a composição do sólido seja  $C_S^*$  e a do líquido  $C_L^*$ . Ou seja, na condição de equi



(a) Diagrama de fase



(b) Perfil da composição na interface

Figura 2.11 - Crescimento do monocristal com composição  $C_0$ .

líbrio da interface, qualquer que seja o parâmetro fixado ( $T^*$  ou  $C_L^*$  ou  $C_S^*$ ) os outros dois são determinados pelo diagrama de fase esquematizado na figura 2.11(a).

*Coefficiente de Partição* - Define-se como coeficiente de partição ou coeficiente de redistribuição do soluto a razão entre as concentrações sólido e líquido da interface,

$$k = \frac{C_S^*}{C_L^*} \quad (2.15)$$

O coeficiente de partição será considerado constante sempre que as linhas solidus e liquidus do diagrama de fases forem retas. Quando  $k$  varia significativamente a solução das equações diferenciais que se impõe se dá via métodos numéricos.

Para o breve desenvolvimento da teoria, que será exposto a seguir, considera-se como forma de simplificação,  $k$  constante e menor que a unidade. No entanto, as expressões que se exporá adiante são válidas mesmo quando  $k$  for maior que a unidade.

### 2.7.1. Solidificação em equilíbrio termodinâmico [24]

A solidificação de um cristal em crescimento dificilmente é tão lenta a ponto de se aproximar de uma situação de equilíbrio termodinâmico. Entretanto, tal condição pode-se verificar em quanto o quadrado do comprimento final do cristal em crescimento for bem menor que o produto do coeficiente de difusão do soluto no sólido pelo tempo gasto para a solidificação completa,

$$L^2 \ll D_S t \quad (2.16)$$

Além do mais, para uma solidificação próxima do equilíbrio assume-se que existe difusão completa de soluto na fase líquida e na fase sólida. Observando-se a figura 2.12(a) onde se considera o início da solidificação de uma liga em um lingote de comprimento  $L$  e

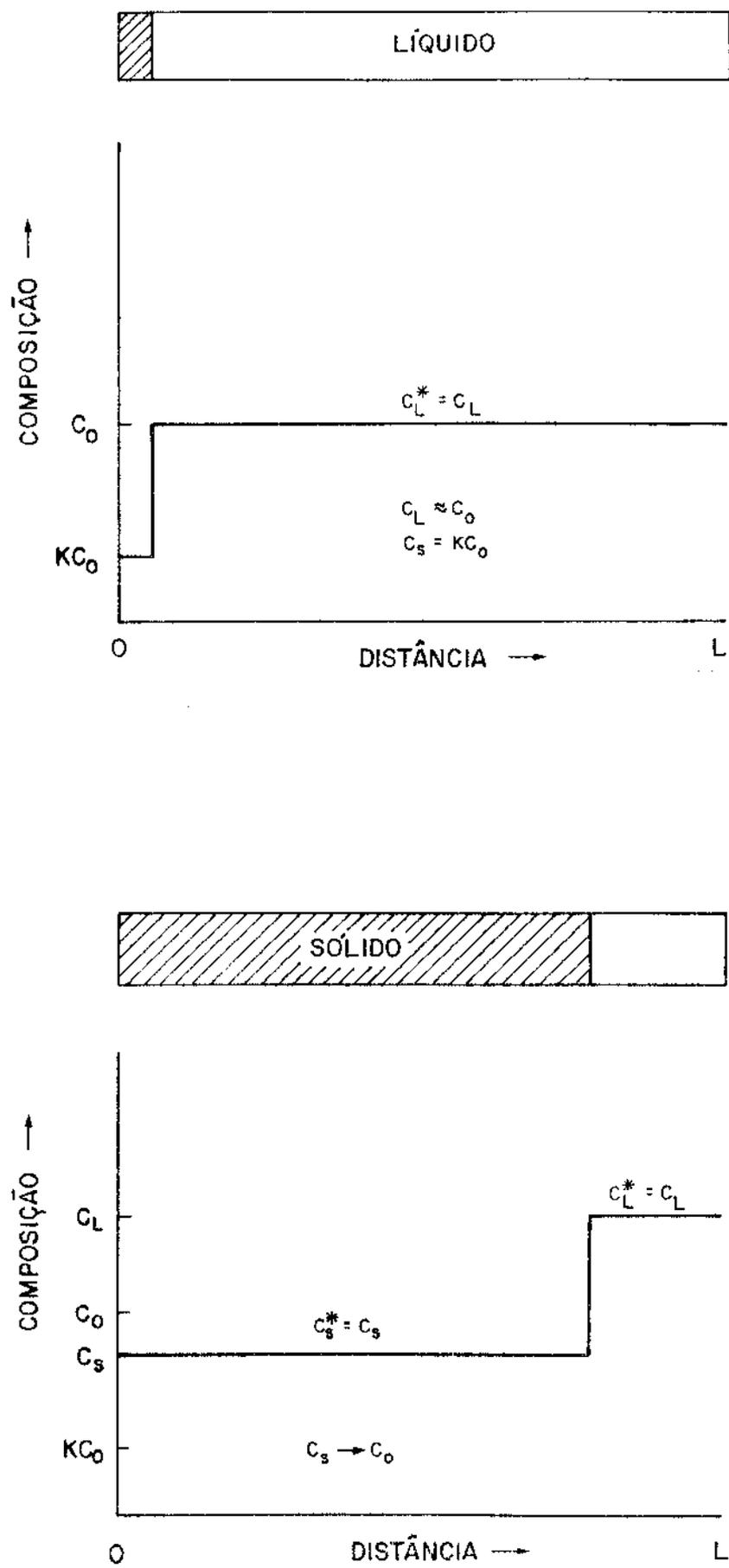


Figura 2.12 - Solidificação em equilíbrio termodinâmico.

composição  $C_0$ . A primeira porção sólida surgida à temperatura  $T_L$  tem composição  $kC_0$ . À medida que transcorre a solidificação, tanto o líquido quanto o sólido vão se enriquecendo de soluto, até que numa temperatura  $T^*$  a composição do sólido será  $C_S^*$  e, existe um equilíbrio na interface, onde o líquido tem composição  $C_L^*$ . Como existe difusão de soluto completa em ambas as fases, todo o sólido terá composição  $C_S = C_S^*$  e todo o líquido composição  $C_L = C_L^*$ , e isso pode ser observado na figura 2.12(b). O balanço de massa para as fases sólida e líquida, a uma temperatura  $T^*$  será:

$$C_S f_S + C_L f_L = C_0 \quad (2.17)$$

onde  $f_S + f_L = 1 \quad (2.18)$

Ao final da solidificação observa-se que todo o sólido tem composição uniforme e igual a  $C_0$ , ou seja, a homogeneidade do material existe apenas antes e depois da solidificação.

### 2.7.2. Solidificação sem difusão de solutos na fase sólida e mistura completa no líquido [24]

Considere-se uma liga fundida em um cadinho de comprimento  $L$  e composição inicial  $C_0$  sendo solidificada a partir de uma extremidade. Assume-se aqui que existe difusão completa de soluto no líquido e nenhuma difusão no sólido. Além disso, a interface de solidificação é plana e a situação da solidificação é de quase equilíbrio na interface. Durante a solidificação o líquido se torna mais e mais rico em soluto e a porção sólida que se forma a cada instante contém mais soluto que a sua anterior. Não havendo difusão na fase sólida a primeira porção que se solidifica não tem alterada a sua composição no decorrer do processo e permanece igual a  $kC_0$ . A figura 2.13 ilustra esse modo de solidificação. Cabe observar nesta figura que a extremidade final do lingote apresenta composição eutética, facilmente compreensível pela análise do diagrama de fase. Dessa maneira, o líquido se esgota quando a composição eutética é atingida ou quando  $k$  se torna

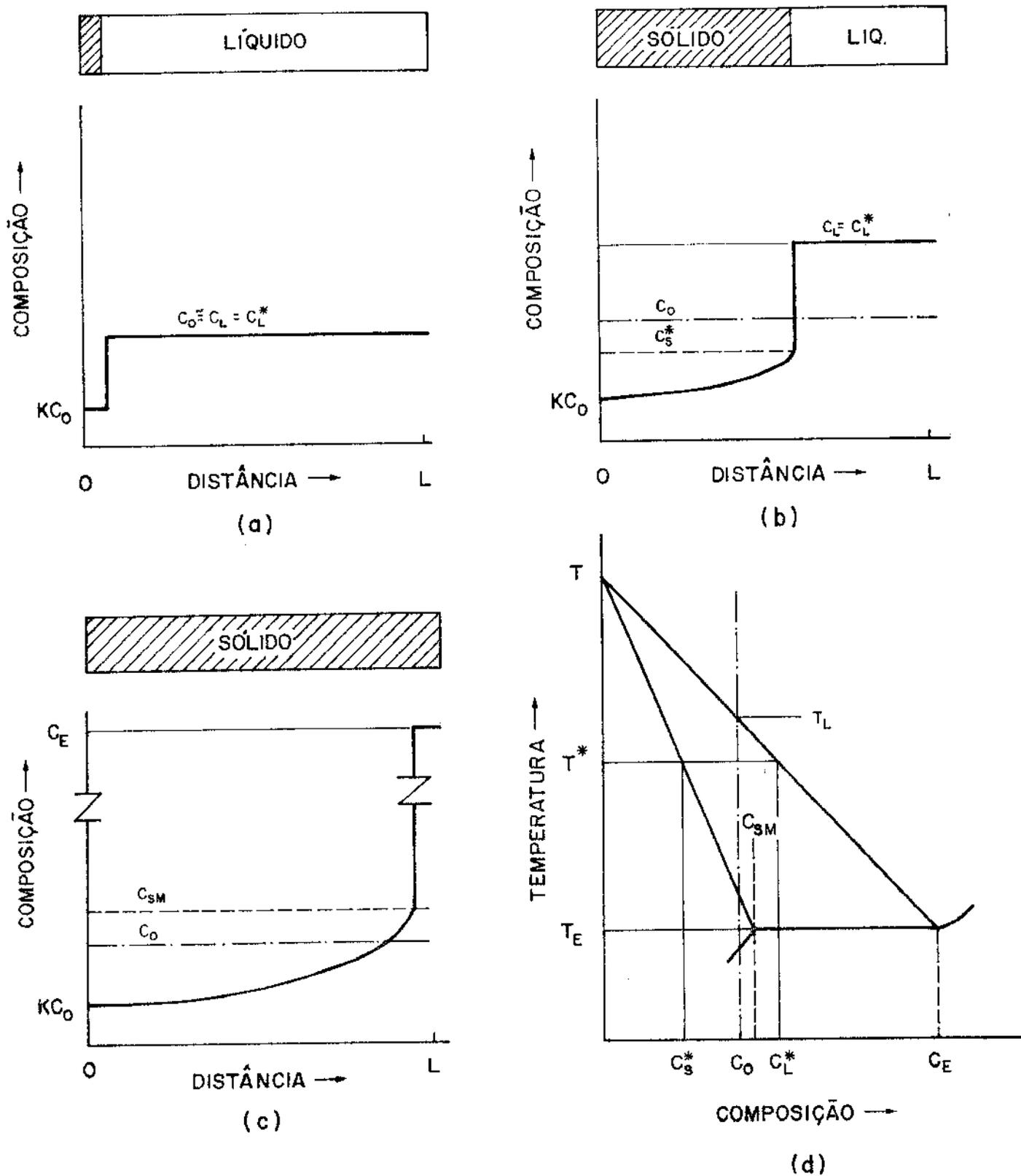


Figura 2.13 - Redistribuição de solutos na solidificação sem difusão no sólido e com mistura completa no líquido.

- (a) Início da solidificação
- (b) Situação genérica
- (c) Final de processo
- (d) Diagrama de fase.

equivalente à unidade. Se  $k$  não pode ser considerado constante, a resolução do problema de redistribuição de soluto se dá através de métodos numéricos.

Considerando-se  $k$  constante, a composição do sólido que se forma, na interface sólido-líquido, é dada pela equação de Scheil:

$$C_S^* = kC_0 (1 - f_S)^{k-1} \quad (2.19)$$

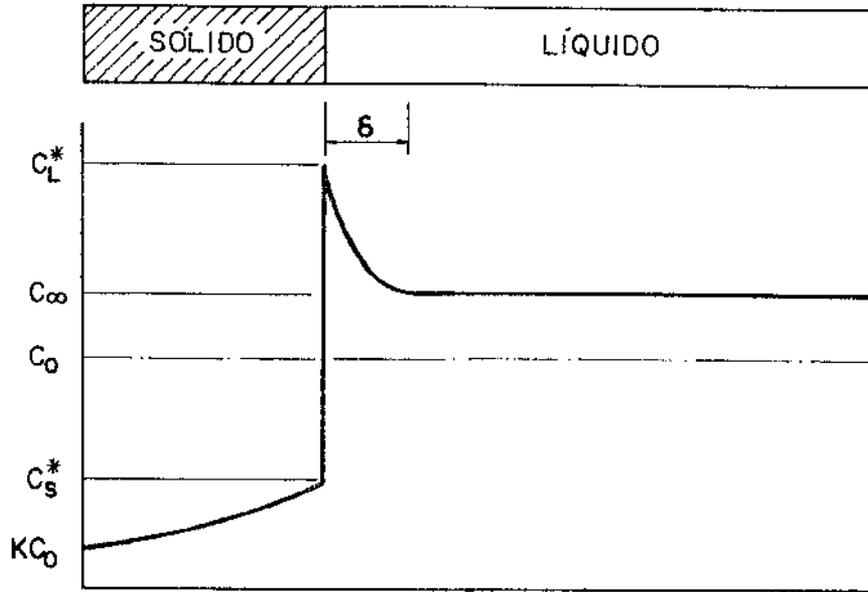
É em termos de fração e composição do líquido:

$$C_L^* = C_0 f_L^{(k-1)} \quad (2.20)$$

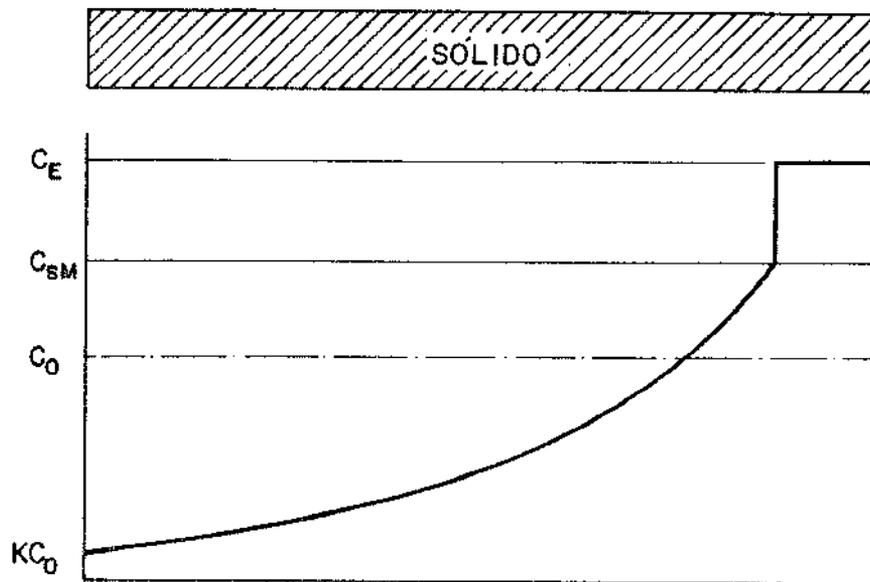
Na maioria das situações de crescimento de cristais essas equações acima são aplicáveis com bastante correção. Observar que essa relação de  $C_S^*$  diz respeito ao processo conservativo de crescimento de cristais.

### 2.7.3. Solidificação sem difusão de solutos na fase sólida e com convecção limitada no líquido [24]

Trata-se aqui de um caso muito próximo a diversas situações reais, onde a difusão no sólido é desprezível e onde existe alguma convecção no líquido. Neste caso, a solidificação inicia-se também com a primeira porção sólida apresentando composição  $kC_0$  (veja figura 2.14). Existe a presença de uma pequena camada rica de soluto, próxima à interface de crescimento, devida ao soluto rejeitado pelo sólido e à limitada convecção, que torna o líquido distante dessa interface com a composição homogênea e igual a  $C_\infty$ . A composição das porções sólidas que se formam durante a solidificação é gradativamente mais rica em solutos, e isso pode ser visto na figura 2.14. Alcançado o estado estacionário de solidificação, teremos como solução do problema de distribuição de solutos a seguinte relação:



(a) Situação geométrica



(b) Distribuição final de solutos.

Figura 2.14 - Solidificação sem difusão no sólido e convecção limitada no líquido.

$$\frac{C_L^* - C_S^*}{C_\infty - C_S^*} = \exp \frac{V \cdot \delta}{D_L} \quad (2.21)$$

Observar que se o volume de líquido for muito grande,  $C_\infty = C_0$  pois a composição da massa líquida resulta praticamente inalterada.

#### 2.7.4. Coeficiente efetivo de partição ( $k_e$ )

Torna-se conveniente a definição de um coeficiente de distribuição de solutos que seja a expressão mais verdadeira da progressão do processo de solidificação. Dessa maneira, se

$$k = \frac{C_S^*}{C_L^*} \quad (2.22)$$

é definido no início da solidificação,

$$k_e = \frac{C_S^*}{C_\infty} \quad (2.23)$$

é definido a cada alteração ocorrida na composição do sólido no decorrer do processo de solidificação. Amplamente define-se  $k_e$  como:

$$k_e = \frac{k}{k + (1-k) \exp\left(-\frac{V\delta}{D_L}\right)} \quad (2.24)$$

Da relação acima pode-se, resumidamente, analisar as três situações possíveis de existência de  $k_e$ , a saber:

1ª situação:  $k_e \equiv k$

Ocorre quando  $\frac{V\delta}{D_L} \cong 0$ , ou seja,

a) Velocidade de solidificação (V) maior que velocidade de difu-

são de soluto no sólido ( $v_S$ ) e menor que no líquido ( $v_L$ ), ou seja,  $v_S \ll V \ll v_L$ .

- b) Pequena espessura da camada rica de soluto ( $\delta$ ). Conseguir tal efeito com a agitação eficiente da massa líquida.

2.<sup>a</sup> situação:  $k_e \approx 1$

Ocorre quando  $\frac{V\delta}{D_L}$  tende ao infinito.

Esta situação é fisicamente possível na ausência de convecção ou agitação, tornando-se a camada de difusão bem grande.

3.<sup>a</sup> situação:  $k_e \in [k, 1]$

- a) O valor de  $k_e$  é próximo ao de  $k$  quando existir convecção forte.  
 b) Esse valor estará a meio termo quando a convecção for moderada.  
 c) Será próximo à unidade na ausência de convecção ou agitação.

Definindo  $k_e$ , a distribuição de solutos das fases sólida e líquida segue, também neste caso, a relação de Scheil, onde em vez de  $k$  temos  $k_e$ :

$$C_S^* = k_e C_0 (1-f_S)^{(k_e-1)} \quad (2.19)$$

$$C_L^* = C_0 f_L^{(k_e-1)} \quad (2.20)$$

Observando-se as curvas de distribuição final de solutos da solidificação com convecção limitada com o caso da difusão completa de solutos no líquido tem-se uma clara analogia. Mistura completa no líquido e forte convecção são praticamente a mesma coisa.

## 2.8. CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE CRISTAIS ORIGINA- DOS DO FUNDIDO.

Com base nas técnicas anteriormente relacionadas e no conhecimento do comportamento dos solutos, pode-se classificar tais técnicas em dois processos distintos. Dessa maneira tem-se |10|.

### 2.8.1. Processo conservativo

É aquele no qual a massa do fundido é progressivamente solidificada até ser totalmente consumida. A solidificação unidirecional, o puxamento de fitas e o método CZ se classificam como processo conservativo, onde a distribuição das segregações (impurezas e dopantes) é governada pela equação de Scheil:

$$C_S^* = kC_0 (1-f_S)^{k-1} \quad (2.19)$$

### 2.8.2. Processo não-conservativo

É aquele no qual o material (nutriente) é continuamente adicionado à fase líquida, em substituição à porção removida pela solidificação. Classificam-se aqui os métodos de fusão por zona e a distribuição das segregações é de forma:

$$C_S^* = C_0 [1 - (1-k)\exp(-k \frac{x}{L})] \quad (2.25)$$

A maior diferença entre estas duas classes de processos está na macro-segregação das impurezas do longo do comprimento do cristal crescido. A figura 2.15 indica os diferentes perfis de distribuição de solutos. O processo não-conservativo é empregado na purificação de materiais por permitir a repetibilidade, através das múltiplas passadas da zona líquida, que arrasta as impurezas para as extremidades da barra do material |16|. A aparente eficiência

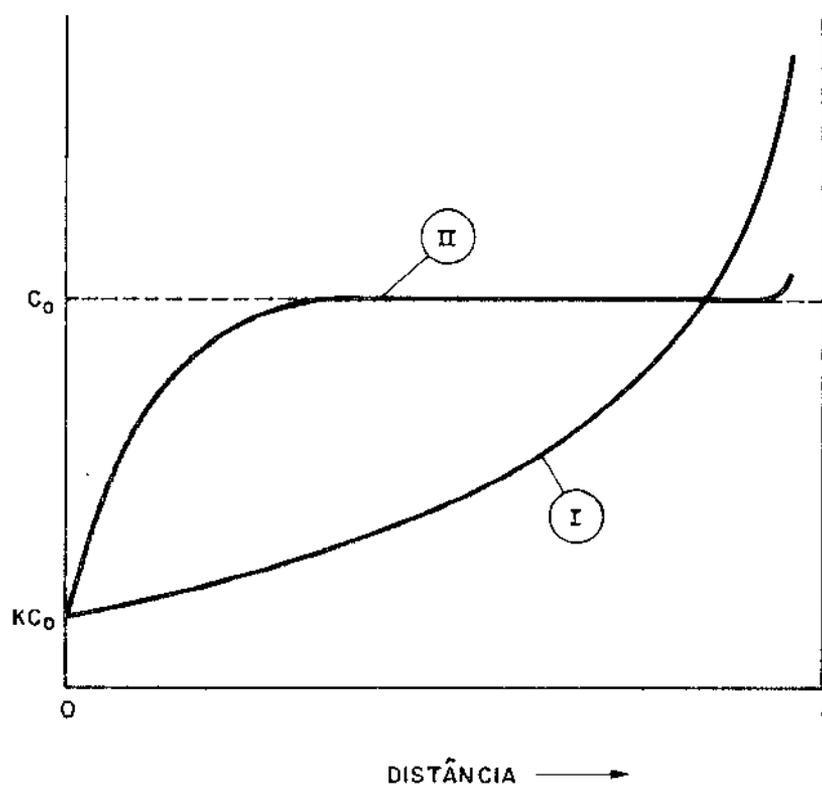


Figura 2.15 - Perfis de distribuição de solutos na I-solidificação normal, e II-fusão por zona. Caso de  $K < 1$ .

da purificação por solidificação normal é desbancada pela ineficácia da repetição do processo.

## 2.9. DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURAS AO LONGO DO CRISTAL EM CRESCIMENTO.

O aperfeiçoamento da técnica de puxamento de monocristais tem sido possível graças às frequentes investigações dos fenômenos térmicos e da difusão de solutos. Modelos térmicos com resultados bem próximos à realidade foram desenvolvidos. Entre outros, cabe destacar os trabalhos de Brice, Arizumi e Kobayashi, Van der Hart e Uelhoff, e Rea [28-31] que serão comentados no desenvolvimento deste item.

### 2.9.1. Fluxos de calor

O processo Czochralski se baseia na extração da massa monocristalina de um material fundido em um cadinho, como já foi descrito anteriormente. Uma semente monocristalina e com baixa densidade de defeitos é mergulhada no fundido e lentamente retirada, possibilitando o surgimento de um cristal único com características geométricas mais ou menos determinadas.

Os fluxos térmicos envolvidos nesse processo são mostrados na figura 2.16. Observar que são três as regiões básicas consideradas no cristal, a saber: semente, pescoço e corpo. Os fluxos de calor  $\dot{q}_1$  e  $\dot{q}'_1$  são originários da massa fundida;  $\dot{q}_2$  é o calor que flui desde a interface, no corpo do cristal;  $\dot{q}_3$  é o calor latente de solidificação;  $\dot{q}_4$  é o calor perdido pela superfície do cristal e  $\dot{q}_5$  é o calor que flui para o fixador da semente. O fluxo de calor cedido pela fonte de potência, em um dado instante, pode ser tomado como:

$$\dot{q}_t = \dot{q}_1 + \dot{q}'_1 \quad (2.26)$$

Além disso, cabe escrever que:

$$\dot{q}_3 = \dot{q}_1 + \dot{q}_2 \quad , \quad e \quad (2.27)$$

$$\dot{q}_3 = \dot{q}_4 + \dot{q}_5 \quad (2.28)$$

### 2.9.2. Equacionamento térmico

Para um ponto qualquer do cristal a acumulação de calor será dada pela equação |30|:

$$\text{div } [KV^2T(r,z,t)] - \rho c \frac{dT(r,z,t)}{dt} = 0 \quad (2.29)$$

Considerando-se o cristal como um cilindro em crescimento, onde a condutividade térmica seja independente da temperatura pode-se escrever:

$$\left[ K \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - V_p \rho c \frac{\partial}{\partial z} - \rho c \frac{\partial}{\partial t} \right] * T(r,z,t) = 0 \quad (2.30)$$

Como se apresenta, a resolução desta equação requer um árduo trabalho quando se é possível simplificá-la sem que erro relevante seja introduzido. Brice |28|, um dos mais importantes estudiosos da térmica do processamento de cristais, assevera a possibilidade de se desprezar os dois últimos termos da equação (2.30). O termo dependente do tempo pode ser desprezado por evidências experimentais. O penúltimo termo,  $V_p \cdot \rho \cdot c \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial z}$ , é assumida como nulo quando o crescimento do cristal se dá a taxas moderadas de crescimento (menores que a metade da  $V_p$  máxima possível empiricamente, por exemplo) e diâmetros pequenos ou médios.

Além disso, para semicondutores e refratários, após certo ponto, a temperatura já não se distribui em função do comprimento do cristal ( $6 R_C^{1/2}$  é esse comprimento crítico para o germânio |28|). Ou seja, a partir de certo comprimento do cristal em crescimento a condução de calor pelo seu corpo é desprezível face ao calor perdido por sua superfície.

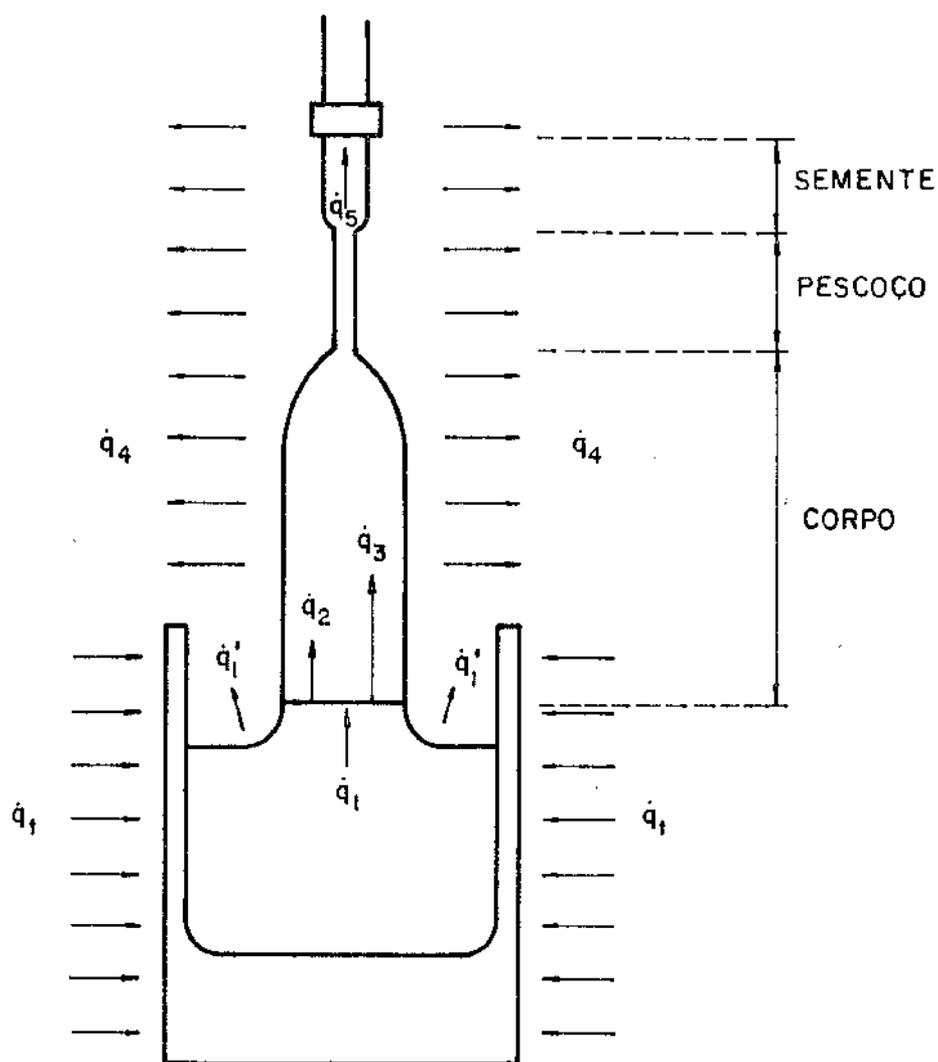


Figura 2.16- Fluxos térmicos durante o crescimento do cristal:

$$\dot{q}_1 + \dot{q}_2 = \dot{q}_3 = \dot{q}_4 + \dot{q}_5 \text{ e } \dot{q} = \dot{q}_1 + \dot{q}_1' .$$

#### 2.9.4. A radiação térmica

Observada a figura 2.17, que dá uma panorâmica geral do forno de crescimento de cristais, nota-se que o calor líquido trocado pela superfície do cristal crescido à baixa pressão de argônio, será apenas devido às trocas de radiações que se dão entre as superfícies que se "vêem". Desse modo, o calor perdido pela superfície do cristal (sinal positivo) ou ganho (sinal negativo) pode ser quantificado da seguinte forma [29]:

$$\dot{q}_R = \epsilon_1 \sigma \sum_{i=1}^N \epsilon_i f_{1i} (T_1^4 - T_i^4) \quad (2.32)$$

Segundo a figura apresentada podem ser identificadas N=6 superfícies de troca térmica.

Arizumi e Kobayashi [29] e Rea [31] assumem que as temperaturas superficiais  $T_4$ ,  $T_5$  e  $T_6$  são iguais à temperatura média do ambiente da câmara; e consideram como relevante apenas as trocas entre as superfícies 1,2,3 e uma superfície genérica à temperatura  $T_0$ . Ainda, Kobayashi et alii consideram o ambiente como um corpo negro, e Rea reconhece a grosseira aproximação que comete ao assumir uma  $T_{amb}$ , mas garante que pouca influência isso tem sobre a taxa de puxamento do cristal, que é o seu grande interesse. Van der Hart et alii [30] não aceitam a medida direta de  $T_0$  pela dificuldade em obtê-la sem a interferência da radiação no termopar ou mesmo do fluxo gasoso, se for este significativo, e consideram viável conceituar  $T_0$  como a temperatura de vizinhança do cristal. Consideram que a superfície do cristal troca calor apenas com o fundido e com a parede da câmara. Desprezam a radiação emitida pela parede do cadinho, mesmo à medida em que o nível do fundido no cadinho abaixa, o que sem dúvida acarreta erros na distribuição térmica de cristais bem desenvolvidos. Assumem, ainda, que cada ponto da superfície do cristal "vê" as superfícies de interação térmica de maneira hemisférica, o que lhes facilita o cálculo dos fatores de forma, tal que  $f_{1,2} + f_{1,3} = 1$  e, portanto, a determinação da temperatura da vizinhança da superfície do cristal fica como:

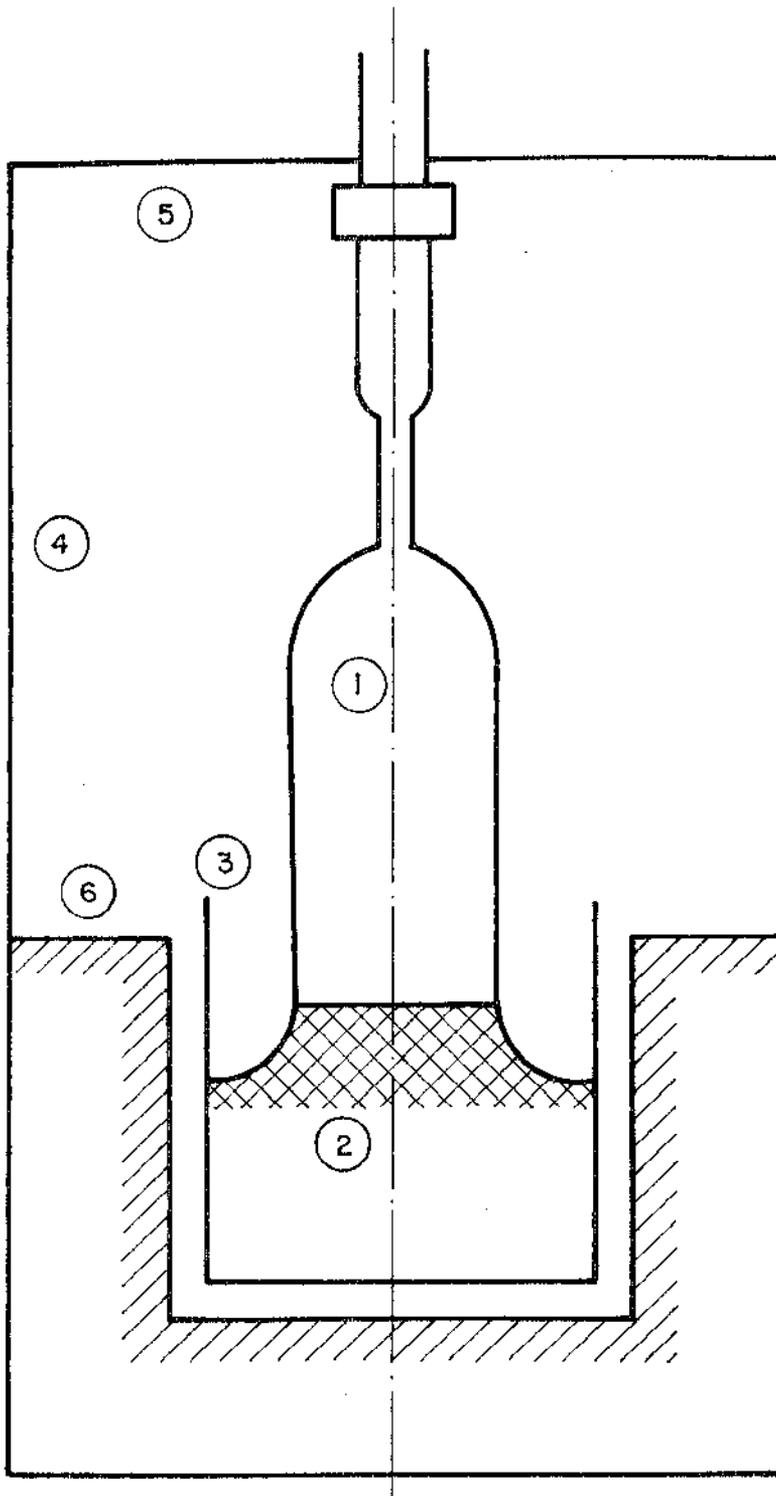


Fig. 2.17 - Superfícies "vistas" pela superfície 1 (cristal):

- 2 - fundido
- 3 - cadinho
- 4 - parede lateral da câmara
- 5 - parede superior da câmara
- 6 - blindagem térmica

$$T_o = [\epsilon_2 T_2^4 f_{1,2} + \epsilon_3 T_3^4 (1-f_{1,2})]^{1/4} \quad (2.33)$$

Dessa maneira o calor radiado da superfície do cristal será:

$$\dot{q}_R = \epsilon_C \sigma (T_C^4 - T_o^4) \quad (2.34)$$

É importante perceber que se houver baixa pressão de gás inerte na câmara de crescimento e sendo o cristal semiconductor não muito pequeno; pode-se afirmar que o calor latente de solidificação gerado na interface e o calor conduzido através desta, do líquido para o sólido, será perdido ao longo do corpo cristalino basicamente pela irradiação térmica da sua superfície. Ou seja, está-se presumindo a validade da unidimensionalidade da transferência do calor no processo de crescimento do cristal. Considerando-se as simplificações já discutidas anteriormente, a equação (2.30) ficará:

$$k \frac{\partial^2 T(z)}{\partial z^2} - \frac{\dot{Q}_R}{\Omega} = 0 \quad (2.35)$$

onde  $\dot{Q}_R$  é o calor perdido por radiação e  $\Omega$  é o volume do cristal que irradia, e se considerado cilíndrico tem-se:

$$\dot{Q}_R = 2\pi R_C L \dot{q}_R \quad (2.36)$$

$$\pi = \pi R_C^2 L \quad (2.37)$$

Substituindo-se (2.36) e (2.37) em (2.35) pode-se escrever:

$$k \frac{\partial^2 T(z)}{\partial z^2} - \frac{2}{R_C} \dot{q}_R = 0, \quad (2.38)$$

e  $\dot{q}_R$  pode ser escrito de forma linearizada como,

$$\dot{q}_R = \lambda (T_C - T_O) \quad (2.39)$$

Por vias diferentes, Van der Hart et alii [30] e Rea [31] chegaram a essa mesma relação (2.38). Essa relação (2.38) é consistente com o perfil de distribuição de temperatura radial parabólico e não leva a nenhum erro sério na distribuição axial teórica de temperatura [31].

*Perfil térmico ao longo do cristal*

A solução dessa equação (2.38) é bastante simples, e como condições de contorno tem-se:

(a) na interface:  $T(0) = T_F$  ;  $z=0$

(b) no topo do cristal:  $k(L) \frac{\partial T(L)}{\partial z} = \dot{q}_K(L)$ ;  $z=L$

A distribuição axial de temperaturas ao longo do cristal é dada pela seguinte relação exponencial [30]:

$$T(z) = A \exp(pz) + B \exp(-pz) + T_O, \quad (2.40)$$

com: 
$$p = \left( \frac{2 \lambda(z)}{K(z) \cdot R_C} \right)^{1/2} \quad (2.41)$$

$$K(z) = \frac{k_F T_F}{T(z)} \quad (2.42)$$

$$\lambda(z) = \varepsilon_C \sigma (T^2(R_C, z) + T_O^2(z)) (T(R_C, z) + T_O(z)) \quad (2.43)$$

As constantes A e B são facilmente determinadas a partir das condições de contorno (a) e (b). O calor conduzido no topo do cristal  $\dot{q}_K$ , pode ser considerado nulo se o cristal for suficientemente longo para tornar o gradiente térmico axial próximo de zero ou, além

disso, a sua magnitude ser desprezível comparada às transferências térmicas por radiação ou convecção. Isto simplificaria mais ainda a solução do problema térmico, tornando a condição de contorno (b):

(b') Condição de calor nula ou desprezível no topo do cristal:

$$\frac{\partial T(L)}{\partial z} = 0 \quad ; \quad z = (L)$$

As condições assumidas são:

- 1- cristal isotrópico
- 2- densidade do cristal constante
- 3- calor específico constante
- 4- interface sólido-líquido constante.

A determinação da distribuição térmica, ponto a ponto, ao longo do cristal reclama o auxílio do computador, como será demonstrado na discussão acerca do método térmico e apresentada no apêndice 2, desenvolvido para a ajuda na avaliação da qualidade dos cristais obtidos pelo equipamento Czochralski ora construído.

#### 2.9.5. Taxa de puxamento e diâmetro do cristal

O fenômeno do estrangulamento do cristal se dá quando é aumentada a sua taxa de extração, e a sua expansão, quando essa taxa é diminuída. Esse fato pode ser entendido com a seguinte relação entre o raio do cristal e a taxa de puxamento [3]:

$$R_C = \frac{\alpha}{V_P + \beta} \quad (2.44)$$

onde  $\alpha$  é uma constante e  $\beta$  é definido por:

$$\beta = \frac{K_F}{L\rho_F} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.45)$$

A relação (2.44) mostra claramente a dependência inversa entre a taxa de puxamento e o raio do cristal. Uma interessante análise dinâmica dessa propriedade pode ser efetuada observando a figura 2.18. Mantida a mesma taxa de puxamento e aumentada a potência (e conseqüentemente a temperatura do fundido) ocorre o estrangulamento do cristal. De outro modo, para aumentar o diâmetro do cristal ou se diminui a potência cedida ao fundido (conservando-se a mesma taxa de crescimento), ou se diminui a taxa de crescimento (mantendo-se a potência cedida ao fundido). Da relação (2.45), pode-se analisar também os efeitos da instabilidade da potência cedida ao fundido no diâmetro do cristal, pois se:

$$\beta = \frac{k_F}{L\rho_F} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad , \quad (2.45)$$

multiplicando-se e dividindo por  $\partial t$ :

$$\beta = \frac{k_F}{L\rho_F} \cdot \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)}{\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)} \quad , \quad (2.47)$$

e como  $\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right) = V_p$  (2.48)

teremos  $\beta = \frac{k_F}{L\rho_F V_p} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$  (2.49)

Assim como alterações em  $V_p$  têm como consequência alterações no raio do cristal, quanto menor esse raio mais suscetível se torna o cristal às flutuações térmicas. Tais flutuações estão fixadas pelo desempenho, capacidade e confiabilidade do controlador de potência do forno. Observe a figura 2.19.

#### 2.9.6. Taxa máxima de puxamento

A velocidade de crescimento serve para governar o diâmetro requerido ao cristal e é o principal parâmetro para o contro-

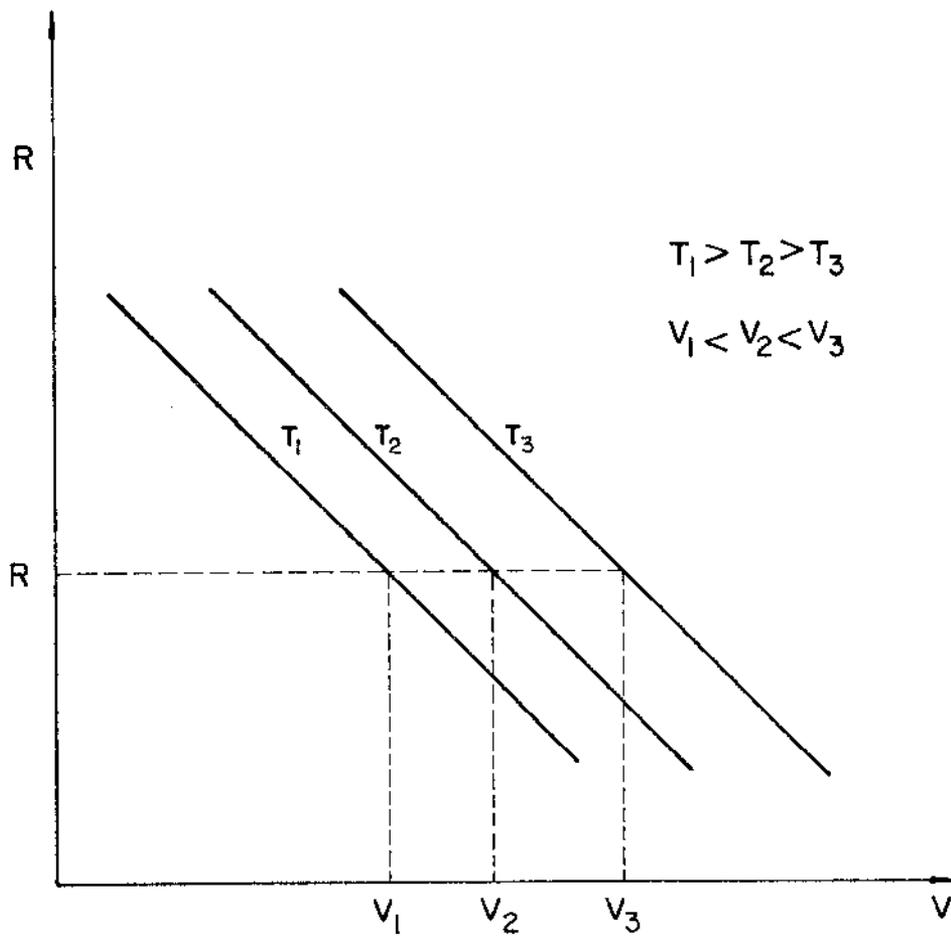
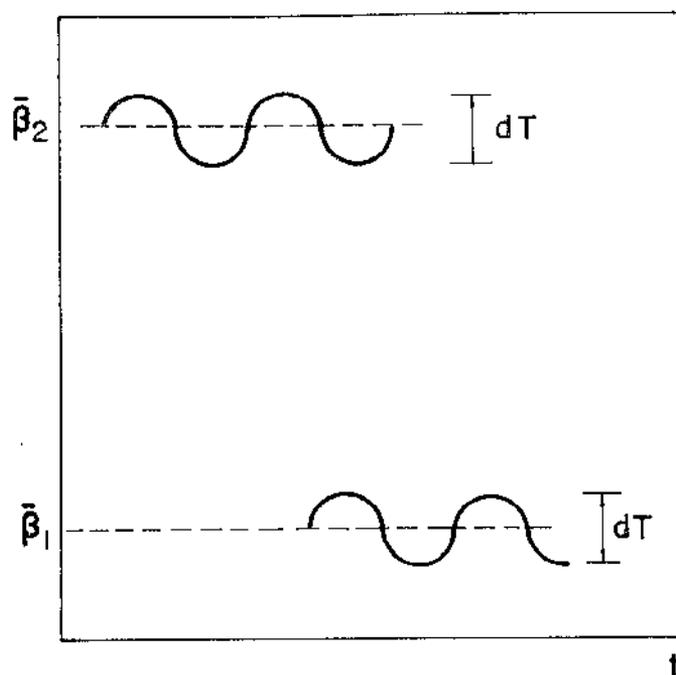


Figura 2.18 - Relação entre o raio do cristal (R), a velocidade de puxamento (V) e a temperatura do fundido (T).



$$\beta = \frac{\lambda_F}{L \rho_F V} \cdot \frac{\delta T}{\delta t}$$

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{e} \quad \frac{dT}{\bar{\beta}_2} < \frac{dT}{\bar{\beta}_1}$$

Figura 2.19 - Efeito da flutuação térmica ( $\frac{\delta T}{\delta t}$ ) e da velocidade de puxamento ( $V$ ) sobre o raio do cristal ( $R$ ).

le da sua geometria. Uma alta taxa de crescimento é desejada por fatores econômicos, mas é limitada pela perfeição cristalina necessária. A máxima taxa de puxamento viável ao crescimento de um monocristal é ditada pela seguinte relação (3.32):

$$V_{pm\acute{a}x} = \frac{0,8}{\rho_c Q_F} \left( \frac{2\sigma_E K_F T_F^5}{3R_C} \right)^{1/2} \quad (2.46)$$

Portanto, a taxa máxima de puxamento depende apenas das propriedades do material e de sua característica geométrica. A presença da constante 0,8 é recomendada pela prática de crescimento de cristais livres de defeitos estruturais e de altos gradientes de distribuição de soluto [32]. Uma pertinente discussão acerca da taxa máxima de puxamento pode ser encontrada no trabalho de Rea [31]. Ravi [19] apresenta uma comparação entre as taxas máximas de puxamento obtidas por alguns pesquisadores, que está reproduzida na figura 2.20. Com o aumento do cristal requerido a taxa de puxamento tem de ser diminuída; e tentativas em mantê-la alta tem como efeito o comprometimento da qualidade do cristal. Os diâmetros típicos de cristais obtidos, ensaiam já uma padronização universal e, são encontrados como as seguintes medidas: 75mm, 100mm, 125mm e 150mm. A moderna tecnologia de obtenção de cristais produz amplamente cristais com diâmetro de 75mm [31]. A razão da diferença de previsão das máximas taxas de puxamento entre os modelos mostrados na figura 2.20 está nas diferentes condições assumidas e nas simplificações efetuadas. Deve ser ressaltado aqui que o modelo térmico assumido neste trabalho, apesar das simplificações efetuadas, tem uma boa concordância com os resultados obtidos por Rea [31] e isto pode ser observado no apêndice 2.

## 2.10. FORMA E POSIÇÃO DA INTERFACE

Durante o crescimento do cristal raramente a interface sólido-líquido é plana. À medida que o processo do crescimento se desenvolve alteram-se as condições térmicas que a interface é submetida. O nível do fundido cai no cadinho deixando exposta uma maior porção de sua parede, que tem temperatura maior que o fundi

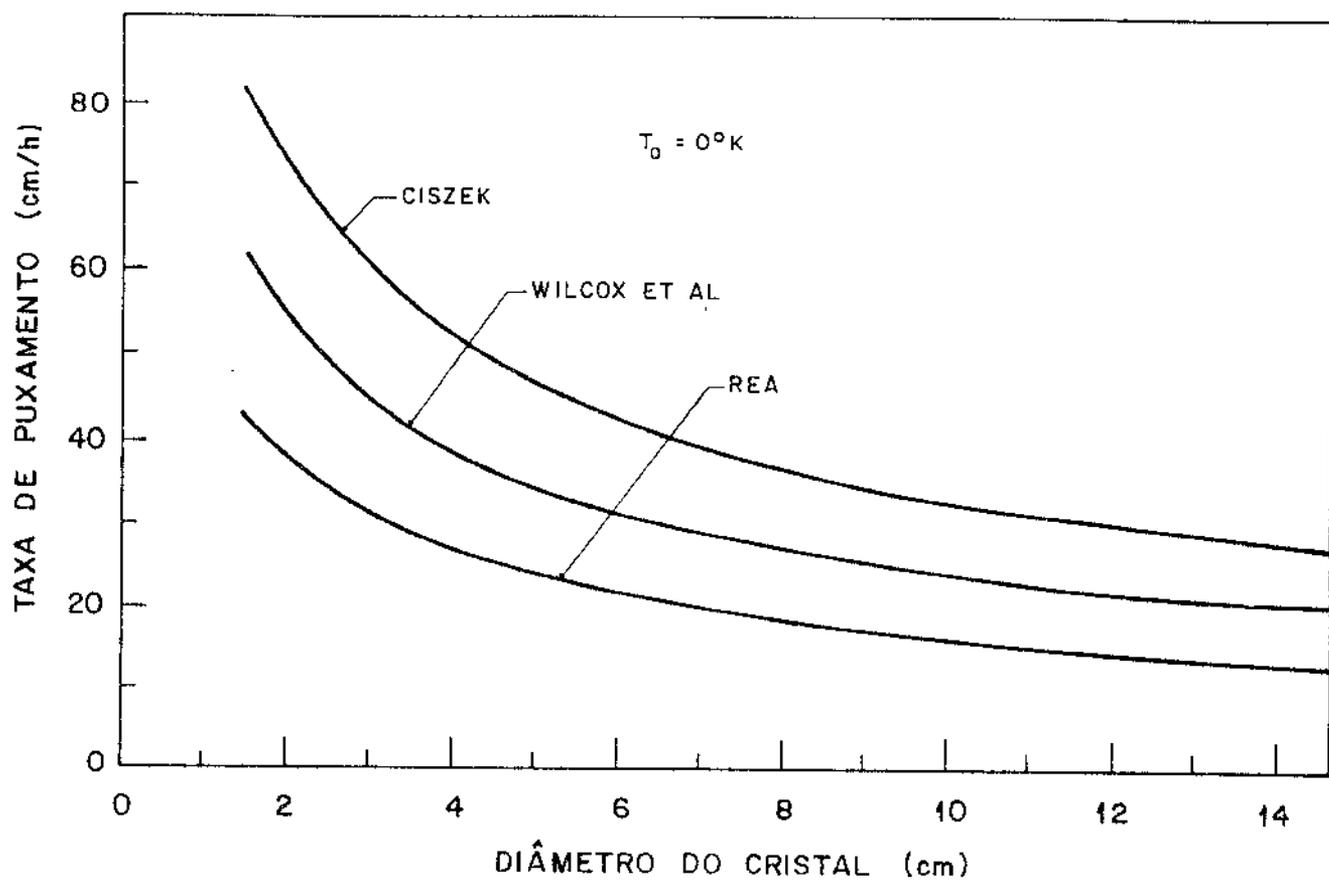


Figura 2.20 - Comparação entre as curvas de velocidade máxima de puxamento obtidas por Ciszek, Wilcox et alii e Rea, por Ravi [11].

do. Desse modo, a interface passa a receber uma maior quantidade de calor radiado da parede do cadinho; e não só a interface em si, como também uma maior parcela do corpo cristalino recebe tal radiação, alterando-se as condições de troca térmica. Alterações térmicas, na taxa de puxamento, nas rotações do cadinho e da semente, etc influenciam a forma da isoterma  $T_F$ . Nesse aspecto, entre outros estudos, cabe salientar algumas das conclusões de Arizumi et alii [29,33], que serão listadas a seguir:

- a distribuição axial de temperaturas próximo à interface é quase linear.

- o máximo gradiente térmico axial se dá logo à frente da interface, o que também é confirmado por Brice [28], somente que isso é válido quando calor é absorvido perto da interface (radiação ou convecção).

- a forma da interface é menos côncava quando a atmosfera ambiente é vácuo que, gás.

- à medida que o comprimento do cristal aumenta a interface pode passar de côncava para plana.

- numa atmosfera gasosa a interface permanece côncava mesmo com a queda do nível do fundido.

- numa atmosfera a vácuo, com a queda do nível do fundido, a interface passa de côncava para convexa.

- com o aumento da temperatura do cadinho a forma da interface varia de côncava para plana e, posteriormente, para convexa e diminui a taxa de crescimento do cristal.

Quanto à posição da interface, cuidados devem ser tomados durante o crescimento do cristal, pois duas são as situações limites. Primeiramente, se o fundido estiver superaquecido, a isoterma estará localizada acima do nível do fundido. Se a tensão superficial não suportar o peso da coluna líquida, esta se precipita dando-se a separação física das fases sólida e líquida. Segunda, se por algum motivo a isoterma estiver abaixo do nível do fundido, torna-se difícil o controle do processo de se obter cristais, com alguma margem de sucesso.

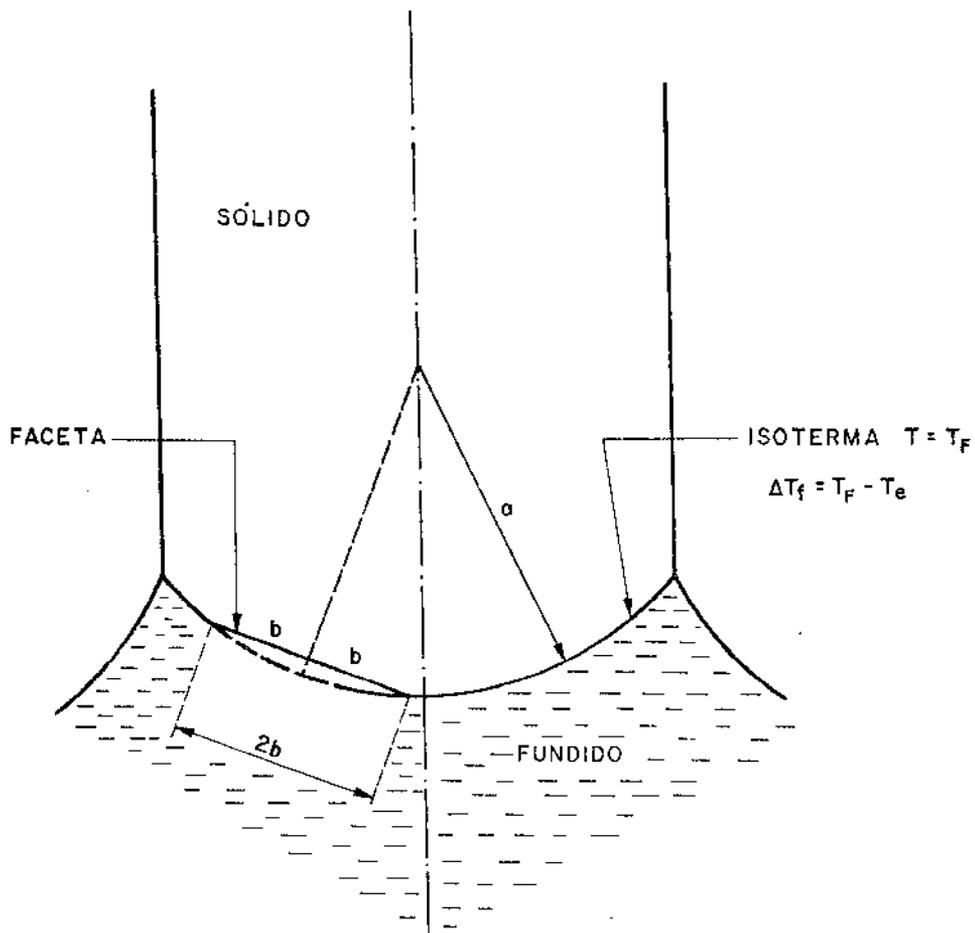


Figura 2.21 - Faceta na interface do cristal em crescimento [18].

Como já foi comentado anteriormente, ao se tratar da morfologia da interface, dá-se o nome de facetamento quando a interface real não é coincidente com a isoterma  $T_F$ . Brice [25] determinou o que chamou de raio da faceta, que é uma dimensão típica dos diversos planos de facetas, quantificado da seguinte forma:

$$b = \frac{2 a \Delta T_F}{\frac{\partial T}{\partial z}}^{1/2} \quad (2.50)$$

onde  $\Delta T_F$  é a diferença entre a isoterma  $T_F$  e a temperatura da interface real.

A figura 2.21 esquematiza essa interessante proposição que permite um maior controle dessa propriedade dos semicondutores, que dificulta na obtenção de monocristais.

## 2.11. OBTENÇÃO DE CRISTAIS DE ALTA QUALIDADE

Após terem sido delineados os aspectos de difusão de soluto e de distribuição térmica no processamento de cristais pela técnica Czochralski, tratar-se-á agora dos problemas mais comuns e dos cuidados necessários à prática do crescimento de cristais de silício quase perfeitos. Existe uma gama enorme de aabordagem desse problema e aqui não será possível comentar todos os trabalhos conhecidos. Serão indicados os principais problemas surgidos no crescimento de cristais de silício e as soluções encontradas por um elenco significativo de pesquisadores.

Os principais defeitos introduzidos no cristal durante o seu processamento são as discordâncias, os microdefeitos e as heterogeneidades resistivas [19]. A presença de defeitos no material não é aceitável pois interferem nas suas propriedades elétricas, de modo comprometedor. Idealmente se espera obter o cristal perfeito estruturalmente e altamente puro. Quando for dopado durante o crescimento, que não haja fortes gradientes de concentração do soluto no sólido.

### 2.11.1. Discordâncias

Entende-se como discordância o "defeito de linha na regularidade de uma estrutura cristalina" [34]. É dita "em cunha" quando sua linha de discordância tem orientação perpendicular ao seu vetor de Burgers; e em "espiral" (ou "hélice") quando essa orientação é paralela a tal vetor. As discordâncias têm como causas principais as tensões termodinâmicas, as condensações de defeitos pontuais e os efeitos químicos.

*Tensões termomecânicas* - Gradientes térmicos não uniformes durante o crescimento do cristal podem causar deformações plásticas no sólido e resultar na geração de discordâncias [35,36]. As possibilidades de aparecimento de gradientes térmicos não-uniformes se dão nas situações de:

- perdas radiais de calor
- crescimento do cristal
- rotação do cristal em torno de seu próprio eixo.

*Condensações de defeitos pontuais* - Quando a concentração de vazios ou defeitos intersticiais, no cristal em crescimento, ultrapassa a concentração de defeitos pontuais a dada temperatura, ocorre a aglomeração dos defeitos em excesso que se transformam em discordância [19]. Tais defeitos pontuais são conhecidos também como microdefeitos.

*Efeitos químicos* - Quando o cristal contém impurezas devido à dopagem ou involuntariamente, poderá ocorrer mudanças localizadas no parâmetro de rede do material resultando em discordâncias [19].

*Formas de evitar discordâncias* - A principal medida para se obter cristais livres de discordâncias é a utilização da técnica de Dash [37]. Segundo esta técnica ao se estrangular o raio do cristal, no início do seu crescimento (formação do pescoço), até o mínimo possível, as discordâncias da semente tendem a migrarem para a superfície do cristal. Como no corpo do cristal não ocorre geração espontânea de discordâncias, estas podem ser praticamente eliminadas utilizando-se sementes com orientação cristalina  $[111]$  [35,37]

### 2.11.2. Microdefeitos |19|

Na ausência de uma preocupante densidade de discordâncias, as atenções à qualidade do cristal se voltam para esse novo tipo de defeito, somente encontrados nos semicondutores. São chamados de microdefeitos por sua minúscula dimensão. Sua disposição é em espiral ao longo do cristal e não dependem da orientação cristalográfica. Existem dois tipos básicos de microdefeitos denominados A e B.

*Microdefeitos A* - São os maiores microdefeitos que se apresentam como malhas de discordâncias minúsculas, com cada defeito tendo dimensão entre 1 e 3  $\mu\text{m}$ . Essas malhas assumem diversas formas complexas. Num corte longitudinal no cilindro cristalino são localizados afastados da sua superfície.

*Microdefeitos B* - São os menores microdefeitos e se localizam por todo o cristal, inclusive na sua periferia. Têm associados a si alguma impureza e suas dimensões variam entre 600 e 800  $\text{Å}$ .

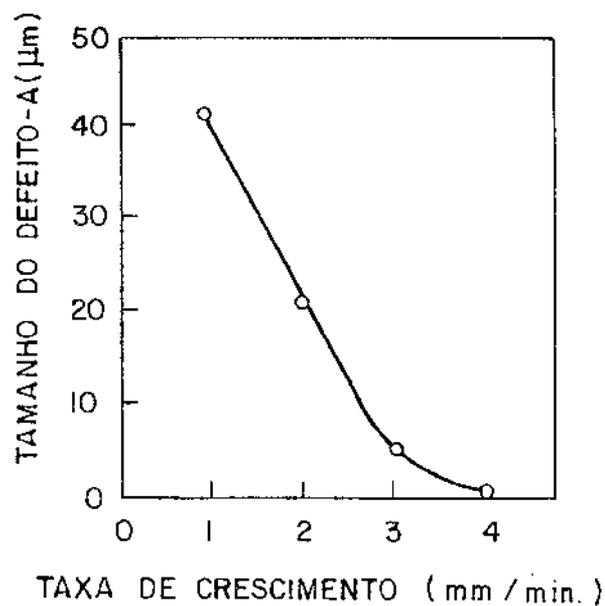
Existem duas teorias explicativas dos microdefeitos que são:

- 1- Formação complexa de vazios de oxigênio, e
- 2- Formação complexa de interstício de impurezas.

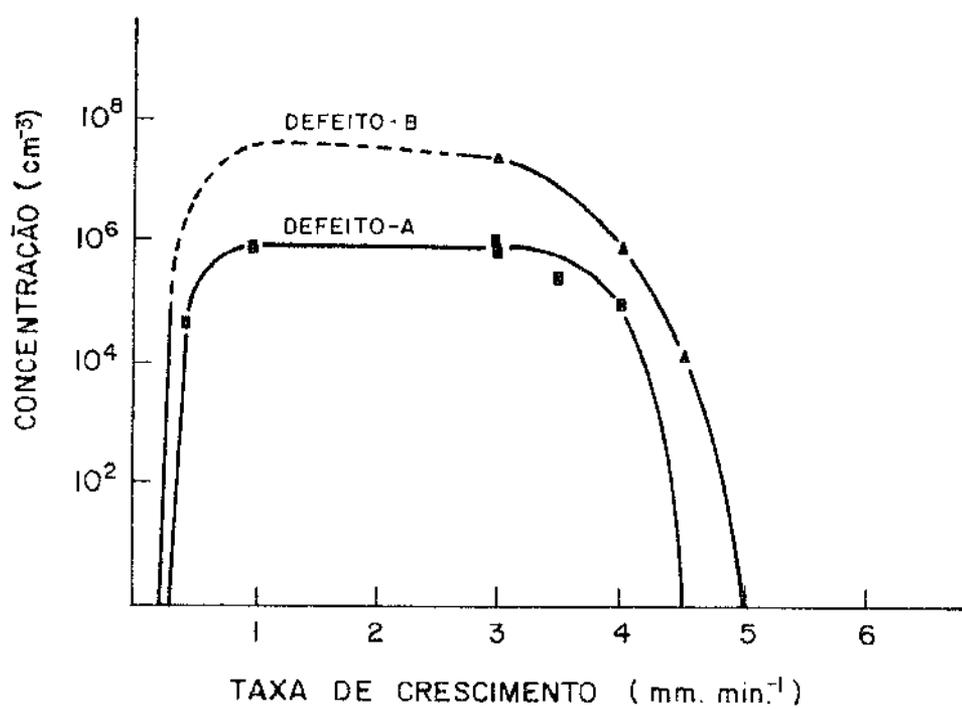
Segundo a primeira teoria átomos de oxigênio funcionariam como nucleantes de vazios, que uma vez reunidos ou acumulados, implicariam em microdefeitos.

A segunda teoria afirma que a maior parte dos defeitos cristalográficos encontrados no silício é extrínseca (ou intersticial) que devida a vazios. As principais impurezas associadas a esses defeitos são o carbono e oxigênio, principalmente o primeiro. Considera-se que o microdefeito A, surgido a temperaturas inferiores à formação do microdefeito B, seja o produto da transformação desse último durante o resfriamento do cristal.

*Formas de evitar microdefeitos* - Os microdefeitos do tipo A (relacionados às discordâncias) podem ser minimizados ou evitados utilizando-se a técnica de Dash |37|. Roksnoer et alii |38| estabelecem que o cristal livre de defeitos não deve ter um resfriamento



(a)



(b)

Figura 2.22 - Relação entre os microdefeitos e a taxa de crescimento do cristal.

(a) Tamanho x crescimento; (b) Concentração x crescimento.

acima de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Ravi [19] relaciona três condições para suprimir os microdefeitos:

- 1- minimização do conteúdo de carbono no cristal.
- 2- crescimento do cristal a taxas inferiores a  $1,2\text{ cm/h}$  ( $0,2\text{ mm/min}$ ) ou acima de  $30\text{ cm/h}$  ( $5\text{mm/min}$ ), observar as figuras 2.22 (a) e (b).
- 3- minimização das refusões (flutuações térmicas), através de um projeto do equipamento, cuidadoso quanto aos aspectos mecânicos e térmicos.

Tais condições listadas acima são incompatíveis em escala comercial, pois limitam o diâmetro do cristal pela taxa de crescimento, excessivo tempo de operação do equipamento (com gastos de energia, material e mão-de-obra especializada) a baixas taxas de crescimento, e alto custo do equipamento mais sofisticado.

### 2.11.3. Heterogeneidades resistivas

Além da heterogeneidade de distribuição dos microdefeitos tipo A, existem certas impurezas que têm um perfil de distribuição no sólido, próximo a tais defeitos, e também são denominadas estrias. São mais evidentes em materiais dopados, o que indica que surgem da variação local da composição química. As causas do seu aparecimento são duas:

- 1- Ausência de simetria em torno do eixo do cristal, de modo que ao rodar se submete a diferentes temperaturas e experimenta diferentes taxas de solidificação.
- 2- Oscilações da temperatura do fundido, que alteram as condições de solidificação.

Estas duas causas das estrias têm a mesma essência, qual seja, a incorporação, por parte do sólido, de impurezas numa intensidade cíclica. As estrias não resultam em defeitos cristalográficos propriamente ditos [19], mas ocasionam pequenas mudanças no parâmetro de rede do cristal. Essas pequenas alterações, além de originarem tensões localizadas, modificam as propriedades elétricas do cristal [39]. A concentração das impurezas das estrias pode ser

determinada com a aplicação da teoria de difusão de solutos, já delineada anteriormente, onde os coeficientes de distribuição de solutos das impurezas mais frequentes são [19]:

Oxigênio: 0,5 ou  $1,25 \pm 0,17$

Carbono: 0,07

Boro: 0,8

Fósforo: 0,35

*Formas de evitar heterogeneidade (estrias)* - De certo modo, as providências tomadas para a eliminação completa das estrias são incompatíveis [19]. Entretanto, eliminando-se as oscilações térmicas no líquido poder-se-ã diminuí-las bastante. Para tanto, deve-se reduzir o gradiente térmico (que dificulta o crescimento do cristal e provoca o facetamento da interface) ou usar chicanas homogeneizadoras do fundido. Clara está a dificuldade e o custo desta última alternativa. No entanto, uma aproximação de tal efeito pode ser conseguida, mantendo-se o nível do líquido no cadinho sempre abaixo da metade da sua altura. Esta opção tem como contrapartida uma maior dificuldade do controle do crescimento [39]. Um aumento da velocidade de puxamento leva a um aumento das estrias até certo nível, quando então se estabiliza [19]. Como se vê, uma vez mais surge a inter-relação entre gradiente térmico, taxa de crescimento e diâmetro do cristal, e o problema da perfeição cristalográfica e da homogeneidade requeridas ao cristal semiconductor, destinado às aplicações eletrônicas. Ravi [19] cita as possibilidades de correção de defeitos dos cristais, após a sua obtenção, como é o caso do recozimento a que são submetidos os cristais estriados de solutos. E lembra que a única técnica capaz de produzir cristais de silício dopados homogeneamente (tipo N), é a dopagem por transmutação de neutrons.

## CAPÍTULO 3

### REQUISITOS DE PROJETO DO EQUIPAMENTO E METODOLOGIA DE EXECUÇÃO DO TRABALHO

#### 3.1. INTRODUÇÃO

As variáveis envolvidas no processo CZ devem estar sob estrito controle durante a operação de crescimento do cristal. Essas variáveis são importantes na fixação dos requisitos básicos do projeto do equipamento CZ. Entretanto, a viabilização prática de tal projeto necessita também de uma metodologia de ação bem definida, sem a qual a complexidade de problemas e soluções certamente comprometeriam todo o trabalho. Desse modo, este capítulo fixa os requisitos técnicos, relaciona a gama de materiais pertinentes e esclarece o procedimento metodológico deste trabalho; pois são estes, aspectos da maior importância para a construção do equipamento CZ a que se propôs esta linha de pesquisa.

#### 3.2. VARIÁVEIS DO PROCESSO CZ

Sinteticamente as variáveis do processo CZ estão relacionadas a seguir, o que permite a sua visão em conjunto. Deve estar bem claro que agora interessam apenas as variáveis técnicas do processo em si, ou seja, a qualidade da carga de silício, a qualidade da semente e os procedimentos de limpeza de todo o sistema devem estar sob controle. Desse modo temos:

- 1 - Temperatura do fundido: a taxa de crescimento do cristal também é função da temperatura do fundido e é determinada pela energia cedida pelo resistor ou espiras de indução.
- 2 - Translação da semente (ou cristal): a translação da semente atua sobre a taxa de crescimento do cristal. O controle da rotação do motor do mecanismo de translação da semente permite a alteração ou manutenção da taxa de puxamento desejada.

- 3 - Rotação da semente (ou cristal): a forma cilíndrica do cristal é determinada pelo crescimento controlado e pela sua rotação durante a solidificação. A rotação do cristal atua, ainda na agitação do líquido, que pode interessar à sua maior homogeneização. O controle dessa rotação se dá pelo controle do mecanismo de rotação do cristal.
- 4 - Translação do cadinho: a necessidade de se manter o nível do fundido constante em relação a um referencial fixo no forno, ou seja, a necessidade de se manter a interface sólido-líquido no mesmo ponto (compensando assim o material retirado do fundido pela solidificação) justifica a translação do cadinho. Controlando-se a rotação do motor do mecanismo de translação do cadinho, controla-se a sua própria translação.
- 5 - Rotação do cadinho: a agitação do fundido é bastante incrementada pela rotação do cadinho, que se pode dar segundo a rotação do cristal (iso-rotação), ou contrária a esta (contra-rotação). Aqui, também, o controle da rotação se dá pelo controle da velocidade de saída do motor do mecanismo de rotação do cadinho.
- 6 - Água de refrigeração: a refrigeração de partes e componentes do equipamento, diretamente ligados ao forno, serve para dissipar o calor que se perde no processo. A maior vazão e/ou temperatura menor da água aumentam o desempenho da troca térmica. O controle da temperatura de saída da água serve para a proteção do equipamento, diante dos riscos de sua danificação térmica.
- 7 - Atmosfera inerte: um ambiente inerte se faz necessário no sentido de evitar a contaminação do fundido e o comprometimento do processo. Além disto, a temperatura do gás inerte deve ser conhecida e controlada por seu efeito de resfriamento do cristal formado. Normalmente, no crescimento de cristais controla-se |40|:
  - a) a temperatura do fundido, pelo fluxo térmico;
  - b) a agitação do fundido, pela rotação do cristal e/ou fundido; e
  - c) a taxa de puxamento (diâmetro do cristal), mormente pela

translação do cristal e do cadinho, conquanto a temperatura do fundido também esteja sob controle.

### 3.3. IDENTIFICAÇÃO DOS SISTEMAS DE TRABALHO DE UM EQUIPAMENTO CZ

Após efetuada a exposição das variáveis técnicas do processo CZ no item anterior, pode-se identificar os principais sistemas de trabalho do equipamento CZ. A identificação de sistemas de trabalho é útil por permitir uma racionalização dos esforços durante o projeto, maior coordenação dos trabalhos durante a construção do equipamento, e maior capacidade de análise e controle do equipamento tocante seu desempenho. Portanto, neste trabalho, identificou-se os seguintes sistemas:

- 1 - Sistema de aquecimento: este sistema é representado pela fonte alimentadora de potência, que pode ser resistiva ou indutiva. Assim, a temperatura do fundido está na dependência da energia cedida pelo sistema de aquecimento.
- 2 - Sistema de acionamento: a rotação e a translação do cristal e do cadinho são entendidas como produto de um sistema de acionamento. Tal sistema é composto pelos motores, redutores, fusos, etc. que permitem a realização dos movimentos desejados ao cristal e ao cadinho, tanto em nível qualitativo quanto quantitativo.
- 3 - Sistema de refrigeração: é este sistema que permite que a água de refrigeração possa dissipar o calor perdido no processo de crescimento do cristal. Compõe-se dos circuitos de água das partes e componentes do equipamento que requeiram proteção face ao aquecimento.
- 4 - Sistema de atmosfera inerte: a necessidade de evacuar o ar da câmara de trabalho, para a viabilização da fusão e crescimento do cristal sem a presença de elementos reativos, justifica a presença do sistema de atmosfera inerte. Este sistema se compõe de dois subsistemas: sistema de vácuo e sistema de gás inerte. O sistema de vácuo permite a retirada dos gases do interior da câmara de modo intermitente. O sistema de gás

inerte permite que o processo de crescimento do cristal se dê a pressões moderadas, ou mesmo inexistentes, o que depende do nível de resfriamento desejado ao cristal ou da pressão de vapor do fundido.

- 5 - Sistema do forno: Além desses sistemas identificados, deve-se aqui salientar o sistema do forno, por ser este a razão da existência dos outros. O sistema do forno é representado por todo o arranjo interno da câmara que permite uma fusão e manutenção do líquido nas condições termodinâmicas eficientes.

Os controles de funcionamento de cada um destes sistemas, na medida do possível, devem estar centralizados num painel de controle, o que facilita o trabalho do operador da máquina. A não identificação de um sistema de controle propriamente dito se justifica no fato de que cada sistema tem sua forma específica de controle. A figura 3.1 esquematiza os sistemas de trabalho que acabam de ser relacionados e suas participações no equipamento CZ.

#### 3.4. METODOLOGIA DA CONCEPÇÃO E EXECUÇÃO DO EQUIPAMENTO CZ

Durante o capítulo 2 foi feito um levantamento bibliográfico de localização, definição e conhecimento do processo CZ de interesse neste trabalho. Determinados os contornos do processo, no início do capítulo 3 relacionou-se a ele suas variáveis técnicas, o que permitiu a identificação dos sistemas de trabalho de um equipamento CZ. Esse modo de abordagem do problema não é aleatório e, sim, segue os passos de uma metodologia de ação, que visa tornar racionalmente viável a concepção do equipamento desejado. A metodologia, ao racionalizar o desenvolvimento do trabalho, economiza tempo e esforços e lança luz sobre a complexidade de problemas e soluções, oriundos do projeto e construção do equipamento CZ. A complexidade diversa de tais problemas e soluções impõe a certeza de uma vasta gama de limitações, mesmo que temporárias, durante a execução da tarefa proposta. Desse modo, decisões inadiáveis podem trazer sinais de ausência de esmero, quando na verdade apenas significam a única possibilidade de consecução do trabalho, em dadas circunstâncias. O fluxograma da metodologia

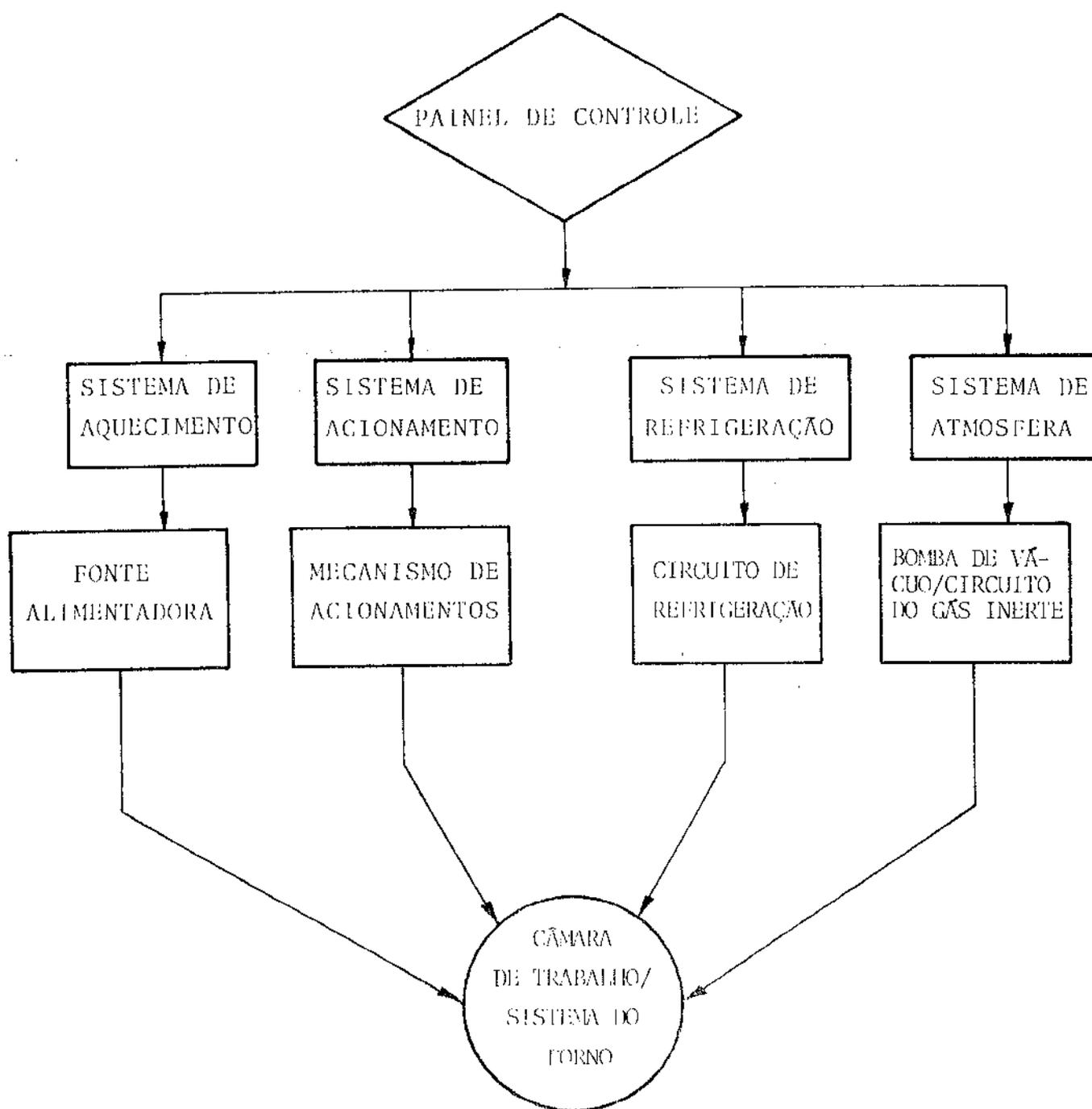


Figura 3.1 - Sistemas de trabalho do equipamento

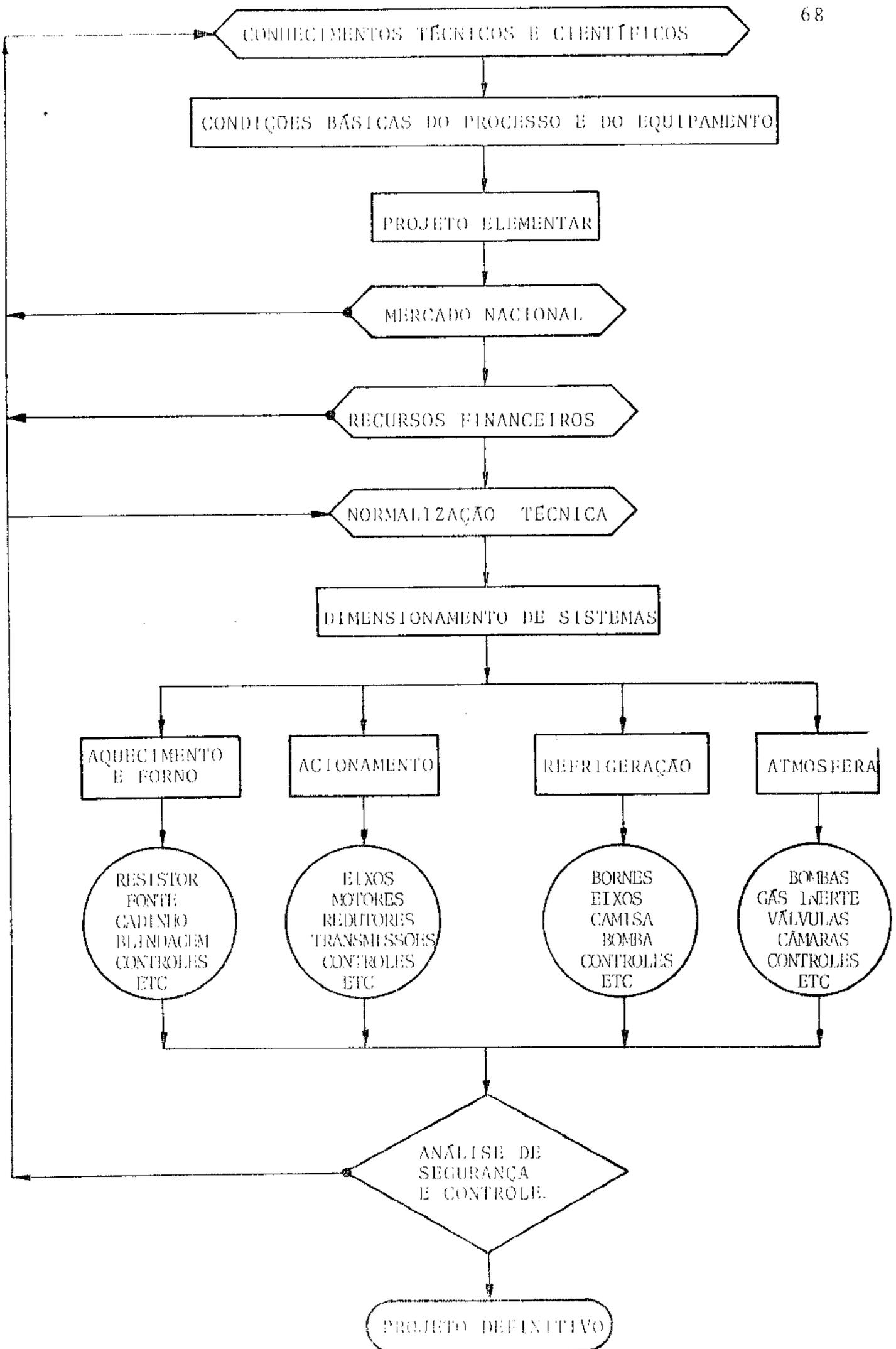


Figura 5.2 - Fluxograma da metodologia básica para o projeto de equipamento (5).

básica empregada neste trabalho está ilustrado na figura 3.2, e a seguir serão comentados seus principais aspectos.

#### 3.4.1. Conhecimentos técnicos e científicos

Pode ser observado que após levantados os conhecimentos técnicos do processo e do equipamento, através de uma pesquisa bibliográfica significativa e contatos técnicos frequentes, fixaram-se as condições básicas do processo e do equipamento. A pesquisa bibliográfica efetuada está listada nas referências bibliográficas na parte final deste trabalho. Os contatos técnicos realizados se deram em nível de visitas, entrevistas, trocas de informações e experimentos. Os mais relevantes foram como o Laboratório de Materiais Eletrônicos (LME) da USP, a Heliodinâmica [41], a Brassinter S.A. Indústria e Comércio, o Instituto de Física Gleb Wataghyn (IFGW) da UNICAMP, além dos contatos realizados dentro do próprio grupo de Materiais de Grau Eletrônico (MGE), da Faculdade de Engenharia de Campinas da UNICAMP. Deve ser salientado que junto ao IFGW foram realizados dois testes com crescimento de cristal de silício, que serão comentados posteriormente.

#### 3.4.2. Condições básicas do processo e do equipamento.

Essencialmente tendo-se procedido conforme item acima, delinham-se as necessidades básicas do processo e do equipamento que visam obter um monocristal. As condições necessárias e suficientes à realização do projeto elementar se traduzem nos métodos, equipamentos e materiais requeridos.

#### 3.4.3. Projeto elementar, mercado nacional e recursos financeiros

O projeto elementar permite dimensionar e qualificar os materiais, equipamentos e serviços indispensáveis. O mercado nacional se apresenta como a única fonte de suprimento de bens e serviços, de acordo com a filosofia deste trabalho. As suas limitações e carências devem ser superadas por adaptações no mínimo

satisfatórias, face as condições básicas do processo e do equipamento. Neste sentido, as limitações dos recursos financeiros disponíveis podem ser caracterizadas como limitações no âmbito do próprio mercado de bens e serviços. Aqui a metodologia empregada abre espaço à criatividade e ao imprevisto.

#### 3.4.4. Normalização técnica e dimensionamento de sistemas

A normalização técnica é composta pelas especificações do produto, pelos métodos do ensaio e pelas normas de execução. Durante o desenvolvimento do projeto de um equipamento jamais construído no país, nos níveis de nacionalização pretendidos, é frequente o conflito entre normalização e dimensionamento. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) cobre o grosso das necessidades do parque industrial nacional e é bastante limitada quanto aos produtos fora-de-série. Recorrer às normas estrangeiras, como solução a essa necessidade de padronização e segurança, apresenta limitações quanto à sua obtenção. Esse material quando existente dentro das fronteiras nacionais, está inacessível e espalhado aleatoriamente de posse de empresas, ou desatualizado e em má conservação nas estantes das bibliotecas. Importar essas normas implica em considerável custo e num gasto de tempo, em tramitações burocráticas, inaceitável face aos prazos de execução impostos ao trabalho. Torna-se desse modo, necessário recorrer muitas vezes a cálculos acadêmicos e superdimensioná-los posteriormente nos seus resultados. Os riscos se tornam mínimos e o desperdício de materiais decorrentes do superdimensionamento não significa preço alto. Esta prática é comum nos meios de pesquisa acadêmica nacionais, por razões que não cabem aqui tratar, embora sua aceitação não deva vir sem relutâncias. Os riscos a correr devem ser mínimos.

#### 3.4.5. Análise de segurança e controle e projeto definitivo

A atitude de analisar a segurança e as possibilidades de controle do equipamento pretendido não deve ser abandonada em nenhuma fase do trabalho. No entanto, deve ser bastante rigorosa após dimensionado cada sistema de trabalho. A revisão dos conhe-

cimentos técnicos e científicos, até a normalização e dimensionamento dos sistemas, se faz necessária inúmeras vezes. Dessa maneira, chega-se ao projeto definitivo do equipamento, que na realidade jamais será totalmente definitivo. De posse deste projeto passa-se à sua construção. Durante a construção todos os aspectos demonstrados no fluxograma da metodologia básica são re-abordados. Os testes e otimização do equipamento vêm posteriormente. Como se afirmou anteriormente, a racionalização do desenvolvimento do trabalho, por meio de uma metodologia, não garante por si mesma o sucesso dos resultados alcançados. Antes mesmo chama a atenção para os complexos problemas e soluções inerentes ao trabalho, e assim não se pode pretender subjulgá-lo a rígidos padrões ou normas. Nesse aspecto cabe aqui a transcrição de certas palavras da professora Miriam L. Cardoso relativas ao mito do método [42], que afirma que "uma das funções importantes da afirmação do método científico tem sido a de conferir "status" científico àqueles que o seguem; inúmeras vezes apesar da precariedade dos resultados a que conseguem chegar. Autores que se beneficiam deste tipo de atribuição costumam incluir no início dos seus trabalhos indicações sobre as técnicas que utilizam, conformes ao método, visando muito menos o esclarecimento e a orientação dos leitores quanto à compreensão mais adequada do desenvolvimento da pesquisa, do que conseguir aceitação geral, principal, senão unicamente, em função do próprio método. É quase um prólogo ritual ao qual tudo o que se segue já deve ser encarado com seriedade e respeito. A crítica à teoria esbarra na defesa do método" Ainda adiante lembra que "não é fraqueza o não dispor de um método que por si só forneça as garantias de certeza do produto que elabora". Pois, "sem dúvida maior o método é o guia geral que esclarece e encaminha as idéias. Levando em consideração a experiência anterior (história da ciência) a preocupação que domina não é o que fazer para em qualquer tempo e lugar, ou mesmo hoje e aqui, estar fazendo ciência, nem qual a gênese do conhecimento - mas a invenção, a descoberta, a inovação".

### 3.5. LEVANTAMENTO DAS CONDIÇÕES BÁSICAS AO DIMENSIONAMENTO DOS SISTEMAS DE TRABALHO

Relacionadas as variáveis do processo CZ, identificados

os sistemas de trabalho do equipamento e esclarecida a metodologia de concepção e execução do referido equipamento, passar-se-á agora ao levantamento das condições básicas (materiais, equipamentos e métodos) necessários ao seu dimensionamento.

### 3.5.1. Sistema de aquecimento

O aquecimento e fusão do silício pode se dar de modo indutivo, utilizando-se uma fonte de radiofrequência; ou de modo resistivo, utilizando-se um transformador elevador de corrente. A fonte da radiofrequência causa maior convecção no líquido e maior dificuldade no controle do processo. Seu uso é amplo no crescimento de cristais óxidos de alto ponto de fusão. O uso do aquecimento resistivo é mais barato e mais eficiente energeticamente que o de radiofrequência. Durante o crescimento de cristais de silício o resistor deve trabalhar por muitas horas numa faixa de temperaturas próximas a 1770 K. A tabela 3.1 lista alguns dos materiais utilizados na confecção dos elementos resistivos. Ao optar pelo uso do resistor de grafite no processo CZ, deve-se ter o cuidado de que esta seja de pureza espectroscópica e de baixa porosidade para não contaminar o processo com a presença de gases indesejáveis. A potência requerida pelo processo localiza-se entre 15KVA [5] e 35KVA [43]. A baixa resistividade do elemento de aquecimento obriga a uma alta corrente elétrica. É muito comum o uso de resistor de grafite no processo CZ para semicondutores, e a temperatura alcançada por ele depende, além da potência envolvida, da sua forma e da sua dimensão. O controle da temperatura do fundido pode ser feito por meio de pirômetros óticos, que focalizam o ponto de controle desejado; ou por meio de termopares, que efetuam medida indireta da temperatura do líquido. Os pirômetros e termopares são elementos sensores que enviam sinais elétricos ao controlador de temperaturas. Esse controlador age sobre a fonte de potência aumentando-lhe ou diminuindo-lhe a magnitude da energia que cede. A qualidade do controlador deve permitir um erro máximo de 1K para 1700K [5].

Tabela 3.1 - Principais materiais utilizados como resistor [39]

| Material | Faixa de Temperatura (K) | Atmosfera do Forno |
|----------|--------------------------|--------------------|
| Nicromo  | 1473                     | Normal             |
| SiC      | 1773                     | Normal             |
| Pt-50%Rh | 2073                     | Normal             |
| C        | 3273                     | Inerte             |
| Mo       | 2673                     | Vácuo/Inerte       |
| W        | 3273                     | Vácuo/Inerte       |

### 3.5.2. Sistema de acionamento

O sistema de acionamento consiste no conjunto de elementos e dispositivos mecânicos que promovem rotação e translação às hastes do cadinho e da semente. Diversas são as concepções mecânicas possíveis, que dependem apenas da situação específica de cada projeto. A independência dos movimentos exige a presença de quatro motores, cada um destinado a uma tarefa específica. A literatura é bastante díspar quanto às rotações necessárias ao cristal e ao cadinho, no entanto pode-se fixar essas rotações numa ampla faixa entre 0,5 e 200 rpm. A taxa de crescimento do cristal deve se dar dentro de uma faixa que possibilite a obtenção de cristais de alta qualidade, conforme visto no item 2.11 e ilustrado na figura 2.22. Assim, a translação do cristal pode ficar entre 1 e 100 cm/h, e a translação do cadinho entre 0,1 e 10 cm/h. Um grande cuidado deve ser tomado para que as hastes do cristal e do cadinho não recebam vibrações do sistema de acionamento, que atrapalham o crescimento do monocristal [27]. A coaxialidade entre elas também deve ser observada, pois sua ausência causa dificuldades ao processo.

### 3.5.3. Sistema de refrigeração

Este sistema compõe-se dos circuitos de refrigeração da câmara (laterais e flanges), dos bornes de potência e dos eixos do cristal e do cadinho (quando refrigerados). A câmara pode ser refrigerada com a água circulando por tubos de cobre fixados à sua parede ou por uma camisa de água. A refrigeração por camisa de água é mais eficiente que por tubos de cobre. A maioria dos equipamentos CZ estrangeiros fazem uso da refrigeração por meio de tubos fixados à parede da câmara, que recebem água resfriada e a pressões moderadas. Como exemplo, podem ser citados dois equipamentos estrangeiros com as pressões e temperaturas da água de refrigeração que utilizam. O Kokusai DP-1300A, com capacidade de crescer cristais de até 1,5 kg utiliza-se de água com temperatura entre 5 e 20°C, numa vazão total de 60 l/min (40 l/min reservados para emergência), com pressões de entrada próximas a 300 KPa [44]. O modelo MP da Arthur D. Little, Inc., com capacidade de crescer cristais com até 0,5 kg, recebe uma vazão entre 3 e 11,5 l/min a

Tabela 3.2 - Característica da água de refrigeração [43].

Concentração hidrogeno - iônica (pH): 7-8

Concentração de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ): 40-70 ppm

Concentração de íons ferrosos: < 0,1 ppm

Concentração de cloridratos: < 10 ppm

Condutividade: <  $100\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

uma pressão absoluta de 265 KPa e temperatura de  $26,7^{\circ}\text{C}$  [45].

As características ideais da água de refrigeração são fixadas pela Kokusai [44] e estão listadas na tabela 3.2. Observando-se tais características da água e os seus requisitos de temperatura e pressão pode-se perceber ser este um sistema sofisticado e caro, por necessitar de torre de resfriamento, bomba, válvulas, filtros, etc.

#### 3.5.4. Sistema de atmosfera inerte

Como já foi exposto anteriormente este sistema se compõe do sistema de vácuo e do sistema de gás inerte. O vácuo realizável na câmara deve ser da ordem de  $10^{-8}$  atm, embora o cristal de silício possa ser obtido num vácuo da ordem de  $10^{-5}$  atm. A obtenção de vácuo até  $10^{-5}$  atm requer apenas uma bomba mecânica; para um vácuo mais elevado faz-se uso de uma bomba de difusão que atua junto com a mecânica. Pode-se utilizar gases inertes na atmosfera de crescimento de cristais e o mais comum é o argônio ultra-puro. O alto custo deste gás pode viabilizar a montagem de um sistema que o recupere e o re-purifique [46]. O sucesso da obtenção de uma atmosfera adequada ao crescimento de cristais depende muito do projeto e de construção da câmara onde as soluções técnicas devem se casar com a viabilidade econômica. Devem ser evitadas todas as formas de impedância ao vácuo e pontos de oxidação por meio de geometria que facilite a sucção dos gases e o corpo de aço inoxidável com soldas internas bem executadas. Muita atenção deve ser dispensada a todos os seus pontos de vedação.

#### 3.5.5. Sistema do forno

O sistema do forno está indicado na figura 3.3, onde se ilustra a disposição de cada elemento constituinte, bem como indica a sua composição material mais adequada técnica e economicamente. Excetuando-se os cadinhos, o termopar e o resistor com seus bornes elétricos, todos os elementos mostrados são parte da blindagem térmica, responsável pela concentração do calor na única região que interessa ao processo. Na tentativa de suavizar o

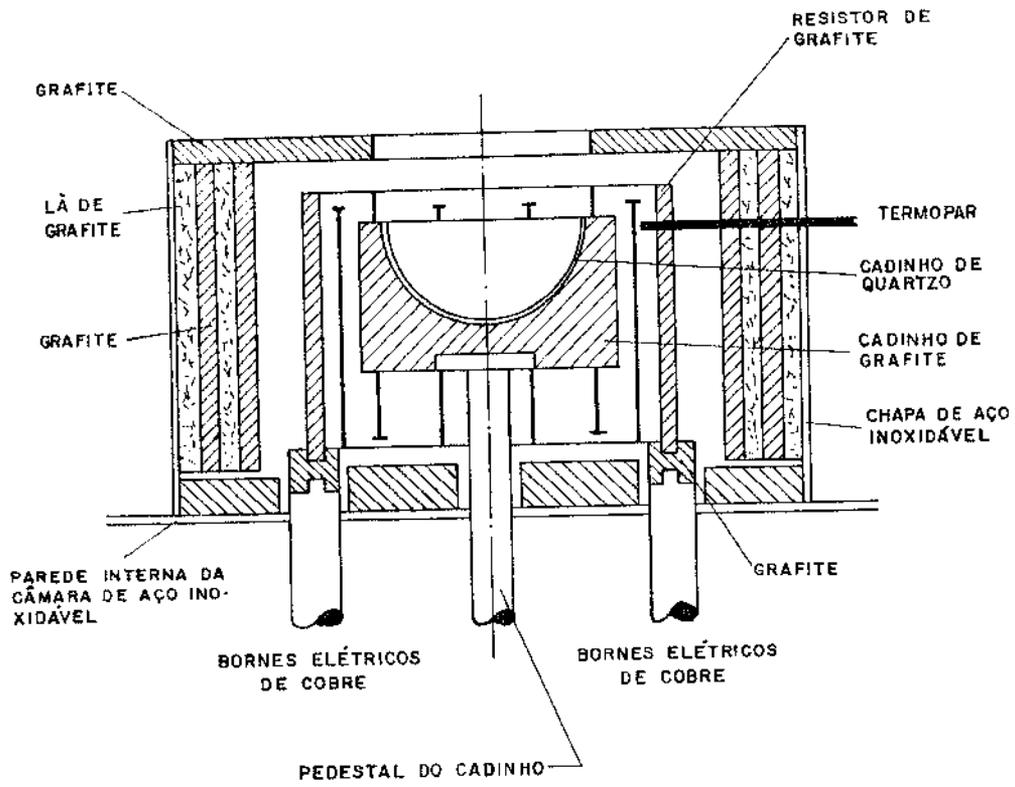


Figura 3.3 - Arranjo do forno indicando a posição do cadinho circundado pela blindagem térmica.

gradiente térmico ao longo do cristal pode-se dobrar ou triplicar a altura da referida blindagem, conseguindo-se o efeito de aquecimento do corpo do cristal. Este procedimento, no entanto, deve dificultar a observação do processo de crescimento do cristal. A grafite e quartzo do sistema do forno devem apresentar alta pureza e baixa porosidade.

Conforme o exposto no item 3.4.5, de posse do projeto que é viabilizado graças ao conhecimento das condições básicas necessárias à sua realização, passa-se à construção do equipamento desejado como mostra a figura 3.4 de modo genérico. Nos próximos capítulos serão indicadas as soluções construtivas encontradas, discutidos os resultados e realizadas as conclusões finais.

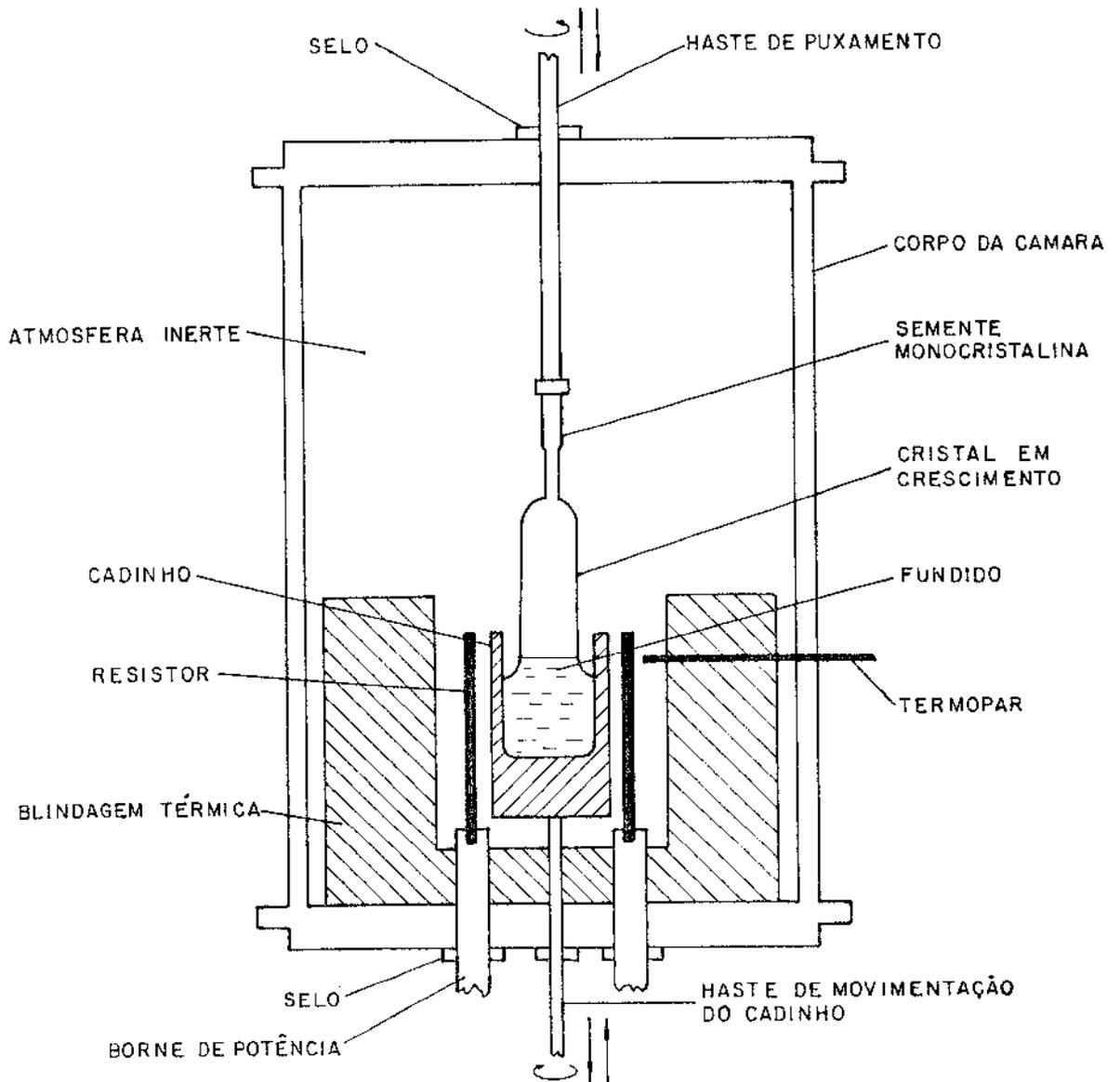


Figura 3.4- Equipamento Czochralski, montagem geral

## CAPITULO 4

### EQUIPAMENTO CZ

#### 4.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo indicar-se-ão as soluções construtivas encontradas para cada sistema de trabalho de um equipamento CZ, destinado a crescer monocristais de silício, no processo de sua obtenção. As soluções aqui indicadas, apesar da extrema preocupação com a sua razoabilidade, certamente representam uma primeira aproximação à complexa questão da obtenção de um sofisticado equipamento fornecedor de insumo básico à microeletrônica. Por entender não ser competência de um trabalho desse nível a apresentação de elaborados desenhos mecânicos do projeto, as ilustrações aqui apresentadas serão na maioria fotografias ou esquema que visam apenas ao esclarecimento e ao entendimento do equipamento. A figura 4.1 ilustra o equipamento CZ construído, numa visão geral que permite vislumbrar a localização dos sistemas de trabalho (exceto o sistema do forno que é interno à câmara de trabalho). Passar-se-á agora à focalização de cada sistema de trabalho.

#### 4.2. SISTEMA DE AQUECIMENTO

O custo e a facilidade de controle do processo determinaram a escolha do aquecimento resistivo, neste trabalho. O esquema do sistema de aquecimento está mostrado na figura 4.2, onde o sensor de temperatura do forno é um termopar. Se utilizado o pirômetro ótico não ocorre nenhuma alteração essencial no esquema mostrado.

##### 4.2.1. Fonte de potência

Conforme o item 3.5.1, a potência escolhida para a fon-

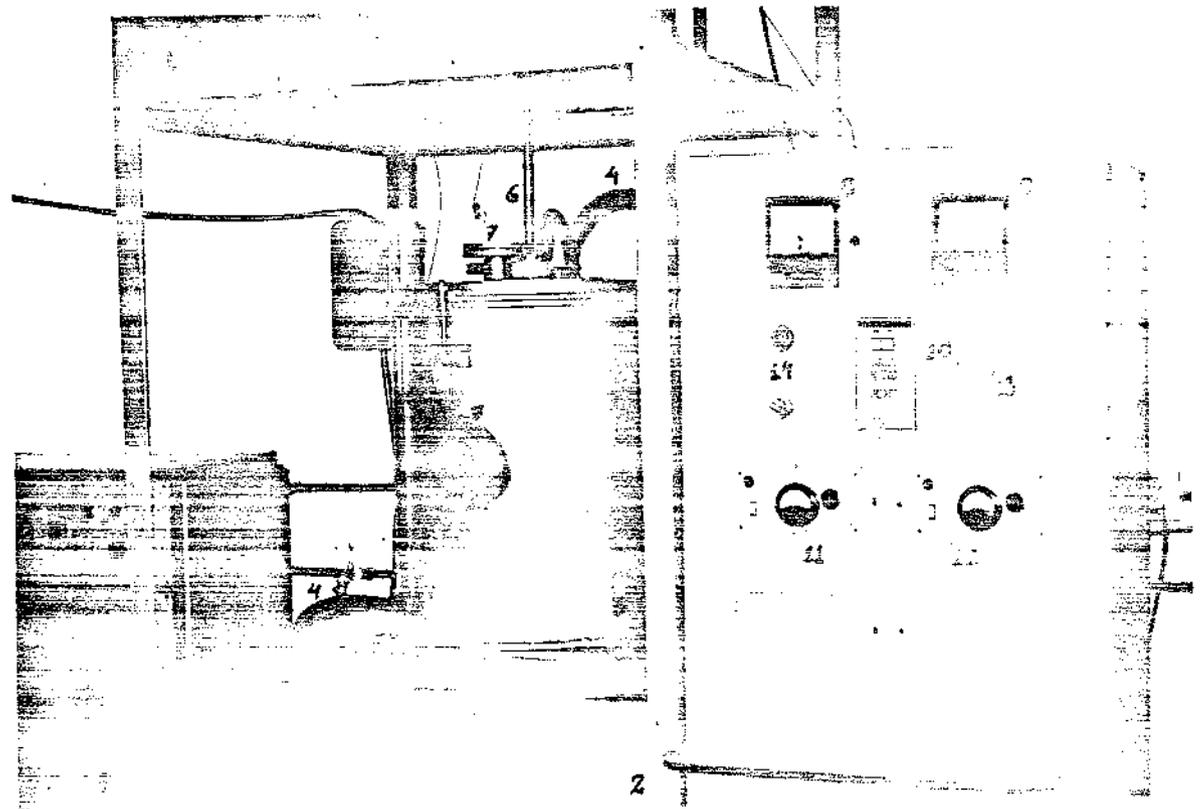
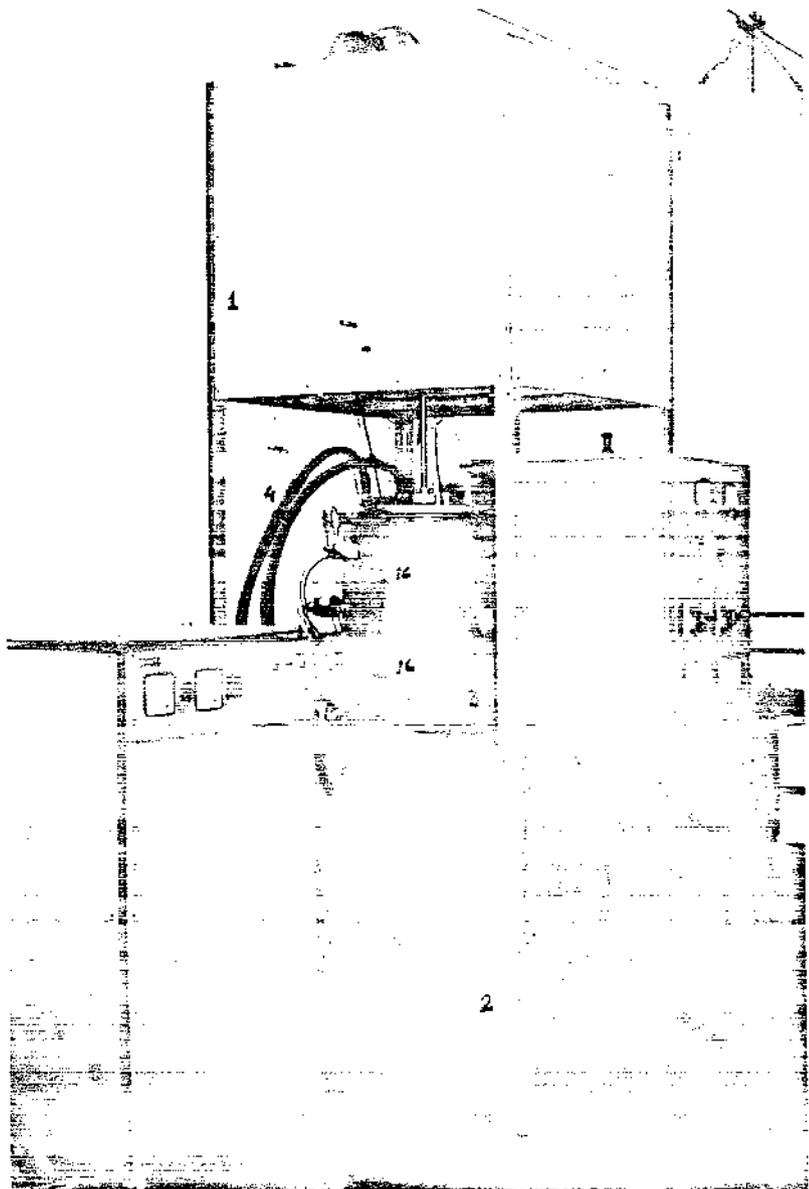


Figura 4.1 - Vista geral do equipamento CZ  
construído.

*Identificação dos Sistemas de Trabalho do Equipamento CZ  
(Figura 4.1)*

- 1 → Localização do mecanismo de acionamento da semente (Sistema de Acionamento).
- 2 → Localização do mecanismo de acionamento do cadinho (Sistema de Acionamento) e localização dos bornes elétricos (Sistema de Aquecimento).
- 3 → Câmara de vácuo (Sistema de Atmosfera Inerte).
- 4 → Mangueira de água (Sistema de Refrigeração).
- 5 → Fonte de potência (Sistema de Aquecimento)
- 6 → Haste da semente (Sistema de Acionamento)
- 7 → Visores.
- 8 → Medidor de baixo vácuo (Sistema de Atmosfera Inerte).
- 9 → Medidor de alto vácuo (Sistema de Atmosfera Inerte).
- 10 → Controlador de temperatura Eletromax III (Sistema de Aquecimento).
- 11 → Controlador de translação da semente (Sistema de Acionamento).
- 12 → Controlador da rotação da semente (Sistema de Acionamento).
- 13 → Botão de acionamento da bomba de vácuo (Sistema de Atmosfera Inerte).
- 14 → Botão e lâmpada de sinalização da energização do painel de controle.
- 15 → Terminal a ser acoplado à bomba de vácuo.
- 16 → Entrada de termopares (Sistema de Aquecimento).

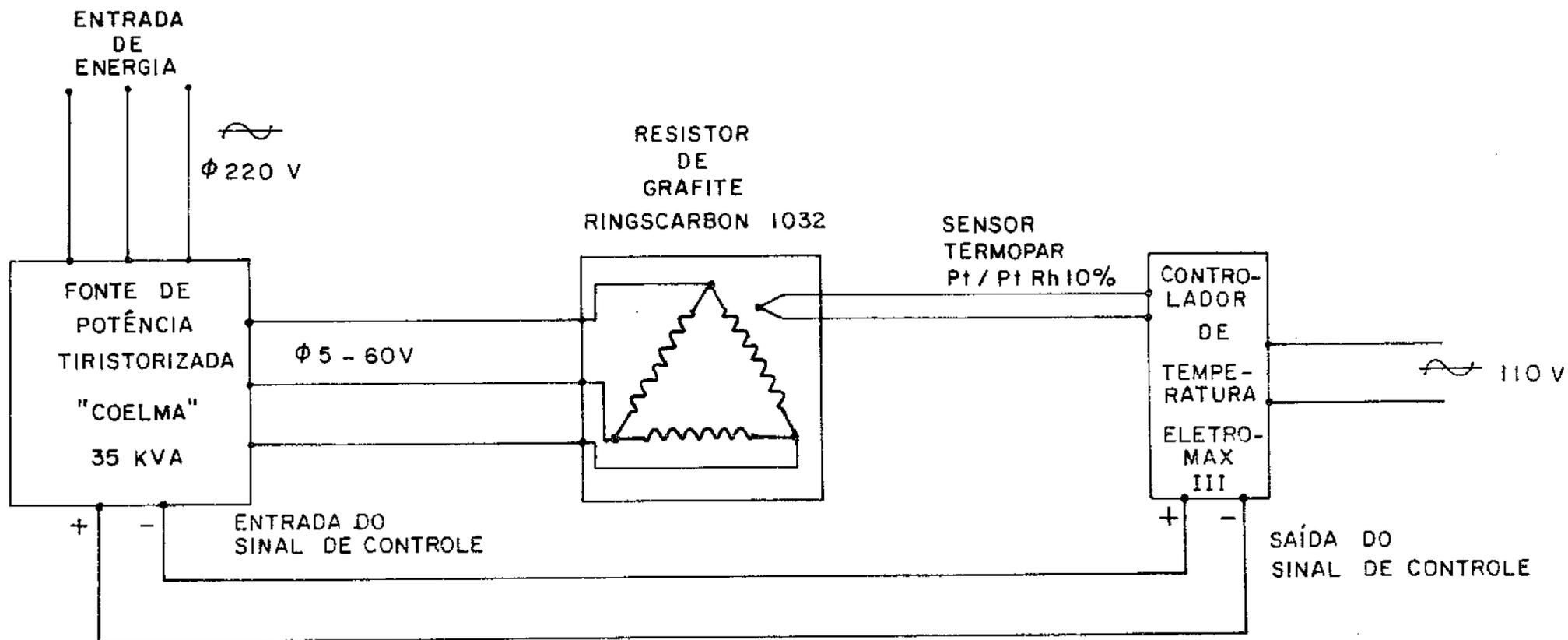


Figura 4.2 - Sistema de aquecimento resistivo, com sensor termopar.

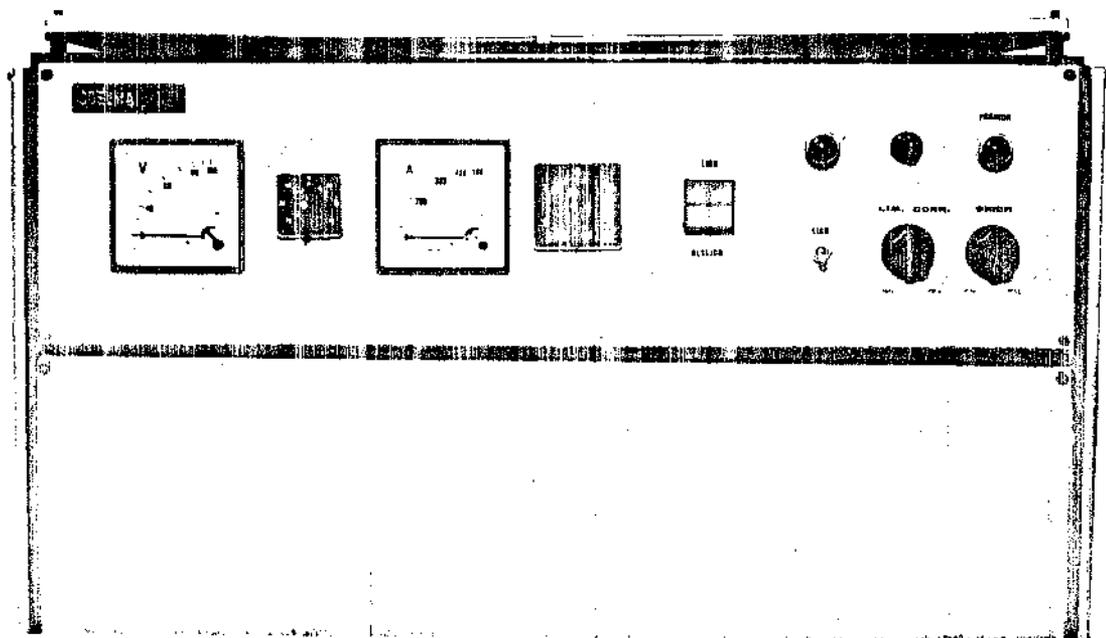
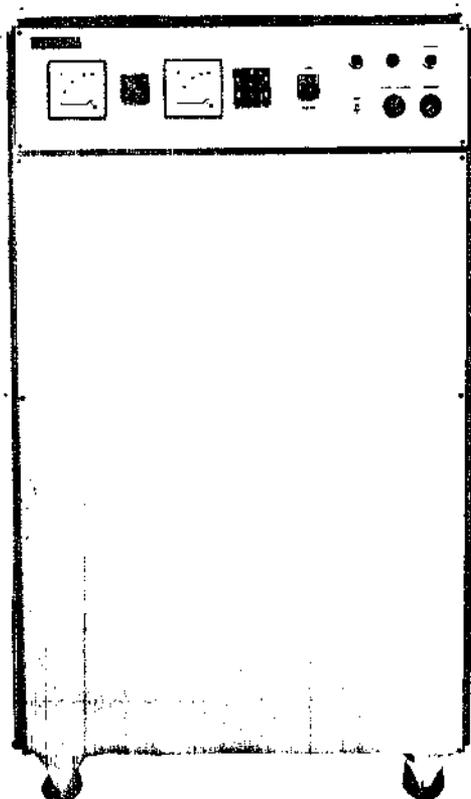


Figura 4.3 - (a) Fonte de potência  
(b) Detalhe do painel da fonte de potência.

te foi de 35 KVA. O requisito de alta corrente significa a adm<sub>is</sub> são no resistor de uma baixa diferença de potencial, entre 5 e 40 [45], 47 [43] e 50 [5] volts. Esta fonte, dotada de controle tiristorizado de potência, atua com frequência de 60 Hz numa faixa de voltagem no secundário entre 5 e 60 V alternada. Para a saí da máxima de 60 V a corrente não deve ser superior a 500 A. O pri mário, trifásico, apresenta 220 V entre fases. As figuras 4.3 (a) e (b) ilustram essa fonte de potência fabricada pela Coelma - Construções Elétricas Ltda.

#### 4.2.2. Resistor

O elemento resistivo escolhido para este equipamento é do material grafite Ringscarbon 1032, da Ringscarbon Produtos de Carvão e Grafite Ltda, que tem as suas propriedades listadas na tabela 4.1 [47]. O resistor é confeccionado a partir de um cilindro de grafite, obtendo-se um tubo com a parede requerida e, posteriormente, rasgando-se os canais que configurarão o resistor tipo cerca (veja a figura 4.4). O circuito trifásico que deixa a fonte de potência realiza com o resistor uma ligação tipo triângulo, onde a tensão de fase é equivalente a tensão de linha e a corrente de fase  $\sqrt{3}$  vezes menor que a corrente de linha. Considerando-se as cargas equilibradas e totalmente resistivas a potência é dada pela relação:

$$P = \sqrt{3} U.I \quad , \text{ onde} \quad (4.1)$$

$$U = U_f \quad (4.2)$$

$$I = \sqrt{3} I_f \quad , \text{ sendo que} \quad (4.3)$$

$$P = 3 P_f \quad , \text{ ou seja} \quad (4.4)$$

$$P = 3 U_f I_f \quad (4.5)$$

Tabela 4.1 - Propriedades do grafite Ringscarbon 1032 [47]

|   |  |
|---|--|
| Grafite tipo .....                                | Ringscarbon 1032                           |
| Densidade aparente .....                          | 1,77g/cm <sup>3</sup>                      |
| Resistência à flexão .....                        | 540 KPa                                    |
| Resistência à compressão .....                    | 1,3x10 <sup>3</sup> KPa                    |
| Resistência elétrica .....                        | 17,78 $\frac{\Omega\text{mm}^2}{\text{m}}$ |
| Coeficiente de expansão térmica.....              | 3,2.10 <sup>-6</sup> /°C                   |
| Tamanho máximo do grão .....                      | 43,18 $\mu\text{m}$                        |
| Porosidade .....                                  | 17%  |
| Temperatura de trabalho em atmosfera normal ..... | máx. 703K                                  |

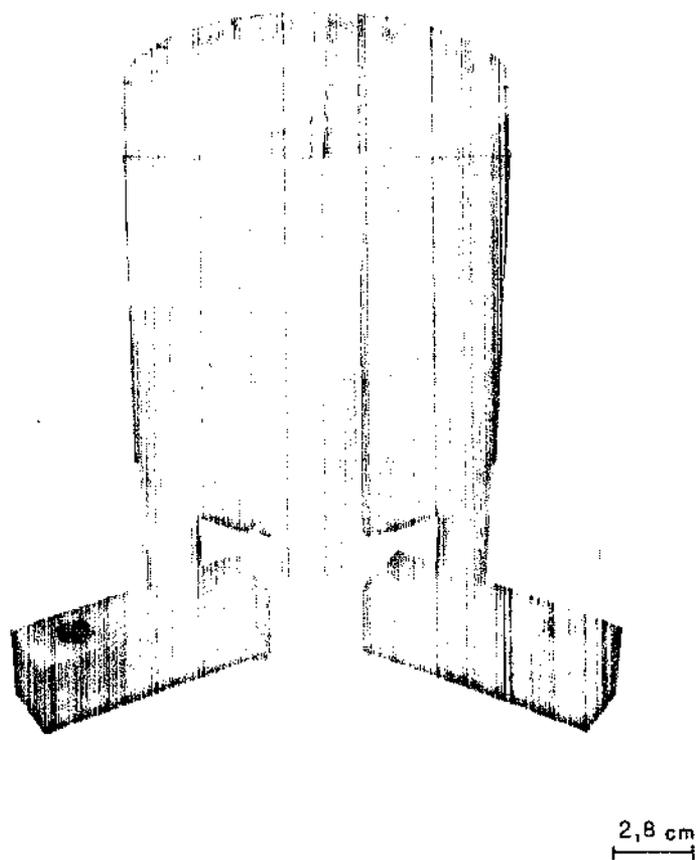


Figura 4.4 - Resistor de grafite, tipo cerca.

A corrente de fase  $\hat{e}$  a que flui pelo resistor de grafite e o seu valor máximo  $\hat{e}$  determinado através das relações 4.5 e 4.2:

$$I_f = \frac{P}{3U} \quad (4.6)$$

Se a fonte permite a utilização de uma potência máxima de 35 KW e uma tensão de 60 V, a corrente máxima que flui pelo resistor será:

$$I_f = \frac{35000}{3 \cdot 60} = 194,4 \text{ A}$$

A resistência deve ser, segundo a lei de Ohm:

$$R = \frac{U_f}{I_f} = \frac{60}{194,4} = 0,3086 \ \Omega$$

Para um cilindro de diâmetro externo de 140mm, com 10 braços por cada terço do resistor, sendo que cada braço distancia do outro em 3mm; pode-se conceber um resistor com cerca de 150mm de tamanho útil com uma resistência determinada como se segue:

- Diâmetro externo do resistor,  $\phi_e = 140\text{mm}$
- Espessura do resistor,  $e = 8\text{mm}$
- Número de braços do resistor,  $n=10/\text{cada terço}$
- Distância entre braços,  $\Delta = 3\text{mm}$
- Tamanho útil,  $u = 150\text{mm}$

O comprimento total dos braços do resistor, somados (p) é dado pela relação:

$$p = \pi\phi_e + 3nu, \text{ que substituindo-se os valores acima listados será:} \quad (4.7)$$

$$p = 4939,6 \text{ mm}, \text{ ou seja, para cada terço do resistor,}$$

$(p/3) = 1646,5\text{mm}$ . A área de passagem de corrente em cada braço, o que implica dizer a secção de passagem de corrente pelo resistor, é dada pela relação:

$$s = c \left( \frac{\pi \phi_c}{3n} - \Delta \right), \text{ que para os valores dados acima será:} \quad (4.8)$$

$$s = 93,2\text{mm}^2$$

De posse de  $(p/3)$ ,  $s$  e da resistividade do grafite Ringscarbon 1032 dada na tabela 4.1, pode-se determinar a resistência do elemento resistivo em questão por meio da fórmula clássica:

$$R = \frac{r (p/3)}{s} \quad (4.9)$$

onde:  $r$  é a resistividade do elemento resistivo, neste caso igual  $17,78 \Omega \text{ mm}^2/\text{m}$ . A resistência encontrada então será:

$$R = \frac{17,78 \cdot 1646,5 \cdot 10^{-3}}{93,2}$$

$$R = 0,3140\Omega$$

Este valor de resistência encontrado é um pouco acima do ideal para este sistema ( $0,3086\Omega$ ), mas é o único praticamente realizável. Além disto permite que a corrente máxima que percorre por cada terço do triângulo ( $191\text{A}$ ) não exceda à máxima permitida, de  $194\text{A}$ .

*Bornes elétricos* - os bornes elétricos fazem a conexão do resistor com os cabos oriundos da fonte de potência. São também conhecidos como passadores de potência por permitirem que a energia elétrica passe de fora para dentro da câmara de vácuo onde se dá o crescimento do cristal. A figura 4.5 ilustra os bornes desenvolvidos neste trabalho, onde pode ser percebida a montagem que per-

mite o vácuo através da selagem pelas flanges e a refrigeração interna dos mesmos. A secção mínima de passagem de corrente de cada borne é de  $232 \text{ mm}^2$  que suporta corrente acima de 460 A (esta a corrente máxima de um cabo padrão de condução 300 AWG-MCM, com secção de  $201 \text{ mm}^2$ ).

#### 4.2.3. Controlador de temperatura

O controlador de temperatura empregado neste equipamento é o Eletromax III da Ecil S/A Produtos e Sistemas de Medição e Controle [48], com identificação CAT Nº 6432-6-4036-302-3-20-422-841. Abrange uma faixa de trabalho entre 273 e 2273K, com pontos de calibração em 823 e 1473K, e elemento primário termopar do tipo S. Possibilita o controle automático da temperatura por três meios: ação proporcional, ação retorno e ação velocidade. A ação proporcional atua sobre o desvio em graus que o sinal de entrada está do ponto ótimo. A ação retorno atua sobre as repetições por minuto necessárias ao retorno do sinal de entrada ao ponto ótimo; e utiliza-se esta ação retorno da ação de integração, que corrige o elemento de controle final a uma velocidade proporcional ao desvio do sinal de entrada em relação ao ponto ótimo. A terceira ação de controle, a ação velocidade determina a redução do tempo, em minutos, requerida a uma dada resposta ou saída. Essas ações de controle são otimizadas somente após algum tempo necessário a adaptação e integração de todos os sistemas de trabalho do equipamento, ou seja, o controlador deve se adaptar ao processo em questão. Se faz possível também o controle manual da energia cedida ao processo ao se pressionar a tecla M e se usar o botão, como pode ser observado na figura 4.6.

*Sensor de temperatura* - como já mencionado anteriormente o sensor requerido pelo Eletromax III é o termopar do tipo S, que se constitui de Pt/PtRh 10%. Apresenta as vantagens da alta precisão, de uma ampla escala de temperatura, de baixa resistividade, de inatividade química (exceto atmosferas redutoras), de estabilidade a altas temperaturas e de excelentes propriedades mecânicas, que chegam a compensar o seu alto custo.

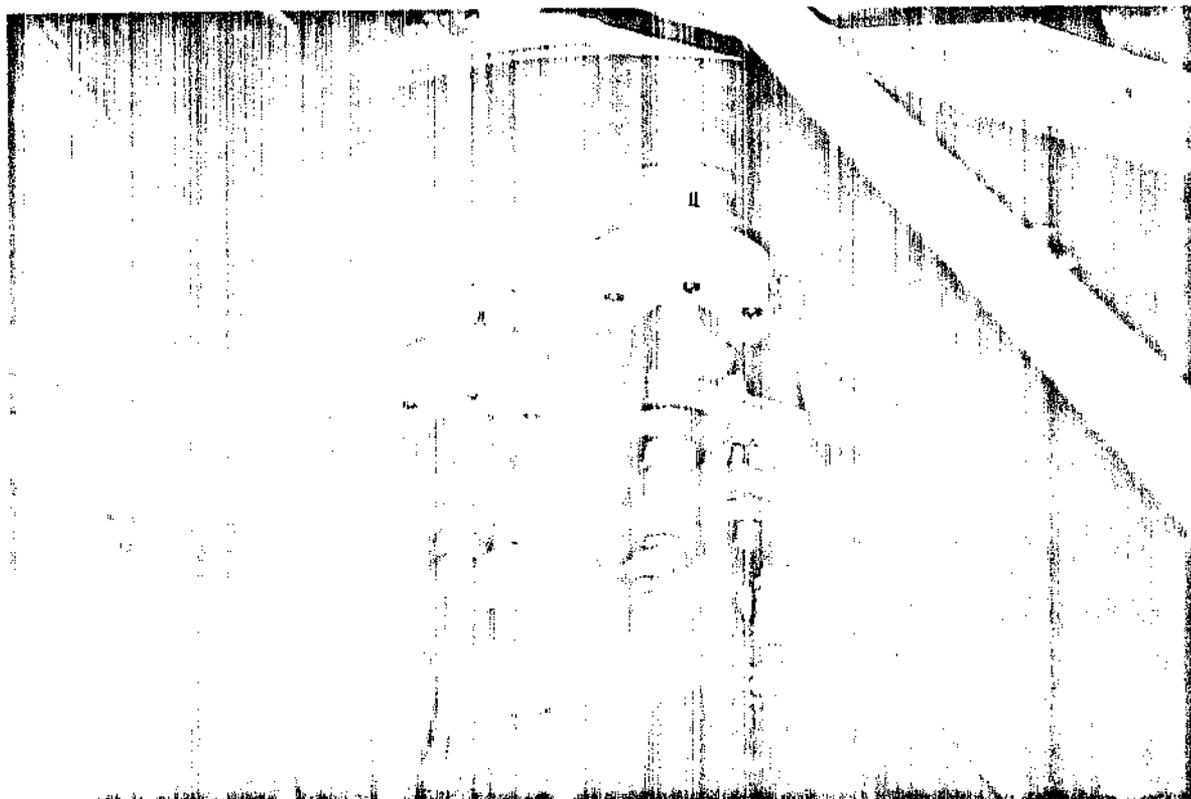
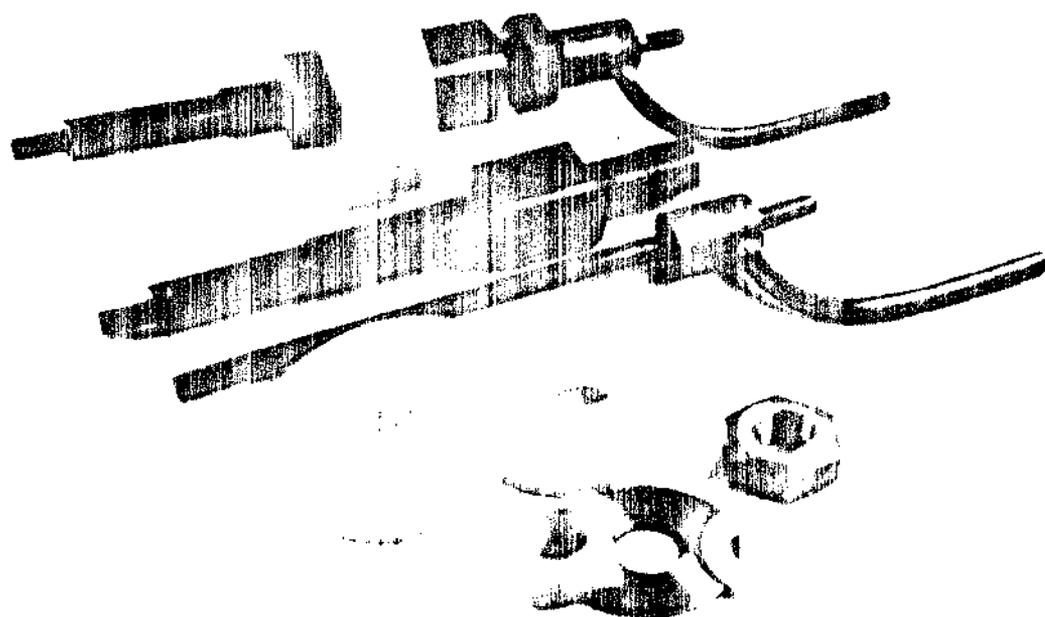


Figura 4.5 - Borne elétrico

(a) Desmontado

(b) Montado na câmara.

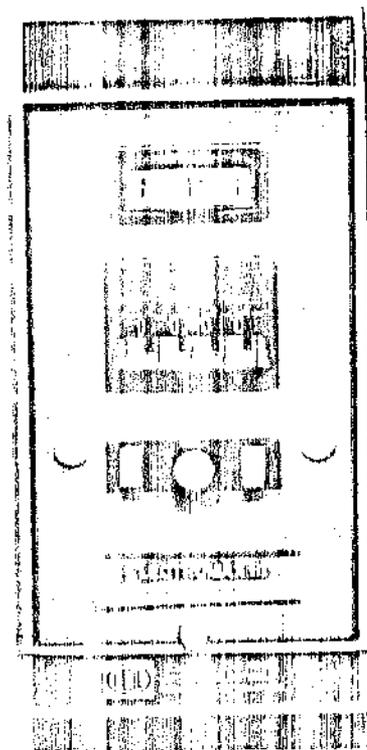


Figura 4.6 - Controlador de temperatura Eletromax III montado no painel de controle.

#### 4.3. SISTEMA DE ACIONAMENTO

As possibilidades de acionamento da haste fixadora da semente (e do cristal) estão mostradas nas figuras 4.7(a), (b) e (c), onde para cada velocidade relaciona-se uma voltagem específica nos reguladores de velocidades como ilustrado nas figuras 4.1 e 4.13. O acionamento da haste da semente pode ser observado nas figuras 4.8 (a) e (b). A faixa de trabalho da translação da semente está entre 0,0 e 15,3 cm/h, e da rotação entre 7 e 135 rpm. O acionamento do cadinho inexistente presentemente neste equipamento. A utilização de hastes (ou eixos) refrigeradas permite mais dois parâmetros de controle do processo (refrigeração do cristal e do cadinho), embora tomadas as devidas precauções de proteção térmica a utilização de hastes maciças se apresenta como boa solução e é esta alternativa escolhida para os testes preliminares como este equipamento. A eliminação das vibrações dos motores, que se levadas aos eixos (ou hastes) poderiam prejudicar o processo, foi possível graças a utilização de materiais amortecedores, de banco de molas e transmissão de movimentos através de correias dentadas (observar detidamente as figuras 4.8 (a) e (b)). As necessidades de baixa potência e de variável, e reversível, rotação levaram à escolha de um motor de corrente contínua. Entre estes existem dois tipos básicos de regulação de velocidade, a saber: de resistência em série com o induzido e de regulação "shunt". O primeiro possibilita a velocidade na faixa de 0 à velocidade de pleno campo, e tem como principais desvantagens a queda de potência e aumento de temperatura, a baixas rotações, e uma regulação deficiente pela influência da carga. O segundo possibilita regulação uniforme da velocidade independente da carga, mas tal regulação ocorre apenas acima da velocidade de pleno campo até a máxima de projeto. Assim o motor de corrente contínua viável aos requisitos do processo CZ é o de regulação com resistência em série com o induzido. Para a translação do cristal utiliza-se um motor Maquel tipo SM61BC45 com potência de 74W (24 Vcc) e rotação máxima de 45 rpm, e para a rotação do cristal utiliza-se um motor Arno de rotação máxima de 161 rpm. A regulação de velocidades se dá pelos reguladores Maquel como ilustrado nas figuras 4.1 e 4.13. A outra forma de alteração de velocidade é a interposição de um redutor, como o utilizado no mecanismo de translação do cristal, construído a partir de engrenagens disponíveis (observar figura 4.8 (a)).

POLYNOMIAL MODEL:  $Y=A(M)*X^M+A(M-1)*X^{(M-1)}+\dots+A(1)*X+A(0)$   
 Coefficients:  
 $A(0)=-.0969824914$   
 $A(1)=.4596363883$   
 $A(2)=-.011136116588$

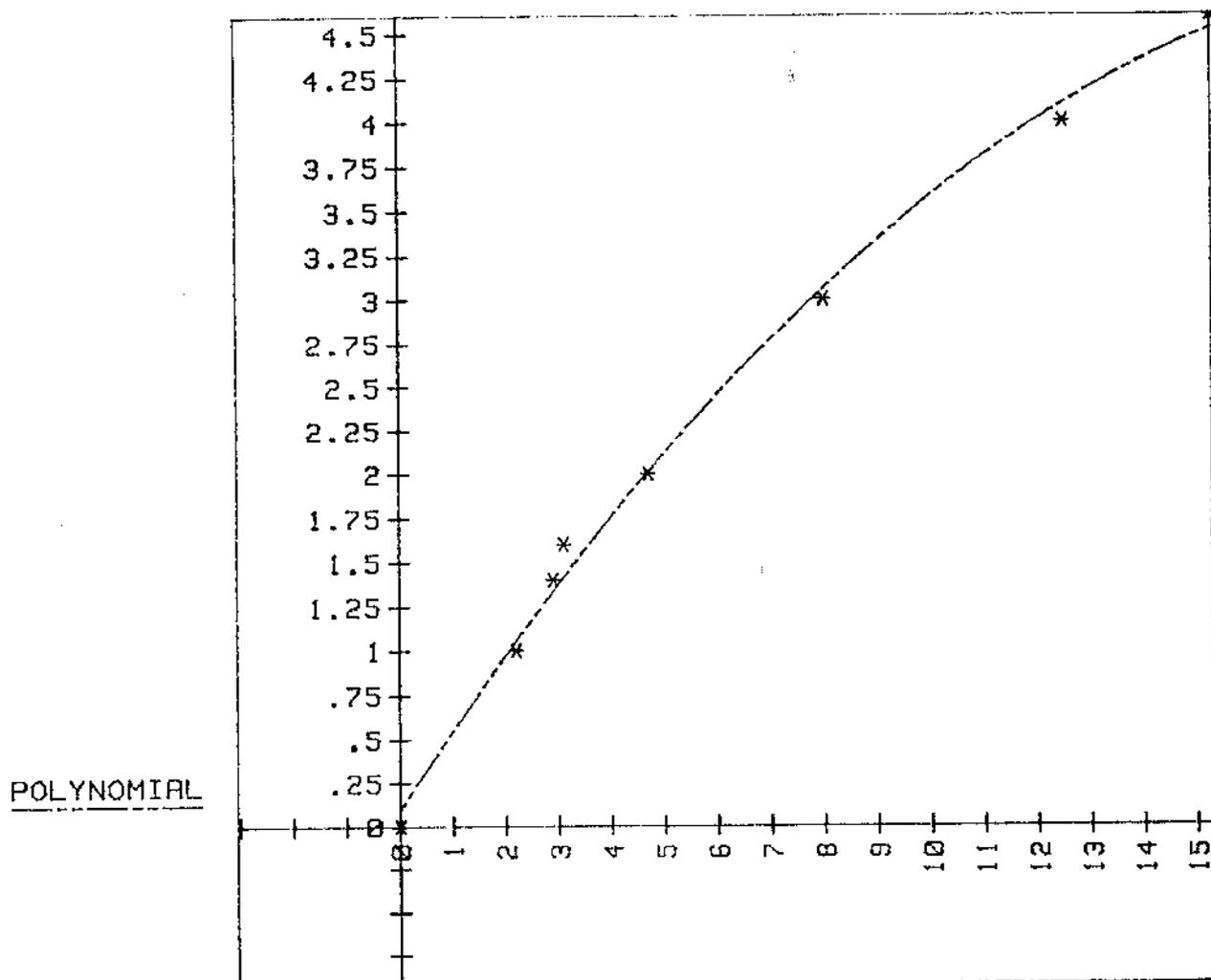


Figura 4.7a - Curva de velocidade de translação da semente.  
 (voltage (V) x velocidade (cm/h)).  
 Observar a tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores mais prováveis da translação da haste do cristal (veja a aproximação polinomial da figura 4.7(a)).

| Velocidade<br>(abscissa)<br>(cm/h) | Voltagem<br>(coordenada)<br>(V) |
|------------------------------------|---------------------------------|
| 0,0 .....                          | 0,0                             |
| 2,2 .....                          | 1,0                             |
| 2,9 .....                          | 1,4                             |
| 3,1 .....                          | 1,6                             |
| 4,7 .....                          | 2,0                             |
| 8,0 .....                          | 3,0                             |
| 12,5 .....                         | 4,0                             |
| 15,3 .....                         | 4,6                             |

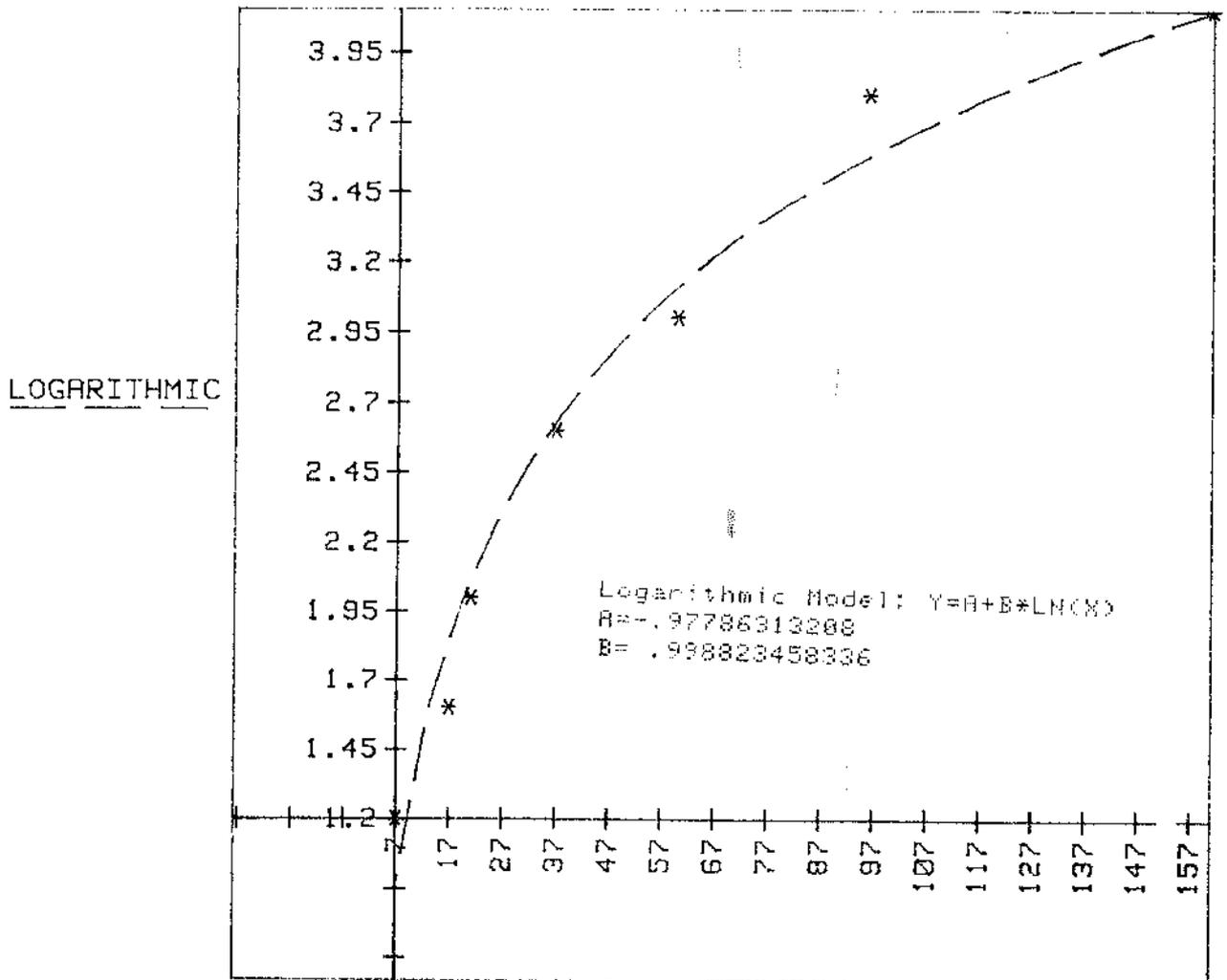


Figura 4.7b - Curva de velocidade de rotação da semente, movimento livre. (voltage (V) x rotação (rpm)).  
 Observar a tabela 4.3.

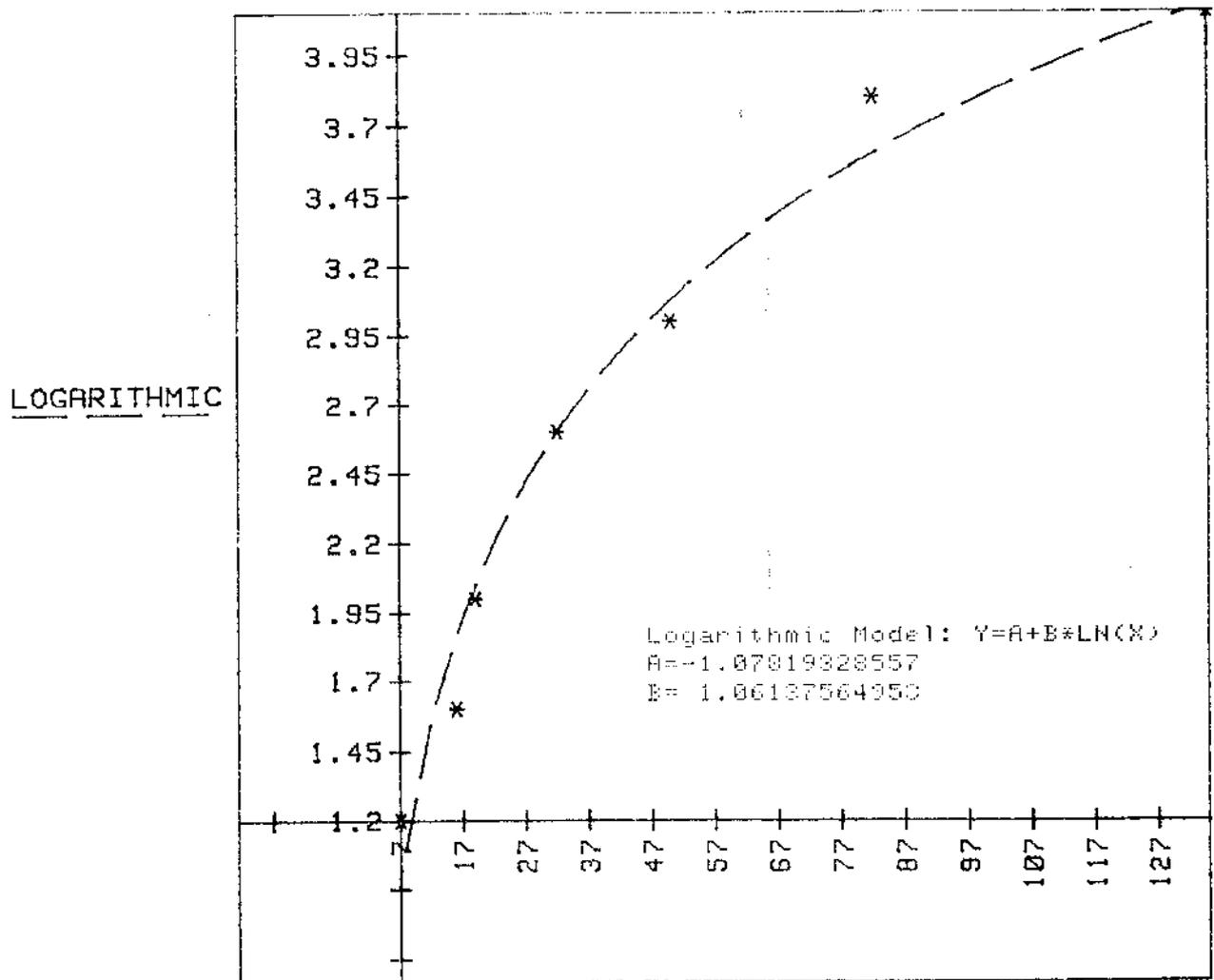


Figura 4.7c - Curva de velocidade de rotação da semente, com carga. (voltagem (V) x rotação (rpm)).

Observar a tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Valores mais prováveis da rotação da haste do cristal (veja as aproximações logarítmicas das figuras 4.7(b) e 4.7(c)).

| Rotação livre<br>(abscissa)<br>(rpm) | Rotação com carga<br>(abscissa)<br>(rpm) | Voltagem<br>(ordenada)<br>(V) |
|--------------------------------------|--|-------------------------------|
| 7 .....                              | 7 .....                                  | 1,2                           |
| 17 .....                             | 16 .....                                 | 1,6                           |
| 21 .....                             | 19 .....                                 | 2,0                           |
| 37 .....                             | 32 .....                                 | 2,6                           |
| 60 .....                             | 50 .....                                 | 3,0                           |
| 96 .....                             | 82 .....                                 | 3,8                           |
| 161 .....                            | 135 .....                                | 4,1                           |

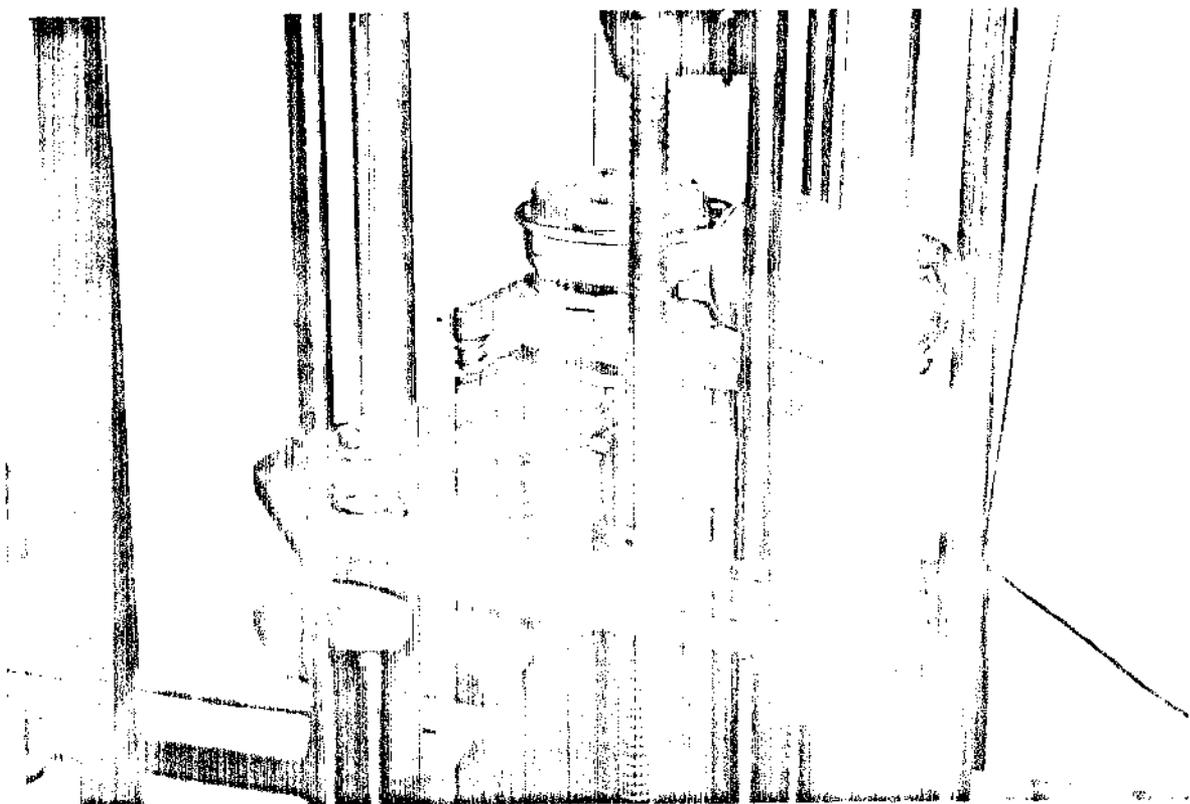


Figura 4.8 - (a) Mecanismo de acionamento de translação da semente.

(b) Mecanismo de acionamento da rotação da semente.

#### 4.4. SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO

Este sistema está representado na figura 4.9 e se apresenta como a mais simples e barata solução ao problema da refrigeração. A vazão total do sistema é de 40 l/min, com água comum a uma temperatura média de 25°C. A câmara de trabalho é dotada de paredes duplas com circuitos que possibilitam a refrigeração via camisa d'água, como pode ser observado nas figuras 4.10 (a) e (b).

#### 4.5. SISTEMA DE ATMOSFERA INERTE

O esquema genérico deste sistema está apresentado na figura 4.11. A câmara de trabalho internamente é constituída de aço inoxidável AISI - 316 com soldas internas executadas por peritos da Westfallia Separators do Brasil, indústria que a fabricou. As superfícies de vedação bem como os canais dos anéis "O" tem acabamento polido. Os visores utilizados são de quartzo transparente, com espessura mínima de 6mm, e com resistência à flexão de 500 kgf/cm<sup>2</sup> (4,9x10<sup>3</sup>KPa) a 20°C [53]. As juntas de vedação são untadas com a pasta de silicone Dow Corning - High Vacuum Grease, resistente até 533 K. O volume de ar da câmara é de 0,1 m<sup>3</sup> e tem altura útil de 600 mm e diâmetro útil de 400 mm. A bomba mecânica de vácuo é da marca Edwards, tipo EDM-12, que possibilita um deslocamento de ar de 17,5 m<sup>3</sup>/h, trabalhando a 60 Hz. O vácuo máximo realizável com gás de lastro é de 0,49 Pa e sem o gás de lastro é de 1,3 Pa. Para um vácuo maior a Edwards recomenda como complemento para a EDW-12 a bomba difusora série 160/700 que permite um vácuo de até 3.10<sup>-2</sup> Pa se usado o fluido L 9 [49]. A medida do vácuo obtido é realizada por meio de cabeças sensoras que enviam sinais aos indicadores, veja figura 4.12. A cabeça sensora Pirani PR10 atua na faixa de 1,0x10<sup>5</sup> a 0,1 Pa e seus sinais são enviados ao indicador Pirani 78/1; a cabeça sensora CP25 envia seus sinais ao indicador Penning 78, na faixa de 1 a 10<sup>-5</sup> Pa [49]. A atmosfera inerte é conseguida pela entrada na câmara de trabalho do gás argônio de qualidade UP (ultra-puro), da White Martins [50], que apresenta pureza mínima de 99,999%, umidade relativa de 3 ppm, máxima quantidade de oxigênio de 1 ppm e um

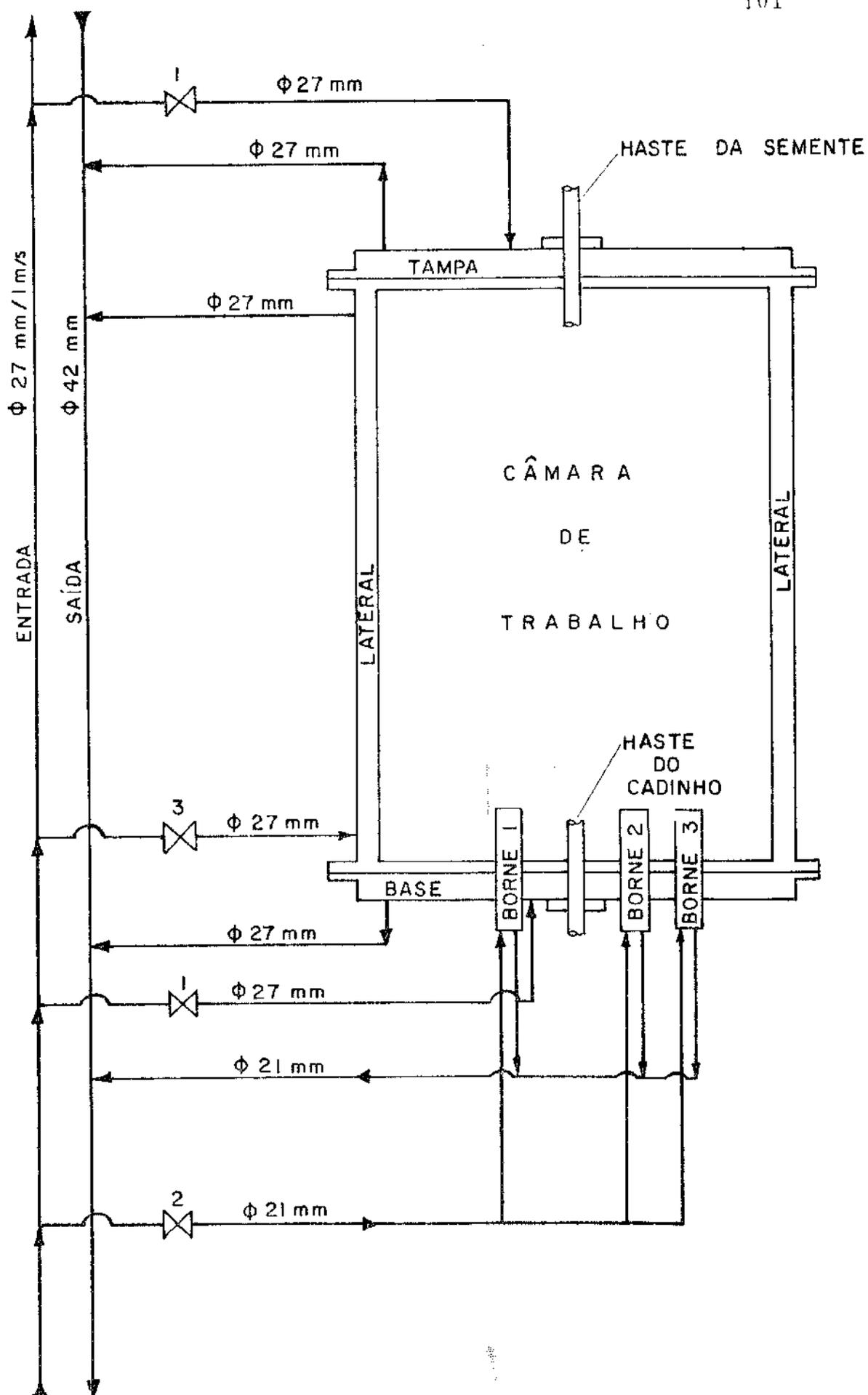


Figura 4.9 - Esquema da refrigeração do equipamento.

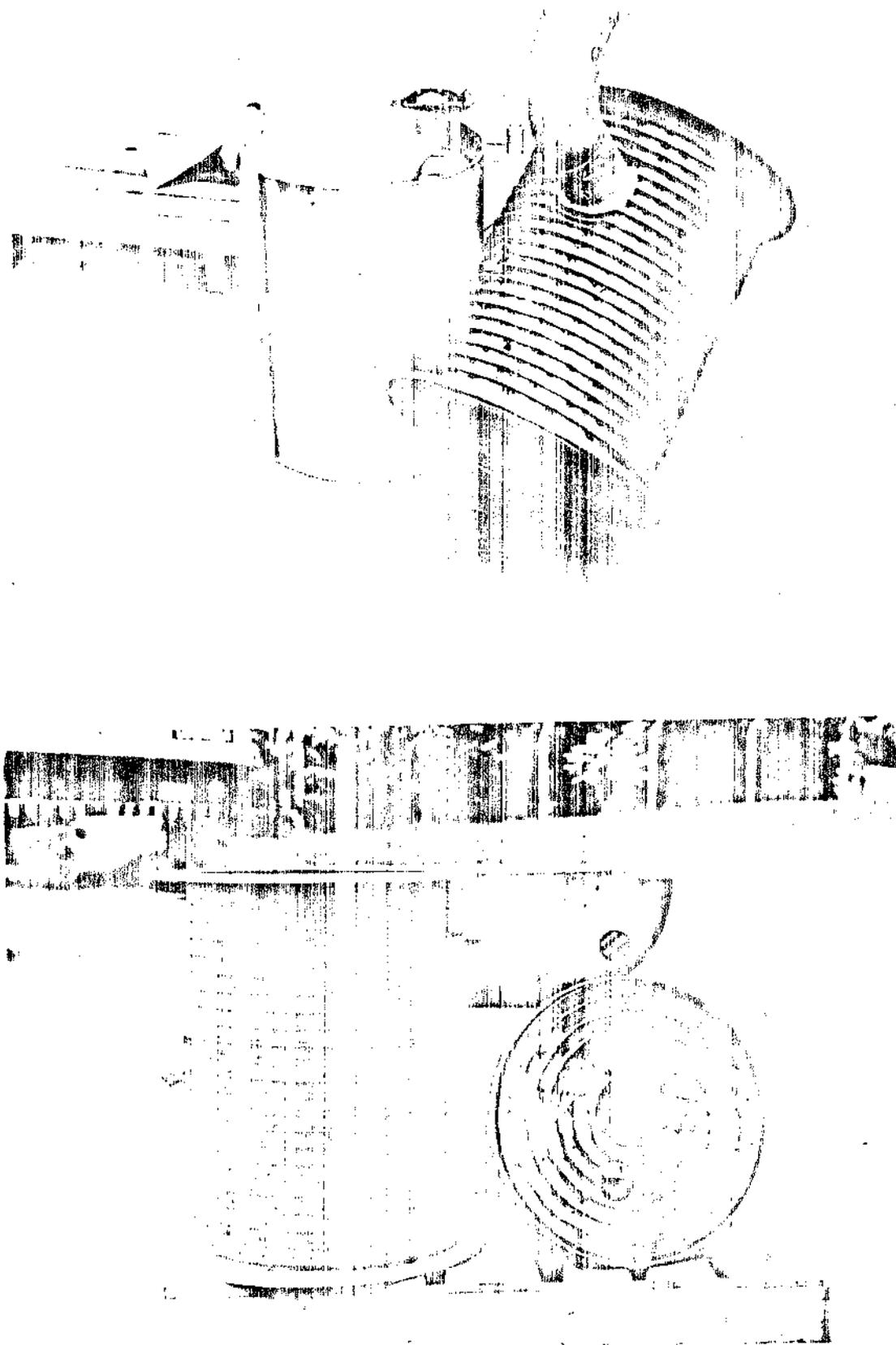


Figura 4.10 - (a) Vista do circuito de refrigeração da lateral da câmara de trabalho e sua capa externa.  
(b) Vista do circuito de refrigeração da lateral e da tampa ou base da câmara de trabalho.

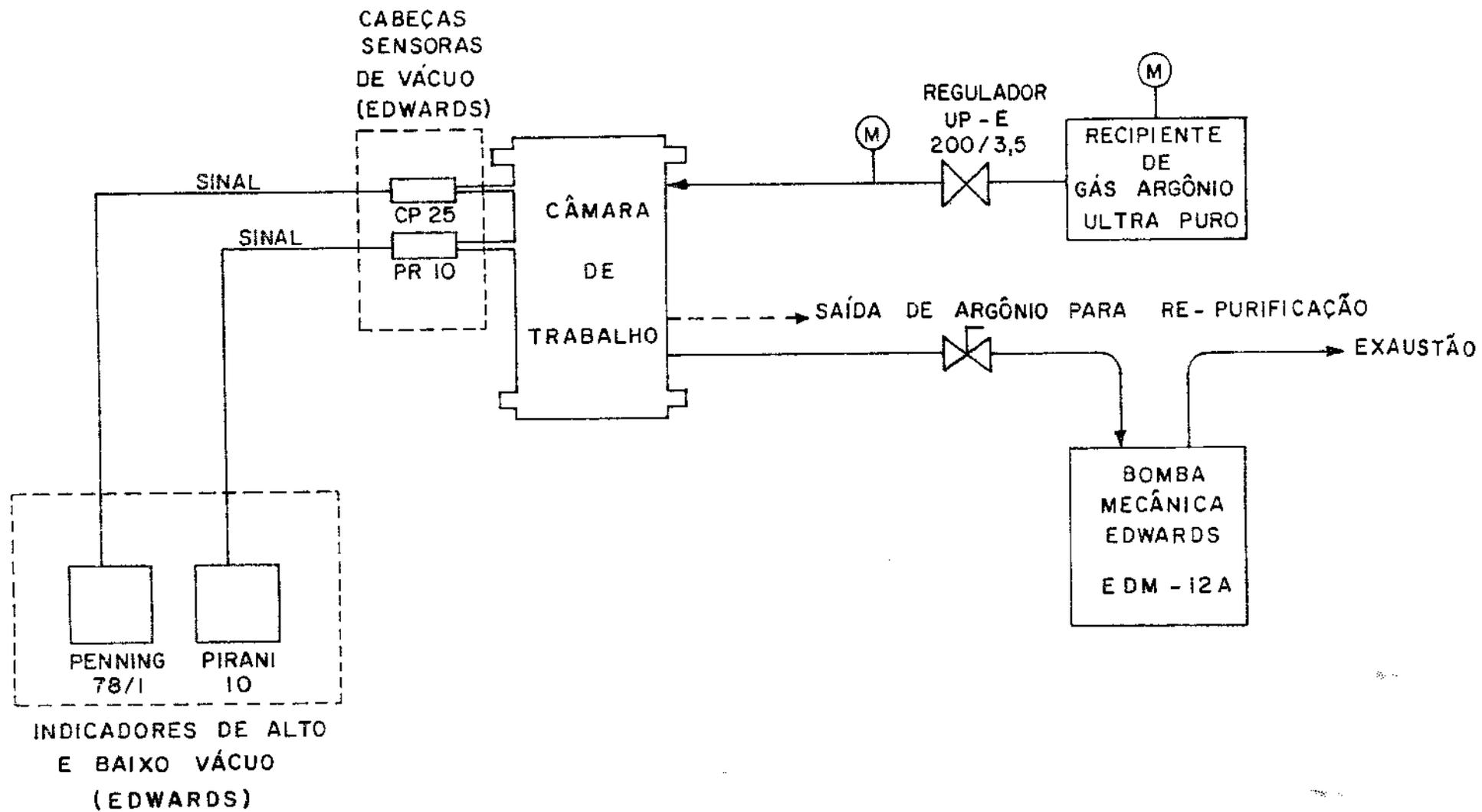
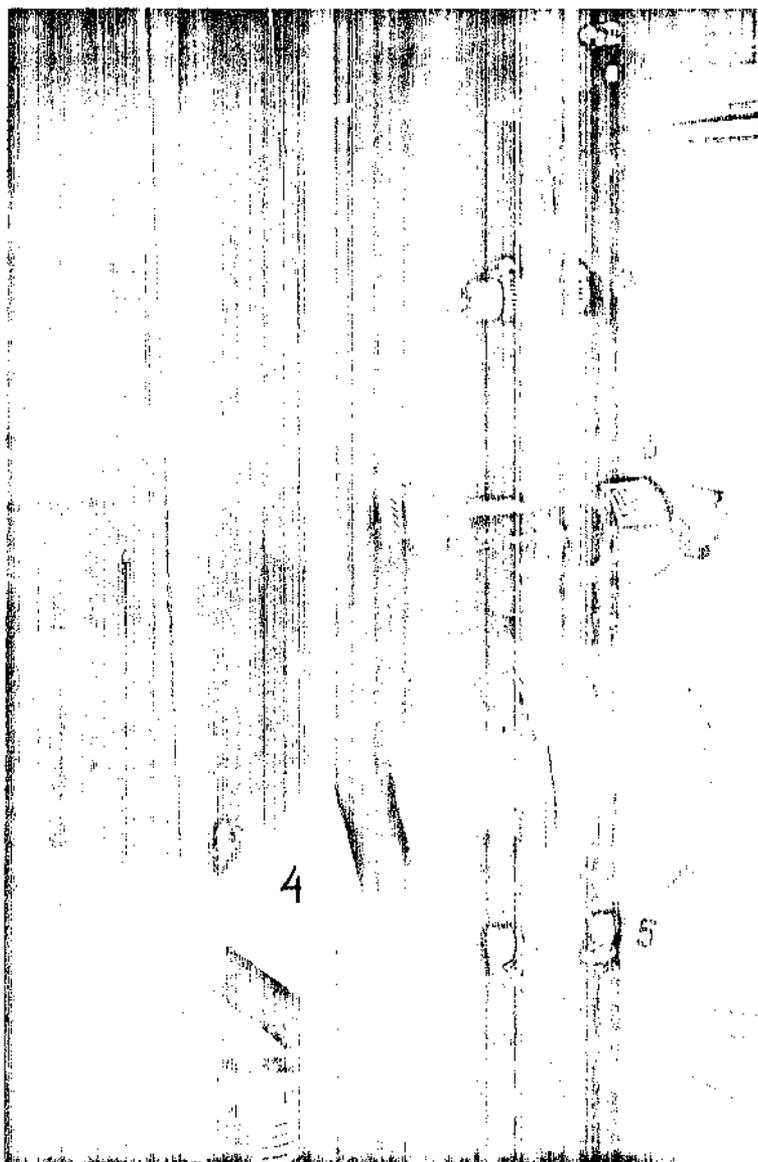


Figura 4.11 - Sistema de atmosfera inerte.



- 1 - Entrada do gás argônio U
- 2 - Sensor de baixo vácuo PR-10K
- 3 - Sensor de alto vácuo CP-25
- 4 - Tomada de vácuo
- 5 - Saída do gás argônio U

Figura 4.12 - Vista traseira da câmara com parte do sistema de atmosfera inerte.

total máximo de hidrocarbonetos de 1 ppm, e requer como regulador o tipo especial UP-E 200/3,5.

#### 4.6. SISTEMA DO FORNO

A disposição dos elementos componentes do sistema do forno estão bastante fiéis à indicada na figura 3.3. As figuras 4.13 (a) e (b) ilustram o arranjo do forno. O grafite utilizado na blindagem térmica e no cadinho é o mesmo do resistor, com suas propriedades listadas na tabela 4.1. A lã (ou manta) de grafite grau WDF, empregada também na blindagem térmica, tem suas propriedades listadas na tabela 4.4 e é fabricada pela Union Carbide Corporation (representada no Brasil pela White Martins Nordeste). O cadinho de grafite não pode estar em contato com o silício para não contaminar o processo, como já se comentou anteriormente, e dessa forma o silício a ser fundido é acomodado num cadinho de quartzo (veja as figuras 4.13 (a) e (b)). As propriedades do quartzo estão apresentadas a seguir [52]:

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Calor específico .....            | 0,75 J/g  |
| Condutividade térmica ...         | 0,0138 $\frac{\text{J}}{\text{Kgcm}^2\text{seg}}$ |
| Temperatura de deformação .....   | 1343K   |
| Temperatura de amolecimento ..... | 1938K (aprox)                                     |

A blindagem de aço inoxidável tem como principal função servir de suporte à blindagem de grafite.

#### 4.7. RELAÇÃO DOS DADOS DE POSSÍVEL OBTENÇÃO DIRETA

Este equipamento em seu atual estágio permite a coleta direta dos seguintes dados:

- 1 - valor do vácuo
- 2 - temperatura da zona quente do forno

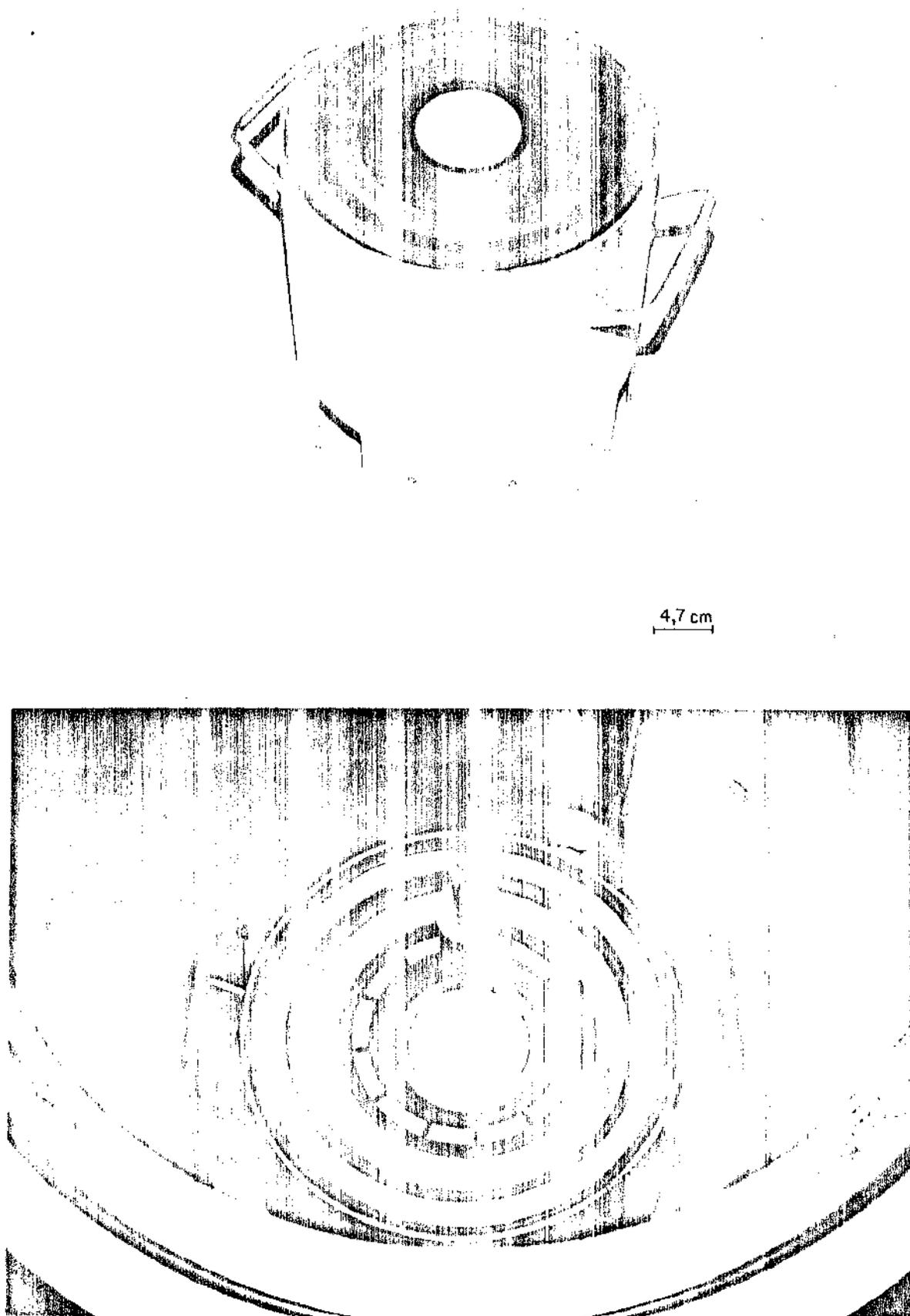
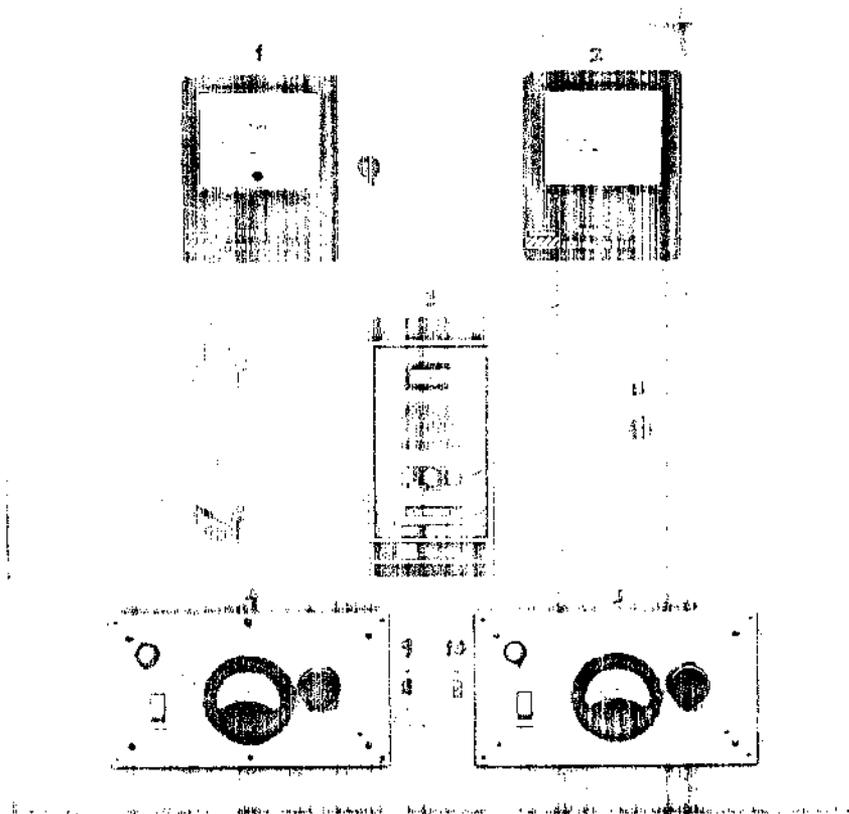


Figura 4.13 - (a) Arranjo do sistema do forno.  
(b) Arranjo do sistema do forno, dentro da câmara.

Tabela 4.4 - Propriedades físicas principais da  
manta de grafite UCAR grau WDF |51|

|  |                         |
|--|-------------------------|
| Densidade .....                                | 0,084 g/cm <sup>3</sup> |
| Espessura nominal .....                        | 5,23 mm                 |
| Absorção de água em umidade relativa 90% ..... | Nula                    |
| Teor mínimo de C .....                         | 99,6%                   |
| Porcentagem de voláteis .....                  | Nula                    |
| Calor específico médio .....                   | 0,92 J/g                |
| Emissividade aproximada .....                  | 0,99                    |
| Temperatura de sublimação (não funde) .....    | 3640 <sup>o</sup> C     |



- 1 - Medidor de baixo vácuo Pirani 78/1
- 2 - Medidor de alto vácuo Penning 78
- 3 - Controlador de temperatura Eletromax III
- 4 - Regulador de translação do cristal Maquel
- 5 - Regulador de rotação do cristal Maquel
- 6 - Botão de liga-desliga a energia do painel
- 7 - Luz de sinalização da energia do painel
- 8 - Botão de liga-desliga a bomba de vácuo
- 9 - Inversor do movimento de translação do cristal
- 10 - Inversor da rotação do cristal

Figura 4.14 - Painel de controle.

- 3 - temperatura ambiente da câmara
- 4 - velocidade de crescimento do cristal, bem como a grandeza de seu comprimento
- 5 - forma cilíndrica e rotação do cristal.

Os dados 1, 2, 4 e 5 são obtidos diretamente do painel de controle mostrado na figura 4.14. A temperatura ambiente da câmara pode ser lida por um indicador digital de temperaturas. O controle do diâmetro pode ser realizado via observação visual de um operador treinado e hábil. A temperatura do fundido pode ser obtida diretamente através da instalação de um pirômetro ótico no visor da tampa da câmara de trabalho.

#### 4.8. SEQUÊNCIA DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO

A sequência de operação do equipamento deve obedecer primeiramente ao preparo do processo, que consiste na limpeza de todo o sistema, e no procedimento de operação do equipamento.

##### 4.8.1. Preparação do processo

*Limpeza do silício* [44] - a limpeza da semente monocristalina e da carga de silício deve ser efetuada imediatamente antes do uso. Se por algum motivo a limpeza foi efetuada algum tempo antes de se usar o material, este deve permanecer acondicionado num recipiente seco. Aconselha-se o uso de luvas limpas neste procedimento. Nada deve tocar a semente, exceto a sua fixação na haste, e nada deve tocar a carga, exceto o contato de cada pedaço com o seu vizinho e com a parede do cadinho de quartzo. O procedimento de limpeza do silício é então como se segue:

- a) remoção de toda sujeira visível, tal como graxa, gordura, etc.
- b) lavagem em acetona.
- c) polimento de cada pedra de silício e da semente via

lavagem química em solução ácida. A solução ácida é composta por ácido fluorídrico e ácido nítrico. O ácido fluorídrico ataca energeticamente o silício, sendo que se não se tomar cuidado pode-se perder o material, pela "queima" de sua superfície. A porcentagem de participação mais recomendada de cada ácido na solução é de 4 partes em volume de  $\text{HNO}_3$  (70±1)% e 1 parte em volume de HF (49,00±0,25)% [46]. Apesar de ser recomendado um tempo de banho do material de 30 a 60 segundos [44 e 46], o mais aconselhável é a lavagem individual de peça por peça passando-as pela solução e retirando-as imediatamente. No momento da retirada inicia-se a reação química superficial, e no exato instante em que a superfície do material atacado apresentar a coloração amarelo-alaranjada, este deve ser lavado abundantemente em água destilada. As condições da água destilada são a de resistividade maior que 8 MΩ.cm a 25°C, medida segundo o método ASTM D1125 [44 e 46].

- d) secagem do material, em estufa a 343K por 30 minutos no mínimo.

Deve-se observar que além do uso de luvas aconselha-se também o uso de pinças de aço inoxidável durante a manipulação do material. Cuidado deve ser tomado quanto ao recipiente que acomoda a solução ácida, que não pode ser de vidro ou Pyrex, pois são atacáveis pelo HF. Recomenda-se para tanto, recipientes de teflon. Os gases liberados na reação do ácido com o silício são tóxicos!

*Limpeza da câmara e forno* - a limpeza do arranjo do forno e da câmara de trabalho processa-se da seguinte maneira:

- a) limpeza de todas as partes internas metálicas ou não com algodão de boa qualidade embebido em acetona de alta pureza.
- b) secagem de todas as partes limpas com acetona por meio de um fluxo de gás inerte.

Não se dispensa aqui o uso de luvas, também.

*Limpeza do cadinho* |44| - usando-se luvas, a limpeza do cadinho se realiza como se segue:

- a) lavagem em acetona de alta pureza durante 5 minutos.
- b) banho em ácido hidrofúorídrico durante 2 minutos.
- c) lavagem abundante em água destilada de alta resistividade (acima de 8 M $\Omega$ .cm).
- d) secagem do cadinho por 4 horas, em uma estufa a 343K, na prateleira superior.

#### 4.8.2. Operação do equipamento

Após colocada a carga de silício do cadinho de quartzo no cadinho de grafite, instalada a semente na haste, alinhado o sistema de puxamento e vedada a tampa da câmara inicia-se o funcionamento do equipamento, como se segue:

- a) ligar a bomba mecânica de vácuo.
- b) ligar os circuitos de refrigeração.
- c) efetuar 3 lavagens de argônio na câmara quando o vácuo for da ordem de 10 Pa.
- d) ligar a fonte de potência.
- e) ligar o controlador de temperatura no manual.
- f) aumentar vagarosamente e pouco a pouco a potência do sistema (fonte de potência e controlador).
- g) manter o vácuo menor ou igual a 10 Pa. Quando o resistor se torna rubro ocorre uma liberação vigorosa de gases do forno. Após este degasamento deve-se aguardar o vácuo menor ou igual a 10 Pa.
- h) efetuar 3 lavagens de argônio e re-obter o vácuo da ordem de 10 Pa.
- i) aumentar a potência aos poucos objetivando a fusão da carga de silício. A rotação do cadinho já se torna desejável para a homogeneização térmica. Cuidadosa atenção deve ser dispensada aos pontos refrigerados!

- j) acionar a rotação da semente.
- l) aproximar vagorosamente a semente do cadinho.
- m) ajustar o controle automático da temperatura do material totalmente fundido.
- n) tocar levemente a ponta da semente no fundido e observar as consequências. Se a ponta da semente fundir e separar do contato com o líquido, então a temperatura do fundido está muito alta. Se a solidificação avançar da semente para o líquido, então a temperatura do fundido não é ideal para o início do processo e, provavelmente, podem ser observadas nas laterais do cadinho pequenas regiões já nucleadas. Mantido o equilíbrio termodinâmico entre as fases sólida e líquida, então o processo de crescimento do cristal pode ser efetivamente iniciado.
- o) iniciar o afastamento da semente a altas taxas visando a formação do pescoço do cristal.
- p) ajustar a taxa de puxamento do cristal de acordo com o diâmetro requerido.
- q) comutar o controle de temperatura para manual se não houver possibilidade de translação do cadinho. A cada ajuste térmico deve-se aguardar pelo menos 15 minutos para o restabelecimento do regime permanente.

Crescido o cristal, aumenta-se a velocidade de puxamento para separá-lo do fundido restante (cerca de 20%). Desliga-se a fonte de potência e resfria-se o sistema até todo ele não emitir radiação térmica visível. Desliga-se a bomba de vácuo e 30 minutos depois a refrigeração. Após 12 horas a câmara de trabalho poderá receber ar atmosférico e ser reaberta para a retirada do cristal. O cristal deve ser mantido no ponto mais alto possível antes da abertura da câmara, que deve ser cuidadosa e realizada por dois operadores. Não tocar o cristal sem as luvas!

*Manutenção* - por não ser este equipamento de concepção industrial, aconselha-se a verificação de todos os sistemas de trabalho antes de se efetuar cada nova operação. Variações bruscas de velocidades e vibrações têm como causas principais as irregularidades nos

acoplamentos mecânicos, bem como falta de lubrificação. Dificuldades na obtenção de vácuo têm como primeira causa a danificação de anéis de vedação. Sobreaquecimento de pontos refrigerados podem ocorrer por estrangulamento do fluxo de água. Os equipamentos auxiliares tais como bomba de vácuo e controlador de temperatura devem ter uso adequado e manutenção segundo os padrões fixados por seus fabricantes. Como forma de se evitar a oxidação, as hastes da semente e do cadinho devem permanecer com um filme de graxa lubrificante, tal como a pasta de silicone High Vacuum Grease.

## CAPÍTULO 5

## RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os resultados e conclusões a serem tirados deste trabalho dizem respeito tanto ao processo quanto ao produto.

Quanto ao processo de obtenção do cristal intencionava-se, como parte da formação de recursos humanos, tomar contato com um equipamento importante e exercitar a obtenção de cristais de silício. Para tanto utilizou-se o equipamento Varian do Instituto de Física Gleb Wataghin, da UNICAMP. Além da familiarização com o desempenho com tal tipo de equipamento, foram efetuadas duas experiências com o crescimento de monocristais de silício. O primeiro teste com o processo teve a coordenação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Zorai-de Argüello e necessitou ser interrompido a certa altura quando houve o desencaixe do cadinho-base de grafite. A figura 5.1 ilustra o material solidificado no cadinho e ao seu lado a semente com o cristal que iniciara seu crescimento. O segundo teste realizado foi bastante didático e, nele, pode-se trabalhar com diversos parâmetros relativos aos fluxos energéticos e taxas de puxamento com sua influência no diâmetro do cristal. As figuras 5.2 (a) e (b) mostram as fases inicial e final, respectivamente, do crescimento do cristal ilustrado na figura 5.3. Este teste teve carácter qualitativo, onde a familiarização com o comportamento do forno, do material e de todos os parâmetros a ambos relacionados foi mais importante que a obtenção de um monocristal em si. Desse modo, o cristal da figura 5.3 é multigranular, e os seus estrangulamentos e expansões de diâmetro confirmam plenamente os aspectos teóricos destacados no capítulo 2. Deve-se ressaltar que o custo de cada experiência, como as realizadas, é de cerca de 2% do custo global do equipamento ora construído (vide apêndice 4).

Ainda quanto ao processo de crescimento do cristal foi desenvolvido um programa de computador (linguagem BASIC) que possibilita a análise do perfil de distribuição térmica ao longo do lingote durante o processamento. Já se falou a esse respeito ao se tratar da teoria da distribuição térmica no capítulo 2. Desse mo-

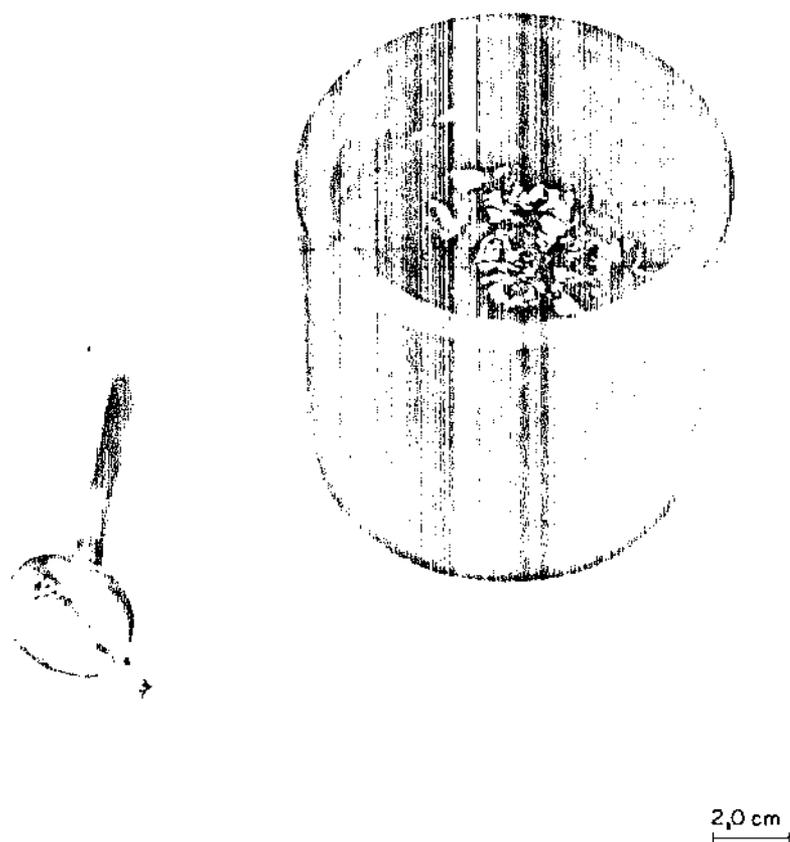
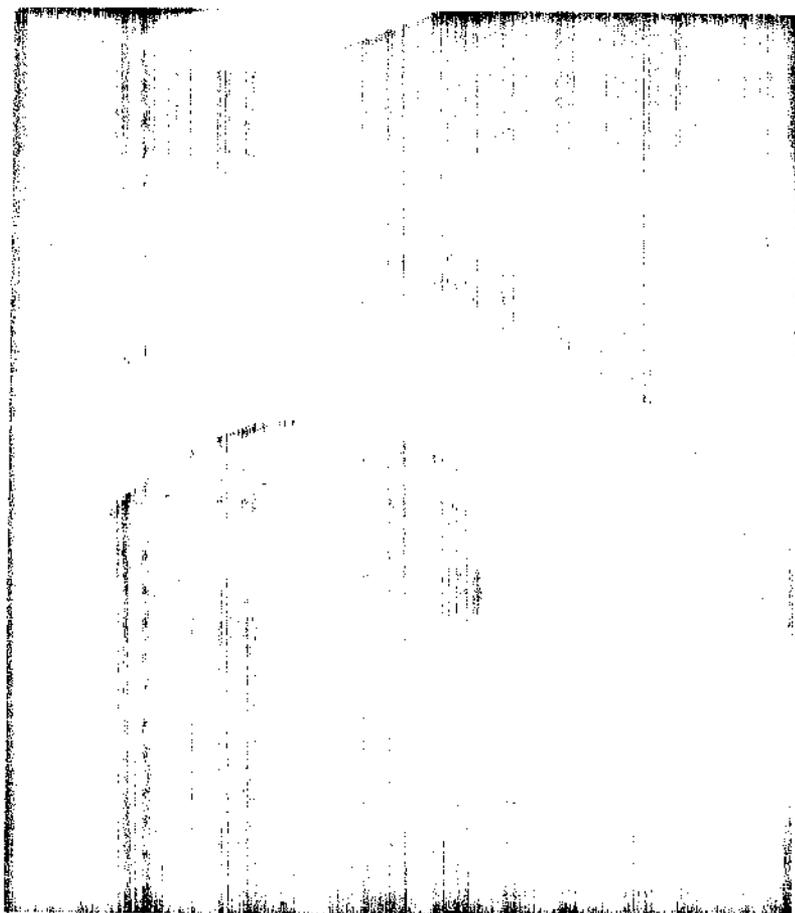
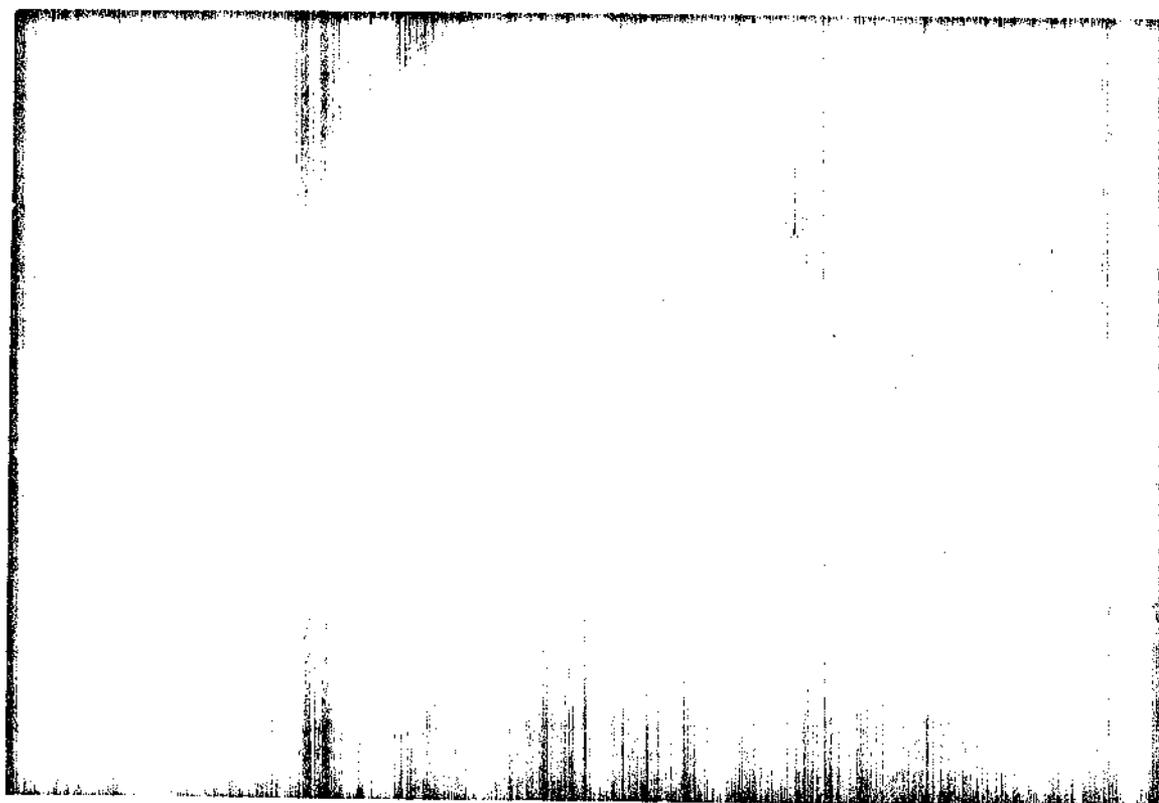


Figura 5.1 - Semente com início do cristal crescido e cadinho contendo silício solidificado.

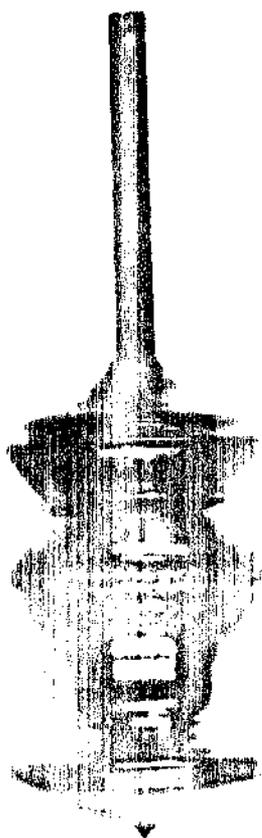


(a)



(b)

Figura 5.2 - Crescimento do cristal de silício  
(a) início da formação do sólido .  
(b) final do crescimento.



1,3 cm

Figura 5.3 - Cristal de Silício.

do, de posse dos dados de possível obtenção direta do equipamento ora construído (item 4.7), juntamente com as propriedades do silício, e utilizando-se o programa mostrado no apêndice 2, que apresenta um bom desempenho, torna-se possível o desenvolvimento de diversas análises quanto ao tamanho, forma e perfeição do cristal obtido.

Ao relatar o capítulo anterior já se tratou do produto, ou seja, do equipamento construído; sendo este, o resultado de estudos das necessidades do processo e tendo como soluções norteadoras alguns equipamentos industrializados no exterior. Através da sobreposição dos requisitos gerais do projeto do equipamento (capítulo 3) e dos requisitos efetivamente atendidos no equipamento construído (capítulo 4), podem ser feitas análises conclusivas dos resultados alcançados. Doravante focalizar-se-á sistema por sistema.

1 - *Sistema de aquecimento*: todos os requisitos de projeto foram atendidos neste sistema. Na fase de testes com o equipamento a fonte de potência apresentou um problema no seu circuito tiristorizado impossibilitando o controle da corrente de saída. Tal problema poderá ser sanado tão logo sejam liberados os recursos, já empenhados pela FINEP, para a continuação do Projeto Silício Mono cristalino. A figura 5.4 ilustra o forno construído em atividade onde pode-se notar claramente o resistor em atividade. A comparação entre esta figura 5.4 - equipamento construído - e as figuras 5.2 (a) e (b) - equipamento importado - evidencia a similaridade do comportamento do forno. Os aperfeiçoamentos passíveis de serem aplicados a este sistema se relacionam com a leitura conjunta da temperatura do fundido pelo pirômetro ótico, do diâmetro do cristal por um dispositivo de "laser" e da taxa de puxamento por um registrador de velocidades que enviariam suas informações a um sistema integrado de computador. A geometria dos braços do resistor pode ser aperfeiçoada visando um melhor perfil térmico. Neste sistema a utilização de grafite e termopares importados, de controlador de temperatura de alta qualidade e a confecção do resistor, dos bornes de potência, além da construção de uma fonte de potência especial dão conta de que o mercado nacional está preparado para atender à demanda destes produtos e serviços.

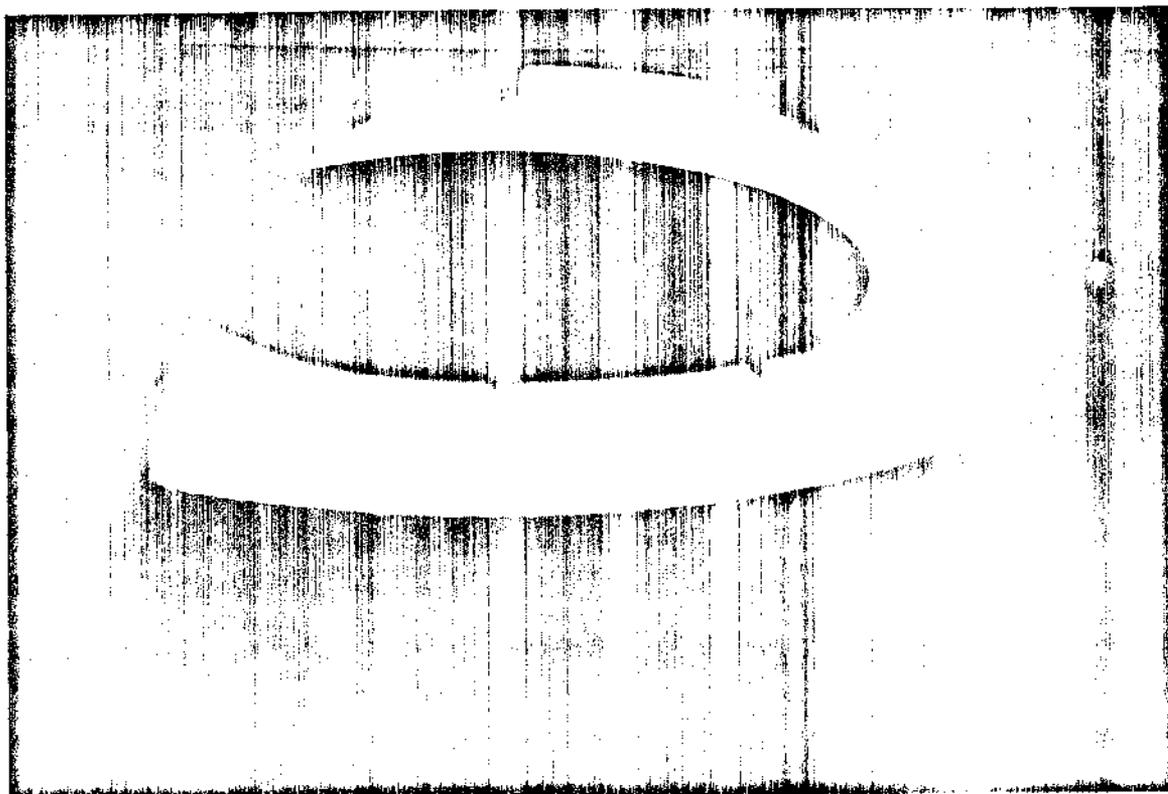


Figura 5.4 - Forno ligado, com o resistor incandescente. Vista do visor frontal.

2 - *Sistema de acionamento*: este sistema atende satisfatoriamente aos requisitos do processo. Assim, para uma rotação requisitada a haste do cristal na faixa de 0,5 a 200 rpm a solução de acionamento aqui encontrada atende entre 7 e 135 rpm. A translação do cristal requisitada na faixa de 1 a 100 cm/h é atendida na faixa de 0,0 a 15,3 cm/h e isto não significa problema algum por permitir o crescimento de cristais com baixa densidade de microdefeitos (ver item 2.11.2). A translação apresenta o movimento de subida perfeito e a sua descida é bastante satisfatória, mesmo com a ausência de uma ou duas esferas na castanha do fuso (isto é, algumas esferas podem sair do canal durante a desmontagem do sistema e a sua reintegração total torna-se problemática). O acionamento rápido da translação, via manual, se torna possível pelo destravamento da polia do fuso. As vibrações constatadas estão em um nível tolerável, graças à solução encontrada com a utilização de molas, amortecedores e acoplamentos especiais. Eventuais irregularidades na rotação da haste são sanadas ao se posicionar corretamente o motor, permitindo um funcionamento suave. Neste equipamento a ausência de acionamento do cadinho significa apenas uma maior dificuldade para o crescimento do cristal, mas nunca a sua impossibilidade de obtenção [11]. A coaxialidade entre as hastes do cristal e do cadinho é assegurada por ajustamento durante a montagem do conjunto. O aperfeiçoamento mais imediato requerido por este sistema é a troca do motor utilizado na rotação da haste, pois sua aplicação original não aconselha o seu funcionamento contínuo e por longo período de tempo. O mercado nacional de bens e serviços se apresentou satisfatório quanto à construção deste sistema, onde apenas o fuso de esfera recirculantes é importado mas facilmente encontrável.

3 - *Sistema de refrigeração*: conforme já se comentou a solução apresentada para este sistema é a mais simples e econômica. No entanto, durante os testes de desempenho do equipamento nenhum problema ocorreu com a sua refrigeração. O fluxo de água de 40 l/minuto e à temperatura média de 25°C se mostrou suficiente para uma boa refrigeração do equipamento. Os aperfeiçoamentos que poderão ser dispensados a este sistema estão relacionados com a introdução de um circuito fechado de água tratada, conforme as especificações apresentadas na tabela 3.2. Nesse circuito fechado haveria a necessidade de filtros, torre de resfriamento, bombas, ins-

trumentos de medição e controle, etc., o que deve ser viabilizado com a chegada de novos recursos financeiros; Deve-se salientar que o Índice de nacionalização deste sistema, mesmo com aperfeiçoamentos, é de 100%.

4 - *Sistema de atmosfera inerte*: O vácuo máximo alcançado efetivamente, utilizando-se apenas a bomba mecânica, foi de  $10^{-4}$  atm. Desse modo, para melhorar a qualidade da atmosfera inerte introduz-se no sistema o gás argônio ultra-puro. E durante o tempo em que permanecer fundido o silício, o argônio deve estar presente na câmara. Os pontos detetados como de maior probabilidade de vazamento de ar para a câmara foram as conexões de mangueira de vácuo e as entradas das hastes do cristal e do cadinho; o que se resolveu através de reajustes. Os testes efetuados com as soldas da câmara evidenciaram duas pequenas falhas que foram prontamente corrigidas; e apenas não foram realizados testes com líquidos penetrantes e ultra-som. O comportamento do sistema de atmosfera inerte foi satisfatório diante dos requisitos de processo. A introdução de uma bomba mecânica mais potente com a sua respectiva difusora é a única melhoria sensível que se pode efetuar neste sistema. As bombas, os medidores, os sensores, os anéis de vedação e a câmara representam equipamentos e serviços em disponibilidade no mercado nacional. Recorreu-se ao importador apenas para a aquisição do visor de quartzo, este não disponível no mercado interno.

5 - *Sistema do forno*: a comparação entre as figuras 3.3 (requisito) e 4.13 (a) e (b) (realização) evidencia o cumprimento integral do propósito de concepção correta do forno. Podem ser efetuados estudos quanto à melhor geometria e dimensão das paredes do cadinho, no que tange ao rendimento e facilitação do processo. Quanto ao cadinho deve-se dizer ainda que é possível a variação de sua capacidade até o limite máximo de 1,5 kg de carga de silício. O diâmetro da boca do cadinho será o limitador do diâmetro máximo do cristal. A grafite utilizada é encontrada no mercado interno mas a sua procedência é estrangeira. O cadinho de quartzo foi importado.

Após o que foi exposto acima pode-se concluir que os objetivos deste trabalho foram atendidos. Com a chegada dos novos recursos poderão ser efetuados os testes de otimização e integra-

ção harmônica de todos os sistemas com o processo, através de sucessivas fusões de silício e solidificações de cristais.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] BURGGRAAF, P.S. - Silicon Crystal Growing: Needs vs Equipment. Semiconductor International, p. 33-46, Fev. 1982.
- [2] Grande Enciclopédia Delta Larousse, Ed. Delta S.A., p. 6311, Rio de Janeiro, 1971.
- [3] RUNYAN, W.R. - Silicon Semiconductor Technology, McGraw-Hill Book Company, 1964.
- [4] CZOCHRALSKI, J. - Z. Phys. Chem, 92, p. 219-222, 1918.
- [5] MARSHALL, K.H.J.C. & WICKAM, R. - J. Scientific Instruments , V. 35, p. 121-125, Abril, 1958.
- [6] CASTRO, O.P.R. - Min. Aeronáutica, CTA, Inst. Pesquisa e Desenvolvimento, V. 3, nº 6, 1960.
- [7] MULLER, I.L. - Anais da SBPC, publ. 466, V. 19, nº 2, 1967.
- [8] BORCHARDT, T.G. - Min. Aeronáutica, CTA, Inst. Pesquisa e Desenvolvimento, V. 9, nº 6, 1966.
- [9] HURLE, D.T.J. - Crystal Growth: A Tutorial Approach, S.2, p. 91-138, North-Holland Publ. Co., Amesterdam, 1979.
- [10] HOYEM, A.G. & TYNDALL, E.P.T. - Phys. Rev., V. 33, p. 81-89, Jan., 1929.
- [11] TANENBAUM, M. - Semiconductors, Cap. 3, p. 87-144, Reinhold Publ. Co., 1959.
- [12] GATOS, H.C. - Crystal Growth: A Tutorial Approach, S.2, p. 1-16, North-Holland Publ. Co., Amesterdam, 1979.
- [13] GARCIA, A. et alii - Metallurgical Transactions B, V. 10B, p. 85-92, Mar., 1979.

- [14] GARCIA, A. et alii - Metallurgical Transactions B, V. 9B, p. 449-457, Set., 1978.
- [15] SANTOS, R.G. - Desenvolvimento de um Método para Análise da Solidificação de Metais em Geometrias Cilíndricas, Tese de Doutorado, FEC, DEM, UNICAMP, Campinas, 1980.
- [16] CARAM Jr., R. et alii - Anais do XXXVIII Congresso Anual da ABM, V. 3, p. 285, 1983.
- [17] ANDRADE, A.M. - Anais do II Encontro de Microeletrônica da USP, p. 371, 1981.
- [18] BARBOSA, L.C. - Fusão Zonal Flutuante de Silício, Tese de Doutorado, FEC, DEM, UNICAMP, Campinas, 1981.
- [19] RAVI, K.V. - Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon, John Wiley & Sons, 1981.
- [20] CARVALHO, J.W.C. - Desenvolvimento de um Processo para Obtenção de Triclorossilano a partir de Silício Metalúrgico Nacional Destinado à Produção de Silício de Grau Eletrônico, Dissertação de Mestrado, FEC, DEM, UNICAMP, Campinas, 1980.
- [21] Metals Handbook, ASM, V. 1, 8<sup>a</sup> edição, 1961.
- [22] GOMES, M.R. - Anais do II Encontro de Microeletrônica da USP, p. 407, 1981.
- [23] CAMPOS F<sup>o</sup>, M.P. & DAVIES, G.J. - Solidificação e Fundição de Metais e Suas Ligas, LTC/EDUSP, S. Paulo, 1978.
- [24] FLEMINGS, M.C. - Solidification Processing/Series in Materials Science and Engineering, McGraw-Hill Book Company, 1974.
- [25] BRICE, J.C. - J.C. Growth 6, p. 205-206, 1970.
- [26] CHALMERS, B. - Principles of Solidification, John Wiley & Sons, Inc., 2<sup>a</sup> edição, 1967.

- [27] OHNO, A. - The Solidification of Metals, Chijin Shokan Co. Ltd., Japão, 1976.
- [28] BRICE, J.C. - J.C. Growth 2, p. 395-401, 1968.
- [29] ARIZUMI, T. & KOBAYASHI, N. - J.C. Growth 13/14, p. 615-618, 1972.
- [30] VAN DER HART, A. & UELHOFF, W. - J.C. Growth 51, p. 251-266, 1981.
- [31] REA, S.N. - J.C. Growth 54, p. 264-274, 1981.
- [32] DIGGES, Jr., T.G. & SHIMA, R. - J.C. Growth 50, p. 865-869, 1980.
- [33] ARIZUMI, T. & KOBAYASHI, N. - Jap. J. Appl. Phys., V. 8, nº 9, p. 1091-1097, 1969.
- [34] GUY, A.G. - Ciência dos Materiais, LTC/EDUSP, S. Paulo, 1980.
- [35] BORLE, W.N. et alii - J.C. Growth 8, p. 223-225, 1971.
- [36] KOEHLER, J.S. - Phys. Rev., V. 60, p. 397-410, 1941.
- [37] DASH, W.C. - J. Appl. Phys., V. 30, nº 4, p. 459-477, 1959.
- [38] ROCKSNOER, P.J. et alii - J.C. Growth 35, p. 245-248, 1976.
- [39] BRANDLE, C.D. - Crystal Growth: A Tutorial Approach, S. 2, p. 275-300, Amesterdan, 1979.
- [40] DOMEY, K.E. - Solid State Technology, p. 41-58, 1971.
- [41] Caracterização da Hidrodinâmica S.A. - S. Paulo, Nov., 1982.
- [42] CARDOSO, M.L. - O mito de Método, trabalho apresentado no Seminário de Metodologia Estatística da Coordenação de Ensino de Estatística da PUC/RJ (publicação interna), 1983.

- [43] Kokusai Electric Co., Ltd. - Single Crystal Pulling Equipment by Resistance Heating Model DP-1300, Tóquio, Japão.
- [44] Instruction Manual for Crystal Growing Furnace by Resistance Heating - Model DP-1300A - Kokusai Electric Co., Ltd. Tóquio, Japão.
- [45] Operating Manual for ADL Model MP Crystal Growing Furnace, A. D. Little, Inc., Cambridge, Massachusetts, E.U.A.
- [46] FERREIRA, I. - Projeto e Construção de um Equipamento para Purificação de Silício pelo Método de Fusão Zonal Vertical com Aquecimento por RF, Dissertação de Mestrado, DEM/FEC/UNICAMP, Campinas, 1980.
- [47] Rigscarbon - Produtos de Carvão e Grafite Ltda.- Catálogo de Produtos - S. Paulo.
- [48] Eletromax III Controlers - Directions Leeds & Northrup - a Unit of General Signal, por Ecil S.A. Produtos e Sistemas de Medição e Controle, Piedade, S.P., 1982.
- [49] Vaccum Products - Catálogo Edwards do Brasil - Equipamentos de Alto vácuo Ltda., S. Paulo, S.P., 1983.
- [50] Catálogo de Produtos - White Martins, Piracicaba, S.P., 1983.
- [51] Carbon and Graphite Fiber Products - Catálogo da Union Carbide Co., E.U.A., 1981.
- [52] Handbook of Chemistry and Physics, 58<sup>a</sup> ed., CRC Press, Inc., 1977-1978.
- [53] Catálogo da Heraeus Quarzschmelze GmbH, Alemanha, 1983.

## APÊNDICE 1

## SIMBOLOGIA

- A, B - constantes de integração determinadas segundo as condições de contorno.
- $C_0$  - concentração inicial do soluto no material (%).
- $C_S^*$  - concentração de soluto do sólido na interface à temperatura  $T^*$  (%).
- $C_L^*$  - concentração de soluto do líquido na interface à temperatura  $T^*$  (%).
- $C_L$  - concentração de soluto no líquido (%).
- $C_E$  - composição do ponto eutético (%).
- $C_{SM}$  - composição de solubilidade máxima (%).
- $C_\infty$  - concentração de solutos no líquido longe da interface de crescimento (%).
- $D_L$  - coeficiente de difusão de solutos no líquido [ $L^2T^{-1}$ ].
- $D_S$  - coeficiente de difusão de solutos no sólido [ $L^2T^{-1}$ ].
- G - energia livre ou de Gibbs [ $L^2MT^{-2}$ ].
- $G_L$  - energia livre da fase líquida [ $L^2MT^{-2}$ ].
- $G_S$  - energia livre da fase sólida [ $L^2MT^{-2}$ ].
- $G_1$  - energia livre no ponto 1 do diagrama GxT [ $L^2MT^{-2}$ ].
- $G_2$  - energia livre no ponto 2 do diagrama GxT [ $L^2MT^{-2}$ ].

- H - entalpia  $[L^2MT^{-2}]$
- $H_L$  - entalpia de fase líquida  $[L^2MT^{-2}]$
- $H_S$  - entalpia de fase sólida  $[L^2MT^{-2}]$
- $H_1$  - entalpia no ponto 1 do diagrama GxT  $[L^2MT^{-2}]$
- $H_2$  - entalpia no ponto 2 do diagrama GxT  $[L^2MT^{-2}]$
- I - corrente de linha  $[T^{-1}Q]$
- $I_F$  - corrente de fase  $[T^{-1}Q]$
- K - condutividade térmica  $[L^{-1}MT^{-1}]$
- $K_F$  - condutividade térmica do fundido  $[L^{-1}MT^{-1}]$
- $K_g$  - condutividade térmica do gás  $[L^{-1}MT^{-1}]$
- L - comprimento do cristal [L]
- P - potência elétrica  $[L^2MT^{-3}]$
- $P_f$  - potência elétrica de fase  $[L^2MT^{-3}]$
- $Q_F$  - calor latente de fusão  $[L^2T^{-2}]$
- $R_C$  - raio de cristal [L]
- S - entropia  $[L^2M^2T^{-2}\theta^{-1}]$
- $S_L$  - entropia da fase líquida  $[L^2M^2T^{-2}\theta^{-1}]$
- $S_S$  - entropia da fase sólida  $[L^2M^2T^{-2}\theta^{-1}]$
- T - temperatura  $[\theta]$
- $T^*$  - temperatura genérica entre o início e o final da solidificação  $[\theta]$

- $T_o$  - temperatura ambiente de vizinhança  $[\theta]$   
 $T_L$  - temperatura da fase líquida  $[\theta]$   
 $T_C$  - temperatura da superfície cristal  $[\theta]$   
 $T_E$  - temperatura do ponto eutético  $[\theta]$   
 $T_F$  - temperatura de fusão  $[\theta]$   
 $T_g$  - temperatura do gás  $[\theta]$   
 $U$  - diferença de potencial de linha  $[L^2MT^{-2}Q^{-1}]$   
 $U_f$  - diferença de potencial de fase  $[L^2MT^{-2}Q^{-1}]$   
 $V_p$  - taxa ou velocidade de crescimento do sólido  $[LT^{-1}]$   
 $V$  - velocidade de solidificação  $[LT^{-1}]$   
 $V_S$  - taxa ou velocidade de solidificação  $[LT^{-1}]$   
 $V_L$  - taxa ou velocidade de queda do nível do líquido  $[LT^{-1}]$   
 $a$  - raio de curvatura da interface  $[L]$   
 $b$  - raio da faceta  $[L]$   
 $c$  - calor específico  $[M^0\theta^0]$   
 $c_g$  - calor específico do gás  $[M^0\theta^0]$   
 $d$  - comprimento de difusão térmica  $[L]$   
 $f_S$  - fração solidificada ( $0 < f_S < 1$ )  
 $f_L$  - fração fundida ( $f_L + f_S = 1$ )  
 $g$  - aceleração da gravidade ( $9,8 \text{ m/s}^2$ )

- $k$  - coeficiente de distribuição de solutos  
 $k_e$  - coeficientes de distribuição efetivo de solutos  
 $\dot{q}_c$  - fluxo de calor específico de convecção [ $\theta T^{-1}$ ]  
 $\dot{q}_k$  - fluxo de calor específico de condução [ $\theta T^{-1}$ ]  
 $\dot{q}_R$  - fluxo de calor específico de radiação [ $\theta T^{-1}$ ]  
 $r$  - raio da coordenada cilíndrica  
 $t$  - tempo [ $T$ ]  
 $v_S$  - velocidade de difusão de solutos no sólido [ $LT^{-1}$ ]  
 $v_L$  - velocidade de difusão de solutos no líquido [ $LT^{-1}$ ]  
 $x$  - espessura da zona fundida [ $L$ ]  
 $z$  - índice da coordenada cilíndrica  
 $\delta$  - espessura da camada enriquecida de solutos [ $L$ ]  
 $\rho$  - densidade [ $ML^{-3}$ ]  
 $\rho_g$  - densidade do gás [ $ML^{-3}$ ]  
 $\epsilon_C$  - emissividade do cristal  
 $\lambda$  - coeficiente de linearização da transferência de calor  
 $\sigma$  - constante de Stefan-Boltzmann ( $5,729 \cdot 10^{-12} W \text{ cm}^{-2} K^{-4}$ )  
 $\eta_g$  - viscosidade do gás [ $L^{-1}MT^{-1}$ ]

## APÊNDICE 2

## DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA DO MODELO DA DISTRIBUIÇÃO TÉRMICA

## A - OBTENÇÃO DA CURVA EMPÍRICA

A partir do trabalho de Rea [31] pode-se obter um polinômio do segundo grau que se aproxima dos dados empíricos por ele obtidos. Temos assim:

$$C_1 + C_2 z^2 = P(z) \quad , \quad \text{onde} \quad (A.1)$$

$C_1$  e  $C_2$  são as constantes do polinômio  $P(z)$ . Considera-se o eixo do cristal cilíndrico coincidente com a coordenada  $z$  e o ponto  $z=0$  como a interface sólido-líquido.

Fazendo uso da equação da parábola pode-se escrever:

$$(z-z_0)^2 = -2p(P(z) - P(z_0)) \quad (A.2)$$

O interesse é a interpolação da temperatura segundo a posição no corpo do cristal, e para o cristal de Rea quando  $z=z_0$ ,  $z_0=450\text{mm}$  e  $P(z)=P(z_0)$ ,  $P(z_0)=780\text{K}$ . Desse modo, quando  $z=0$ :

$$\text{de (A.1)} \quad \rightarrow \quad P(0) = C_1 \quad (A.3)$$

$$\text{de (A.2)} \quad \rightarrow \quad P(0) = - \frac{(-z_0)^2}{2p} + P(z_0) \quad (A.4)$$

Com (A.3) e (A.4) sendo iguais conclui-se que:

$$p = - \frac{z_0^2}{2(C_1 - P(z_0))} \left[ \frac{\text{mm}^2}{\text{K}} \right] \quad (\text{A.5})$$

Ora, como já se disse, na interface  $z=0$ ,  $P(z)=P(0)=1693\text{K}$  e portanto  $C_1=1693\text{K}$ . O valor de  $p$  pode assim ser determinado como:

$$p = - \frac{(450)^2}{2(1693-780)} \quad (\text{A.6})$$

$$p = -115,38 \frac{\text{mm}^2}{\text{K}} \quad (\text{A.7})$$

Assim, o polinômio de grau 2 que se aproxima do gráfico empírico de Rea será:

$$P(z) = 4,51 \cdot 10^{-3} (450-z)^2 + 780 [\text{K}] \quad (\text{A.8})$$

ou se o comprimento do cristal for apresentado em cm e fazendo  $P(z) \equiv T(z)$  para facilitar a memorização, vem que

$$T(z) = 0,451(45-z)^2 + 780 [\text{K}] \quad (\text{A.9})$$

é a curva da distribuição empírica de temperaturas ao longo do cristal de Rea. Realizado um teste com esta curva verificou-se os seguintes erros:

| coordenada<br>(mm) | temperatura<br>real (K) | temperatura<br>interpolada (K) | erro<br>(%) |
|--------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------|
| z = 0              | 1693                    | 1693                           | 0,01        |
| z = 5              | 1680                    | 1673                           | 0,41        |
| z = 10             | 1600                    | 1653                           | 3,32        |
| z = 50             | 1430                    | 1501                           | 5,00        |
| z = 100            | 1230/1300               | 1332                           | 8,33/2,50   |
| z = 200            | 1020                    | 1061                           | 4,11        |
| z = 300            | 820                     | 881                            | 7,44        |
| z = 400            | 790                     | 791                            | 0,16        |

Na região de maior discordância ( $z \approx 100\text{mm}$ ) nenhum ponto apresentou erro maior que 10% o que torna a função parabólica encontrada totalmente viável para testar o programa e o modelo térmico adaptado ao equipamento construído.

No passo 245 do programa de computador a seguir inicia-se o cálculo de cada valor da temperatura em relação à posição no cristal, segundo a relação empírica (A.9).

## B - PROGRAMA DO MODELO DA DISTRIBUIÇÃO TÉRMICA

Conforme a relação (2.40) a solução encontrada para a distribuição térmica axial é da forma:

$$T(z) = A \exp(pz) + B \exp(-pz) + T_0 \quad (2.40)$$

com:

$$p = \left( \frac{2\lambda}{K(z) \cdot R_C} \right)^{1/2} \quad (2.41)$$

$$K(z) = \frac{K_F T_F}{T(z)} \quad (2.42)$$

$$\lambda(z) = \epsilon_C \sigma (T^2(R_{C,z}) + T_0^2(z)) (T(R_{C,z}) + T_0(z)) \quad (2.43)$$

Assume-se neste programa valores reais ou próximos dos reais, assim:

$$T_O = 1073K \quad - \quad \text{aferida no ambiente}$$

$$T_F = 1693K \quad - \quad \text{característica do silício}$$

$$L = 30 \text{ cm} \quad - \quad \text{fixado como objetivo}$$

$$R_C = 2,5\text{cm} \quad - \quad \text{fixado como objetivo}$$

$$K_F = 0,216 \text{ W/cmK} \quad - \quad \text{valor de partida do programa}$$

$$\lambda = 2 \cdot 10^{-3} \text{ W/cmK} \quad - \quad \text{valor de partida do programa}$$

$$\epsilon_C = 0,56 \quad - \quad \text{valor médio}$$

$$\sigma = 5,729 \cdot 10^{-12} \text{ W/cm}^2\text{K}^4 \quad - \quad \text{constante de Stefan-Boltzmann}$$

Como já relacionado no item 4.7 os dados possíveis de serem obtidos no equipamento construído satisfazem plenamente as necessidades de informações do programa de computador. Assumindo como situação mais provável, quando o cristal tem pescoço fino, a situação do coeficiente universal de condutância térmica no topo do cristal nulo ( $U=0$ ) e atuando a iteração na região mais desfavorável em relação à concordância de valores, o erro máximo apresentado pelo programa é de 16%. Isto sem levar em consideração as diferenças das taxas de crescimento do cristal e de suas dimensões. Este programa ainda pode ser estendido para as regiões do ombro, pescoço e semente do cristal, possibilitando uma análise mais acurada do valor da temperatura no topo da semente, bem como dos gradientes térmicos envolvidos.

PROGRAMA DO MODELO DA DISTRIBUIÇÃO TÉRMICA

```

100 REM *****
105 REM **** DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA AO LONGO DO CRISTAL ****
110 REM ***** CASO GERAL *****
115 REM *****
120 REM *RC- RATIO DO CRISTAL *
125 REM *K- RESISTENCIA SUPERFICIAL *
130 REM *T0- TEMPERATURA AMBIENTE DE VIZINHANCA *
135 REM *TF- TEMPERATURA DE FUSAO *
140 REM *KF- COEFICIENTE DE CONDUCAO TERMICA DO FUNDIDO *
145 REM *KL- COEFICIENTE DE CONDUCAO TERMICA NO TOPO *
150 REM *U- COEFICIENTE UNIVERSAL DE CONDUTANCIA TERMICA *
155 REM *EPS- EMISSIVIDADE DO CRISTAL *
160 REM *CB- CONSTANTE DE STEFAN-BOLTZMANN *
165 REM *APROX- GRAU DE APROXIMACAO DAS ITERACOES *
170 REM *L- COMPRIMENTO DO CRISTAL *
175 REM *PAS- ESPACO EM QUE E FEITO O CALC. DAS TEMP. NO CRISTAL *
180 REM *DL- GRADIENTE TERMICO NO TOPO DO CRISTAL *
185 REM *TMA- TEMPERATURA MEDIA DA AGUA DE REFRIGERACAO *
190 REM *****
195 REM *****
200 REM ***** INICIO DO PROGRAMA *****
205 REM *****
210 READ RC,A,T0,TF,KF,KL,U,EPS,CB,APROX,L,PAS,TMA
215 DIM Y1(500),Y2(500)
220 IX=0:IN=TF
225 TL=TMA
230 LAMB=1/R/RC
235 REM *** DISTRIBUIÇÃO TERMICA TEORICA ***
240 DEF FNT1(Z)=A*EXP(PL*Z)+B*EXP(-PL*Z)-T0
245 REM *** DISTRIBUIÇÃO TERMICA EMPIRICA ***
250 DEF FNT2(Z)=0.451*(45-Z)^2+700
255 LPRINT TAB(25)"U="U
260 LPRINT TAB(25)"-----"
265 REM *** CALCULO DAS CONSTANTES DA DISTRIBUIÇÃO TEORICA ***
270 I=1
275 DL=U/KL*(TL-T0)
280 PL=SQRT(2*LAMB/KL/RC)
285 B=(EXP(PL*L)*(TF-T0)-DL/PL)/(EXP(PL*L)+EXP(-PL*L))
290 A=(TF-T0)-B
295 TA=TL
300 TL=FNT1(L/2)
305 PRINT I,LAMB,TL
310 IF I=1 THEN GOTO 320
315 IF ABS((TA+TL)/2-TL)<APROX THEN GOTO 345
320 LAMB=EPS*CB*(TL^2+T0^2)*(TL+T0)
325 KL=KF*TF/TL
330 GOTO 270
335 REM *** CALCULO DA TABELA DE TEMPERATURAS, A PARTIR DAS ***
340 REM *** CONSTANTES OBTIDAS ATRAVES DAS ITERACOES ***
345 LPRINT " ":LPRINT TAB(18)"Z":TAB(24)"T2":TAB(33)"TE":TAB(38)"ERRO":LPRINT"
350 I=6
355 FOR X=0 TO L STEP PAS
360 Y1(I)=FNT1(X)
365 Y2(I)=FNT2(X)
370 PCER=ABS((Y2(I)-Y1(I))/Y2(I)*100)
375 LPRINT TAB(17);
380 LPRINT USING "###.###.###.###.###.###.###":X,Y1(I),Y2(I),PCER
385 IF IX<Y1(I) THEN IX=Y1(I)
390 IF IX<Y2(I) THEN IX=Y2(I)
395 IF IX<Y1(I) THEN IX=Y1(I)
400 IF IX>Y2(I) THEN IX=Y2(I)
405 I=I+1

```

```

405 I=J+1
410 NEXT X
415 REM *** CALCULO DO GRADIENTE TERMICO NO PUNTO ZERO ***
420 K0=XF*TF/T6
425 F0=SQR(2*LAMB/K0/RC)
430 D0=F0*(A-6)
435 REM *** CALCULOS PARA MONTAGEM DO GRAFICO DE TEMP. ***
440 TX=TX-TN
445 FX=50/L
450 FY=14/TX
455 DEF FNGR(YG)=14-(YG-TN)*FY
460 CLS
465 I=0
470 LPRINT " "
475 LPRINT " ";LPRINT TAB(10)"GRAFICO DA DISTRIBUICAO TERMICA TEORICA"
480 FOR X=0 TO L-1 STEP PAS
485 YY=Y1(I);CAR#""
490 GOSUB 575
495 NEXT X
500 REM --- LOOPING DE ESPERA ENQUANTO SE IMPRIME O GRAFICO DO VIDEO ---
505 REM ----- APOS A IMPRESSAO FAZ-SE BREAK,KEY=1;CONT,ENTER. -----
510 IF KEY=0 THEN GOTO 510
515 GOSUB 645
520 CLS
525 I=0
530 LPRINT " ";LPRINT " "
535 LPRINT " ";LPRINT TAB(10)"GRAFICO DA DISTRIBUICAO TERMICA EMPIRICA"
540 FOR X=0 TO L-1 STEP PAS
545 YY=Y2(I);CAR#""
550 GOSUB 575
555 NEXT X
560 GOTO 605
565 REM --- SUBROTINA QUE TRACA OS PONTOS DOS GRAFICOS ---
570 REM --- DAS CURVAS TEORICA E EMPIRICA. ---
575 YA=YY
580 YA=FNGR(YY)
585 YX=YR
590 IF (YR-YY)*FY>0.5 THEN YX=YX+1
595 XXX=X/10;IF (X/10-XXX)<>0 GOTO 610
600 IMX=YX+64
605 PRINT @ IMX,INT(YY)
610 IF YA=YY AND X<>0 AND X<L*0.85 GOTO 625
615 PSX=YX+64+X*FX+5
620 PRINT @ PSX,CAR#
625 I=I+1
630 RETURN
635 REM -----
640 REM --- SUBROTINA QUE NUMERA O EIXO X DO GRAFICO. ---
645 LPRINT TAB(5);
650 FOR X=0 TO L STEP 10
655 LPRINT USING "###" "X";
660 NEXT X
665 RETURN
670 REM -----
675 REM --- LOOPING DE ESPERA ENQUANTO SE IMPRIME GRAFICO DO VIDEO ---
680 REM ----- APOS A IMPRESSAO FAZ-SE BREAK,KEY=2;CONT,ENTER. -----
685 IF KEY=1 THEN GOTO 685
690 GOSUB 645
695 LPRINT " ";LPRINT " "
700 LPRINT " ";LPRINT TAB(10)"GRADIENTES TERMICOS NAS EXTREMIDADES";LPRINT " "
705 LPRINT TAB(16)"D0="D0;TAB(30)"DL="DL
710 REM ***** VALORES DE ENTRADA *****
715 DATA 6.200,500,1693.,216.,216.,0.605,0.56,5.729E-12,0.01,42,1,800
720 REM *****
725 END

```

U = 0

| Z  | TZ      | TE      | ERRO |
|----|---------|---------|------|
| 0  | 1693.60 | 1693.20 | 0    |
| 1  | 1625.36 | 1655.14 | 3    |
| 2  | 1561.66 | 1615.90 | 3    |
| 3  | 1501.69 | 1575.56 | 5    |
| 4  | 1445.24 | 1530.13 | 6    |
| 5  | 1392.10 | 1481.60 | 7    |
| 6  | 1342.10 | 1435.97 | 6    |
| 7  | 1295.05 | 1391.24 | 10   |
| 8  | 1250.79 | 1347.42 | 10   |
| 9  | 1209.17 | 1304.50 | 11   |
| 10 | 1170.03 | 1262.40 | 12   |
| 11 | 1133.25 | 1221.36 | 13   |
| 12 | 1098.69 | 1181.14 | 14   |
| 13 | 1066.23 | 1141.82 | 14   |
| 14 | 1035.76 | 1213.41 | 15   |
| 15 | 1007.17 | 1185.90 | 15   |
| 16 | 980.36  | 1159.29 | 15   |
| 17 | 955.23  | 1133.50 | 16   |
| 18 | 931.70  | 1108.70 | 16   |
| 19 | 909.69  | 1084.88 | 16   |
| 20 | 889.11  | 1061.90 | 16   |
| 21 | 869.91  | 1039.78 | 16   |
| 22 | 851.99  | 1018.50 | 16   |
| 23 | 835.32  | 998.20  | 16   |
| 24 | 819.82  | 978.69  | 16   |
| 25 | 805.44  | 960.40  | 16   |
| 26 | 792.14  | 942.81  | 16   |
| 27 | 779.86  | 926.12  | 16   |
| 28 | 768.56  | 910.34  | 16   |
| 29 | 758.21  | 895.46  | 15   |
| 30 | 748.76  | 881.48  | 15   |
| 31 | 740.19  | 868.40  | 15   |
| 32 | 732.46  | 856.22  | 14   |
| 33 | 725.54  | 844.94  | 14   |
| 34 | 719.42  | 834.57  | 14   |
| 35 | 714.04  | 825.10  | 13   |
| 36 | 709.46  | 816.53  | 13   |
| 37 | 705.59  | 808.86  | 13   |
| 38 | 702.45  | 802.10  | 12   |
| 39 | 700.01  | 796.24  | 12   |
| 40 | 698.28  | 791.20  | 12   |
| 41 | 697.24  | 787.22  | 11   |
| 42 | 696.89  | 784.06  | 11   |

Ponto de iteração

GRAFICO DA DISTRIBUICAO TERMICA TEORICA

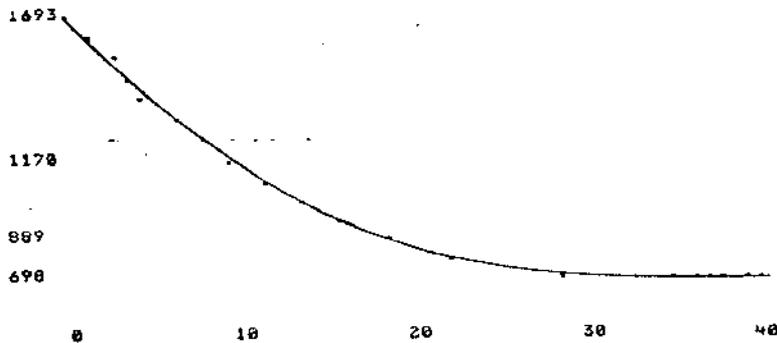
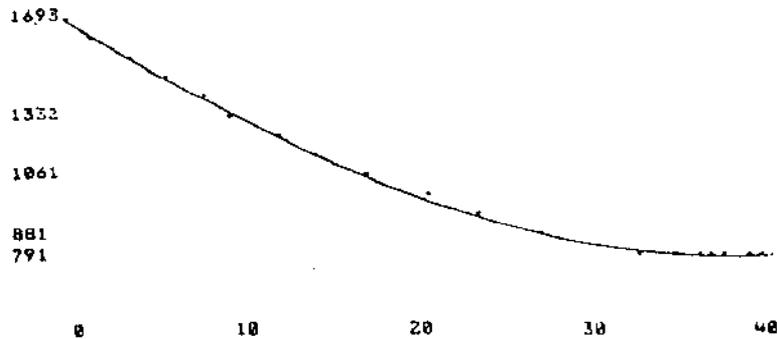


GRAFICO DA DISTRIBUICAO TERMICA EMPIRICA



GRADIENTES TERMICOS NAS EXTREMIDADES

00\*-52.0396 DL\* 6

U<sup>o</sup> 16-84

| Z  | TZ      | TE      | EXPO |
|----|---------|---------|------|
| 0  | 1693.00 | 1693.20 | 0    |
| 1  | 1625.24 | 1653.14 | 2    |
| 2  | 1561.47 | 1612.90 | 3    |
| 3  | 1501.44 | 1575.56 | 5    |
| 4  | 1444.94 | 1538.13 | 6    |
| 5  | 1391.81 | 1501.60 | 7    |
| 6  | 1341.82 | 1465.97 | 8    |
| 7  | 1294.61 | 1431.24 | 10   |
| 8  | 1250.60 | 1397.42 | 11   |
| 9  | 1209.05 | 1364.50 | 11   |
| 10 | 1170.01 | 1332.48 | 12   |
| 11 | 1133.33 | 1301.36 | 13   |
| 12 | 1099.89 | 1271.14 | 14   |
| 13 | 1066.57 | 1241.82 | 14   |
| 14 | 1036.26 | 1215.41 | 15   |
| 15 | 1007.84 | 1185.90 | 15   |
| 16 | 981.21  | 1159.29 | 15   |
| 17 | 956.29  | 1133.50 | 16   |
| 18 | 932.98  | 1108.78 | 16   |
| 19 | 911.20  | 1084.68 | 16   |
| 20 | 890.87  | 1061.68 | 16   |
| 21 | 871.92  | 1039.78 | 16   |
| 22 | 854.29  | 1018.98 | 16   |
| 23 | 837.92  | 998.28  | 16   |
| 24 | 822.74  | 978.89  | 16   |
| 25 | 808.69  | 960.48  | 16   |
| 26 | 795.74  | 942.81  | 16   |
| 27 | 783.84  | 926.12  | 15   |
| 28 | 772.94  | 910.34  | 15   |
| 29 | 763.00  | 895.46  | 15   |
| 30 | 753.99  | 881.48  | 14   |
| 31 | 745.89  | 868.48  | 14   |
| 32 | 738.65  | 856.22  | 14   |
| 33 | 732.25  | 844.94  | 13   |
| 34 | 726.68  | 834.57  | 13   |
| 35 | 721.90  | 825.10  | 13   |
| 36 | 717.92  | 816.53  | 12   |
| 37 | 714.70  | 808.86  | 12   |
| 38 | 712.24  | 802.10  | 11   |
| 39 | 710.53  | 796.24  | 11   |
| 40 | 709.56  | 791.28  | 10   |
| 41 | 709.34  | 787.22  | 10   |
| 42 | 709.66  | 784.06  | 9    |

Ponto de iteração

GRAFICO DA DISTRIBUICAO TERMICA TEORICA

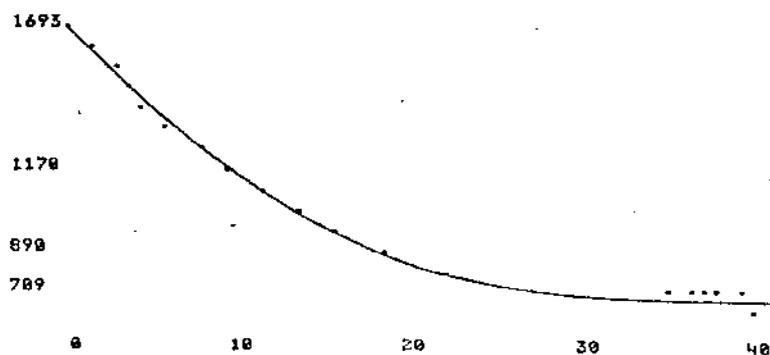
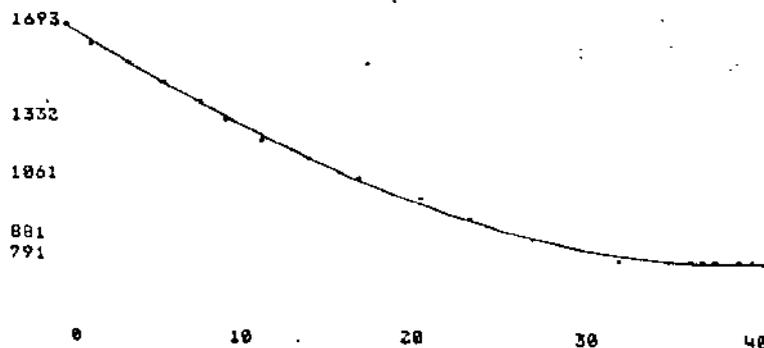


GRAFICO DA DISTRIBUICAO TERMICA EMPIRICA



GRADIENTES TERMICOS NAS EXTREMIDADES

DE = -52.8741 DL = .81486

04 20-01  
-----

| Z  | TZ      | TE      | ERRO |
|----|---------|---------|------|
| 0  | 1693.00 | 1693.26 | 0    |
| 1  | 1624.79 | 1653.14 | 2    |
| 2  | 1560.67 | 1613.90 | 3    |
| 3  | 1500.41 | 1575.56 | 5    |
| 4  | 1443.79 | 1538.13 | 6    |
| 5  | 1390.61 | 1501.66 | 7    |
| 6  | 1340.67 | 1465.97 | 9    |
| 7  | 1293.79 | 1431.24 | 10   |
| 8  | 1249.00 | 1397.42 | 11   |
| 9  | 1208.54 | 1364.50 | 11   |
| 10 | 1169.06 | 1332.48 | 12   |
| 11 | 1133.61 | 1301.36 | 13   |
| 12 | 1099.60 | 1271.14 | 13   |
| 13 | 1067.92 | 1241.82 | 14   |
| 14 | 1038.23 | 1213.41 | 14   |
| 15 | 1010.50 | 1185.90 | 15   |
| 16 | 984.63  | 1159.29 | 15   |
| 17 | 960.52  | 1133.50 | 15   |
| 18 | 938.09  | 1108.70 | 15   |
| 19 | 917.26  | 1084.88 | 15   |
| 20 | 897.94  | 1061.88 | 15   |
| 21 | 880.07  | 1039.78 | 15   |
| 22 | 863.58  | 1018.58 | 15   |
| 23 | 848.42  | 998.28  | 15   |
| 24 | 834.53  | 978.89  | 15   |
| 25 | 821.85  | 960.40  | 14   |
| 26 | 810.35  | 942.81  | 14   |
| 27 | 799.97  | 926.12  | 14   |
| 28 | 790.69  | 910.34  | 13   |
| 29 | 782.46  | 895.46  | 13   |
| 30 | 775.26  | 881.48  | 12   |
| 31 | 769.07  | 868.40  | 11   |
| 32 | 763.85  | 856.22  | 11   |
| 33 | 759.60  | 844.94  | 10   |
| 34 | 756.29  | 834.57  | 9    |
| 35 | 753.91  | 825.10  | 9    |
| 36 | 752.45  | 816.53  | 8    |
| 37 | 751.92  | 808.86  | 7    |
| 38 | 752.30  | 802.16  | 6    |
| 39 | 753.60  | 796.24  | 5    |
| 40 | 755.82  | 791.28  | 4    |
| 41 | 758.98  | 787.22  | 4    |
| 42 | 763.08  | 784.06  | 3    |

Ponto de iteração

GRAFICO DA DISTRIBUICAO TERMICA TEORICA

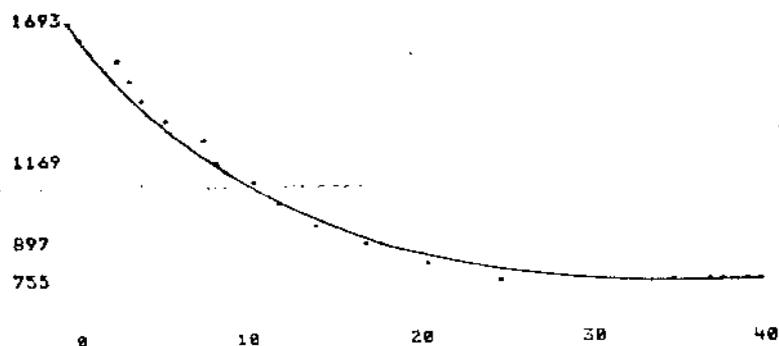
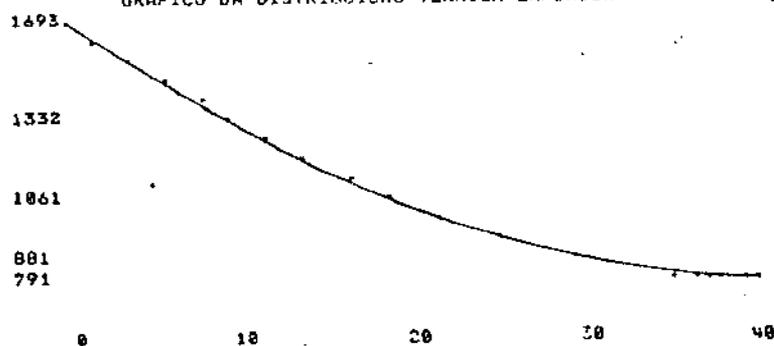


GRAFICO DA DISTRIBUICAO TERMICA EMPIRICA



GRADIENTES TERMICOS NAS EXTREMIDADES

004-33.00A1 DL= 4.57311

J = 0.005

| Z  | TZ      | TE      | ERAO |
|----|---------|---------|------|
| 0  | 1693.00 | 1693.28 | 0    |
| 1  | 1633.07 | 1653.14 | 1    |
| 2  | 1576.38 | 1613.96 | 2    |
| 3  | 1522.77 | 1575.56 | 3    |
| 4  | 1472.07 | 1538.13 | 4    |
| 5  | 1424.16 | 1501.60 | 5    |
| 6  | 1378.00 | 1465.97 | 6    |
| 7  | 1336.11 | 1431.24 | 7    |
| 8  | 1295.73 | 1397.42 | 7    |
| 9  | 1257.62 | 1364.50 | 8    |
| 10 | 1221.68 | 1332.48 | 8    |
| 11 | 1187.80 | 1301.36 | 9    |
| 12 | 1155.88 | 1271.14 | 9    |
| 13 | 1125.63 | 1241.82 | 9    |
| 14 | 1097.58 | 1213.41 | 10   |
| 15 | 1071.03 | 1185.98 | 10   |
| 16 | 1046.11 | 1159.29 | 10   |
| 17 | 1022.75 | 1133.58 | 10   |
| 18 | 1000.86 | 1108.76 | 10   |
| 19 | 980.45  | 1084.86 | 10   |
| 20 | 961.58  | 1061.88 | 9    |
| 21 | 943.64  | 1039.76 | 9    |
| 22 | 927.16  | 1018.56 | 9    |
| 23 | 911.90  | 998.28  | 9    |
| 24 | 897.82  | 978.89  | 8    |
| 25 | 884.87  | 960.40  | 8    |
| 26 | 873.02  | 942.81  | 7    |
| 27 | 862.24  | 926.12  | 7    |
| 28 | 852.49  | 910.34  | 6    |
| 29 | 843.76  | 895.46  | 6    |
| 30 | 836.00  | 881.48  | 5    |
| 31 | 829.20  | 868.40  | 5    |
| 32 | 823.34  | 856.22  | 4    |
| 33 | 818.41  | 844.94  | 3    |
| 34 | 814.38  | 834.57  | 2    |
| 35 | 811.25  | 825.10  | 2    |
| 36 | 809.01  | 816.53  | 1    |
| 37 | 807.66  | 808.86  | 0    |
| 38 | 807.19  | 802.16  | 1    |
| 39 | 807.59  | 796.24  | 1    |
| 40 | 808.86  | 791.26  | 2    |
| 41 | 811.02  | 787.22  | 3    |
| 42 | 814.07  | 784.06  | 4    |

Ponto de iteraçã

GRAFICO DA DISTRIBUICAO TERMICA TEORICA

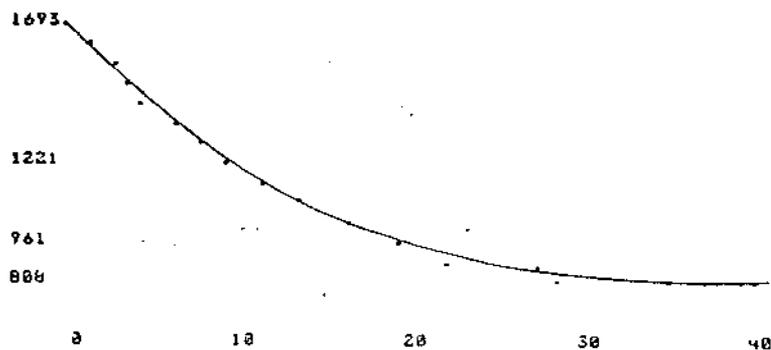
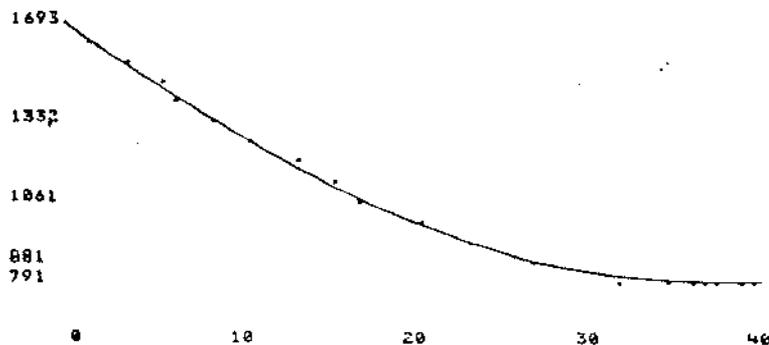


GRAFICO DA DISTRIBUICAO TERMICA EMPIRICA



GRADIENTES TERMICOS NAS EXTREMIDADES

DB = -48.2762 DL = 3.4961

## APÊNDICE 3

## PRINCIPAIS FIRMAS CONTATADAS

1. Brassinter S.A. Indústria e Comércio.  
Av. Nações Unidas, 21344 - Tel: 246-2477/548-3354  
São Paulo - SP
2. Coelma - Construções Elétricas Ltda.  
Rua Primavera, 94 - Jardim Ruyce  
Tel: 456-3688/456-6859/456-3957  
Diadema - SP
3. Cryometal S.A. Metais Especiais e Equipamentos Criogênicos  
Rod. Santos Dumont, Km. 5,5 - Tel: 8-7992  
Campinas- SP
4. Dicamaki Peças Borrachas Ltda.  
Pça Mal. Floriano, 132 - Tel: 2-1569/8-6459/31-8717  
Campinas - SP
5. Dinaltex Motores e Bombas  
Av. Dr. Campos Salles, 332 - Tel: 2-1066  
Campinas - SP
6. Ecil S.A. Produtos Sistemas Medição Controle  
Av. Santo Amaro, 1772 - Tel: 532-1122  
São Paulo - SP
7. Edwards do Brasil - Equipamentos de Alto Vácuo Ltda.  
Rua Caiowaã, 1700/1704 - Tel: 262-8979/263-1410  
São Paulo - SP
8. Engro S.A. Instrumentos Elétricos  
Rua das Margaridas, 211 - Tel: 542-2511  
São Paulo - SP

9. Ferrum Indústria e Comércio Ltda.  
Rua do Ouvidor Portugal, 534 - Cambuci  
Tel: 274-9044/274-7084  
São Paulo - SP
10. Heliodinâmica  
Rodovia Raposo Tavares Km 41 - Tel: 493-3888  
Cotia - SP
11. Maquel - Indústria de Máquinas e Equipamentos Eletrônicos Ltda.  
Rua João Lopes, 134 - Tel: 571-6408 - Vila Mariana  
São Paulo - SP
12. Paraíso das Borrachas Com. e Ind. Ltda.  
Av. Dr. Campos Salles, 347-355 - Tel: 32-2900  
Campinas - SP
13. Parker-Hannifin do Brasil Ind. e Com. Ltda.  
Rua Guaipã, 509/527 - Vila Leopoldina - Tel: 261-7811  
São Paulo - SP
14. Ringscarbon - Produtos de Carvão e Grafite Ltda.  
Av. Miruna, 520 - Indianópolis - Tel: 241-0011  
São Paulo - SP
15. Rolamentos Paulista S.A.  
Rua Florêncio de Abreu, 411 - Tel: 227-1366  
São Paulo - SP
16. Tecnocrio - Tecnologia em Criogenia e Vácuo Ltda.  
Rua Flávio de Carvalho, 2059 - Tel: 42-9664  
Campinas- SP
17. Uniroyal do Brasil S.A. Indústrias Químicas - Divisão Powergrip  
Av. Morumbi, 7029 - Tel: 542-4422  
São Paulo - SP
18. Warner Electric do Brasil Ltda.  
Rua Julia Santos Paiva Rio , 140 - Interlagos  
Tel: 247-9374/521-7347  
São Paulo - SP

19. Westfallia Separators do Brasil Indústria e Comércio de Centrífugas Ltda.  
Rodovia Campinas Monte-Mor, Km 12 - Tel: 42-1555  
Sumaré - SP
  
20. White Martins - Deptº de Marketing de Gases Especiais  
Área São Paulo  
Rua Miguel Luiz de Souza, 100 - Tel: 34-5755/34-5111  
Piracicaba - SP

## APÊNDICE 4

ESTIMATIVA DO CUSTO DO EQUIPAMENTO<sup>1</sup>

|  |                           |            |
|--|---------------------------|------------|
| Cotação do dólar - Cr\$/US\$                 | maio de 1981: 83,668      |            |
|  | outubro de 1984: 2360,000 |            |
|  |                           | Cr\$ 1.000 |
| 1. Sistema de Aquecimento                    |                           |            |
| Fonte de alimentação .....                   |                           | 7.415      |
| Controlador de temperatura .....             |                           | 2.700      |
| Material elétrico .....                      |                           | 650        |
| Termopares .....                             |                           | 1.110      |
|  | SUB-TOTAL 1 .....         | 11.875     |
| 2. Sistema de Acionamento                    |                           |            |
| Motores .....                                |                           | 650        |
| Fusos, flanges, rolamentos, etc .....        |                           | 1.630      |
| Tubos e eixos .....                          |                           | 560        |
|  | SUB-TOTAL 2 .....         | 2.840      |
| 3. Sistema de Atmosfera Inerte               |                           |            |
| Visores .....                                |                           | 642        |
| Câmara <sup>2</sup> .....                    |                           | 4.900      |
| Anéis "O" .....                              |                           | 196        |
| Sistema do gás argônio .....                 |                           | 4.000      |
| Sistema de vácuo <sup>3</sup> .....          |                           | 3.750      |
|  | SUB-TOTAL 3 .....         | 13.488     |
| 4. Sistema de Refrigeração                   |                           |            |
| Conexões, Braçadeiras, Mangueiras, etc ..... |                           | 600        |
|  | SUB-TOTAL 4 .....         | 600        |