

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

FUSÃO ZONAL FLUTUANTE DO SILÍCIO

LUIZ CARLOS BARBOSA

Trabalho apresentado à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica.

CAMPINAS

1981

Aos meus pais, Luiz e Geny
A minha esposa Vera Regina
As minhas filhinhas Claudia e Rossana

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Antonio Celso Fonseca de Arruda, pela confiança e orientação neste trabalho.

Ao Professor Dr. Maurício Prates de Campos Filho, pela confiança e apoio.

Ao colega Itamar Ferreira pela colaboração no projeto dos equipamentos e aos demais colegas pesquisadores do projeto MGE.

Aos colegas dos Laboratórios do Setor de Materiais e Processos e Projeto MGE, da parte administrativa do Projeto MGE e da Secretaria do Departamento de Engenharia Mecânica, pela colaboração, apoio e dedicação.

Ao Professor Dr. Wolfgang May do Instituto de Física pelas análises realizadas.

A todos aqueles que contribuíram para a elaboração deste trabalho, o meu muito obrigado.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À TELEBRÁS S/A - Telecomunicações Brasileiras S.A. pela confiança e suporte financeiro, que possibilitaram a realização desta pesquisa dentro do projeto MGE (Materiais de Grau Eletrônico).

RESUMO

Este trabalho apresenta as pesquisas relacionadas com os processos de fusão zonal flutuante do silício, utilizando tanto matéria prima nacional (barras que sofreram deposição química a vapor) como barras finas importadas que serviram para encontrar os parâmetros ótimos do processamento.

A análise experimental envolveu o projeto, construção e operação dos equipamentos para permitir a estabilização e o posterior movimento de uma zona fundida flutuante nas barras. Simultaneamente, investigou-se a influência de parâmetros tais como a atmosfera na câmara de fusão, forma e dimensão da espira de indução, comprimento da zona fundida flutuante, rotação inferior e superior da barra de silício e velocidade de avanço da zona fundida.

Dos parâmetros estudados, concluiu-se que para barras com diâmetros até 6,0mm a atmosfera de maior eficiência foi o argônio a pressão reduzida (10^{-1} Torr.), enquanto que para barras com diâmetros até 10mm, a atmosfera de maior eficiência foi o argônio purificado com cavacos de titânio aquecidos a 850°C.

Constatou-se que existe um limite máximo com relação ao tamanho da zona fundida e também com relação a velocidade de avanço da zona fundida (não superior a 4,0 cm/hora). A rotação das barras e o diâmetro interno da espira de indução também apresentam significativas influências no processo.

Estudou-se a correlação das rotações das barras com a variação horizontal de composição, juntamente com a formação de estrias de crescimento.

Foram desenvolvidos diversos métodos de análise tais como medidas de resistividade elétrica das barras pelo método das quatro pontas, resistência dispersa, caráter p/n pelo método da ponta quente, espectrometria de massa de ions secundários e espec

trometria infravermelha.

A espectrometria de massa de ions secundários detectou e caracterizou os perfis de concentração das seguintes impurezas: Cu, Al, Na, K, Mg, Ca, Zn, Cr, Mn, C e N. Não se detectou o boro e o fósforo com este método de análise.

As impurezas que produziram os perfis anômalos de resistividade elétrica foram encontradas como sendo o Cu, o Na e o Al. Somente as barras isentas de carbono e oxigênio possibilitaram a obtenção de monocristais.

Foi realizada uma análise teórica (confirmada na prática) dos efeitos na fusão zonal flutuante produzidos pela difusão no estado sólido.

Constatou-se que a fusão zonal flutuante do silício tem sua eficiência ótima, quando os métodos de pré-purificação (destilação fracionada e deposição química a vapor) possibilitaram atingir grau eletrônico. Neste caso as impurezas principais serão as dos grupos IIIA e VA, devido as suas maiores solubilidades sólidas, as quais são removidas pelo processo do presente trabalho, a exceção do boro.

SILICON FLOATING ZONE

SUMMARY

This work presents researches related to the silicon floating zone process using native raw material and imported processed material (slim rods).

The experimental analysis required a design, construction and operation of the equipments to allow the stabilization and displacement of the melted zone in the bars. The influence of parameters such as the melting chamber atmosphere, shape and dimensions of the induction coil, length of the zone, upper and lower rotation of the silicon bar and the fusion front velocity was investigated.

For bars with diameters up to 6,0mm the most efficient atmosphere observed was argon at a reduced pressure (10^{-1} Torr), while for bars with diameters up to 10mm the most efficient atmosphere was found to be purified argon with titanium chips heated to 850°C . The experiments gave evidence that the fusion front velocity should not exceed 4,0 cm/hour and that there is also a limit to the length of the melted zone. The rotation of the bars and the internal diameter of the induction coil influence the process significantly.

The relationship between the radial chemical composition with the rotation of the bar together with the striation of growing were studied. Several methods of analysis such as electrical resistivity measurements of the bars by the four points technique, spreading resistance, p/n conductivity the hot probe technique, secondary ions mass spectrometry and infrared spectrometry were developed.

The secondary ions mass spectrometry detected the following impurities: Cu, Al, Na, K, Ca, Zn, Cr, Mn, Zn, C and N. B and P were not detected by this technique.

The impurities producing anomalous profiles of electrical resistivity were found to be Cu, N and Al. Only the

bars free of carbon and oxygen allowed the obtention of monocrystals.

A theoretical analysis (checked by the experiments) of the effects on the floating zone produced by the diffusion in the solid state was developed.

Finally it was observed that the silicon floating zone has its optimum efficiency when the pre purifying methods (fractional distillation and chemical vapour deposition) produced electronic grade. In this situation the main impurities will be of groups IIIA and VA due to its greater solid solubility which are removed by the technique presented here, excepting the B .

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO	1
I.1 - SILÍCIO DE GRAU ELETRÔNICO	1
I.2 - IMPORTÂNCIA ESTRATÉGICA E ECONÔMICA DO SILÍCIO	23
I.3 - OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO	24

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA FUSÃO ZONAL FLUTUANTE	43
II.1 - INTRODUÇÃO	43
II.2 - TRANSFERÊNCIA DE MASSA E TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA FUSÃO ZONAL FLUTUANTE DO SILÍCIO	51
II.2.1 - FLUXO TERMOCAPILAR	53
II.2.1.1 - OSCILAÇÕES DO FLUXO TERMOCAPILAR	57
II.2.2 - FLUXO INDUZIDO PELA ROTAÇÃO	57
II.2.2.1 - CONTRA-ROTAÇÃO	60
II.2.2.2 - ROTAÇÃO SIMPLES	61
II.2.2.3 - ISO-ROTAÇÃO	61
II.2.3. - FLUXOS INDUZIDOS PELA CONVECÇÃO LIVRE E PELA ROTAÇÃO	62
II.2.3.1 - CONVECÇÃO LIVRE	62
II.2.3.2 - ISO-ROTAÇÃO	62
II.2.3.3 - CONTRA-ROTAÇÃO	63
II.2.3.4 - ROTAÇÃO SIMPLES	63
II.2.4 - FORMAS DA INTERFACE DE SOLIDIFICAÇÃO	64
II.2.5 - INFLUÊNCIA DA DIFUSÃO DO ESTADO SÓLIDO NA TRANS FERÊNCIA DE MASSA	67
II.3 - TEORIA DA FUSÃO ZONAL COM DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO	72
II.3.1 - COMPARAÇÃO ENTRE O FLUXO PRODUZIDO PELA FUSÃO ZONAL E PELA DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO	81
II.3.2 - EFEITO DO "BACK DIFFUSION" NA ÚLTIMA DISTRI- BUIÇÃO	84

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES	252
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	257
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	258
APÊNDICE A - PROGRAMA DE COMPUTADOR	272
APÊNDICE B - CONTATOS ELÉTRICOS EM SEMICONDUTORES	273
APÊNDICE C - PRODUÇÃO DE BARRAS FINAS	281
APÊNDICE D - A ESPECTROSCOPIA DE TRANSITÓRIO DE NÍVEIS PROFUN- FUNDOS E A INFLUÊNCIA DAS IMPUREZAS PROFUN- DAS NO SILÍCIO	291

II.4 - CONCLUSÕES RELACIONADAS COM O CAPÍTULO	89
---	----

CAPÍTULO III

MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	116
III.1 - MATERIAIS	116
III.2 - EQUIPAMENTOS	117
III.2.1 - SUBSISTEMA CENTRAL	118
III.2.2 - SUBSISTEMA DE CONTROLE DE POTÊNCIA E TEMPERATURA	120
III.2.3 - SUBSISTEMA DE CONTROLE DA ATMOSFERA	123
III.3 - MÉTODOS	125
III.3.1 - INTRODUÇÃO	125
III.3.2 - DETECÇÃO DAS IMPUREZAS - CARACTERIZAÇÃO	127
III.3.3 - MÉTODOS NÃO ESPECÍFICOS - RESISTIVIDADE ELÉTRICA	128
III.3.4 - MÉTODOS DAS QUATRO PONTAS APLICADO A SEÇÕES TRANSVERSAIS	135
III.3.4.1 - INTRODUÇÃO	135
III.3.4.2 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	137
III.3.4.3 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DESTE MÉTODO	139
III.3.4.4 - MÉTODOS DAS QUATRO PONTAS PERIFÉRICAS A SUPERFÍCIE LATERAL	139
III.3.4.5 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DESTE MÉTODO	140
III.3.4.6 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	140
III.3.4.7 - CONTATOS ELÉTRICOS EM SILÍCIO DE ALTA RESISTIVIDADE	141
III.3.4.8 - MÉTODOS DA RESISTÊNCIA DISPERSA	142
III.3.4.9 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO MÉTODO	146
III.3.4.10- MÉTODO DO TIPO DE CONDUTIVIDADE DO SILÍCIO (CARRÁTER P/N)	146
III.3.4.11- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	146
III.3.4.12- VANTAGENS E DESVANTAGENS DO MÉTODO	147
III.3.5 - MÉTODOS ESPECÍFICOS	148
III.3.5.1 - ESPECTROMETRIA DE MASSA DE ÍONS SECUNDÁRIOS ..	148

III.3.5.2 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO MÉTODO	150
III.3.5.3 - ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA	151
III.3.5.4 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	152
III.3.5.5 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO MÉTODO	153

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA FUSÃO ZONAL FLUTUANTE DO SILÍCIO	185
IV.1 - PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NA FUSÃO ZONAL FLUTUANTE ..	186
IV.1.1 - INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA	186
IV.1.2 - INFLUÊNCIA DA FORMA DA ESPIRA DE INDUÇÃO	189
IV.1.3 - INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO INTERNO DO CONCENTRADOR DE CAMPO RF	189
IV.1.4 - INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO EXTERNO DA ZONA FUNDIDA FLUTUANTE	190
IV.1.5 - INFLUÊNCIA DA ROTAÇÃO DA BARRA DE SILÍCIO	190
IV.1.6 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AVANÇO DA ZONA FUNDIDA	192
IV.2 - CARACTERIZAÇÃO DO SILÍCIO PROCESSADO POR FUSÃO ZONAL FLUTUANTE	193
IV.2.1 - CARACTERIZAÇÃO POR MÉTODOS NÃO ESPECÍFICOS	193
IV.2.1.1 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CONTATOS ELÉTRICOS OHMICOS	193
IV.2.1.2 - PERFIL DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA PELO MÉTODO DAS QUATRO PONTAS (TRANSVERSAL)	195
IV.2.1.3 - PERFIL DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA PELO MÉTODO DAS QUATRO PONTAS (SUPERFICIAL)	196
IV.2.1.4 - PERFIL DE RESISTIVIDADE PELO MÉTODO DA RESISTÊNCIA DISPERSA	197
IV.2.2 - CARACTERIZAÇÃO POR MÉTODOS ESPECÍFICOS	200
IV.2.2.1 - ESPECTROMETRIA DE MASSA DE ÍONS SECUNDÁRIOS	201
IV.2.2.2 - ESPECTROMETRIA INFRAVERMELHA	205

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - SILÍCIO DE GRAU ELETRÔNICO

O silício é um dos elementos químicos mais abundantes da crosta terrestre, sendo ultrapassado em quantidade somente pelo oxigênio. Cristaliza na estrutura cúbica do diamante (com a interessante propriedade de apresentar uma estrutura cristalina não compacta, como os metais e sim aberta). Seu ponto de fusão é de 1420°C pressão de vapor em seu ponto de fusão de 10^{-3} Torr, além disso na fase líquida apresenta alta tensão superficial de 720 dinas/cm e baixa densidade de $2,49 \text{ gr/cm}^3$. A tabela I.1 ilustra as propriedades mais relevantes do mesmo. É um semicondutor em contraposição aos metais que são condutores por excelência; além de todas estas propriedades, na fase líquida, é um dos elementos químicos mais reativos da natureza.

Com relação ao comportamento semicondutor do mesmo será interessante apresentar aqui, a guisa de informação, um pouco da história dos semicondutores.

Provavelmente, a primeira observação de maior importância no campo dos semicondutores foi realizada por M. Faraday [1] em 1833, quando descobriu que sulfeto de prata apresenta uma resistência com coeficiente negativo de temperatura. Esta característica era totalmente contrária a de outros condutores (metais) cuja resistência aumenta com a elevação da temperatura. A observação de que uma fotovoltagem poderia ser produzida pela luz incidente na superfície de um eletrodo em um eletrólito por Becquerel [2] em 1835 foi outra antiga contribuição. A próxima descoberta de grande importância foi a de W. Smith [3] em 1873, onde a resistência do selenio podia ser reduzida pelo impacto da luz (fotocondutividade).

Em 1874 outra descoberta de grande impacto teve lugar, relacionava-se com os contatos entre certos materiais, os quais

seriam retificadores, isto é, a resistência não obedecia a lei de Ohm, mas dependia da intensidade e do sinal da voltagem aplicada.

F. Brauen [4] observou isto para contatos entre metais e vários sulfetos, tais como a galena e a pirita, e A. Schuster [5] para contatos entre fios de cobre oxidados e não oxidados. Alguns autores sugeriram que estes fenômenos fossem devido a efeitos térmicos e esta idéia persistiu até 1906. O primeiro fotoelemento do tipo barreira foi feito de selênio por W.G. Adams e R.G. Day [6] em 1876. Enquanto continuava este trabalho em selênio, C.E. Fritts [7] em 1883 produziu o primeiro retificador seco de grande área. Assim em 1883 quatro das fundamentais propriedades dos semicondutores:- (1) resistência com coeficiente negativo de temperatura, (2) retificação, (3) fotocondutividade e (4) força fotoeletromotriz - foram observadas, embora nem todas no mesmo material.

A demonstração da existência das ondas de rádio por H. Hertz em 1888 criou uma grande demanda para melhores detectores, mas não foi realizada até 1904. J.C. Bose [8], H.H.C. Dunwoody [9], L.W. Austin [10] e G.W. Pierce [11] encontraram que contatos pontuais em galena, carbeto de silício, telúrio, silício, etc, eram bons detectores de ondas de rádio. Os detectores de silício demonstraram experimentalmente serem os mais estáveis, enquanto que os de galena tinham maior sensibilidade. Foi G. W. Pierce, quem mostrou nesta época que estes dispositivos não operavam em bases térmicas. Com o advento dos tubos de vácuo (válvulas) nesta época, o interesse nos detectores de contato pontuais foi esquecido e pouca contribuição científica neste campo foi realizada durante um longo número de anos.

O próximo período, iniciou - se somente na década dos anos 20, quando do desenvolvimento de retificadores de barreira e fotocélulas como dispositivos comerciais. O entendimento real dos fenômenos envolvidos começou a sofrer ajuda da mecânica quântica, já com grande avanço naquela época. As maiores contribuições neste período foram o desenvolvimento dos retificadores de óxidos de cobre e as fotocélulas por L.O. Grondahl e P.H. Geiger [12] e o desenvolvimento paralelo utilizando selênio, descrito

por B. Lange [13]. O uso comercial destes dispositivos como retificadores, carregadores de bateria, medidores em exposição fotográfica, e no caso de óxido de cobre como moduladores e elementos de circuito não lineares, criou condições para um melhor entendimento científico dos fenômenos básicos.

Após 1930 surgiram indícios que a retificação e a foto-voltagem eram propriedades superficiais que ocorriam na interface entre o semicondutor e os contatos metálicos ou entre dois semicondutores. Por outro lado, surgiram indícios de que mecanismos da condutividade elétrica que dão razão a resistência com coeficiente negativo de temperatura e a variação da resistência sob a influência da luz (fotocondutividade) seria uma propriedade do corpo (bulk) dentro dos semicondutores homogêneos. Nesta época produziram-se vários trabalhos sugerindo que a condutividade elétrica dentro do corpo obedecia a lei de Ohm e que a fotocondutividade era devido ao aumento do número de portadores de carga por excitação pela luz. O mais importante contudo foi a divisão do problema em duas partes, uma relativa a superfície e a outra as propriedades do corpo "bulk" do semicondutor.

Ficou evidente então que a pesquisa dos semicondutores estaria intimamente vinculada com os progressos experimentais e do entendimento da condução elétrica. A descoberta do efeito Hall [14] em 1879, que os elétrons que fluem em um metal poderiam ser defletidos por um campo magnético perpendicular a direção do fluxo de corrente foi naturalmente um marco decisivo. A interpretação deste efeito para dar a densidade dos portadores de carga foi uma ferramenta muito importante para investigar os processos de condução. Além disso, a interpretação da razão do campo Hall pelo campo elétrico que dá a mobilidade dos portadores de carga, foi também de importância capital.

Quando as medidas do efeito Hall foram realizadas em semicondutores, várias conclusões surgiram [15, 16, 17]. O número dos portadores de carga eram muito menores do que aqueles nos metais e as mobilidades eram algumas vezes maiores. Alguns semicondutores apresentaram coeficiente Hall positivo, caso do óxido de cobre, enquanto outros como o óxido de zinco apresentaram coeficientes de Hall negativo. Isto levou os pesquisadores a separar a condutividade σ em duas componentes. (1) a densidade n

dos portadores de carga e (2) suas mobilidades μ . A relação familiar $\sigma = e.n.\mu$ foi mostrada ser válida para os semicondutores.

Encontrou-se que a mobilidade era uma propriedade do sólido ou rede cristalina e que para uma dada rede cristalina de cresce com o aumento da temperatura. Por outro lado, a densidade dos portadores aumenta rapidamente com a temperatura para uma determinada amostra de um semicondutor, tal como o óxido de cobre. Por outro lado, encontrou-se que n varia dentro de amplos limites a uma dada temperatura da amostra para o mesmo material. Em outras palavras, n era tanto sensível a temperatura como a estrutura.

As diferenças entre metais e semicondutores foram então estabelecidas. Nos metais a mobilidade é somente levemente sensível a estrutura e decresce com o aumento da temperatura, enquanto que o número dos portadores de carga é quase constante da ordem de um por átomo do sólido. A resistividade dos metais tem um coeficiente positivo de temperatura por causa da variação da mobilidade com a temperatura. Nos semicondutores, a mobilidade varia com a temperatura como nos metais, mas a densidade dos portadores é menor em intensidade e aumenta rapidamente com a temperatura. O valor exato de n em qualquer temperatura é sempre sensível a estrutura; a temperatura ambiente varia na faixa de um portador por 1000 átomos do sólido a um portador por 100 milhões de átomos. A resistividade elétrica dos semicondutores era portanto sensível a estrutura ou extrínseca.

O coeficiente negativo de temperatura foi explicado como sendo provocado pelas variações em n , a variação no número dos portadores de carga suplanta frequentemente a dependência da mobilidade com a temperatura.

À altas temperaturas, observou-se que a densidade dos portadores de carga não era mais sensível a estrutura, mas igual para todas as amostras de um dado semicondutor. Nesta região a densidade de carga aumenta muito rapidamente com a temperatura e em geral obedecem a uma lei muito simples. Esta região foi denominada de intrínseca.

Entretanto, já nesta época a mecânica quântica fazia

grandes progressos na interpretação do comportamento dos elétrons nos átomos e moléculas. Os conceitos de níveis de energia, com um elétron por nível, spin do elétron, princípio de exclusão de Pauli e principalmente a estatística de Fermi - Dirac ajudaram a clarificar a condução metálica, conforme postulado por A. Sommerfeld [18]. O conceito de elétrons como ondas de Bloch em um cristal contribuíram grandemente para o entendimento do comportamento dos elétrons em todos os tipos de sólidos.

Em 1931, A.H. Wilson [19] apresentou o modelo da mecânica quântica de um semicondutor sólido que tornou-se fundamental para o entendimento do comportamento dos semicondutores. Seu modelo pode ser descrito de diferentes pontos de vista. Um destes é a figura dos elétrons como ondas através de um sólido ou rede cristalina. Levando com isto ao conceito de bandas de energia no semicondutor. Em determinadas frequências destes elétrons há interferência entre estas ondas e a regularidade da rede cristalina, então elétrons com tais frequências não podem existir na rede, levando então ao conceito de bandas de energia proibidas ou "gap".

Nesta época iniciou-se os conceitos de estado aceitador, estado doador e buracos, no campo dos semicondutores.

Notou-se nesta época que contatos retificadores, quando iluminados por um feixe de luz, produziam uma fotovoltagem e que em geral boas fotocélulas eram bons retificadores, embora alguns "experts" estivessem em desacordo com esta correlação. Mostrou-se que a fotovoltagem era definitivamente na superfície e encontrou-se que semicondutores doadores tornavam-se carregados positivamente, enquanto que semicondutores aceitadores tornavam-se negativamente carregados.

Outro efeito sob ativa pesquisa naquele tempo foi aquele relacionado com a f.e.m. termoelétrica. As voltagens térmicas em semicondutores são algumas ordens de magnitude maiores do que aquelas nos metais, como boa aproximação todo metal pode ser tomado como referência zero. Foi encontrado que semicondutores tendo um dado sinal do efeito Hall tinham todos o mesmo sinal da voltagem térmica com referência aos metais e que aqueles de sinal Hall oposto tinham sinal oposto da voltagem térmica. Embora não se entende porque haveria portadores móveis com um sinal positivo (bu-

racos) em adição aos bens estabelecidos portadores negativos (elétrons), não obstante os sinais do coeficiente Hall, retificação, fotovoltagem e voltagem térmica fossem todas consistentes com o conceito que alguns semicondutores tinham portadores negativos enquanto outros positivos.

Um efeito teoricamente considerado neste período foi a facilidade com que as ondas dos elétrons penetravam barreiras de potencial. Este fenômeno foi utilizado com a tentativa de explicar a retificação. Foram realizados muitos cálculos teóricos para diversas formas de barreira, entretanto o sinal de retificação predito não concordou com a experiência. Nesta época era já bem conhecido que a superfície dos metais possuem camadas duplas de carga. Quando diferentes metais fossem colocados em contato estas duplas camadas interagem dando assim a diferença de potencial própria através do contato não produzindo o fluxo dos elétrons em uma direção através dos contornos (distâncias ao redor de 10^{-8} cm).

W. Shottky [20], N.F. Mott [21] e B. Davydov [22] sugeriram em 1939 que devido as baixas densidades de portadores de carga em um semicondutor, toda camada dupla deve penetrar a profundidades de 10^{-4} cm. Mostraram que em tal arranjo, a maior parte da diferença de potencial espalharia para o lado da barreira no semicondutor. Esta situação pode explicar facilmente a retificação pois a penetração dos elétrons nesta ampla barreira de potencial é insignificante.

B. Davydov [22] sugeriu que a retificação deveria ocorrer nos contornos entre um semicondutor doador e um aceitador. Ele reconhece a importância dos portadores de carga minoritários isto é, buracos nas camadas doadoras e elétrons nas camadas aceitadoras. Em outro trabalho [23] relacionado com a força fotoeletromotriz em semicondutores, Davydov assinalou que é também necessário neste caso considerar o papel dos portadores de carga minoritários. Entretanto, estes dois trabalhos atraíram naquela época pouca atenção dos pesquisadores e uma cortina de fumaça relacionada com o papel dos portadores minoritários continuou a persistir.

Após a exploração das ondas de rádio de longos compri-

mentos de onda, os pesquisadores começaram na década de trinta a estudar comprimentos de onda pequenos. Eles encontraram rapidamente que as válvulas ordinárias não podiam ser bem utilizadas nesta região. Algum novo tipo de detector era necessário para este objetivo. Então suas atenções se voltaram para os antigos detectores de silício, onde pode-se assinalar o momento em que o silício começou a ser aplicado em grande escala na pesquisa dos semicondutores.

O próximo período, iniciou-se com R.S. Ohl [25] em 1935, pois na tentativa de melhorar estes antigos detectores teve que pedir ajuda aos químicos e aos metalurgistas para obter silício de maior pureza. Primeiramente R.O. Grisdale [24] preparou alguns lingotes de silício mais puros obtidos naquela época e mais tarde J.F. Scaff, H.C. Theuerer e E.E. Schumaker [24] conduziram pesquisas relacionadas com todo o processamento de purificação do silício. Os aperfeiçoamentos foram rápidos. Não somente os detectores de silício tornaram-se dispositivos práticos, tornando assim o radar uma realidade na segunda guerra mundial, mas importantes descobertas científicas foram feitas. Os metalurgistas aprenderam a produzir silício do tipo doador ou aceitador.

Como a direção de maior facilidade do fluxo em um contato pontual no silício do tipo doador ocorre quando o silício é negativo, denominou-se tipo n e o oposto tipo p. Estas designações tornaram-se termos universais, n para elétrons e p para buracos. Um dos lingotes feitos por Scaff e Theuerer foi do tipo p em uma extremidade e do tipo n na outra, com uma barreira de potencial, muito abrupta na posição onde os dois tipos se juntavam. Uma secção cortada deste lingote perpendicularmente para incluir os contornos da barreira foi encontrada por Ohl [25] ser um excelente retificador exibindo um fenômeno da forma fotoeletromotriz. Esta foi a primeira junção p - n produzida na história dos semicondutores.

Outro desenvolvimento de grande significado surgiu da convicção de Scaff, Theuerer e Schumacker [24] de que a segregação das impurezas ocorria nos lingotes de silício e que tanto as impurezas do tipo n como do tipo p tendiam a permanecer no silício fundido quando produzia-se a solidificação do lingote de uma

extremidade a outra. Eles posteriormente deduziram que esta tendência era maior para um tipo de impureza do que para a outra. Assim se ambas estivessem presentes em iguais quantidades no silício original e o lingote sofresse solidificação progressiva de uma extremidade a outra, o sólido resultante seria do tipo p na sua extremidade inicial e do tipo n na extremidade final. A figura 1(a) nos mostra em representação esquemática em corte, os lingotes de silício daquela época, mostrando a barreira, enquanto que na figura 1(b) ilustra-se as barreiras abruptas em função das concentrações das diversas impurezas entre as duas extremidades do lingote de silício.

O objetivo destes trabalhos era isolar estas impurezas, com isto conseguiram mostrar que as impurezas de terceira coluna da tabela periódica (III A) são aceitadoras e aquelas da quinta coluna doadoras (V A). Eles reconheceram que as impurezas da terceira coluna podiam compensar aquelas da quinta coluna, em outras palavras que a concentração dos elétrons e dos buracos era determinada pela diferença líquida na concentração das impurezas como sugerida pela teoria de Wilson.

E. Merritt [26] em 1925 encontrou retificação entre um contato metálico pontual e o germânio, o próximo elemento abaixo do silício na quarta coluna da tabela periódica e os trabalhos de Siemens e Halske [28] desenvolveram diodos de germânio em 1941.

Com o advento da segunda guerra mundial muitos trabalhos que foram realizados na década anterior e que normalmente seriam publicados foram colocados sob segurança. Por exemplo, houve desenvolvimentos paralelos com diodos de contato pontual de silício na Inglaterra [27] e provavelmente na França e na Alemanha, embora a literatura neste campo seja muito esparsa.

O silício e o germânio são elementos, tendo altos pontos de fusão e as forças de ligação que mantêm o sólido são quase que do tipo covalente. Este tipo de ligação com a ajuda da mecânica quântica foi bem entendida. As soluções sólidas substitucionais das impurezas da quinta coluna atuam como doadoras e da mesma maneira as impurezas da terceira coluna atuam como aceitadoras. Assim foi mais interessante aos pesquisadores concentrar nestes dois semicondutores e entendê-los primeiramente. Is-

to foi feito pelo grupo de semicondutores da "Bell Laboratories" após a guerra. Este grupo teve grande sucesso em razão a duas coisas muito importantes. Enquanto predominavam os físicos, foi a ampla colaboração entre os químicos e os metalurgistas que ajudou neste sucesso. Por exemplo, R.B. Gibneu [24], um físico-químico, foi um membro do grupo que contribuiu essencialmente para seu sucesso. J.H. Scaff e H.C. Theuerer tornaram realizáveis suas experiências metalúrgicas com silício e germânio, em suma, o progresso neste campo dependeu fundamentalmente da cooperação entre físicos, químicos e metalurgistas.

Outro importante e decisivo avanço foi o de J. Bardeen [29] que assumiu estados especiais de energia na superfície (estados superficiais), que explicou o fenômeno da retificação em maior detalhe. Tendo postulado uma camada de carga especial na superfície livre de um semicondutor, durante sua verificação experimental, J. Bardeen e W.H. Brattain [31, 32] descobriram o transistor.

Outra contribuição de grande importância foi aquela de W. Shockley [30] relacionada com a teoria das junções p - n e transistores de junção. Isto levou a construção e avaliação dos transistores de junção p - n - p e n - p - n pela utilização de métodos de crescimento cristalino e também técnicas de difusão de ligas metálicas [30].

No início da década dos anos 50, emergiu então a figura de um semicondutor elementar. Um átomo de impureza do grupo V penetra na rede cristalina e substitui um átomo do grupo IV. Quatro dos elétrons de valência da impureza são utilizados para as ligações covalentes com cada um dos quatro vizinhos mais próximos dispostos tetraedricamente. O quinto elétron está fracamente ligado ao átomo de impureza por uma força que é justamente igual aquela entre um elétron e um ion com uma carga simples, em um meio dielétrico. Quando excitado termicamente ou por outro meio, este elétron está livre para a condução, conforme ilustra a figura 2(a). O mesmo raciocínio aplica-se para as impurezas do grupo III que deixa um buraco extra na banda de valência, conforme ilustra a figura 2(b). A adição simultânea de iguais quantidades de impurezas do grupo V e do grupo III cancelam seus por

tadores de carga. Os elétrons extras preenchem os buracos na banda das impurezas, deixando assim todas as ligações covalentes satisfeitas. Entretanto, o átomo doador é deixado positivamente carregado e o átomo aceitador negativamente carregado.

Durante esta época, vários aperfeiçoamentos foram realizados nos materiais semicondutores. Um grande avanço ocorreu quando G.K. Teal e J.B. Little [33] tiveram sucesso em crescer monocristais de germânio, pois até aquela época os dispositivos eram fabricados dos grãos dos lingotes policristalinos. Algum tempo mais tarde monocristais de silício foram também obtidos por G.K. Teal e E. Buehler [34]. Em todas estas sequências de processamento o objetivo era com relação a produção de cristais mais perfeitos e maior grau de pureza.

Por exemplo, no início da década dos anos 50, o silício utilizado para a confecção dos dispositivos tinham pureza em torno de 99,97%. Por isto, outro grande avanço ocorreu quando W.G. Pfann [35] desenvolveu a fusão zonal. As impurezas no germânio e em muitos outros elementos químicos e compostos tendem a segregarem na porção fundida de um lingote em solidificação. Pela passagem de sucessivas zonas fundidas ao longo deste lingote, Pfann removeu as impurezas para uma das extremidades onde poderia posteriormente ser cortado. Estudando os coeficientes de segregação associados com várias impurezas no germânio [36] foi possível preparar lingotes nos quais havia 10^{12} átomos/cm³. Isto é menor do que um átomo de impureza por 10 bilhões de átomos de germânio.

Para o caso do silício, objetivo deste trabalho, o processamento é mais difícil por este método do que com o germânio. Por isso, foi necessário fazer uso da combinação da purificação zonal e da purificação química.

Isto estava principalmente relacionado com o cadinho; o material frequentemente utilizado, a sílica, era atacada pelo silício fundido e introduzia oxigênio e boro no lingote. Assim, outro avanço ocorreu, quando na segunda metade de 1952 a fusão por zona flutuante foi inventada independentemente por vários pesquisadores. O primeiro trabalho publicado é aquele atribuído a Keck e Golay [37].

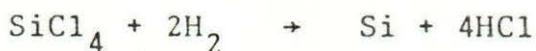
Durante o ano de 1953, tornou-se evidente que o silício seria um melhor dispositivo do que o germânio. Cálculos atribuídos a Herlet e Hofmann [38] - o primeiro com bases empíricas e o último com bases físicas confirmaram esta evidência.

Entretanto, em 1953 o silício disponível ainda era de qualidade insuficiente. Para a purificação zonal de barras de silício, esta deve estar disponível, pelo menos na forma cristalina. Além disso, em 1953-54, um dos métodos quase que unicamente utilizados era ainda o velho método denominado de processo "DuPont" para a obtenção do tetracloreto de silício por vapor de zinco:



que era denominado nos diversos laboratórios de pesquisa de processo B [39].

Convém salientar que o SiCl_4 , sempre contém compostos como cloreto de boro, provavelmente BCl_3 . Estes são também reduzidos e o boro elementar é introduzido no silício depositado. Durante o transcorrer daquele ano, isto foi um dos mais sérios problemas com que se defrontaram os pesquisadores. Como o boro no silício tem coeficiente de distribuição da ordem de 0,85 o mesmo tem eficiência quase nula de remoção pela fusão zonal. No entanto, o hidrogênio molecular, H_2 é um agente redutor mais fraco do que o vapor de zinco atômico, e assim ocorreu um decisivo progresso, quando como nos velhos tempos [40] o Zn foi trocado pelo H_2 :



Dentro das condições em questão [41, 42], o hidrogênio molecular H_2 não pode dispersar o tetracloreto de boro. Tal redução e processos de dissociação térmica foram realizadas em 1952-54 por Winberg [43] em uma descarga elétrica ou arco entre

duas barras de silício (denominado processo A). Isto, deu realmente o primeiro avanço em direção à obtenção de silício de grau eletrônico. Com este silício extremamente puro, foi possível realizar a deposição do silício nos reatores de deposição, assim como a produção das barras finas (slin rod) para serem aquecidas pela corrente elétrica para a realização da deposição.

Paralelamente, a este desenvolvimento, o tetracloreto foi trocado pelo triclorosilano, quatro anos mais tarde [43], o assim denominado processo C. As barras finas para dar início ao processo, foram obtidas por intermédio de uma modificação da fusão zonal flutuante, pelo puxamento da parte superior da zona fundida flutuante, uma barra fina de 3-6mm de diâmetro. Assim em 1956, o processo rotineiro em vários laboratórios ocorria de acordo com os seguintes estágios:

- (i) Decomposição térmica e redução do triclorosilano



- (II) Purificação por zona flutuante com vinte passadas para obter material com resistividade da ordem de 1000 Ohms cm.
- (III) Puxamento da barra fina de uma amostra de silício policristalino obtido no estágio (i).

A razão de todos estes estágios estava intimamente relacionada com as necessidades de extremas purezas para a matéria prima inicial para a indústria eletrônica. O silício policristalino para posteriores aplicações deve ter níveis de impurezas na faixa de partes por bilhão atômica (ppba), conforme ilustra a tabela II. Isto advém do fato que diminutas concentrações de impurezas tem enorme influência em sua condutividade elétrica. Conforme esta tabela indica, o principal requisito é que as impurezas do grupo IIIA (B, Al, ...) e do grupo VA (P, As, ...) tenham concentrações máximas de 0,3 ppba e 1,5 ppba, respectivamente. Estes níveis de impurezas nestas faixas impõem um esforço muito grande com relação aos projetos de engenharia vinculados com todo o processamento.

O ponto inicial para a produção do silício de grau eletrônico são as matérias-primas: quartzo, carvão coque, carvão mineral, folhas de madeira e também grafite para a redução. Estas matérias-primas apresentam altas concentrações de impurezas, conforme ilustra os dados da tabela III. Assim, as necessidades com relação ao processamento do silício a grau eletrônico estão relacionadas com as reduções de impurezas tais como o boro de 100000 ppba a 0,3 ppba, ou cinco ordens de grandeza e o alumínio de 6000000 ppba a < 0,3 ppba, ou oito ordens de grandeza.

Hoje em dia a nível internacional, estas reduções nas concentrações das impurezas são realizadas por intermédio de quatro etapas básicas, conforme ilustra a figura I.3.

- (i) Redução em forno elétrico a arco, com eletrodos submersos de grafite no quartzo e fontes de carbono para produzir o silício de grau metalúrgico segundo a reação.



Esta reação ocorre em temperaturas consideravelmente altas, acima do ponto de fusão do silício.

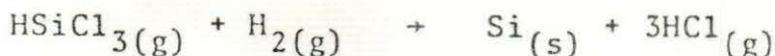
- (ii) Conversão do silício de grau metalúrgico ao composto básico intermediário triclorosilano (HSiCl_3), numa reação com cloreto de hidrogênio anidro:



- (iii) Purificação do HSiCl_3 via destilação fracionada



- (iv) Deposição química a vapor do silício a partir do triclorosilano purificado pelo estágio acima na presença de hidrogênio como gás de arraste:



Neste último estágio o silício é processado em um reator conforme ilustra a figura I.4(a), onde ocorre a deposição do mesmo silício em um substrato de silício de alta pureza (barra fina processada pelo equipamento da figura I.4(b)). Convém salientar que atualmente algumas firmas não produzem barras finas por este método e sim cortando-se por intermédio de um "cut off" especial à base de diamante das barras depositadas na etapa (iv) [44].

Após esta deposição, o silício policristalino não pode ser analisado pelas ferramentas analíticas tradicionais [45]. Então uma amostra de cada lote das barras depositadas é analisada por intermédio da resistividade elétrica. Este processamento é realizado através da fusão zonal flutuante, que converte este silício policristalino em monocristalino. A prática mais comum é remover uma amostra cilíndrica do núcleo das barras policristalinas. O objetivo principal aqui é a determinação tanto do boro como das impurezas doadoras. A fusão zonal com uma passagem em atmosfera de argônio, produz perdas desprezíveis das impurezas pela evaporação, resultando então na determinação dos portadores de carga maioritários (frequentemente do tipo n representa impurezas doadoras em excesso). Para a determinação somente do boro, este núcleo é submetido a várias passadas no vácuo para a remoção da maioria das impurezas com exceção do boro cujo coeficiente de segregação é 0,8, resultando em mais que 90% de boro que permanece no silício após várias passadas na fusão zonal flutuante a vácuo [46, 47, 48].

Para os processamentos posteriores, objetivando a produção dos componentes eletrônicos, o silício policristalino após a deposição deve ser transformado em monocristalino. Aqui, dois métodos clássicos são aplicados: (a) puxamento Czochralski (Cz) e (b) fusão zonal flutuante (Fz). As figuras I.5(a) e I.5(b) nos mostram as diferenças básicas entre estes dois métodos.

O silício processado pelo método (Cz) sofre contaminação devido seu contato com o cadinho de quartzo, pois a temperatura de 1420°C, o silício fundido reage com o SiO₂ absorvendo oxigênio e outras impurezas. Este processamento é realizado inicialmente cortando as barras depositadas em pequenos pedaços e após isto são colocadas no cadinho de quartzo suportado por um

susceptor de grafite que aquece o silício por intermédio de radiação (resistência). A seguir uma semente monocristalina é mergulhada no silício fundido e após deixar alcançar o equilíbrio térmico, é lentamente puxada, produzindo com isto um monocristal. Tanto a semente como o cadinho são rotados objetivando a homogeneização do campo de temperatura no fundido, produzindo com isto cristais mais perfeitos.

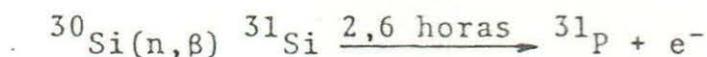
O problema da produção de monocristais com altas purezas somente é produzido com o método da fusão por zona flutuante. Pois como ilustra a figura acima, uma zona fundida flutuante é mantida estável entre duas barras de silício e como não é suportada por nenhum material sua pureza original é mantida. Movimentando-se lentamente esta zona fundida ao longo da barra de silício várias vezes produz-se silício monocristalino de alta resistividade. O aquecimento aqui é por indução, entretanto, os cristais tem maiores quantidades de defeitos quando comparados com o método Cz devido aos maiores gradientes térmicos produzidos por este aquecimento localizado.

O silício processado por fusão zonal flutuante tem sua principal aplicação em retificadores de potência que requer material com resistividade na faixa de 20 a 100 Ohms.cm, transistores de potência, SCR e triacs cuja concentração dos dopantes situam-se na faixa $< 10^{16}$ átomos/cm³ onde os cristais dopados Cz tornam-se muito difíceis de serem controlados.

A matéria-prima para a fabricação dos dispositivos, as barras cristalinas e os wafers, tem que ter valores bem definidos de resistividade elétrica e assim tem que serem dopados por uma correspondente quantidade de doadores ou aceitadores, principalmente fósforo e boro. Esta dopagem pode hoje em dia ser realizada através de três métodos: (i) puxamento Cz, (ii) fusão zonal flutuante e (iii) transmutação por neutrons.

No primeiro caso, durante o puxamento adiciona-se ao lingote no cadinho pequenos pedaços de boro (B) ou fósforo (P) ou arsênio (As) ou antimônio (Sb). O cristal deve ser puxado sob pressão gasosa (argônio a 10 Torr) para a prevenção da evaporação do dopante. Para o caso da dopagem pela fusão zonal flutuante, um fluxo de argônio com uma certa quantidade de fosfina

(PH₃) são injetados na câmara de fusão do equipamento de fusão zonal previamente cheia com argônio de alta pureza. A fosfina decompõe na zona líquida e o fósforo é introduzido no fundido, onde pelo arrastamento da zona ao longo da barra produz-se a dopagem de todo o cristal produzindo além disto o crescimento monocristalino. Para o caso da dopagem pela transmutação por neutrons, uma barra monocristalina sem dopagem é irradiada por neutrons térmicos em um reator nuclear. O Silício consiste de isótopos ²⁸Si, ²⁹Si e ³⁰Si. Pela irradiação estes isótopos transmudam-se em ²⁹Si, ³⁰Si e ³¹Si. Este último é radioativo e emite partículas β. Em consequência disso, transforma-se no isótopo de fósforo ³¹P:



os danos de radiação são eliminados por intermédio de um tratamento térmico posterior. A grande vantagem deste método é que produz uma distribuição de fósforo quase que perfeitamente homogênea quando comparada com os outros dois métodos.

Da exposição acima, pode-se notar que as características da dopagem do "bulk" dos cristais de silício é um pré-requisito para a produção de qualquer dispositivo semiconductor. Isto está bem evidenciado pela tabela IV onde ilustra-se as faixas de resistividades (dopagens) e suas áreas de aplicação na tecnologia dos dispositivos. Pode-se mencionar que um material de baixa resistividade e outro com alta resistividade demandam processamentos especiais.

A tabela V mostra as diferenças básicas entre cristais crescidos pelo método Cz e cristais crescidos pelo método Fz.

O resultado final deste processamento para a produção dos dispositivos eletrônicos é lâminas de silício ou do tipo p ou do tipo n dopadas com alta homogeneidade. Entretanto, para a fabricação dos dispositivos seu funcionamento está intimamente relacionado com a produção de regiões do tipo p e outras do tipo n. Assim os estágios de fabricação posteriores mais importantes na

produção dos mesmos consistem nos processos de difusão ou implantação epitaxial que produzem as estruturas p - n desejadas nas lâminas. A figura I.6 apresenta na forma esquemática a sequência de processamento para se atingir tal objetivo.

Para se ter uma idéia da complexidade do processamento para a obtenção de silício de grau eletrônico em grande escala, as figuras I.7(a) e I.7(b) apresentam o esquema do processamento envolvido com a produção desde as matérias primas iniciais até a produção de monocristais.

Com relação aos custos destes processamentos, pode-se dizer que o silício policristalino atualmente é disponível no mercado internacional a US\$ 63/kg, enquanto que após processamento por fusão zonal flutuante a US\$ 500/kg.

Com o advento da crise mundial de energia provocada pelo embargo do petróleo em 1973, novo período da história do silício se abriu, novas formas de produção e armazenamento de energia tornaram-se prementes no mundo, e uma forma alternativa de armazenamento de energia, já conhecida desde 1954, não poluente, foi a conversão fotovoltaica da luz solar em eletricidade, isto é, as células solares.

Atualmente, devido a febre a nível mundial de novas fontes de energia, a que está tendo um vertiginoso progresso é a conversão fotovoltaica de células solares de silício. Entretanto, para a conversão econômica desta energia, os custos das células solares terão que ser reduzidos. Então novos processamentos estão atualmente sendo desenvolvidos para atingir tal objetivo.

Todo este desenvolvimento está sendo encabeçado principalmente pelo programa ERDA nos Estados Unidos, junto ao projeto JPL Laboratories [48], objetivando a produção de silício de grau solar ao preço de US\$ 10/kg em 1980. Um grande conglomerado de indústrias está junto a este projeto com processos alternativos. Por exemplo, a Battelle [49] está produzindo silício policristalino pela redução do tetracloreto de silício pelo zinco em reatores de leito fluidizado. A Union Carbide [50] produzindo primeiramente silano do silício de grau metalúrgico (pureza de 98%) e após isto deposição do silício purificado. A Dow Corning [51] está engajada no projeto mais radical, pois parte da

purificação inicial das matérias primas para a produção do silício de grau metalúrgico, isto é, o quartzo, o grafite, o carbono, etc, após processamento com lixiviação produzem a solidificação progressiva produzindo silício de pureza de grau solar de baixo custo. De acordo com a Universidade de Lamar Beaumont, Texas, que o projeto JPL utiliza para a caracterização da praticabilidade comercial de tais processos, todos alcançaram o preço de US\$ 10/kg, quando produzidos em escala de 50 a 100 toneladas métricas por ano [52].

As firmas Meanwhile, Westinghouse e a SRI Internacional estão desenvolvendo processos para a produção de silício de grau solar. Todas utilizam a redução dos haletos de silício pelo sódio e alcançaram preços estimados de US\$ 9,4/kg e US\$ 6,2/kg.

O objetivo de todos estes processamentos é para a redução dos custos do silício policristalino. Silício policristalino de pureza 6N, a matéria prima para a produção das células solares hoje em dia ao preço de US\$ 63/Kg ou cerca de US\$ 2/watt será abaixado para US\$ 10/kg, e também descobrir se o assim denominado silício policristalino de grau solar, silício policristalino cujas concentrações das impurezas situam-se abaixo do silício de grau metalúrgico mas acima do silício de grau eletrônico, poderá ser utilizado para a fabricação das células solares com qualidades aceitáveis.

Entretanto, a parte mais interessante deste projeto está relacionada com as técnicas de crescimento cristalino do silício de baixo custo, pois esta é a parte mais crítica. Um vasto programa de pesquisas e desenvolvimento está ajudando a desenvolver novos métodos de baixo custo para o crescimento do silício na forma de fitas, folhas e lingotes. Além disso, muitas técnicas de corte também estão sendo desenvolvidas. A tabela IV ilustra os laboratórios envolvidos com os diversos processos de crescimento dentro do programa ERDA [48].

O crescimento de fitas está sendo pesquisado utilizando várias técnicas diferentes. Estas técnicas são caracterizadas como: (i) crescimento utilizando moldes que estão em contato direto com o silício fundido em um cadinho; (ii) crescimento auto definido de um fundido em um cadinho; (iii) crescimento zonal

produção dos mesmos consistem nos processos de difusão ou implantação epitaxial que produzem as estruturas p - n desejadas nas lâminas. A figura I.6 apresenta na forma esquemática a sequência de processamento para se atingir tal objetivo.

Para se ter uma idéia da complexidade do processamento para a obtenção de silício de grau eletrônico em grande escala, as figuras I.7(a) e I.7(b) apresentam o esquema do processamento envolvido com a produção desde as matérias primas iniciais até a produção de monocristais.

Com relação aos custos destes processamentos, pode-se dizer que o silício policristalino atualmente é disponível no mercado internacional a US\$ 63/kg, enquanto que após processamento por fusão zonal flutuante a US\$ 500/kg.

Com o advento da crise mundial de energia provocada pelo embargo do petróleo em 1973, novo período da história do silício se abriu, novas formas de produção e armazenamento de energia tornaram-se prementes no mundo, e uma forma alternativa de armazenamento de energia, já conhecida desde 1954, não poluente, foi a conversão fotovoltaica da luz solar em eletricidade, isto é, as células solares.

Atualmente, devido a febre a nível mundial de novas fontes de energia, a que está tendo um vertiginoso progresso é a conversão fotovoltaica de células solares de silício. Entretanto, para a conversão econômica desta energia, os custos das células solares terão que ser reduzidos. Então novos processamentos estão atualmente sendo desenvolvidos para atingir tal objetivo.

Todo este desenvolvimento está sendo encabeçado principalmente pelo programa ERDA nos Estados Unidos, junto ao projeto JPL Laboratories [48], objetivando a produção de silício de grau solar ao preço de US\$ 10/kg em 1980. Um grande conglomerado de indústrias está junto a este projeto com processos alternativos. Por exemplo, a Battelle [49] está produzindo silício policristalino pela redução do tetracloreto de silício pelo zinco em reatores de leito fluidizado. A Union Carbide [50] produzindo primeiramente silano do silício de grau metalúrgico (pureza de 98%) e após isto deposição do silício purificado. A Dow Corning [51] está engajada no projeto mais radical, pois parte da

purificação inicial das matérias primas para a produção do silício de grau metalúrgico, isto é, o quartzo, o grafite, o carbono, etc, após processamento com lixiviação produzem a solidificação progressiva produzindo silício de pureza de grau solar de baixo custo. De acordo com a Universidade de Lamar Beaumont, Texas, que o projeto JPL utiliza para a caracterização da praticabilidade comercial de tais processos, todos alcançaram o preço de US\$ 10/kg, quando produzidos em escala de 50 a 100 toneladas métricas por ano [52].

As firmas Meanwhile, Westinghouse e a SRI International estão desenvolvendo processos para a produção de silício de grau solar. Todas utilizam a redução dos haletos de silício pelo sódio e alcançaram preços estimados de US\$ 9,4/kg e US\$ 6,2/kg.

O objetivo de todos estes processamentos é para a redução dos custos do silício policristalino. Silício policristalino de pureza 6N, a matéria prima para a produção das células solares hoje em dia ao preço de US\$ 63/Kg ou cerca de US\$ 2/watt será abaixado para US\$ 10/kg, e também descobrir se o assim denominado silício policristalino de grau solar, silício policristalino cujas concentrações das impurezas situam-se abaixo do silício de grau metalúrgico mas acima do silício de grau eletrônico, poderá ser utilizado para a fabricação das células solares com qualidades aceitáveis.

Entretanto, a parte mais interessante deste projeto está relacionada com as técnicas de crescimento cristalino do silício de baixo custo, pois esta é a parte mais crítica. Um vasto programa de pesquisas e desenvolvimento está ajudando a desenvolver novos métodos de baixo custo para o crescimento do silício na forma de fitas, folhas e lingotes. Além disso, muitas técnicas de corte também estão sendo desenvolvidas. A tabela IV ilustra os laboratórios envolvidos com os diversos processos de crescimento dentro do programa ERDA [48].

O crescimento de fitas está sendo pesquisado utilizando várias técnicas diferentes. Estas técnicas são caracterizadas como: (i) crescimento utilizando moldes que estão em contato direto com o silício fundido em um cadinho; (ii) crescimento auto definido de um fundido em um cadinho; (iii) crescimento zonal

de fitas que não requer cadinho para o silício fundido. Estes tipos de crescimento requerem que o silício líquido esteja em contato com: (1) tanto o cadinho como com o molde, (2) somente com o cadinho, (3) nem com o cadinho, nem com o molde, respectivamente. A vantagem inerente de minimizar o contato com o silício líquido é evitar o máximo possível contaminação dos materiais.

A figura I.8 ilustra esquematicamente três possíveis configurações para o crescimento de fitas utilizando moldes. As fitas devem ser crescidas pela utilização de moldes construídos de materiais que molhem ou então não molhem o silício quando em contato com o mesmo. Para o caso do molde que molhe a técnica é denominada de crescimento de fita definido por matriz (processo EFG) [53]. A técnica Stepanov [54] utiliza moldes que não molham. Tanto com o método EFG como o método Stepanov as bordas externas e internas do molde controlam a forma do menisco, como é mostrado na figura acima. A ação de capilaridade serve para alimentar o silício fundido até a fenda do molde. Este mecanismo de alimentação é suficiente para o caso de moldes com molhamento, enquanto que os moldes que não sofrem molhamento, requerem uma pressão adicional (hidrostática) para o fornecimento do silício fundido para os rápidos crescimentos das fitas. Entretanto, os materiais dos moldes que não sofrem molhamento são geralmente menos reativos com o silício fundido do que aqueles que sofrem molhamento e portanto, oferecem menos possibilidade de contaminação (a contaminação pelas impurezas deve prejudicar seriamente o crescimento cristalino e sua subsequente qualidade). O problema da insuficiente ação de capilaridade que ocorre para moldes que não molham deve ser assegurado pela configuração do método Stepanov invertido, mostrado na figura I.8 acima. A pressão hidrostática devido a gravidade fornece uma ampla pressão para o crescimento da fita, uma vez que a tensão superficial é rompida via contato com uma semente. Materiais típicos que estão agora sendo utilizados para a fabricação dos moldes são o carbono (molhamento) e o BN, enquanto que o SiO_2 serve para moldes que não sofrem molhamento. Outros materiais estão sendo agora também pesquisados. Em geral, moldes de carbono tendem a reagir com o silício fundido, resultando em inclusões de SiC nas fitas.

Este problema foi solucionado através do projeto de molde, da purificação e controle térmico do mesmo. Moldes de nitreto de boro (BN) produzem fitas que tem altas concentrações de boro ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) não sendo aproveitáveis para aplicações nas células solares. Moldes de SiO_2 sofrem deformação plástica muito severa no ponto de fusão do silício e portanto, são rapidamente descartáveis em um curto período de tempo na configuração de Stepanov [54]. Portanto, moldes de SiO_2 devem ser suportados por estruturas rígidas no método Stepanov invertido para minimizar variações na forma devido ao fluxo plástico.

O crescimento de fitas utilizando o método de crescimento de fita definida por dendritas [55] (processo WEB) é ilustrado na figura I.9. Uma semente cristalina contendo uma estrutura de um plano de macla $\langle 111 \rangle$ definida que situa-se paralela a força de crescimento da dendrita é necessário. Isto deriva da orientação, número e distância dos planos de macla necessários para efetuar o crescimento das dendritas. O crescimento das pontas das dendritas é suportada pelo super resfriamento localizado do silício fundido [55]. A espessura da fita é determinada pelo crescimento lateral da semente na forma de botões. O uso alternativo de amplas sementes para obter amplas fitas atualmente estão sendo explorados.

Com relação a produção de lingotes policristalinos para aplicações nas células solares, também estão atualmente no projeto JPL sendo desenvolvidos. As firmas especializadas no crescimento de lingotes de Kayex Corp, divisão da Hanco em Rochester, N.Y., a Siltec Corp. em Merlo Park, California e a Varian em Lexington em Mass. estão todas modificando seus fornos de crescimento de monocristais Czochralski, para torná-los recarregáveis com silício fundido, conforme ilustra a figura I.10. Estes novos fornos permitem a extração de mais do que um lingote antes do esfriamento do forno, um procedimento que inevitavelmente fratura os cadinhos, por sinal muito caros onde os cristais tem seu crescimento.

As células solares não necessitam de silício monocristalino, então o silício policristalino pode ser utilizado com sucesso, a ressalva que a estrutura seja colunar e fibrosa,

na direção em que extrai-se a corrente nas células, pois foi demonstrado experimentalmente que os contornos de grão atuam como sumidouros dos portadores de carga minoritários (superfícies de alta velocidade de recombinação) e também barreiras para os portadores majoritários, reduzindo a fotocorrente, decrescendo a resistência "shunt" e aumentando a resistência série da mesma [52]. Se os grãos do silício policristalino forem fibrosos, então os portadores minoritários dentro de cada filamento podem atravessar os contornos da junção e toda a espessura da célula contribui para maior eficiência.

Por isto, a solidificação direcional de lingotes de silício de uma semente colocada na porção inferior do fundido e em contato com um trocador de calor controlado ativamente (método trocador de calor HEM) está sendo desenvolvido. A figura I.11 contém quatro esquemas representando os estágios progressivos do crescimento do lingote por HEM. Após a fusão do material inicial e a parcial fusão da semente, (a) e (b), a temperatura do cadinho é abaixada e o fluxo gasoso aumentado no trocador de calor para iniciar o crescimento por gradiente de solidificação. A interface sólido-líquido move-se para cima da semente pelo posterior abaixamento do fundido e temperatura do trocador de calor (c), até que o crescimento do lingote seja completado (d).

A firma Crystal Systems Inc., é a que está engajada nesta pesquisa [56]. Em vez de lingotes circulares, para prevenir as perdas, crescem lingotes quadrados. A figura I.12 ilustra o sistema utilizado. A parte mais crítica deste novo processo está relacionada com o projeto do cadinho, que não pode fraturar o lingote de silício, quando o mesmo sofre resfriamento a temperaturas em torno de 650°C , pois uma forte ligação forma-se entre o silício e a sílica nas paredes do cadinho. No estágio do resfriamento, o silício em tensão com as paredes contrai dez vezes mais rapidamente do que o cadinho e pode fraturar. Para solucionar este sério problema necessitou-se de um cadinho que fraturasse antes que o silício, então um cadinho de sílica especialmente projetado com densidade maior em seu interior, e menores em direção a sua periferia resolveu. pois assim o mesmo quebra antes da fratura do lingote. Todo o processamento é realizado em vácuo a pressão reduzida de 10^{-1} Torr, objetivando a eliminação

da contaminação produzida pelas impurezas provenientes do cadinho de grafite.

Um método muito interessante está sendo desenvolvido neste momento pela firma Alemã Heliotronic EmbH e também pela Solarex S.A. A Heliotronic prevê uma produção de silício a 25¢/w daqui a oito anos. Ambas as firmas estão produzindo silício policristalino em blocos de 5x5cm para células com eficiência acima de 15%.

Basicamente o processo de Heliotronic consiste em um recipiente que pode estar sob vácuo. Internamente, localiza-se o equipamento de fundição do silício, que consiste de um cadinho de quartzo com um suporte de quartzo. Um funil suportado por grafite alimenta o silício fundido do cadinho para o molde. Este equipamento é suspenso em uma transmissão que rota, para assegurar uma distribuição uniforme do calor no silício fundido. A figura I.13, ilustra a forma esquemática de tal equipamento.

Talvez os estudos de maior extensão com relação a sistemas para células solares seja aquele liderado por M.Wolf [57], da Universidade de Filadelfia. O objetivo é desenvolver processos de baixo custo para a fabricação de sistemas para células solares que produziriam uma redução nos custos da ordem de 100 vezes em cinco anos. Este pesquisador está simplificando as técnicas de produção de silício, isto é, a redução do minério a silício, purificando-o e então cristalizando-o em uma nova forma de lâmina objetivando a produção em larga escala dos sistemas de células solares que contêm um grande número (possivelmente mais do que 200 células solares ligadas em série dentro de uma mesma lâmina de silício). Para isto, Wolf deseja fabricar lâminas de silício de 0,1mm de espessura, tendo uma área de um metro quadrado. Esta área poderá ser aumentada, para aproximadamente 1,20 metros quadrados e mesmo até 2,5 metros quadrados, formando blocos em um único sistema, com a ressalva de não serem muito grandes, eliminando assim problemas com seu manuseio. A figura I.14, ilustra esquematicamente o sistema de Wolf para a produção em massa das células solares.

Existem também atualmente em desenvolvimento uma infinidade de novos métodos alternativos, como a deposição química

a vapor em substratos monocristalinos de safira [57], em substratos policristalinos de grafite [58], aços inoxidáveis [58], alumina [58], etc. Em substratos não convencionais como o substrato flutuante [60] de estanho; além destes não deve-se esquecer de substratos de silício metalúrgico [58], substratos de silício que sofreram deformação a quente [59], além da fusão zonal flutuante por laser [61], etc.

Para o caso dos lingotes, estão sendo desenvolvidos o corte destes por multi serras de fios recobertos com diamante [62] objetivando aumentar a eficiência do processamento com relação aos custos.

Convém ressaltar que hoje em dia já se tem conhecimento real das necessidades com relação a pureza do material para a fabricação das células solares de alta eficiência. Pois uma característica do silício de "grau solar" de baixo custo é a contaminação por uma variedade de impurezas metálicas. O efeito destas impurezas na eficiência das células solares é mostrado na figura I.15. Estas curvas representam as eficiências das células solares de lingotes que sofreram puxamento Czochralski, dopados intencionalmente com diferentes concentrações de impurezas, comparado com a eficiência η_0 de células solares que sofreram procedimentos sem a adição de tais impurezas [65].

Com relação aos custos de todos estes novos processamentos a figura I.16 nos mostra a comparação dos processos de fabricação dos três principais tipos de processamento: convencional, processo EFG e processo CVD - epitaxial [63].

Como conclusão da exposição acima, pode-se ver que o mundo está descobrindo lentamente que em termos tecnológicos, "vive-se a idade do silício".

I.2 - IMPORTÂNCIA ESTRATÉGICA E ECONÔMICA DO SILÍCIO

O silício de grau eletrônico é a matéria prima básica para a produção da maioria dos dispositivos semicondutores. Sua demanda é relativamente grande e tende a crescer devido a expan-

são da indústria eletrônica e a sua substituição muito difícil por algum outro material. Por outro lado, silício de menor pureza, para aplicações nos dispositivos de conversão fotovoltaica torna-se a de enorme importância com relação a um processo alternativo de produção e armazenamento de energia.

Em linhas gerais, para a obtenção do silício de grau solar o problema está vinculado intimamente com a produção de matéria prima de baixo custo, enquanto que a tecnologia atual de confecção dos componentes eletrônicos consiste na introdução de impurezas em monocristais de silício de grau eletrônico.

Entretanto, atualmente todo o silício de grau eletrônico e mesmo as células solares consumidos no país, provêm do exterior. A independência tecnológica de toda nossa indústria de comunicação, computação, instrumentação, energia e outras afins, está relacionada, diretamente com a obtenção e produção tanto do silício de grau solar, como do silício de grau eletrônico.

Hoje em dia o silício tem importância econômica a nível mundial, além disso, apresenta características de cunho estratégico. Tais características permitem aos países produtores e exportadores, desta matéria prima, um controle do fornecimento e o condicionamento setorial aos países importadores e consumidores aos seus interesses econômicos e ou estratégicos [64]. Por isto, cabe aqui lembrar a situação delicada em que se encontra o Brasil, que baseia importantes setores de seu desenvolvimento no uso de sistemas e equipamentos eletrônicos que formam a copa de uma árvore tecnológica cuja raiz é o silício de grau eletrônico, conforme ilustra a figura I.17(a); entretanto, deve-se não esquecer que para atingir a tecnologia dos dispositivos eletrônicos, outra árvore tecnológica tem que ser levada em conta, a da produção conforme ilustra a figura I.17(b).

I.3 - OBJETIVOS DO TRABALHO

Devido a esta importância econômica e estratégica do silício de grau eletrônico, o presente trabalho visa os seguintes objetivos:

- a) Estudo teórico da fusão zonal flutuante de modo a viabilizar sua aplicação para o processo de purificação do silício de procedência nacional.
- b) Projeto e construção de equipamentos e dispositivos, possibilitando a realização experimental do processo de fusão zonal flutuante com recursos inteiramente disponíveis no mercado nacional.
- c) Análise dos dispositivos construídos, visando reprojeto para otimização do processo.
- d) Pesquisa das variáveis que influem no processo.
- e) Caracterização do silício processado, correlacionando o efeito das variáveis do processo com o produto final obtido.
- f) Correlacionar a teoria da fusão zonal flutuante com a prática experimental testando diversos parâmetros.
- g) Verificação experimental da validade de diversas previsões teóricas realizados por métodos numéricos (simulação por computador) objetivando dirimir dúvidas e contradições.
- h) Estudo dos métodos específicos e não específicos de caracterização objetivando adequá-los aos equipamentos disponíveis.

TABELA I.1

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SILÍCIO

Estrutura cristalina: sistema cúbico do tipo do diamante (A_4)

Constante cristalina da rede: a 25°C: $5,43072 \pm 0,00001 \text{ \AA}$

Número atômico: 14

Peso atômico: 28,085

Densidade a 25°C: $2,3283 \pm 0,0003 \text{ gr/cm}^3$

Número de átomos por cm^3 : $4,99 \cdot 10^{22}$

Ponto de fusão: $1417 \pm 4^\circ\text{C}$

Calor específico: $4,65 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C}$

Calor específico em função da temperatura expressa por $^\circ\text{K}$:

$$C_p = 5,74 + 0,617 \cdot 10^{-3}T - 1,01 \cdot 10^{-9} \cdot T^{-2} \pm 2\%$$

Calor latente de fusão: $11950 \pm 180 \text{ cal/mol}$.

Calor latente de sublimação: a 1277°K : $105000 \pm 12000 \text{ cal/mol}$

Condutividade térmica a -271°C : $0,3 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$

- 263°C : $12 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$

- 253°C : $17 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$

- 223°C : $13 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$

- 73°C : $2,5 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$

- 27°C : $1,3 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$

Coefficiente de expansão linear a 27°C : $2,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm/}^\circ\text{C}$

Compressibilidade: $0,98 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dina}$

Resistividade intrínseca a 27°C : 230.000 ohm.cm

Índice de refração em $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ a 26°C : $3,42$

Susceptibilidade magnética a 17°C : $-0,111 \cdot 10^{-6} \text{ unidades ergs}$

Gap de energia a 22°C : $1,107 \text{ eV}$

Concentração intrínseca a 27°C : $n_p = 2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-6}$

Mobilidade dos elétrons a 27°C : $1300 (T/300)^{-2,6} \text{ cm}^2/\text{V.seg}$

Mobilidade dos buracos a 27°C : $500 (T/300)^{-2,3} \text{ cm}^2/\text{V.seg}$.

Constantes de difusão dos elétrons a 27°C : $35 \text{ cm}^2/\text{seg}$

Constante de difusão dos buracos a 27°C : $13,1 \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Constante dielétrica a 1 megaciclo/seg.: $11,7 \pm 0,2 \text{ cm}^2/\text{seg}$.

Dureza Mohs: 7

TABELA I.2

NECESSIDADE DA PUREZA PARA ATINGIR SILÍCIO DE GRAU ELETRÔNICO

Elemento do grupo IIIA	<	0,3 ppba
Elementos do grupo VA	<	1,5 ppba
Metais pesados	<	0,1 ppba
Carbono	<	300 ppba
Oxigênio	<	50 ppba
Todos os outros	<	0,001 ppba

TABELA I.3

NÍVEIS DE IMPUREZAS (PPMA NO Si) NA MATÉRIA PRIMA DETERMINADO POR
ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO

Impureza	SiO ₂		Carbono		
	Quartzo	Coque*	Carvão** mineral	Folhas*** Madeira	Eletrodos de grafite
B	14	< 10	40	< 60	2
P	< 10	5	25	100	4
Al	90	50	4600	70	440
Fe	20	30	1700	220	90
Ti	< 10	8	270	< 10	45
Cr	30	2	260	310	3
V	< 10	100	20	< 10	< 4
Mn	< 10	1	3	100	1
Ni	10	90	3	< 10	< 1
Cu	< 5	< 1	10	< 10	1

(*) 80% de C; (**) 68% de C; (***) 15% de C.

TABELA I.4

FAIXAS DE RESISTIVIDADE E ÁREAS DE APLICAÇÃO NA TECNOLOGIA DOS
DISPOSITIVOS

Faixa de Resistividade ohm.cm	Aplicação
0,001 - 0,5 0,5 - 25	Diodos Zener IC'S, LSI (Bipolar e MOS) Diodos Tuning Fet Células Solares Transistores de potência Transistores HF Diodos, também automáticos Diodos SCR Tiristores de baixa voltagem Triacs, Diacs Stacks Diodos avalanche Retificadores
40 - 100	Diodos avalanche CCD'S (dispositivos de carga) Diodos Tiristores SCR Retificadores
100 - 1000	Tiristores de alta potência Diodos de potência Diodos Pin
> 1000	Transistores de Ligas e Diodos Detectores

TABELA I.5

DADOS TÍPICOS ENTRE O PROCESSO C_z E F_z

PARÂMETROS	PROCESSO C_z	PROCESSO F_z
QUALIDADE CRISTALINA	LIVRES DE DISCORDÂNCIAS	
DIÂMETRO MÁXIMO	4"	3,5"
FAIXA DE RESISTIVIDADE		
TIPO P	0.005-50 Ω .cm	0.1 - 3000 Ω .cm
TIPO N	0.005-50 Ω .cm	0.1 - 800 Ω .cm
DOPANTES	B, P, Sb, As	B, P
ORIENTAÇÃO	111 110 100	111 100 511
TEMPO DE VIDA	10 - 50 μ seg.	100 - 300 μ seg.
CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO	$10^{16} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	(ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO)
CONCENTRAÇÃO DO CARBONO	10^{17} cm^{-3}	(ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO)

TABELA I.6

LABORATÓRIOS ENGAJADOS NO PROGRAMA ERDA

LABORATÓRIO	PESQUISA E ÁREA DE DESENVOLVIMENTO
<u>Processo de Crescimento de Fitas</u>	
Mobil-Tyco	Crescimento de fitas definidas por matriz (EFG)
Waltham, Massachusetts IBM	Técnica de forma atuada pela capilaridade (CAST)
Hopewell Junction, New York Univ. of So. Carolina Westinghouse	Crescimento definido por dendritas
Pittsburgh, Pennsylvania RCA	Crescimento Stepanov invertido
Princeton, New Jersey Motorola	Cristalização por zona a laser
Phoenix, Arizona	
<u>Processo de Crescimento de Folhas</u>	
Honeywell	Camadas por imersão (em substrato de baixo custo)
Bloomington, Minnesota Rockwell	Deposição química a vapor (em substratos de baixo custo)
Anaheim, California General Electric	Crescimento em substratos flutuantes (deposição química a vapor em estanho líquido).
Schenectady, New York Univ. of Pennsylvania Philadelphia, Pennsylvania	Laminação a quente do silício
<u>Crescimento de lingote e Corte</u>	
Crystal System	Vazamento de lingote por troca de calor (HEM) e corte com múltiplas serras
Salem, Massachusetts Texas Instruments	Crescimento Czochralski e corte com múltiplas serras
Dallas, Texas <u>Corte de Lingote</u> Varian	Corte com múltiplas serras
Lexington, Massachusetts	

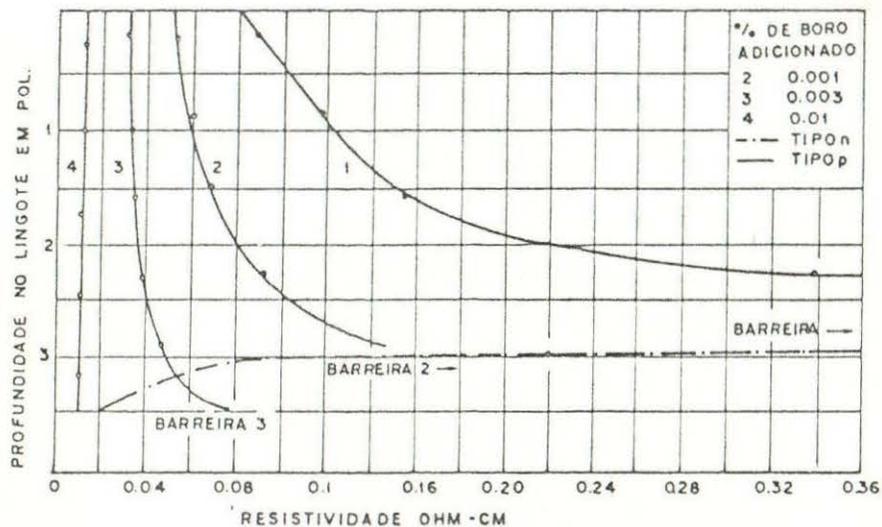
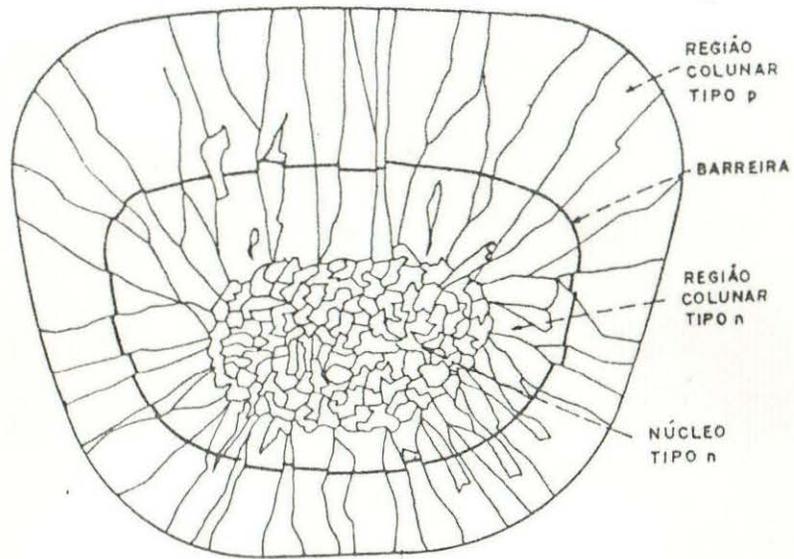


Figura I.1 - (a) Esquema mostrando a macroestrutura de um lingote de silício solidificado lentamente.
 (b) Perfis de resistividade ao longo desse, mostrando a barreira de potencial (fotovoltaica) produzida pela compensação das impurezas devido a segregação.

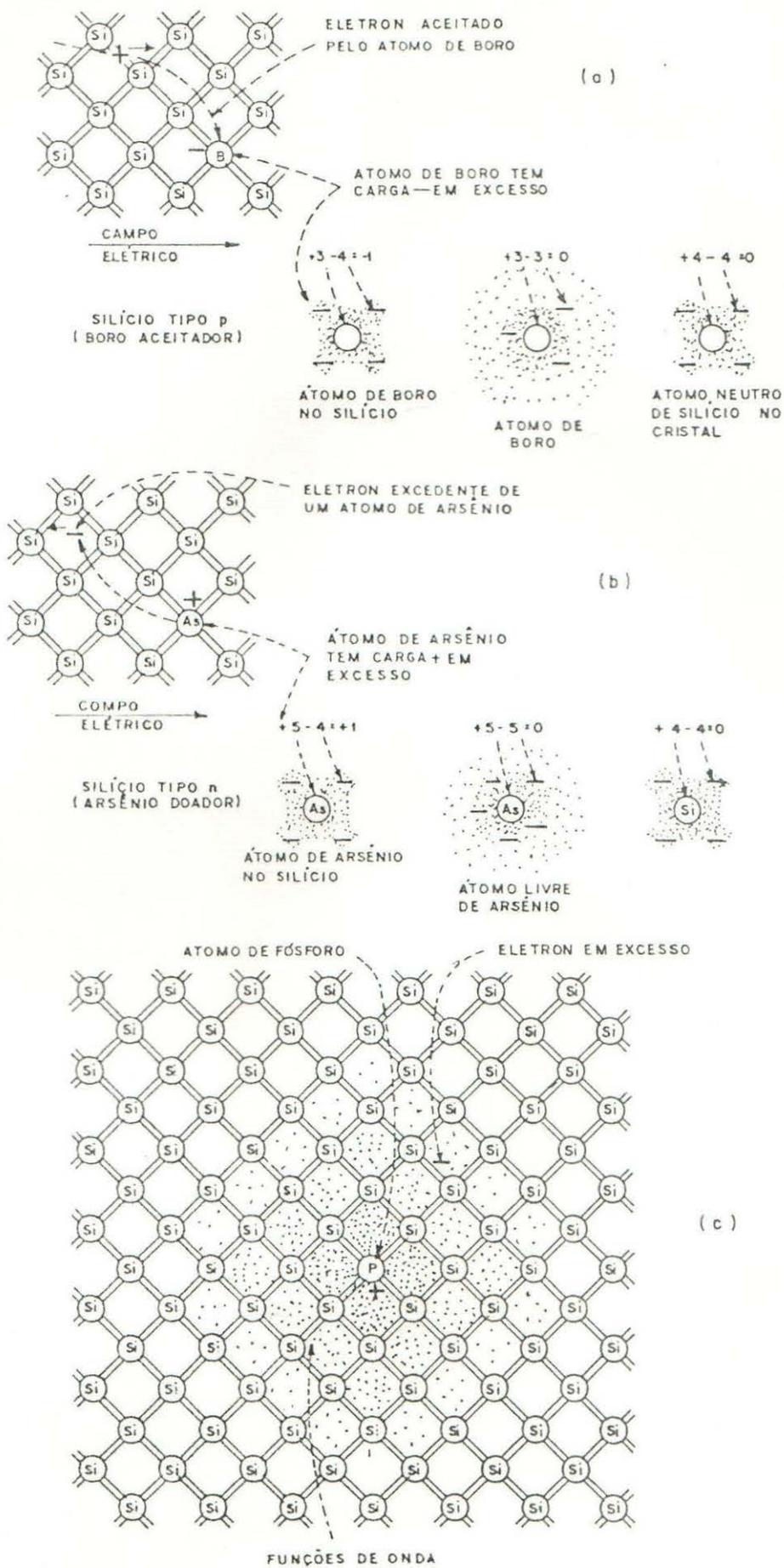


Figura 1.2 - Diagrama esquemático de (a) condução por buracos (b) porelétrons e (c) funções de onda dos elétrons dos átomos de fósforo (tipo n) no silício.

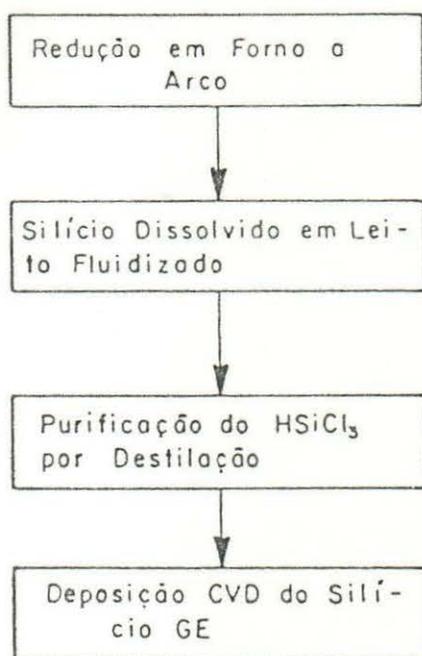


Figura 1.3 - Fluxograma das etapas básicas para a produção do silício de grau eletrônico.

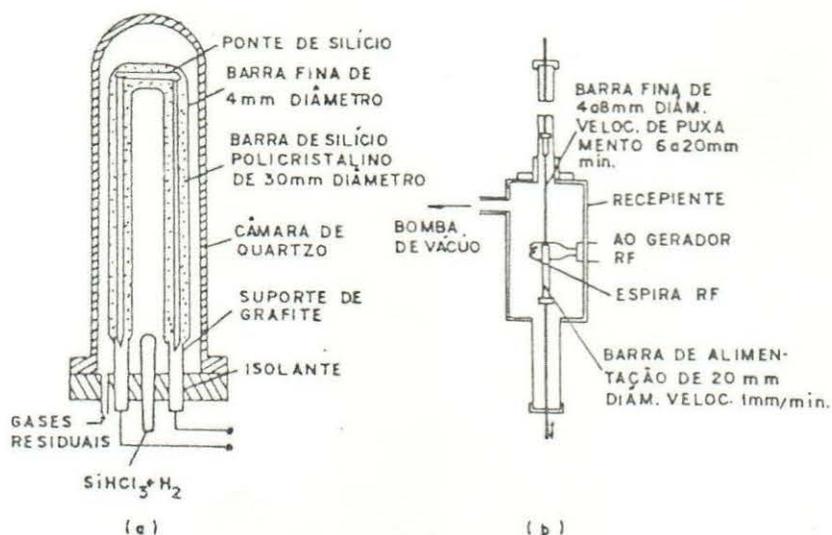


Figura 1.4 - Em (a) Reator para a deposição do silício em barras finas produzidas pelo equipamento da figura (b).

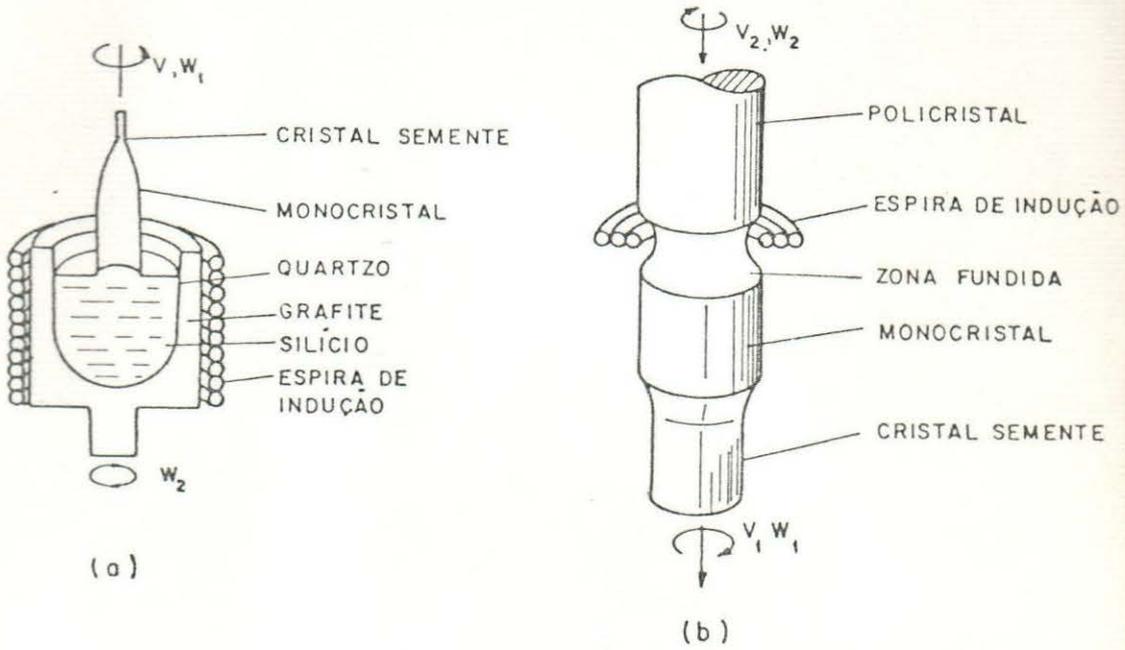


Figura 1.5 - Em (a) método do puxamento (Cz) em (b) método da fusão zonal flutuante (Fz).

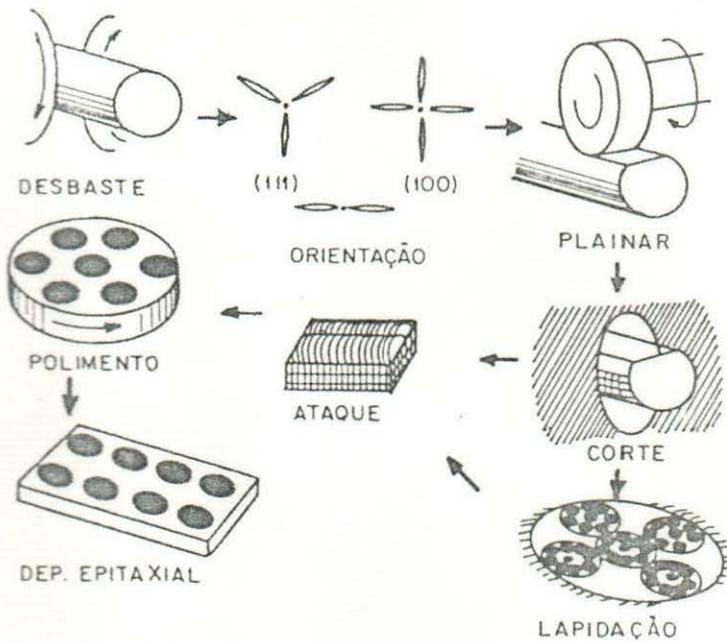


Figura 1.6 - Fluxograma da usinagem e polimento dos cristais de silício.

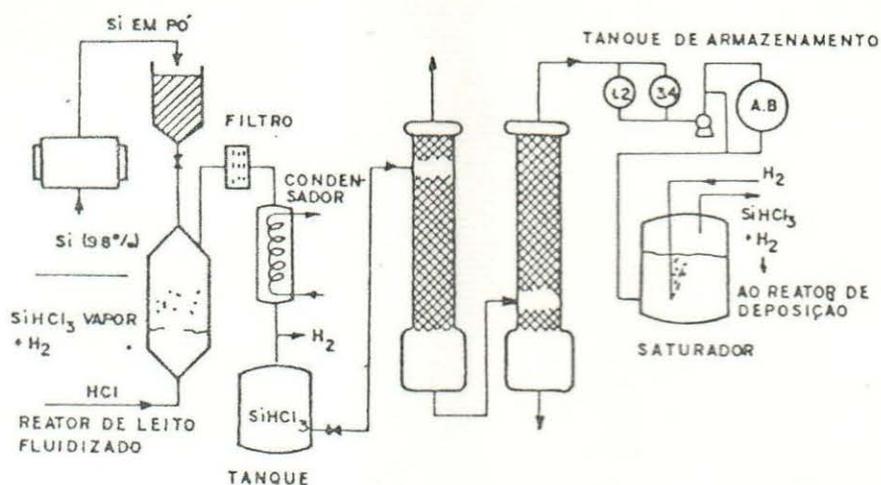


Figura 1.7(a) - Fluxograma da preparação e purificação do triclorosilano.

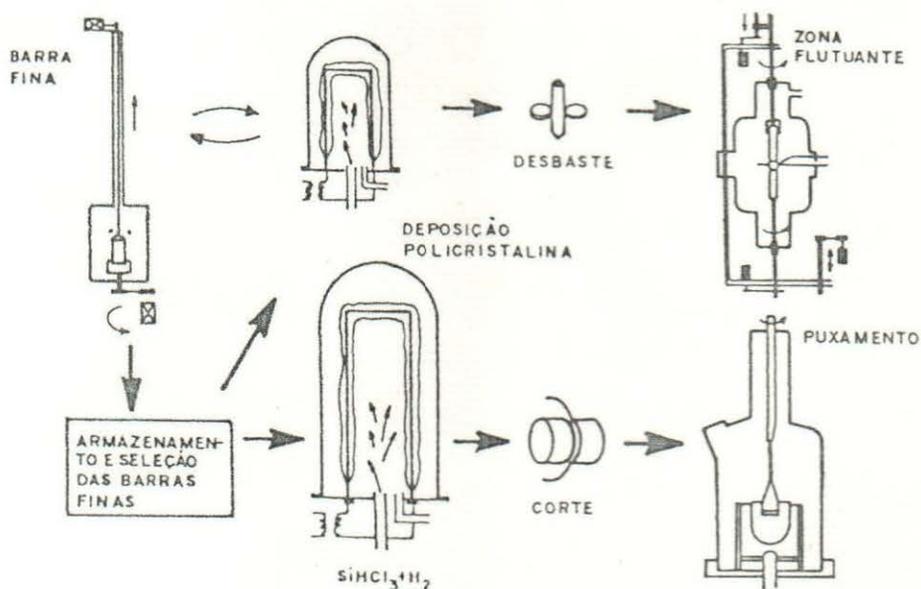


Figura 1.7(b) - Produção em grande escala de silício poli e monocristalino.

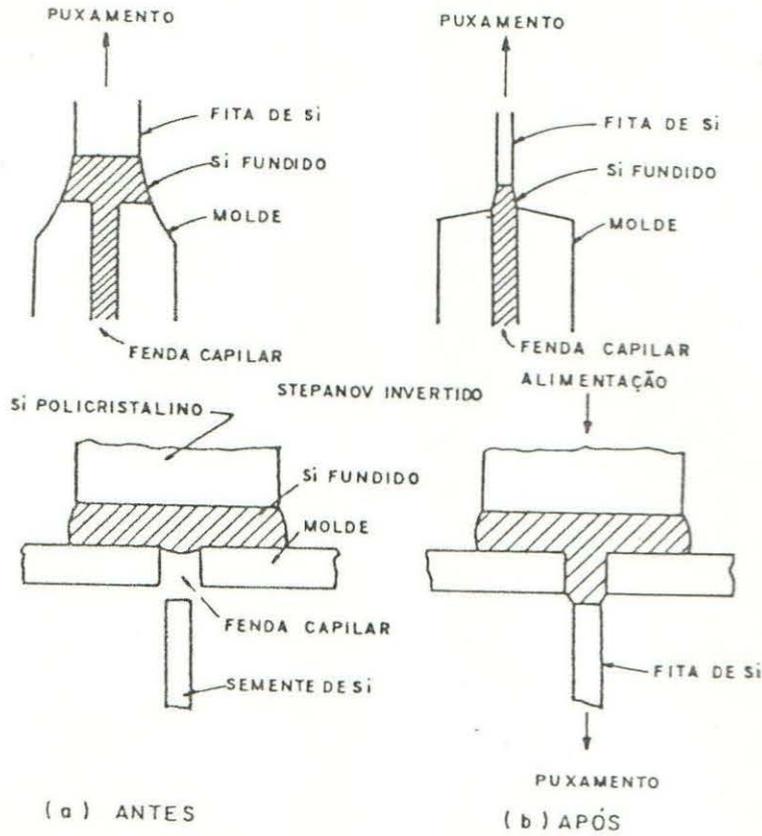


Figura 1.8 - Crescimento de fitas com moldes - em secção reta para mostrar a espessura da fita.

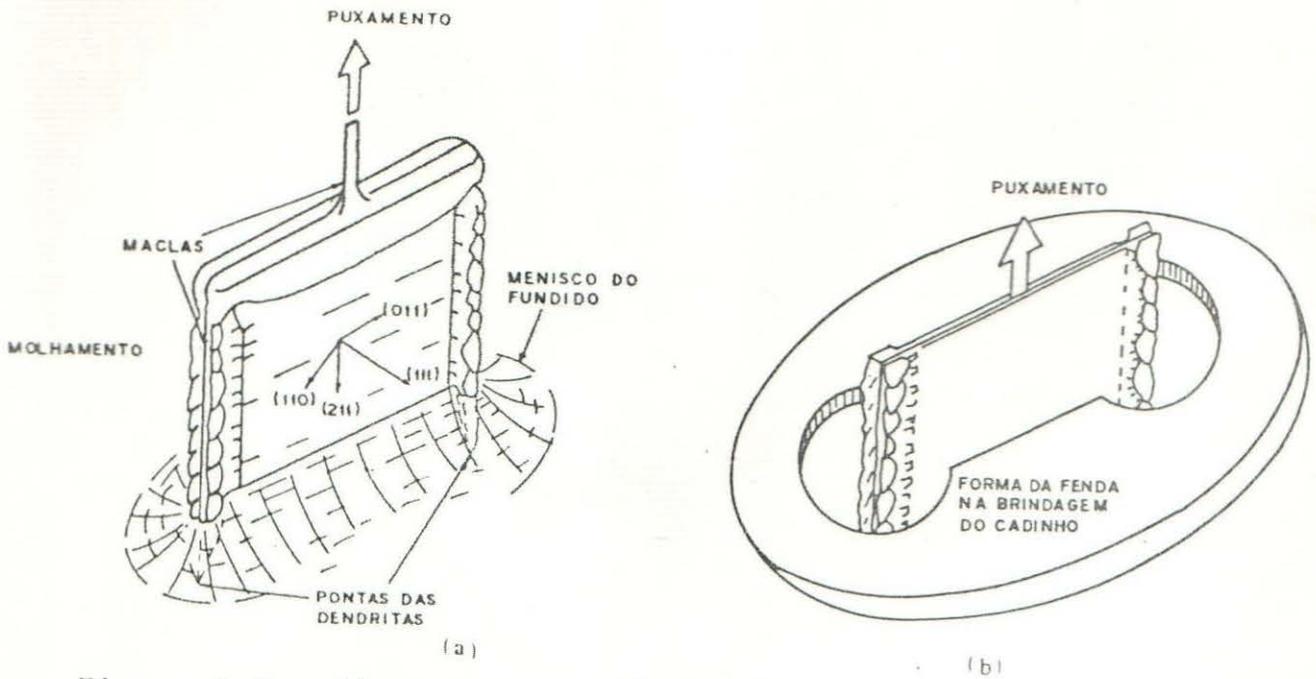


Figura 1.9 - Diagrama esquemático de um crescimento de fita definido por dendritas (b) forma da fenda no molde, utilizado para aquecer a região de molhamento, enquanto a região das dendritas esfria.

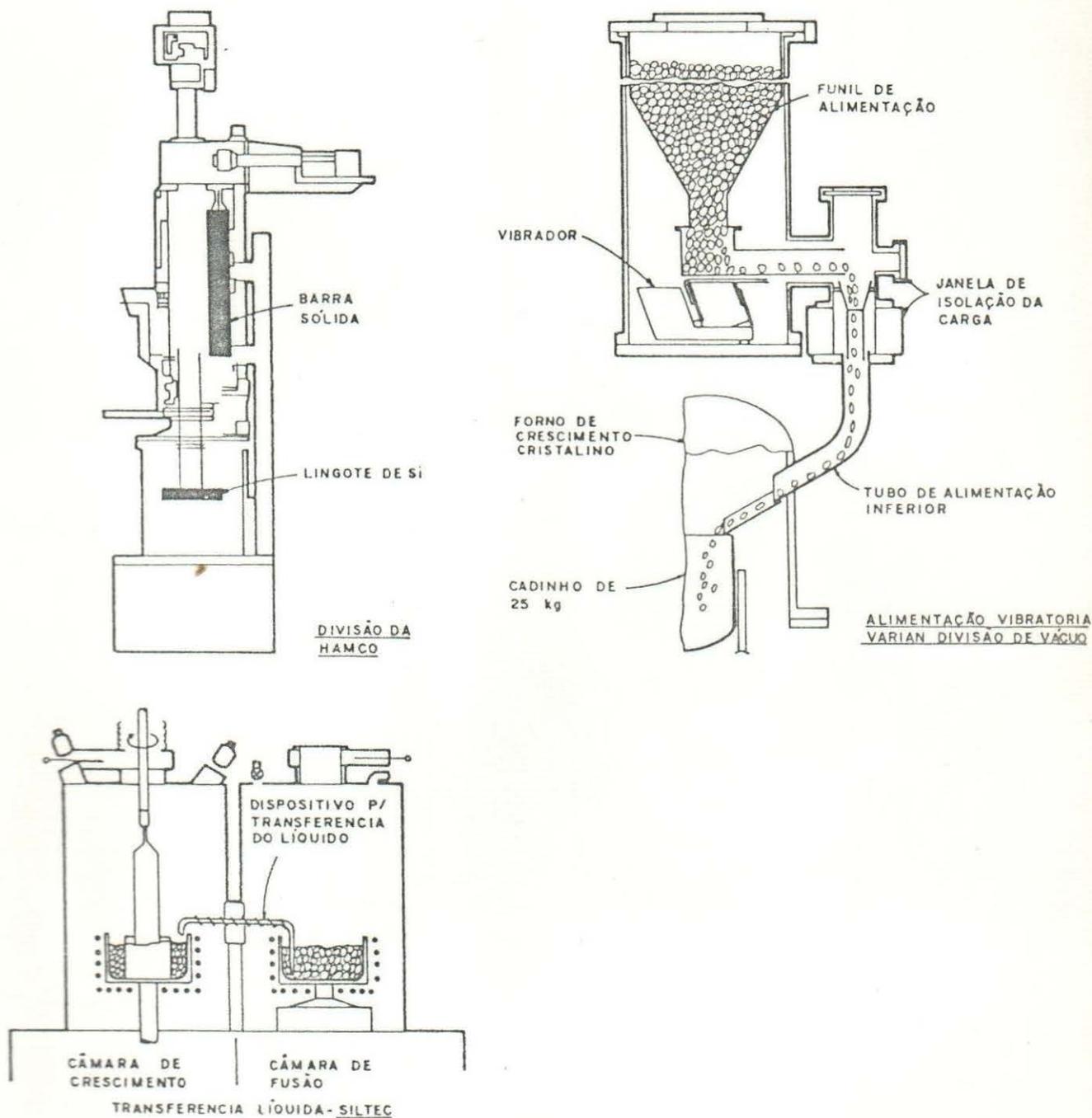


Figura 1.10 - Para tornar os antigos fornos Czochalski recarre-gáveis com silício policristalino houve necessida de de modificá-los, e as figuras acima mostram três modificações, segundo três companhias multinacionais.

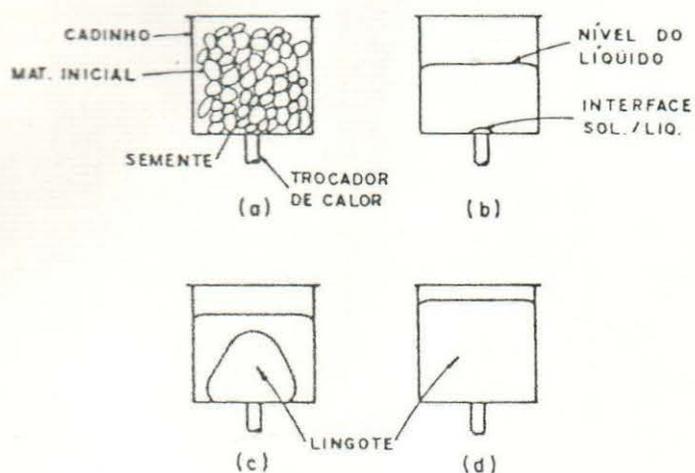


Figura I.11 - Esquema representativo do processo HEM.

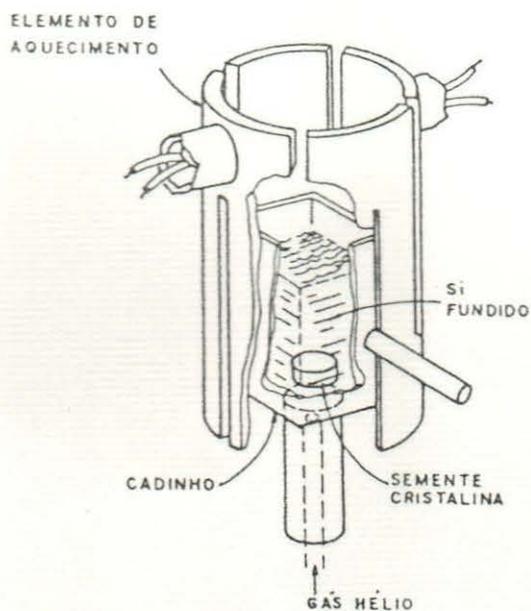


Figura I.12 - Método HEM unidirecional utilizado pelo Crystal Systems Inc.

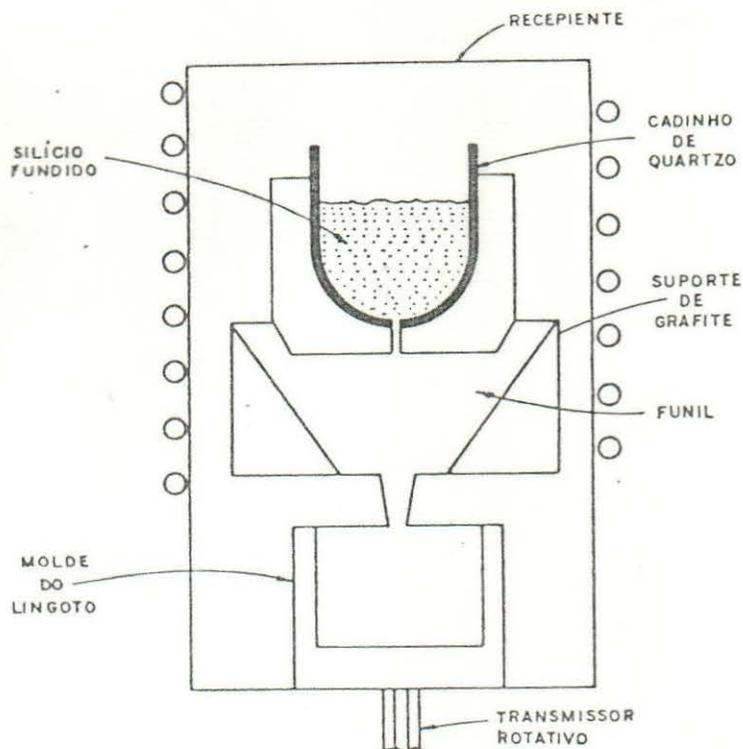


Figura I.13 - Fundição do silício por intermédio de um funil. O silício fundido é vazado em um molde, então a solidificação ocorre a uma velocidade 25 vezes mais rápida do que com os métodos de puxamento.

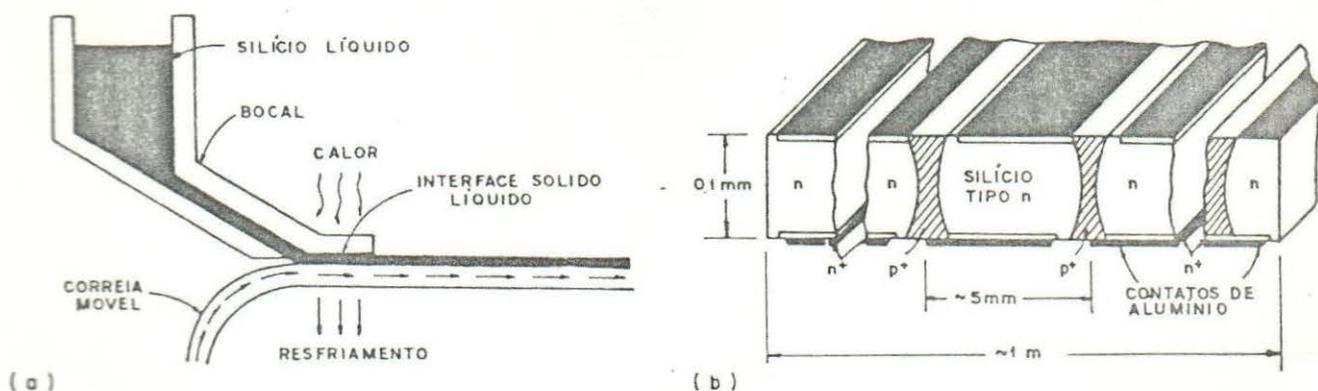


Figura I.14 - Produção em massa. (a) A possibilidade de produzir silício em folhas de pelo menos 1 metro quadrado, está sendo considerado. Junções p/n poderiam ser difundidas nestas folhas, que poderiam ser processadas em sequência conforme (b).

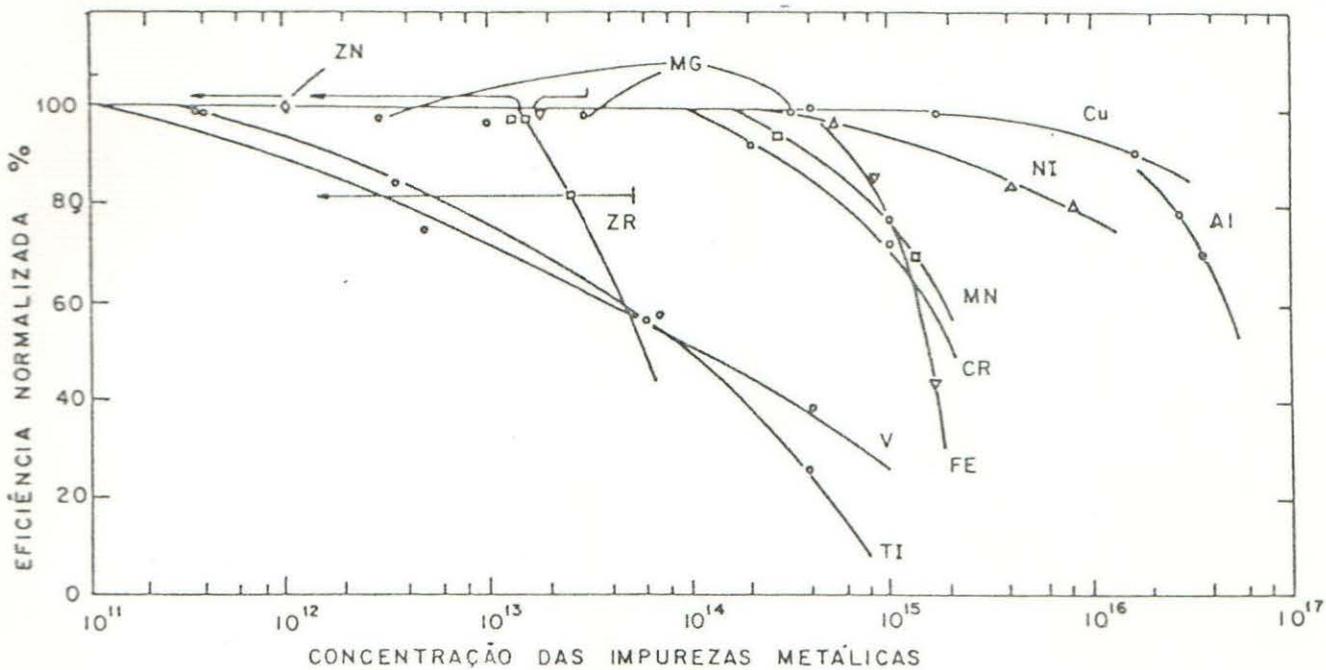


Figura I.15 - Eficiência relativa de células solares.

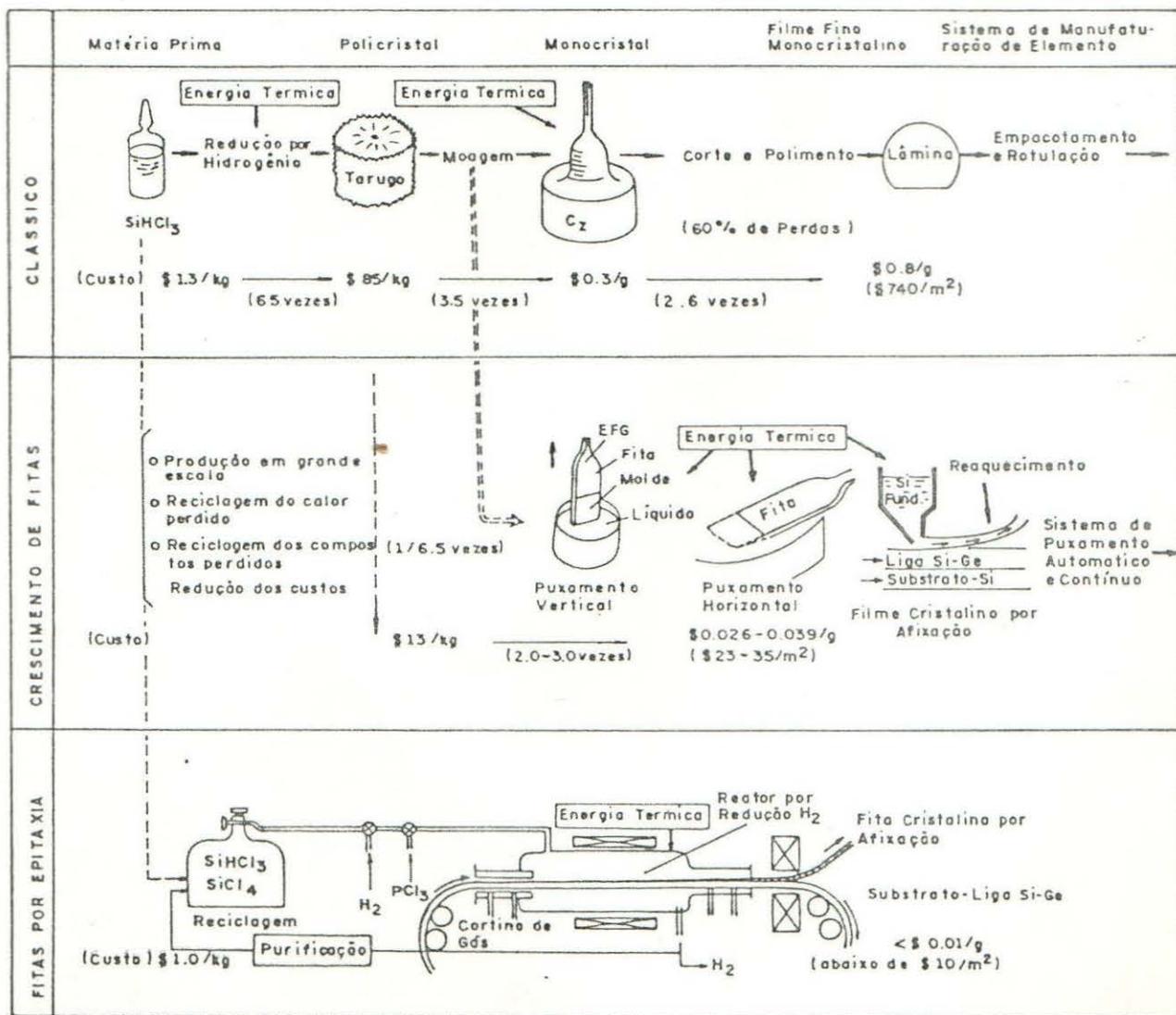


Figura I.16 - Comparação entre os diversos processos para a produção de silício para confecção das células solares.

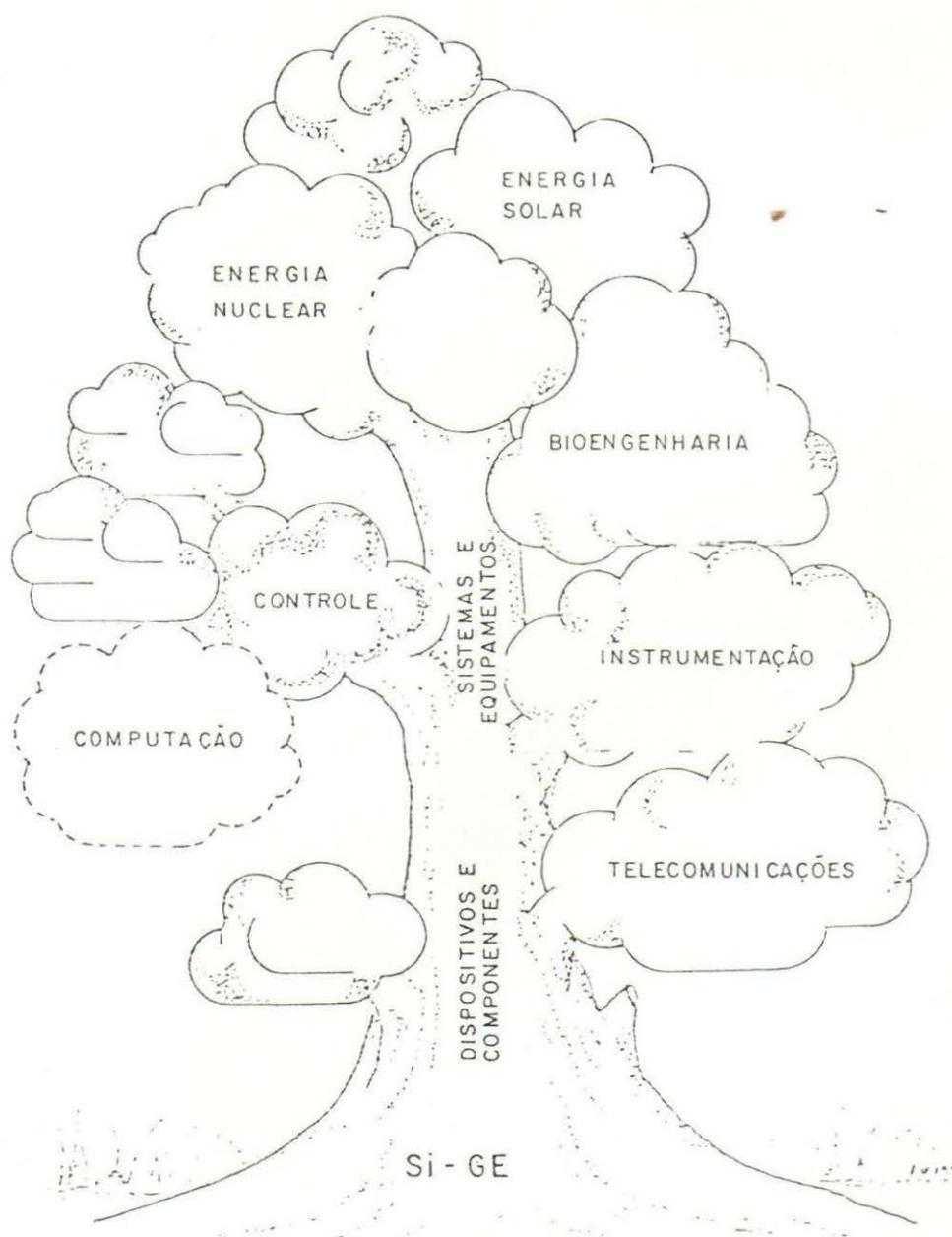
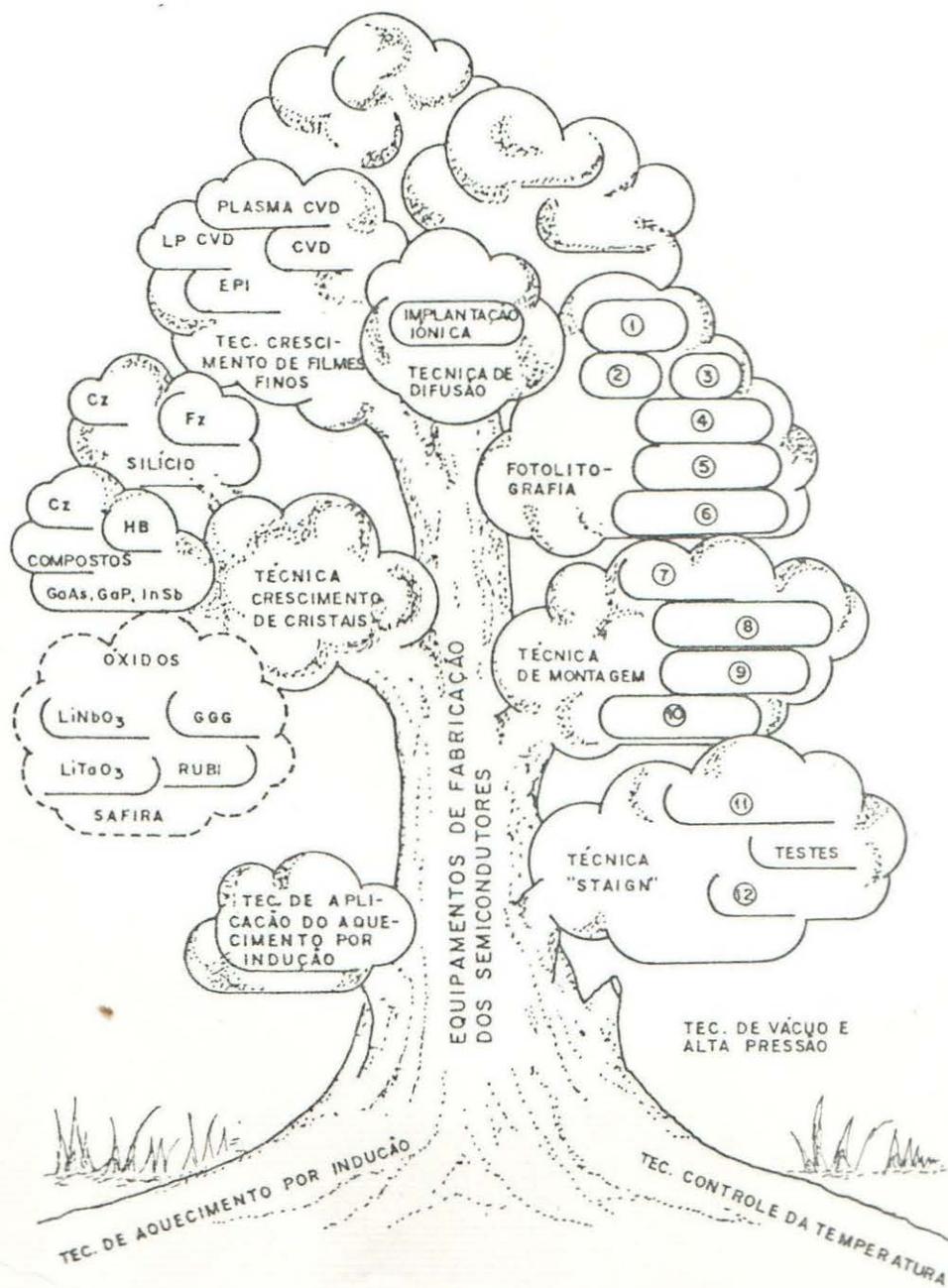


Figura 1.17(a) - Árvore tecnológica do silício de grau eletrônico.



- 1 ALINHADOR DE MASCARAS
- 2 APLICADOR DE CAMADAS
- 3 ESTUFA
- 4 BORBULHADOR
- 5 REVELADOR
- 6 REAGENTE
(ATAQUE QUÍMICO)

- 7 RISCADOR DE LÂMINA
- 8 CLIVADOR DE LÂMINA
- 9 SOLDADOR DE PASTILHA
- 10 SOLDADOR DE FIO
- 11 GERADOR DE RUÍDO
- 12 MANIPULADOR

Figura 1.17(b) - Árvore Tecnológica para a produção dos componentes eletrônicos.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA FUSÃO ZONAL FLUTUANTE

II.1. INTRODUÇÃO

A fusão zonal teve sua origem na cristalização fracionada, que é definida como a separação dos componentes de uma mistura pela dissolução e formação de cristais. Esta pode ser realizada por três métodos. O primeiro envolve a transição de fase sólido-vapor e é conhecida como sublimação fracionada. No segundo o sólido é dissolvido em um solvente onde por sua vez é posteriormente cristalizado. Isto denominou-se cristalização fracionada propriamente dita. No terceiro, a transição de fase sólido-líquido é utilizada sem a adição de um solvente. Esta cristalização de um fundido é de onde derivou a fusão zonal, que por sua vez é melhor conhecida como solidificação fracionada.

Esta solidificação fracionada tem analogia com a destilação fracionada, que é utilizada para o mesmo fim por meio da transição de fase líquido-vapor.

Existe dentro da solidificação fracionada uma família de técnicas onde se destaca a fusão zonal. Por sua vez dentro desta, destaca-se uma variante, a fusão zonal flutuante, objetivo principal deste trabalho.

Dois parâmetros físicos devem ser mencionados devido a sua importância nos fenômenos relacionados com a solidificação fracionada, isto é, a transferência de massa e a transferência de calor. A transferência de massa influencia o grau de purificação e a homogeneidade dos cristais após a solidificação, a transferência de calor influencia a perfeição dos cristais, a estabilidade da zona fundida, e algumas vezes a homogeneidade, devido seu efeito na forma da interface de solidificação.

O método da fusão zonal consiste em passar vagarosamente uma série de zonas no estado de fusão com um determinado comprimento através de uma barra de um sólido impuro. As zonas po-

dem ser produzidas por intermédio de aquecedores externos na forma de anéis como é ilustrado esquematicamente na figura II.1. Quando a zona fundida avança, o sólido impuro funde na interface de fusão e o sólido purificado solidifica na interface de solidificação desta zona fundida. Portanto, uma zona fundida caminhando através desta barra, apresenta-se duas interfaces sólido-líquido, uma interface de fusão e uma interface de solidificação. Esta zona é capaz de redistribuir as impurezas, por causa do que acontece na interface de solidificação. Na interface de fusão, o material sólido é meramente fundido e misturado com o conteúdo da zona. Na interface de solidificação, a concentração das impurezas na fase sólida difere daquela do líquido. Se as impurezas tem a propriedade de abaixar o ponto de fusão do solvente, sua concentração no sólido será menor do que aquela no líquido. Assim, as impurezas serão rejeitadas pelo sólido e se acumularão no líquido (maior solubilidade). Se as impurezas aumentarem o ponto de fusão do solvente, sua concentração no sólido será maior do que aquela no líquido e haverá uma falta de impurezas no líquido. Assim, a interface de solidificação pode rejeitar certas impurezas e atrair outras. Este problema será em maior grau, quanto maior for a solubilidade das impurezas em uma das fases. Portanto, cada zona fundida que passa através da barra, transporta uma fração das impurezas em direção a uma das extremidades desta. A separação aumenta com o número de passadas, aproximando-se de um limite após a realização de um determinado número de passadas. Uma condição importante, é que a interface de solidificação seja planar, por isto deve-se produzir gradientes de temperatura bem abruptos e também baixas velocidades de avanço da zona fundida.

A relação crítica para a separação das impurezas vem a ser o que se denomina coeficiente de distribuição de equilíbrio [66] que é definido como a razão entre a concentração das impurezas na fase sólida pela concentração das impurezas na fase líquida, que na literatura tem a denominação k . Três valores críticos são encontrados nos materiais, isto é, k menor que a unidade, onde as impurezas são arrastadas no mesmo sentido de avanço da zona fundida, k maior que a unidade, onde as impurezas são arrastadas em sentido contrário ao avanço da zona fundida e

k igual a unidade, quando as impurezas não sofrem arrastamento. Quanto mais afastado da unidade for o valor de k , maior eficiência de arrastamento será observada, isto é, maior eficiência de purificação.

Para o caso do silício, na tabela II.1 ilustra-se os coeficientes de distribuição de equilíbrio para uma certa quantidade de impurezas, juntamente como comparação também estão ilustrados três outros sistemas, isto é, Al, Ge e AsGa.

Pode-se notar que todas as impurezas no silício tem coeficientes de distribuição menores do que a unidade, querendo dizer que todas as impurezas seriam arrastadas no mesmo sentido de avanço da zona fundida. Comparando estes coeficientes com o dos outros três sistemas, observa-se valores de k extremamente pequenos a exceção somente do boro, fósforo e arsênio o que permite de imediato concluir alta eficiência de purificação. O boro é a única impureza que não sofreria arrastamento, devido ao valor de seu coeficiente de distribuição estar muito próximo da unidade. No caso das impurezas com coeficientes intermediários (P, As, O, etc), a eficiência de remoção pode ser aumentada através de várias passadas consecutivas da zona fundida ao longo da barra.

O sistema apresentado na figura II.1 é o sistema horizontal, necessita de um cadinho para alojar o material a ser purificado. Uma grande quantidade de materiais podem ser purificados por intermédio deste sistema. Entretanto, a purificação por fusão zonal do silício de alta pureza em um cadinho, apresentou problemas não encontrados com outros materiais, menos quimicamente reativos nos quais a purificação por este método é rotineira.

Testes utilizando sulfetos, nitretos, carbetos, refratários e óxidos, indicaram que devido ao ataque direto pelo silício fundido e/ou por causa das impurezas nos refratários, o quartzo foi o melhor material disponível para servir como cadinho [67]. Entretanto, há certas limitações químicas para a utilização do mesmo. A mais séria dificuldade envolvida na utilização do quartzo foi a mecânica, pois o silício fundido "molha" o quartzo. Se o silício fundido for solidificado em cadinhos de quartzo com paredes grossas, ocorrerá fraturas, tanto do quartzo

quanto do silício durante o resfriamento do mesmo, pois o coeficiente de expansão térmica do quartzo é menor do que o do silício. Acima e no ponto de fusão do silício o quartzo é plástico. Abaixo do ponto de fusão do silício, em torno de 1000°C , onde a plasticidade do quartzo é mínima, o silício é plástico.

A solução do problema da utilização do quartzo como recipiente do silício fundido e sólido, ainda pode ser encontrada com a utilização de quartzo com paredes finas, na prática da ordem de 3×10^{-2} cm de espessura. Entretanto, como indica a tabela II.2, dependendo da procedência, o quartzo tem altas concentrações de impurezas. Destas, a mais séria vem a ser o boro, pois este ao contaminar o silício não é arrastado pela fusão zonal, além do que o silício oferece uma severa corrosão ao quartzo, com alta velocidade de ataque. Isto pode ser medido pela determinação da perda de peso de cubos de quartzo deixados em contato com o silício fundido a várias temperaturas.

A perda de peso por cm^2 pode ser levada a um gráfico em função da temperatura do silício, como ilustra a figura II.2. Utilizando o valor de $5 \text{ mg/cm}^2/\text{hora}$ para a velocidade da reação entre o quartzo e o silício fundido, pode-se estimar que cerca de 10^{14} átomos de boro/ cm^3 dissolverão no silício durante a fusão zonal. Esta concentração de boro para objetivos da indústria eletrônica é muito alta, além de que, não se deve esquecer que o oxigênio do quartzo (SiO_2) é outra séria impureza que contamina a barra de silício.

Para evitar todos estes problemas, necessitou-se encontrar outro sistema que evitasse este contato entre o silício fundido e seu recipiente. Por isso um método de fusão e recristalização do silício com alta pureza que evita a utilização de qualquer cadinho tem a vantagem de excluir qualquer possibilidade da introdução das impurezas originárias do cadinho. Como o silício fundido tem alta tensão superficial da ordem de 720 dinas/cm e uma baixa densidade da ordem de $2,49 \text{ gr/cm}^3$, uma zona fundida flutuante pode ser suspensa verticalmente entre duas barras sólidas, sem que ocorra seu derramamento.

Neste método de purificação, esta barra de silício é mantida em posição vertical, fixada somente por suas extremida-

des. Esta zona fundida compreendendo toda a secção reta desta barra é produzida mais adequadamente para o silício por intermédio de uma espira de indução, que por sua vez é refrigerada a água como nos mostra a figura II.3. A purificação é produzida pelo movimento répetido da zona fundida flutuante de uma extremidade a outra desta barra. A zona fundida é suportada e mantida estável em seu lugar pela sua própria tensão superficial; devido a isto esta técnica foi denominada de purificação por fusão zonal flutuante.

Somente uma zona fundida pode ser passada através da barra, o que é uma de suas desvantagens quando comparada com a técnica horizontal. Entretanto, é surpreendente que a tensão superficial seja suficiente para suportar uma zona fundida com um determinado comprimento. Com relação a isto a natureza foi muito favorável, os metais com pontos de fusão mais altos e extremamente reativos, quando no estado líquido, como é o caso do silício, são os que mais se adaptam a esta técnica, pois a tensão superficial aumenta com a temperatura de fusão e permite a realização de uma zona fundida ótima.

A estabilidade das zonas fundidas foi analisada matematicamente e os resultados receberam ampla verificação experimental. Heywang e Ziegler [68] e mais tarde Heywang [69] em maior detalhe, mostraram em barras cilíndricas, que o máximo comprimento de zona que pode ser suportado pela tensão superficial aumenta linearmente com o raio da barra para raios pequenos, aproximando-se de um limite para raios grandes.

A equação fundamental que governa a forma da superfície de um líquido sobre a influência da tensão superficial e a gravidade é dada por:

$$P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.1)$$

onde P é a pressão exercida para dentro pela superfície do líquido, γ é a tensão superficial, R_1 e R_2 são os raios principais de curvatura que devem ser tomados no plano horizontal, e para uma barra circular, no plano vertical através do eixo da barra. Em

todos os pontos P deve ser igual e contrária a pressão exercida pela gravidade do líquido. Aplicando condições de contorno, Heywang [69] encontrou o valor limite do máximo comprimento de zona, l_m como sendo:

$$l_m = 2,8 \left(\frac{\gamma}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

onde ρ é a densidade da fase líquida, e g a gravidade e γ a tensão superficial. A solução de Heywang na faixa das barras de raios pequenos é ilustrado na figura II.4.

Por outro lado, Coriel e Corbes [70] criticam os dados de Heywang e utilizam critérios de estabilidade, fazendo uso de equações de capilaridade de Laplace-Young, para a forma da interface líquido-vapor, cujas condições de contorno são as de maior realce na fusão zonal flutuante. A estabilidade destas soluções com respeito a perturbações assimétricas e também simétricas com relação axial que conservam o volume da zona fundida, foram determinadas por critérios de cálculos de variações. Segundo os autores acima, a forma da zona líquida é governada por cinco parâmetros adimensionais: R_m/R_f , L/R_f , $V/\pi R_f^2 L$, $\epsilon = \rho g R_f^2 / \gamma$ e $\epsilon_R = \rho \Omega^2 R_f^3 / \gamma$, onde R_m e R_f são os raios dos sólidos nas interfaces de fusão e de solidificação, respectivamente, L é o comprimento da zona, V o volume, ρ é a diferença de densidade entre o líquido e o vapor, g a gravidade, γ é a tensão superficial líquido-vapor e Ω é a velocidade angular constante de rotação da zona fundida. Para cristais de silício crescidos com diâmetros constantes, o ângulo ϕ_f , medido entre o menisco e o eixo de crescimento na interface de solidificação é constante. Para $R_m=R_f$; $\epsilon_R=0$ e $\phi_f=0$ os autores acima conseguiram calcular o máximo comprimento de zona (máximo valor de ϵ) que se mantém estável para vários valores de L/R_f . Os valores de ϵ para vários valores de L/R_f estão ilustrados na tabela II.3. O valor de ϵ para o qual a interface sólido-líquido é horizontal é denominado por ϵ_{90} e é dado na terceira coluna desta tabela.

Desta tabela pode ser calculada a quantidade $(L/R_f)/|\epsilon^*|^{1/2}$. Note que para $|\epsilon| \gg 1$, esta quantidade é relativamente in

dependente de L/R_f . Para o caso do silício, em que $R=R_f$, máximo comprimento de zona, Heywang encontrou que para $L/R_f |\epsilon^*|^{1/2} = \lambda$, onde λ é uma constante. Heywang [69] encontrou $\lambda=2,84$; Green [68] encontrou $\lambda=2,62$ e utilizando seus cálculos Coriel e Cordes [70] encontraram $\lambda=2,65$, valor este com boa concordância com os valores da tabela II.2, para $|\epsilon|$ grandes. Para o caso do silício, utilizando a equação de Coriel e Cordes, o valor de L , o máximo comprimento permissível da zona fundida para a fusão zonal flutuante do silício pode ser calculado facilmente.

Como exemplo ilustrativo, inicialmente considere-se o processamento de barras com raios R_f de 0,5, 1,0 e 2,0 cm, então:

$$\epsilon = \frac{\rho g R_f^2}{\gamma}$$

onde: $\rho = 2,49 \text{ gr/cm}^3$
 $g = 10^3 \text{ cm/seg}^2$
 $\gamma = 10^3 \text{ dinas/cm}$

para $R_f = 0,5 \text{ cm}$, tem-se que

$$\epsilon = \frac{2,49 \times 10^3 \times 0,25}{10^3} = 0,6225$$

Utilizando interpolação gráfica, na tabela II.3, tem-se que para $\epsilon=0,6225 \rightarrow \frac{L}{R_f} = 2,5$

$$\therefore L = 2,5 \cdot R_f = 2,5 \times 0,5 = 1,25 \text{ cm}$$

para $R_f = 1,0 \text{ cm}$, tem-se que

$$\epsilon = \frac{2,49 \times 10^3 \times 1,0}{10^3} = 2,49$$

para $\epsilon=2,49 \rightarrow \frac{L}{R_f} = 1,6$

$$\therefore L = 1,60 \text{ cm}$$

para $R_f = 2,0 \text{ cm}$, tem-se que

$$\epsilon = \frac{2,48 \times 10^3 \times 4,0}{10^3} = 9,96$$

para $\epsilon = 9,96$, pela interpolação gráfica tem-se que

$$\frac{L}{R_f} = 0,83, \text{ portanto}$$

$$L = 0,83 \times 2,0 = 1,66 \text{ cm}$$

É interessante comparar estes valores do máximo comprimento da zona, com aquele dado pela análise de Heywang, isto é

$$l_m = 2,8 \left(\frac{\gamma}{\rho g} \right)^{1/2}$$

$$2,8 \frac{10^3}{2,4 \times 10^3} = 2,8 \times 0,63$$

$$l_m = 1,71 \text{ cm}$$

isto é, estes valores são os máximos comprimentos de zona que se manteriam estáveis na fusão zonal flutuante do silício.

Com relação ao diâmetro dos cristais processados, inicialmente considerava-se que não deveria ultrapassar 1,9cm, entre tanto para esta análise os antigos pesquisadores esqueceram das forças de levitação produzidas pela espira de indução. Hoje em dia é rotineiramente processados cristais com diâmetros de 80mm, sendo que atualmente programa-se cristais de silício com diâmetros de 100mm.

A figura II.5(a) ilustra de forma sumária todos os parâmetros de maior importância na fusão zonal flutuante, os quais definem o que acontece na zona fundida e modela sua forma especialmente aqueles relacionados com as duas interfaces. A figura II.5(b) indica esquematicamente que estes parâmetros provocam uma certa orientação cristalográfica superficial de cada parte da interface de solidificação em que ocorre o crescimento frequentemente uma camada de difusão com espessura variável e um determinado fluxo e gradientes de temperatura surgem no fundido. Estes caracteres físico-químicos provocam uma determinada distribuição macroscópica radial das impurezas que por sua vez é mais ou menos homogênea.

II.2. TRANSFERÊNCIA DE MASSA E TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA FUSÃO ZONAL FLUTUANTE DO SILÍCIO

Dois parâmetros físicos de capital importância influenciam o processamento da fusão zonal flutuante: a transferência de massa e a transferência de calor.

A transferência de massa é um processo de difusão que resulta de um gradiente de concentração, tendendo a alcançar o estado de equilíbrio. A taxa para atingir o equilíbrio depende da transferência de massa, que por sua vez é influenciada por muitos outros fatores.

A transferência de massa afeta em maior grau a fusão zonal durante o estágio de solidificação. Durante o estágio da solidificação, ocorre na interface de solidificação a segregação das impurezas, isto é a concentração das mesmas no sólido difere daquela no líquido. A variação resultante na concentração do líquido na interface de solidificação provoca a difusão. Para o caso em que o coeficiente de distribuição for menor que a unidade (caso das impurezas no silício) as impurezas difundem desta interface para o líquido. Entretanto, opondo-se a este fluxo difusivo existe um fluxo do fundido em direção a esta interface provocado pela solidificação (considerando a interface estacionária). 0

equilíbrio entre o fluxo difusivo e o fluxo da solidificação determina a taxa de transferência das impurezas na interface de solidificação. Portanto, após iniciar a fusão zonal e a solidificação inicial, as impurezas empilham-se na interface de solidificação, provocando com isto um correspondente aumento na concentração do sólido. A taxa de empilhamento das impurezas na interface depende das condições de transferência de massa.

Muitos fatores influenciam a transferência de massa durante as operações de fusão zonal. O de maior importância, principalmente neste trabalho, vem a ser a difusão no estado sólido, pois todos os tratamentos teóricos matemáticos relacionados com o problema, desprezam-no.

Para que as operações da fusão zonal tenham maior eficiência de separação, é melhor um fundido com concentração uniforme. Infelizmente, as porções fundidas na fusão zonal sempre sofrem processos de mistura pelo movimento do fluido. Estas condições de mistura no fundido afetam a transferência de massa e assim a separação nos processos da fusão zonal.

A forma da interface sólido-líquido também afeta a transferência de massa, pois afeta a mistura do fundido adjacente a mesma. A transferência de massa é importante, porque ao levá-la em consideração pode-se predizer matematicamente os perfis de concentração resultantes das operações da fusão zonal.

A transferência de calor é importante nos processos da fusão zonal pelos seguintes pontos de vista: (a) quando a solidificação ocorre, o calor latente de fusão é liberado e deve ser removido, (b) em muitos casos um substancial gradiente de temperatura é mantido na interface de solidificação, objetivando controlar sua posição, (c) a forma da interface de solidificação afeta a segregação, (d) a convecção livre do fundido influencia a mistura no líquido e na separação. Todos estes fenômenos são determinados ou afetados pelas características da transferência de calor do sistema.

A convecção livre ou natural é o movimento do fluido provocado pelas variações de densidade, que por sua vez, são provocadas pelas variações de temperatura de concentração.

Para o caso específico da fusão zonal flutuante do silício C.E. Chang e W.R. Wilcox [71] determinaram que há cinco fontes de convecção:

- (i) Em uma zona fundida, existem fluxos gerados na interface de solidificação e outro na interface de fusão devido ao movimento da zona fundida ao longo da barra sólida.
- (ii) Convecção devido a rotação das duas porções sólidas.
- (iii) Como o aquecimento a indução, produz-se a agitação eletromagnética, que provavelmente é impossível de ser calculada. ?
- (iv) Convecção natural induzida pela força flutuante, devido as interações do campo gravitacional com variações de densidade no fundido, provocados principalmente por variações de temperatura.
- (v) Fluxo convectivo devido a variações na tensão superficial ao longo da superfície do fundido provocadas principalmente pelas variações na temperatura ao longo da superfície. Este fluxo recebe na literatura o nome de efeito Marangoni.

II.2.1. Fluxo Termocapilar

Todos estes fluxos são passíveis de serem previstos e calculados matematicamente pela utilização de equações diferenciais parciais para o momentum e a equação de continuidade, juntamente com as equações diferenciais para a transferência de calor e simulação através de um computador. Diversos autores estiveram envolvidos com este problema. Por exemplo, com relação ao fluxo induzido pela tensão superficial e sua influência tanto na transferência de massa como na transferência de calor, C.E. Chang e W.R. Wilcox [71] utilizaram as seguintes equações de momento e de continuidade:

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (2.3)$$

$$\rho(v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z}) = - \frac{\partial P}{\partial r} + \mu(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}) \quad (2.4)$$

$$v_z \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = - \frac{\partial P}{\partial z} + \mu(\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}) - g \quad (2.5)$$

impondo as condições de contorno.

Para o caso das equações de transferência de calor, os autores acima consideraram que as propriedades térmicas são constantes, com isto levaram em conta a seguinte equação para a transferência de calor.

$$\rho C_p(v_r \frac{\partial T}{\partial z} + v_z \frac{\partial T}{\partial r}) = k(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}) \quad (2.6)$$

impondo as condições de contorno.

A equação diferencial para a transferência de massa das impurezas utilizada foi:

$$v_z \frac{\partial w}{\partial z} + v_r \frac{\partial w}{\partial r} = \rho(\frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial^2 w}{\partial r^2}) \quad (2.7)$$

também impondo as condições de contorno.

Todas estas equações foram posteriormente reduzidas na forma adimensional, onde para encontrar as soluções fizeram uso de métodos numéricos pela simulação em computador, utilizando métodos de diferenças finitas, além da utilização de um sistema de malhas para encontrar as soluções das equações.

Consideraram para isto perfis de temperatura parabólicos na zona fundida. As equações de transferência de massa acopladas juntamente com os fluxos foram empregados para encontrar os campos de concentração das impurezas no fundido, na forma de linhas de corrente de fluxo. Assumiram também uma zona fundida flutuante na forma cilíndrica de 1 cm x 1 cm, com interfaces sólido-líquido planares.

Um parâmetro adimensional de grande importância para caracterizar o fluxo termocapilar da fusão zonal flutuante foi encontrado por estes pesquisadores como sendo:

$$M = - \rho \frac{\partial \gamma}{\partial T} (T_o - T_m) \frac{a}{\mu^2} \quad (2.8)$$

onde ρ é a densidade do fundido, γ é a tensão superficial fundido vapor a temperatura T , T_o é a temperatura da superfície do fundido no centro da zona, T_m é a temperatura na interface (para o caso do silício, vem a ser seu ponto de fusão), a o raio da zona e μ a viscosidade do fundido. Os termos $(T_o - T_m)$ e a são parâmetros operacionais, enquanto que os termos $-\rho \frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{1}{\mu^2}$ são parâmetros dos materiais. Esta coleção de termos e vários outros são mostrados na tabela IV, para vários materiais. O número de Prandtl Pr é definido como a razão da difusibilidade do momento pela difusibilidade térmica. O número de Schmidt Sc é a razão da difusibilidade do momento pelo coeficiente de difusão molecular. O transporte pela convecção torna-se mais significativo comparado com a condução ou a difusão quando Pr ou Sc aumentam. Disto, pode-se inferir que o silício é um dos materiais que exibem um fluxo termocapilar significativo.

Destes cálculos os autores acima tiraram diversas conclusões relacionadas tanto com o número M de Marangoni, diferença de temperatura, número de Prandtl, velocidade da zona, etc.

As figuras II.6(a), (b) e (c) ilustram através da simulação numérica pelo computador os efeitos do aumento dos valores de M (350, 3500 e 7000) nas linhas de corrente do fluxo. Po-

de-se notar a formação de células na forma de vórtices no seio da zona fundida. Com $M=350$ somente duas células são geradas e o centro dos vórtices movem-se em direção as interfaces sólido-líquido. Vórtices secundários são formados quando M aumenta, sinal indicativo de oscilações e turbulência.

Com relação ao acoplamento entre a transferência de calor e o fluxo do fluido, as figuras II.7(a) e (b) ilustram a influência das isoterms θ nas linhas de fluxo ψ . Comparando com a figura II.6(a), pode-se notar que os vórtices deslocaram-se em direção a fonte de aquecimento. Isto é provocado por um gradiente de temperatura mais abrupto no centro da zona fundida.

A figura II.8 ilustra a influência da gravidade nas linhas de corrente de fluxo e nas isoterms θ (comparar com a figura II.7(b)), pode-se verificar que o fluxo predomina quando a gravidade está agindo, segundo os autores acima citados, isto deve provocar inhomogeneidades quando emprega-se aquecimento indutivo.

O número de Prandtl Pr também tem influência, conforme ilustra a figura II.9 (comparar com a figura II.7(a)).

Encontrou-se que a velocidade de avanço da zona fundido flutuante tem efeito desprezível nestes padrões de linhas de corrente de fluxo.

A segregação das impurezas também foram consideradas, provocadas pelo fluxo termocapilar. Por exemplo, a figura II.10, ilustra os campos de concentração adimensionais no estado estacionário das impurezas no silício fundido com velocidade da zona de 1,0 cm/hora, $a=0,5$ cm, $M=350$, $Pr=0,023$, $Sc=5,0$, $k=0,1$ e $D=7,6 \times 10^{-4}$ cm²/seg. Nesta figura ϕ é a razão entre a concentração das impurezas no fundido pela concentração na barra de alimentação.

Um dos fatos mais interessantes nestas discussões é que o fluxo termocapilar torna-se instável (oscilatório) para altos números de Marangoni, que dão origem a oscilações de temperatura na zona fundida. Estas oscilações de temperatura normalmente são indesejáveis, pois podem provocar oscilações na velocidade de crescimento gerando estrias de impurezas nas barras após o processamento.

II.2.1.1. Oscilações do Fluxo Termocapilar

Esta formulação foi considerada por D. Schwabe et col. [72], onde mostraram a existência de um número de Marangoni crítico para oscilações prejudiciais. Para chegar a estas conclusões os autores acima ao invés de utilizarem o silício como material de estudo, utilizaram zonas flutuantes em NaNO_3 , pois ambos materiais são similares, tem número de Prandtl idênticos, além da particularidade de que o NaNO_3 é transparente, onde o movimento do fluido pode ser observado visualmente com a ajuda de bolhas de gás que foram continuamente geradas na zona fundida, pelo aumento da pressão da câmara de fusão.

Com a ajuda de um termopar (ensaio impossível de se realizar com o silício), detectaram para zonas fundidas estáticas, oscilações de temperatura. A figura II.11 mostra o modelo segundo estes autores para o fluxo termocapilar oscilatório que explica as oscilações de temperatura.

Este fluxo termocapilar oscilatório não é simétrico com relação ao eixo da zona fundida. A figura II.11 apresenta a situação quando uma perturbação (área achuriada) está na secção longitudinal, figura II.11(b), a secção longitudinal mostra um deslocamento do vórtice central.

Estas experiências levaram os autores acima a extrapolar seus dados para o silício e concluíram que existe um número de Marangoni crítico acima do qual tem início a instabilidades.

II.2.2. Fluxos Induzidos pela Rotação

Outros trabalhos mais elaborados do ponto de vista teórico, foram aqueles atribuídos a C.E. Chang [73]. Este autor, através de métodos numéricos (simulação por computador) estudou a convecção forçada na zona fundida flutuante, provocada pelas rotações inferiores e superiores da barra em relação a zona fundida. Pela simulação, encontrou vórtices circulares nas direções axial-radial. O número de vórtices dependia do modo de rotação

e também das velocidades de rotação.

Encontrou-se que tanto a iso-rotação como a contra-rotação das barras produzem uma superfície ou camada estagnante na zona fundida separando-a em duas regiões de campo de fluxo, que não se misturam. Esta tendência é eliminada pela rotação simples, ou pela contra rotação girando uma das porções (inferior ou superior) mais lentamente do que a outra em direções opostas. A máxima mistura é produzida pela contra-rotação.

Segundo C.E. Chang [73], a convecção tem um papel predominante na distribuição das impurezas nos cristais. A convecção na zona fundida flutuante é complexa, pois há dois mecanismos para a convecção livre. Primeiramente, o fluxo induzido pela tensão superficial estudado anteriormente e segundo o fluxo induzido pela força flutuante. Ambos mecanismos de convecção são devidos a presença de gradientes de temperatura na zona fundida. A convecção produz uma má qualidade nos cristais, tais como estrias de crescimento e também cristais com formas irregulares, que devem ser evitados na indústria eletrônica. A rotação das barras na fusão zonal flutuante é um dos métodos mais importantes de agitação do fundido para o controle dos padrões de convecção e da eliminação dos efeitos mencionados acima. A distribuição das impurezas em um cristal crescido a partir de um fundido sob convecção laminar foi predita, por C.E. Chang e W.R. Wilcox [71]. Esta distribuição é inomogênea devido a convecção laminar produzida pela tensão superficial, pois as impurezas eram máximas no centro do cristal e decresciam ao longo da posição radial. Há sempre uma camada estagnante na interface cristal/fundido, onde o mecanismo de transporte das impurezas é o puramente pela difusão molecular onde existe um gradiente de concentração abrupto. A camada estagnante também é formada nos contornos entre as múltiplas células laminares na zona fundida. Isto foi confirmado por intermédio de estudos em diversos líquidos transparentes com corantes por Carruthers e Grasso [74].

Em seu trabalho teórico C.E. Chang [73] teve como objetivos principais, estudar os padrões de convecção, induzidos pelas rotações de barras de silício sob a influência de parâmetros tais como a velocidade de rotação e o modo de rotação e seus efeitos na zona fundida. Para simular os padrões de convecção, as

equações de Navier - Stokes no estado estacionário em termos de funções de fluxo ψ foram solucionadas numericamente utilizando um computador.

Inicialmente em seu primeiro trabalho C.E. Chang [73] excluiu a convecção térmica, assumindo as seguintes condições (a) zonas fundidas flutuantes isotérmicas ou (b) gravidade igual a zero. A zona fundida foi considerada cilíndrica e as interfaces sólido-líquido planares. Neste primeiro trabalho analisou somente a convecção forçada pura devido a rotação da barra, considerando três modos de rotação:

- (i) Contra-rotação - as duas barras giram em direções opostas.
- (ii) Iso-rotação - as duas porções da barra giram na mesma direção.
- (iii) Rotação simples - uma porção da barra gira, enquanto a outra permanece estática.

Assumindo um fluxo com densidade e viscosidade constantes e um fluxo simétrico no estado estacionário em relação ao eixo axial da zona fundida, as equações de Navier - Stokes nas direções radial, axial e azimutal, foram encontradas, onde pelas suas combinações encontrou-se a seguinte equação adimensional:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial \Omega}{\partial R} - \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial R} \frac{\partial \Omega}{\partial z} - \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\Omega}{R} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{V^2 \theta}{R} \right) = \\ & = - \frac{\Omega}{R^2} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \Omega}{\partial R} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial z^2} - G_{rh} k \frac{\partial \theta}{\partial R} \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde Ω é a vorticidade definida por:

$$\Omega = \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial R} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} - \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial R} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \quad (2.10)$$

G_{rh} é o número de Grashov definido por $g \beta (T_h - T_m) \frac{a^3}{\nu^2}$, β é o coeficiente de expansão térmico, T_m é o ponto de fusão e T_h é a máxima temperatura da zona localizada em $r=a$, $z=0$.

Várias condições de contorno foram impostas ao sistema.

A função de corrente ψ , a velocidade azimutal V_θ e θ a temperatura adimensional foram solucionadas simultaneamente.

II.2.2.1. Contra-Rotação

Seus resultados teóricos simulados foram surpreendentes para o caso da contra-rotação, quando ambas as porções das barras giram a mesma velocidade e uma camada estagnante é formada no meio da zona. Não há mistura nas direções radial e azimutal na camada. Por exemplo, as linhas de corrente são mostradas na figura II.12(a) para rotações de ± 15 rpm (o sinal menos indica rotação na direção oposta). Há duas células de vórtices na forma de um toróide que são simétricas em torno dos eixos axial e radial. As células de vórtice circulam ao longo da interface externa da superfície livre da zona e penetram nesta em direção a seu interior.

Quando cada porção da barra giram a diferentes velocidades, a camada estagnante, move-se da porção central da zona em direção à barra que gira com menor rotação, e as células de vórtice próximas da interface que gira com maior velocidade expande, enquanto a célula mais próxima da interface que gira com menor velocidade se contrai. Por exemplo, os padrões de convecção na zona quando a interface superior gira a 15 rpm e a inferior a 18,5 e 22,5 rpm estão ilustrados respectivamente nas figuras II.13(a) e II.14(a) e as correspondentes velocidades de fluxo adimensional nas direções azimutal e axial são mostradas nas figuras II.13(b) e (c) e II.14(b) e (c), respectivamente. Quando a velocidade de rotação da interface superior alcançar 30 rpm, a camada estagnante bem como a célula de vórtice mais próxima da interface superior desaparecem, deixando somente uma célula de vórtice como ilustra a figura II.15(a).

II.2.2.2. Rotação Simples

Com somente rotação simples, uma única célula de vórtice é produzida na zona. Entretanto, a extensão da mistura é muito diferente. Toda a zona está axialmente bem misturada sem a geração de uma camada ou núcleo estagnante, como ilustra a figura II.16, na qual a interface inferior gira a 30 rpm, enquanto a superior permanece estacionária.

II.2.2.3. Iso-Rotação

As linhas de fluxo são mostradas na figura II.17(a) quando as barras giram simultaneamente no mesmo sentido a 30 rpm. Duas células de vórtices são produzidas na zona, e a forma das células é semelhante àquelas para o caso da contra-rotação. Entretanto, a velocidade da circulação é menor e a célula circula em uma região limitada próxima da superfície livre do fundido. Isto resulta em uma camada estagnante nas direções radial-axial.

Como primeira aproximação destas simulações pelo computador, C.E. Chang [73] concluiu que as rotações das barras induzem circulações axial-radial nas zonas líquidas. A mistura na zona é fortemente influenciada pela velocidade de rotação e pelo modo de rotação das barras. Para zonas flutuantes do silício de 1x1 cm, a simulação pelo computador mostrou uma convecção laminar estável até velocidades de rotação de 60 rpm. A máxima mistura é atingida pela contra-rotação para as porções da barra que giram com metade da rotação da outra, sem gerar camadas estagnantes na zona fundida. Quando as velocidades de rotação das barras forem próximas uma das outras, há sempre uma camada estagnante na zona independente da direção da rotação. Isto separa a zona em duas regiões de diferentes concentrações de impurezas. O modo de iso-rotação é o menos efetivo, devido a que a mistura axial-radial está limitada à superfície livre da zona fundida, e existe um núcleo estagnante formado no centro da zona. A região do núcleo estagnante aumenta conforme a velocidade de rotação cresce.

II.2.3. Fluxos Induzidos pela Convecção Livre e pela Rotação

Por outro lado, a solução simultânea das equações de Navier-Stokes e a equação de transferência de calor é necessária para comparar o efeito de ambos mecanismos. C.E. Chang [73], também estudou a combinação da convecção induzida pela força flutuante e a induzida pela rotação em zonas flutuantes em conjugação com análises de transferência de calor.

II.2.3.1. Convecção Livre

Quando foram levados em consideração ambos os mecanismos, os padrões de fluxo estudados antes se modificaram. A função de fluxo ψ e as isothermas θ para a convecção livre pura no silício são mostradas segundo este estudo na figura II.18(a). A temperatura é maior no meio da zona e decresce em direção as duas interfaces, isto é, a densidade é menor no meio da zona. Portanto, o fundido é forçado a se movimentar para cima ao longo da superfície livre gerando uma célula primária de convecção livre com seu centro de circulação próximo da fonte de aquecimento.

As células de convecção primárias induzem células circulatórias secundárias em sentidos opostos. Devido a isto, o fundido na interface superior movimenta-se radialmente em direção a superfície livre da zona fundida na região onde a interface sólido-líquido se encontra com a célula secundária, enquanto que o fundido na interface sólido-líquido inferior movimenta-se em direção ao centro da zona. As células de convecção primárias e secundárias não se misturam, devido a existência da camada estagnante entre as células.

II.2.3.2. Iso-Rotação

Na figura II.19(a) as funções de fluxo e as isothermas são mostradas para zonas com rotações das barras no mesmo sentido. Quando as velocidades de rotação aumentam até 30 rpm, a convecção induzida pela rotação é predominante, e a convecção livre induzida pela força flutuante, como ilustra a figura II.17(a) de

saparece. Há somente duas células de vórtices na região da superfície livre do fundido as quais são semelhantes aos fluxos induzidos pela rotação pura. A convecção livre na zona fundida é eliminada pela rotação das porções sólidas da barra no mesmo sentido, que é ilustrada na figura II.19(c).

II.2.3.3. Contra-Rotação

Quando as barras sofrem contra-rotação de ± 30 rpm, ocorre a formação de duas células de convecção como ilustra a figura II.20(a). Uma das células na interface inferior é maior e apresenta maior velocidade de rotação do que aquela na interface superior, fato este indicativo que a força flutuante induz fluxos acelerados na célula inferior, mas que por sua vez desacelera a célula superior. As duas células são separadas por uma camada estagnante localizada no meio da zona, não sofrendo mistura na direção axial, como ilustra a figura II.20(a). Comparando a figura II.20(a) com a figura II.16(a), as velocidades axiais dos fluxos próximos da interface inferior aumentam com a contra rotação e são relativamente bem misturadas sem criar qualquer célula secundária na interface inferior.

II.2.3.4. Rotação Simples

Quando a barra superior for mantida estacionária e a inferior girar a 30 rpm, somente uma célula de convecção é formada e circula em torno de toda a zona, como ilustra a figura II.21(a). Pela rotação da interface inferior, a célula principal de convecção é acelerada e mantida eliminando as células secundárias. Assim, este modo de rotação das barras é um meio muito efetivo de mistura sem criar qualquer camada estagnante no fundido. Como ilustra as figuras II.21(b) e II.21(c), as velocidades médias de fluxo nas direções axiais e azimutais são semelhantes aquelas em zonas com contra-rotação e iguais velocidades de rotação.

Contrariando estes dois casos, a convecção livre é menor quando a barra inferior for estacionária e a superior gira. Com uma rotação de 30 rpm, somente uma pequena força flutuante

induz uma célula de convecção livre que permanece na periferia, na posição onde ocorre o maior fornecimento de calor, e o fluxo induzido pela rotação predomina na zona como mostra a figura II.22(a). A força flutuante tem um efeito desprezível na componente de fluxo azimutal e os padrões de fluxo tão bem quanto as velocidades são quase idênticos como aqueles para convecção induzida pela rotação pura como ilustra a figura II.22(b). Entretanto, as velocidades de fluxo axial estão reduzidas como ilustra a figura II.22(c).

II.2.4. Formas da interface de Solidificação

Diversos autores estiveram envolvidos com a forma da interface sólido-líquido [75,76]. Entretanto, foi Jackson [77] quem pela primeira vez apresentou uma idéia mais exata sobre o assunto. Segundo este, a interface de solidificação (de crescimento) pode ser de dois tipos:

- (i) Interface difusa - que se caracteriza pela separação entre o sólido (ordem atômica) e o líquido (desordem atômica) por meio de uma faixa mista de regiões ordenadas e desordenadas, como ilustra a figura II.23(a).
- (ii) Interface facetada - que se caracteriza pela separação entre o sólido e o líquido por uma faixa abrupta e nítida, como ilustra a figura II.23(b).

Jackson [77] chegou a este raciocínio, utilizando conceitos termodinâmicos, ao considerar que a deposição aleatória dos átomos do líquido sobre a superfície do sólido formado, se faz as custas de energia livre (ΔG_i) da interface dada por [76,77]

$$\frac{\Delta G_i}{N k T_f} = \alpha \cdot x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \quad (2.11)$$

onde N é o número de possíveis átomos da interface, k é a constante de Boltzmann, T_f é a temperatura de fusão, x é a proporção de átomos ordenados e

$$\alpha = \frac{L_f w}{k T_f \mu} \quad (2.12)$$

onde L_f é o calor latente de fusão por átomo, k é a constante de Boltzmann, T_f é a temperatura de fusão, w é definido como o número total de átomos vizinhos mais próximos.

A figura II.24 mostra na forma gráfica a energia livre da interface em função da fração (x) dos átomos ordenados, parametrizando-se o valor α .

Desta figura, pode-se observar que para $\alpha=2$ a interface tem um mínimo de energia quando a fração atômica dos átomos ordenados for aproximadamente metade do total dos átomos desta, o que a caracteriza como difusa. Convém lembrar que a interface difusa ocorre geralmente na solidificação dos metais. Por outro lado, observa-se que para $\alpha=5$ a energia livre é mínima para somente uma pequena fração dos átomos ordenados, caracterizando uma interface facetada, comumente encontrada nos materiais cerâmicos ou polímeros. Nos casos de α situados entre 2 e 5, interfaces com características intermediárias entre a difusa e a facetada geralmente são encontradas nos semicondutores.

Estes cálculos foram realizados para o caso do silício e um fato interessante foi observado, pois para crescimento orientado na direção $\langle 111 \rangle$ tem-se:

$$\alpha = \frac{3}{4} (3,6) = 2,7 \quad (2.13)$$

e para crescimento orientado na direção $\langle 100 \rangle$ segundo cálculo realizados por T. Abe [77], $\alpha \ll 2$. Significando que para o silício crescendo na direção $\langle 111 \rangle$ tem-se forçosamente interface facetada e na direção $\langle 100 \rangle$ isto não ocorre, resultados estes confirmados

na prática. A direção $\langle 111 \rangle$ na rede cristalina cúbica no silício é a posição onde os átomos tem menor energia livre, sendo portanto a direção preferencial do crescimento.

Para tentar explicar em mais detalhes a formação da interface facetada, Trainor e Tartlett [78] levantaram a hipótese de que o crescimento de uma interface deste tipo, se desenvolvia via mecanismos de crescimento lateral e por ressaltos (degraus). A figura II.25 tenta dar uma idéia dos mecanismos de crescimento segundo os autores acima.

Entretanto, foi C.E. Ciszec [79] quem pela primeira vez postulou que a localização das facetas (que por sua vez são fontes para a formação de novas facetas) está intimamente relacionada com a forma da isoterma de solidificação.

Se esta isoterma de solidificação for inteiramente convexa em relação a zona líquida, o super resfriamento e assim a faceta tenderá a estar centralmente localizada, como pode-se observar na figura II.26(a) e uma camada em crescimento se estenderá enquanto a isoterma avançar, devido ao avanço da zona fundida flutuante.

Se esta isoterma for inteiramente côncava em direção a zona líquida, como ilustra a figura II.26(b), ocorrerá um maior super resfriamento em algum ponto da periferia do cristal em crescimento e esta camada se estenderá azimutalmente e radialmente, formando então facetas periféricas.

Se a interface for duplamente curva, como mostra a figura II.26(c), que é o caso mais geral, então a nucleação de novas camadas e as novas facetas tendem a se localizarem tanto na região central da barra como em algum ponto próximo da periferia.

Se por outro lado, for obtida uma isoterma plana, ainda assim surgirá uma faceta entre esta isoterma e um determinado plano $\langle 111 \rangle$ paralelo, conforme ilustra a figura II.26(d).

W. Keller [80] levantou a teoria de que as isotermas de solidificação bem como a localização das facetas podem ser influenciadas por diversos parâmetros operacionais. Dentre estes, destaca-se a rotação das interfaces de solidificação e de fusão da zona conforme ilustra a figura II.27(a) para rotações lentas

não ocorreria a formação das facetas, enquanto que para rotações rápidas, conforme ilustra a figura II.27(b), o fluxo de soluto seria arrastado para a periferia da zona pela força centrífuga, subindo pela superfície livre do fundido e ao atingir a interface de fusão da zona, sofreria resfriamento, caindo pelo interior da zona, até atingir a parte central da interface de solidificação, produzindo uma faceta. Mostrando com isso que tanto a transferência de massa como a transferência de calor tem influência nestes mecanismos.

II.2.5. Influência da Difusão do Estado Sólido na Transferência de Massa

A concentração das impurezas introduzidas em um monocristal crescido a partir de um fundido depende do coeficiente de distribuição das mesmas. Esta concentração ou perfil de concentração é passível de ser determinada por diversas teorias matemáticas. Tiller et col [81], W.G. Pfann [83], Burton Prim e Slichter [82], trabalharam intensamente neste campo. Para encontrar tais perfis teóricos, todos sem exceção, consideraram como condição de contorno inicial que a difusão do estado sólido das impurezas era desprezível. Isto teve boa concordância para o caso de sistemas metálicos cuja estrutura cristalina é compacta. Entretanto, para o caso dos semicondutores, especialmente o silício, isto não é verdadeiro. O silício cristaliza na estrutura cúbica do diamante e ao contrário dos metais é uma estrutura aberta, contendo grandes interstícios nos quais os átomos intersticiais podem facilmente se acomodar. Estes sítios preferenciais, que são tetraedricamente circunvizinhados por outros átomos, ocupam as cinco posições ao longo das diagonais do corpo. Cada interstício tetraedral pode facilmente acomodar um átomo intersticial e o espaço entre um sítio e outro apresenta o valor 0,05 Å. A figura II.28(a) e (b) ilustram tal estrutura em detalhe.

As propriedades básicas das impurezas aceitadoras do grupo IIIA e das impurezas doadoras do grupo VA no silício já são bem conhecidas. Em geral tem grandes solubilidades sólidas, pequenos coeficientes de difusão, baixas energias de ionização e tem

influência na condutividade elétrica do silício. Entretanto, impurezas de outras regiões da tabela periódica também produzem efeitos eletrônicos importantes. Tais impurezas tendem a apresentar pequenas solubilidades sólidas, grandes coeficientes de difusão, grandes energias de ionização e não somente influenciam a condutividade mas também catalizam a recombinação dos buracos e dos elétrons.

Os coeficientes de distribuição k das impurezas no silício cobrem uma faixa de cerca de 7 ordens de grandeza, sendo maiores para as impurezas aceitadoras do grupo IIIA e as doadoras do grupo VA que tem pequenos raios tetraedrais. Como regra geral, k é muito pequeno para os elementos com raios maiores ou aqueles que normalmente não formam ligações covalentes com o silício. Em concentrações suficientemente pequenas, k não depende da concentração, mas para grandes concentrações, ocorre a solubilidade retrógrada [84]. Um exemplo clássico deste efeito no Ge foi encontrado por Fuller e Struthers [85] que mediram a solubilidade de cobre em função da temperatura obtendo o diagrama de fase mostrado na figura II.29. A máxima solubilidade do Cu ($7 \times 10^{-7}\%$) ocorre a 850°C e a solubilidade decresce exponencialmente a menores temperaturas.

Assim se soluções de Cu em Ge, forem formadas pela difusão ou pelo crescimento cristalino a altas temperaturas, tornam-se super saturadas quando o cristal solidifica. Se a amostra for solidificada rapidamente, os átomos de Cu permanecem na solução produzindo centros aceitadores [85]. Se por outro lado sofrerem recozimento, os átomos de Cu precipitam e os aceitadores desaparecem. Com isto, os autores acima, explicaram o fenômeno da conversão térmica no Ge [85].

Thurmond [84] mostrou que a solubilidade retrógrada é uma consequência natural da termodinâmica das soluções diluídas, quando k for pequeno, mas não ocorre quando k for grande. Assim para os elementos dos grupos IIIA e VA (B, Al, Ga, P, As) com grandes valores de k , a solubilidade retrógrada não é importante, mas provavelmente é muito comum para outras impurezas situadas em outras regiões da tabela periódica.

As soluções super saturadas que resultam da solubilidade retrógrada tenderão a precipitar ou mudar para uma condição de menor energia livre do que uma solução dispersa. A velocidade pela qual isto acontece, é um problema muito complexo de nucleação que depende de um grande número de fatores, incluindo o coeficiente de difusão das impurezas na fase sólida. No silício, os coeficientes de difusão cobrem uma faixa de 8 ordens de grandeza. Um fato interessante a observar é que para os elementos do grupo IIIA e do grupo VA da tabela periódica, os valores destes coeficientes de difusão são da ordem de grandeza do coeficiente de auto difusão do silício, uma indicação de que estes elementos são incorporados na rede cristalina do silício substitucionalmente.

Para os outros elementos, os coeficientes de difusão tendem a ser maiores, uma indicação que muitas destas impurezas são intersticiais. Assim muitos elementos diferentes dos grupos IIIA e VA tem altos coeficientes de difusão e pequenas solubilidades sólidas retrógradas, favorecendo portanto fortemente a precipitação.

Fischler [86] observou, tanto para o silício como para o germânio, que a solubilidade sólida molar máxima x_m é para muitas impurezas cerca de 1/10 do coeficiente de distribuição k no ponto de fusão. Para impurezas no silício esta solubilidade sólida seria da ordem de $5,2 \times 10^{21} k \cdot \text{cm}^{-3}$. Esta relação empírica é dada pela linha reta na figura II.30 e os pontos representam os valores conhecidos da solubilidade sólida e do coeficiente de distribuição. As solubilidades sólidas para várias impurezas no silício em função da temperatura são mostradas na figura II.31. As impurezas com altas energias de ionização (impurezas profundas) tem as menores solubilidades ($10^{18} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) quando comparadas com as impurezas substitucionais.

Se os coeficientes de distribuição das impurezas no ponto de fusão do silício forem levadas a gráficos em função de seus raios tetraedrais como ilustra a figura II.32, há uma forte evidência do efeito do tamanho das mesmas. Pode-se também notar a influência dos grupos dos elementos da tabela periódica dos elementos.

Os coeficientes de difusão no silício para diversas impurezas são mostrados na figura II.33 em função da temperatura, onde pode-se notar que as impurezas com maiores energias de ionização (profundas) difundem mais rapidamente no silício cristalino. Suas difusões são normalmente intersticiais, uma explicação para os altos coeficientes de difusão. Algumas vezes os átomos após difusão intersticial ocupam simultaneamente os sítios intersticiais e os substitucionais, e tanto o comportamento difusivo como a atividade elétrica abrange uma complexa função dependendo da perfeição da rede cristalina e das condições de difusão.

O comportamento difusivo de várias impurezas no silício são determinados principalmente pelo tipo de soluções que formam na rede cristalina do mesmo. Dependendo das localizações nos sítios intersticiais ou substitucionais ou ainda uma mistura tanto dos sítios substitucionais como intersticiais. As impurezas que ocupam predominantemente os sítios intersticiais no silício, tais como os elementos dos grupos I e VIII, difundem intersticialmente sem exceção. muitos elementos de transição dissolvem tanto intersticialmente como substitucionalmente, sendo que as diferenças de solubilidade entre ambos são substanciais. Um exemplo clássico é o caso do ouro no silício, pois Wilcox e LaChappelle [87] estimaram das regiões terminais dos perfis de concentração produzidos pela difusão deste elemento, que a razão entre a solubilidade do ouro substitucional pela solubilidade do ouro intersticial situava-se em um valor de ~ 5 a 1200°C a $\sim 10^2$ a 700°C . Outro caso também interessante é o cobre no silício, pois Hall e Racette [88] encontraram que a solubilidade do cobre substitucional é menor do que a solubilidade do cobre intersticial de algumas ordens de grandeza, isto é, $|\text{Cu}_s|/|\text{Cu}_i| \sim 10^{-4}$ a 700°C . Não se conseguiu até hoje uma teoria satisfatória que levasse em conta a razão das solubilidades substitucionais e intersticiais. Weiser [89] foi um dos poucos pesquisadores que levantou a teoria da solubilidade intersticial para o silício, entretanto sobreestima a razão entre a solubilidade substitucional pela intersticial dos elementos de transição. A natureza anfotérica destes elementos tendem a sugerir a existência simultânea das formas intersticiais e substitucionais. A forma intersticial pode difundir rapidamente ao

longo das trajetórias intersticiais. A forma substitucional deve difundir ou por um mecanismo de vacâncias ou por um mecanismo substitucional, ambos sendo menores do que o mecanismo intersticial de várias ordens de grandeza.

Os elementos que podem existir na forma substitucional tão bem quanto intersticial, tais como o cobre, a prata e o ouro difundem pelo assim chamado mecanismo dissociativo, que depende da concentração das discordâncias de defeitos na rede cristalina do silício [90].

Como exemplo ilustrativo, pode-se fazer comparações entre a difusão nos metais e a difusão nos semicondutores. A tabela II.V ilustra as diferenças básicas entre os dois sistemas.

É necessário perguntar aqui, qual será o efeito da difusão do estado sólido na transferência de massa, durante o processamento pela fusão zonal flutuante do silício. Pois isto irá influenciar a eficiência de purificação, devido principalmente as altas difusibilidades das impurezas intersticiais, tornando ineficiente a purificação por esta técnica. Neste caso, o gradiente de concentração das impurezas que é produzido pelo fluxo de purificação pela fusão zonal, provoca o refluxo para trás de difusão ("back diffusion") no estado sólido, destas impurezas na direção oposta ao movimento da zona fundida.

Observando a figura II.33 nota-se que o cobre, o sódio, além do lítio, são as impurezas que tem coeficientes de difusão da ordem de 10^6 vezes os dos elementos do grupo IIIA e VA da tabela periódica.

Desta figura, pode-se concluir que quando a interface de solidificação da zona fundida passar através de uma barra de silício contendo cobre, por exemplo, ocorrerá a difusão do mesmo na direção oposta ao movimento desta zona, para as porções do silício previamente purificado, fenômeno este que ocorre antes mesmo que a barra seja esfriada. Ocorrerá posteriores difusões durante o aquecimento inicial da barra, antes da passagem desta zona flutuante ao longo da barra de silício.

Isto sugere que as análises teóricas formuladas até ho-

je neste campo e que desprezam a difusão no estado sólido, terão que ser reformuladas, para levar em conta estes efeitos na fusão zonal, efeitos estes que surgem da difusão do estado sólido muito alta, incluindo com isto importantes modificações, principalmente na distribuição limite das impurezas, após um grande número de passadas.

II.3. TEORIA DA FUSÃO ZONAL COM DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO

Para o caso de uma única passada, Pfann [83] demonstrou que a concentração das impurezas ao longo da distância x de uma barra processada pela fusão zonal é dada por

$$C_1(x) = C_0 \{1 - (1-k) \exp(-kx/\ell)\} \quad (2.14)$$

onde x é o comprimento da barra que solidificou, ℓ o comprimento da zona fundida, C_0 a concentração inicial, considerada uniforme e k o coeficiente de distribuição das impurezas.

Seria útil uma equação simples e geral que expressasse a concentração das impurezas em função da distância, para um grande número de passadas, através de uma barra, com um determinado comprimento. Enquanto os conceitos de purificação por fusão zonal são muito simples, é muito difícil descrever operações matemáticas, para múltiplas passadas. Utilizou-se várias aproximações matemáticas, para a obtenção de uma equação geral, no entanto esta é complicada e envolve considerável trabalho de computação. O problema pode ser manipulado facilmente, por intermédio de um computador.

Lord [91] derivou uma expressão matemática exata para a concentração das impurezas em função da distância x , do comprimento de zona fundida, do número de passadas. Entretanto, seu método é limitado, pois não leva em conta o efeito da segregação das impurezas na última porção da barra.

Birman [92] com métodos numéricos de computação, utilizou álgebra matricial. A barra é dividida em N segmentos, que abrange uma matriz quadrada ($N \times N$). Esta é convertida em uma matriz representativa da distribuição após um determinado número de passadas. A matriz final é então convertida em distribuição de concentração.

Entretanto, o método mais interessante para os objetivos deste trabalho é o método desenvolvido por H. Reiss [93]. Para este pesquisador a fusão zonal é um processo de transporte, podendo ser interpretada em termos de um fluxo de transporte. Entretanto, o progresso da operação não é medido em unidades de tempo, mas em termos do número de passadas da zona.

A parte mais interessante deste método está relacionado com a interpretação da natureza física da fusão por zona, em termos de um processo de transporte no qual ocorre um fluxo difusivo e outro convectivo. Desta interpretação, equações úteis são desenvolvidas para as concentrações de impurezas na barra em função do número de passadas.

A figura II.34(a) representa um estágio intermediário da n -ésima passada de zona flutuante em uma barra. A concentração C é representada contra a distância x , na figura II.34(b). A zona fundida flutuante está situada entre os pontos x e $x + \ell$, movendo-se ascendentemente na direção indicada pela seta. Quando esta zona se movimenta, deixa atrás de si, a n -ésima distribuição das impurezas, descrita pela curva C_n , e consome a distribuição prévia C_{n-1} . Em virtude da definição do coeficiente de distribuição k , a concentração das impurezas na zona fundida flutuante em x é dada por [83]:

$$C_n(x)/k \tag{2.15}$$

As impurezas somente podem ser transportadas além do ponto x , enquanto x estiver na zona fundida. Antes que a frente da zona fundida alcance x , a concentração das impurezas entre x e $x + \ell$ é:

$$\int_x^{x+\ell} C_{n-1}(z) dz \quad (2.16)$$

Quando a zona fundida ultrapassar x , todas as impurezas (com $k < 1$) que estiveram movendo sobre x durante a n -ésima passada, também realizaram este procedimento. Neste estágio a quantidade das impurezas entre x e $x + \ell$ é justamente aquela contida na zona fundida, dado pela equação (2.16):

$$(\ell/k) \cdot C_n(x) \quad (2.17)$$

e assim o fluxo, $f(x)$ das impurezas por unidade de passada (em x na n -ésima passada) é a diferença entre as equações 2.17 e 2.16:

$$f_n(x) = \frac{\ell}{k} C_n(x) - \int_x^{x+\ell} C_{n-1}(z) dz \quad (2.18)$$

Esta função é bem adaptada para os tratamentos dos fenômenos de fusão por zona.

Para processos normais de transporte que progridem uniformemente com o tempo t , é possível desenvolver uma equação de continuidade [94], baseada na conservação do fluxo. Assim, se o transporte por difusão de uma quantidade cuja concentração é $C(x,t)$, for considerada, a equação de continuidade toma a forma:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = - \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.19)$$

onde f é o fluxo do material que se difunde no líquido. Assim, se a difusão for o único meio de transporte, pode-se aplicar a lei de Fick:

$$f = - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.20)$$

onde a constante D é o coeficiente de difusão. Se o meio em difusão for impelido a uma velocidade v , então

$$f = - D \frac{\partial C}{\partial x} + vC \quad (2.21)$$

Inserindo a equação acima na equação 2.19, obtém-se

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.22)$$

que é a equação diferencial parcial que governa o processo de transporte.

Neste caso, a variável que mede o progresso da operação não forma um continuum de valores, como formaria com o tempo, mas sim um conjunto discreto, n . Em consequência disto, a equação de continuidade toma a forma:

$$\frac{\partial f_n}{\partial x} = - |C_n(x) - C_{n-1}(x)| \quad (2.23)$$

Por outro lado, a equação 2.18 é a reprodução da equação 2.21, e inserindo-a na equação 2.23, obtém-se:

$$\frac{\ell}{k} \frac{dC_n(x)}{dx} + C_n(x) = C_{n-1}(x + \ell) \quad (2.24)$$

Quando k estiver situado próximo da unidade, um grande

número de passadas é necessário, antes que qualquer redistribuição apreciável das impurezas possa ser efetuada [93]. A solução da equação 2.24 por meios numéricos é muito trabalhosa, especialmente quando o número de passadas for grande. Em tal caso, é possível trocar a equação 2.18 por uma aproximação, que fornece uma melhor compreensão da natureza básica do fenômeno de transporte.

Isto é realizado, notando que, para k próximo da unidade, a curvatura de $C_n(x)$ em x , tão bem quanto suas segundas derivadas em n , não tendem ao infinito [94]. Isto provém do significado físico de k . Dentro de tais condições, é possível relacionar o conjunto de número n , como um continuum. Então a equação de continuidade 2.23, torna-se:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = - \frac{\partial C}{\partial n} \quad (2.25)$$

Além disso, é possível expandir $C(z, n-1)$ em uma série de Taylor sobre o ponto x [93], isto é:

$$C(z, n-1) = C(x, n-1) + \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{n-1} (z-x) \quad (2.26)$$

Quando a equação 2.26 for substituída na integral à direita da equação 2.18 o resultado é:

$$f(x, n) = (\ell/k)C(x, n) - \ell C(x, n-1) - \ell^2/2 \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{n-1} \quad (2.27)$$

Para k suficientemente próximo da unidade, um erro muito pequeno é cometido [93], trocando $C(x, n)$ na equação 2,27, por $C(x, n-1)$. Então:

$$f(x,n) = - \ell^2/2 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) + \ell/k (1-k)C(x,n-1) \quad (2.28)$$

Comparando a equação 2.28 com a equação 2.21, encontra-se que o fluxo na fusão por zona consiste de um fluxo difusivo com coeficiente de difusão:

$$D = \ell^2/2 \quad (2.29)$$

e um fluxo convectivo na zona líquida com uma velocidade de avanço

$$v_f = (\ell/k) (1-k) \quad (2.30)$$

A figura 2.35 ilustra as consequências de ambos os tipos de fluxo na zona líquida. Se somente o fluxo convectivo estivesse presente, então uma distribuição uniforme inicial C_0 , seria transportada na direção x com um degrau abrupto a uma velocidade dada pela equação 2.30. Este comportamento é representado pela linha cheia com um degrau em $x=vn$. A inclusão do fluxo difusivo faz com que este degrau se alivie quando o fluxo caminha na direção x negativa ao longo do gradiente de concentração. Este efeito é demonstrado pela linha tracejada.

Diversas características relacionadas com a eficiência da purificação por fusão zonal são tratadas convenientemente através das constantes de fluxo D e v_f . Por exemplo, pequenos valores de k correspondem a grandes velocidades de avanço, v_f será positiva e as impurezas serão arrastadas mais rapidamente de $x=0$. Assim, pequenos valores de k produzem grandes eficiências de purificação. Por outro lado, grandes valores de ℓ correspondem a grandes coeficientes de difusão. Dentro destas condições, as impurezas podem difundir em sentido contrário, neutralizando assim,

os efeitos dos pequenos valores de k . Assim, zonas longas reduzem a eficiência de purificação. Valores de k maiores que a unidade produzem velocidades de impulsão negativas, mas a difusão é ainda oposta ao fluxo convectivo.

Note que até o presente momento desprezou-se a difusão no estado sólido.

Ao invés de se considerar o fluxo e sim a concentração das impurezas C_z na zona líquida após a n -ésima passada, encontra-se que [83]:

$$\int_x^{x+\ell} C_z(p) dp = \int_0^{x+\ell} C_{n-1}(p) dp - \int_0^{x+\ell} C_n(p) dp \quad (2.31)$$

e baseando os cálculos em um coeficiente de distribuição efetivo das impurezas k , tem-se:

$$\int_x^{x+\ell} C_z(p) dp = \ell C_z = (\ell/k) C_n(x) \quad (2.32)$$

utilizando esta relação a equação 2.31 torna-se:

$$C_n(x) = (k/\ell) \left[\int_0^{x+\ell} C_{n-1}(p) dp - \int_0^{x+\ell} C_n(p) dp \right] \quad (2.33)$$

Considerações semelhantes, produzem a equação para os processos de solidificação normal que ocorrem na extremidade final da barra, isto é:

$$C_n(x) = \left[1/(L-x) \right] \left[\int_0^L C_{n-1}(p) dp - \int_0^{L-x} C_n(p) dp \right] \quad (2.34)$$

Considerando a concentração inicial $C_0 = 1,0$ e com os

valores dos coeficientes de distribuição ilustrados na tabela II.1 com a ajuda de cálculos numéricos e um computador calculou-se os perfis de concentração ao longo das barras após três passadas da zona fundida. O comprimento da barra foi subdividido em 100 secções. O programa procede de um ponto x a próxima secção $(x+\Delta x)$, onde calcula a concentração $C_n(x+\Delta x)$ com a ajuda das equações 2.35 e 2.34 pela regra trapezoidal utilizando uma subrotina denominada FLOAT, conforme indica o Apêndice A.

As figuras II.36 e II.37 ilustram os perfis de concentração encontrados por este método computacional para as impurezas Na, Cu, Al e B e P respectivamente após a terceira passada da zona fundida. Pode-se notar que quanto menor o coeficiente de distribuição k maior eficiência de purificação. Entretanto, quanto menor o valor de k , observa-se o enorme gradiente de concentração que se forma na região da solidificação normal (última zona).

As impurezas como o Cu, o Al, etc. conforme programa acima atingiram distribuições de concentração extremamente baixas após somente três passadas da zona fundida flutuante ao longo da barra, distribuições estas próximas da distribuição limite.

A distribuição limite é atingida, quando a distribuição das impurezas aproxima-se do estado estacionário, que representa a máxima separação. Quando este estado for atingido, o fluxo convectivo das impurezas, devido a ação da solidificação, em todos os pontos da barra, é oposto e igual ao fluxo em sentido contrário devido a ação de mistura da zona fundida. Pfann [83] encontrou uma equação para esta distribuição limite.

Para a última distribuição a equação encontrada foi da forma:

$$C(x) = A \exp (Bx) \quad (2.35)$$

onde A e B são constantes obtidas de:

$$k = \frac{B \cdot l}{e^{Bl} - 1} \quad (2.36)$$

$$A = \frac{C_0 BL}{e^{Bl} - 1} \quad (2.37)$$

onde C_0 é a concentração média das impurezas em unidades de impurezas por unidade de volume e L denota o comprimento da barra. Entretanto, esta equação é uma aproximação, pois não é válida para o último comprimento de zona, onde prevalece a solidificação normal.

A pergunta que cabe aqui, seria como a difusão no estado sólido influencia a distribuição limite, pois a equação 2.35 foi derivada não levando em conta esta difusão, a qual não deve ser desprezível, caso do silício.

Uma estimativa simples pode ser feita para apreciar o efeito desta difusão no estado sólido na fusão zonal do silício. Assumindo que o coeficiente de difusão D não seja nulo e também independente da posição, obtém-se; da lei da Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.38)$$

Considerando o perfil de concentração da distribuição limite, dado pela equação 2.35, obtém-se:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = AB^2 e^{Bx} = B^2 C(x) \quad (2.39)$$

Inserindo a equação 2.39 na equação 2.38 a equação difusiva pode ser escrita como:

$$\frac{\partial C}{C} = -DB^2 \partial t \quad (2.40)$$

Os valores de B para os diferentes coeficientes de distribuição são retirados das tabelas das funções de Einstein [95]. Os coeficientes de difusão são aqueles dados na figura II.33, $\partial t = 10^3$ segundos e $\ell = 1,0$ cm. A tabela II.5 ilustra os valores da relação da equação 2.40 em porcentagens, e a figura II.38 mostra na forma gráfica, estes em função do coeficiente de difusão a 1400°C . Observa-se as diferenças observadas entre o perfil de concentração esperado e o perfil real (razão $\partial C/C$) produzidas pela difusão no estado sólido.

Seria interessante, utilizando métodos numéricos por computador, simular na forma de curva de concentração em função da distância, o efeito da difusão no estado sólido, entretanto, as dificuldades de cálculo são enormes, pois a concentração e o coeficiente de distribuição dependerão tanto da posição como do tempo. Além disso, os perfis de concentração atrás da zona $C_n(z)$ como o perfil $C_{n-1}(z)$ em frente da mesma variarão com o transcorrer do tempo.

Devido a isto, é mais interessante traçar comparações entre os dois tipos de fluxos, isto é, o fluxo produzido pela fusão zonal e o fluxo difusivo produzido em sentido contrário (back diffusion).

II.3.1. Comparação entre o Fluxo Produzido pela Fusão Zonal e pela Difusão no Estado Sólido

(a) PRIMEIRA PASSADA

Se as impurezas na barra de silício estiverem distribuídas inicialmente com concentração uniforme C_0 por unidade de volume após a passada desta zona fundida flutuante ao longo da mesma, a distribuição das impurezas vem dada pela equação 2.14.

O fluxo de purificação zonal de transporte de soluto através do plano x na passagem desta primeira zona fundida fluante, conforme a equação 2.28 vem dado por:

$$\begin{aligned}
 f_1(x) &= \frac{\ell}{k} C_0 \{1 - (1-k) \exp(-kx/\ell)\} - \ell C_0 \\
 &= \frac{\ell}{k} C_0 - \ell C_0 - \frac{\ell}{k} C_0 (1-k) \exp(-kx/\ell) \\
 &= \frac{\ell}{k} C_0 \left(\frac{1}{k} - 1\right) - \frac{\ell}{k} C_0 (1-k) \exp(-kx/\ell) \\
 &= \frac{\ell}{k} C_0 (1-k) \{1 - \exp(-kx/\ell)\} \quad 0 < x < (L-1)\ell
 \end{aligned}
 \tag{2.41}$$

O fluxo difusivo em sentido contrário na fase sólida, pode ser calculado [93], considerando um coeficiente de difusão médio D para as impurezas, durante um intervalo de tempo efetivo T , entre as sucessivas passadas das zonas fundidas. Então o fluxo difusivo associado com a primeira passada da zona fundida flutuante vem dado por:

$$\phi_1(x) = -DTdC_1(x)/dx = -DT(k/\ell)C_0(1-k)\exp(-kx/\ell)
 \tag{2.42}$$

A razão entre estes dois tipos de fluxos é então comparada para averiguar a importância da difusão das impurezas no sólido. Para o caso $k \ll 1$ (impurezas no silício), encontra-se

$$\begin{aligned}
 -\frac{\phi_1(x)}{f_1(x)} &= \frac{DT(k/\ell)C_0(1-k)\exp(-kx/\ell)}{\frac{\ell}{k}C_0(1-k)\{1-\exp(-kx/\ell)\}} = \frac{DT(k/\ell)(1-kx/\ell)}{(\frac{\ell}{k})1-(1-kx/\ell)} \\
 -\frac{\phi_1(x)}{f_1(x)} &= \frac{DT(k/\ell)}{\frac{\ell}{k}\frac{kx}{\ell}} = \frac{kDT}{\ell^2} \frac{\ell}{x} \quad 0 < x < (L-1)\ell
 \end{aligned}
 \tag{2.43}$$

Para $x=\ell$, a razão 2.43 é da ordem de k para as condições típicas de um experimento de fusão zonal flutuante ($\ell=1,0$ cm; $D=10^{-5}$ cm²/seg; $T=10^3$ seg) a difusão no estado sólido em geral é desprezível para a passagem da primeira zona, exceto na extremidade da barra, onde a razão 2.43 tende para o infinito.

(b) SEGUNDA PASSADA

Uma análise semelhante pode ser realizada para a passada seguinte da zona fundida flutuante. Por exemplo, após a segunda passada, a concentração das impurezas segundo modelo teórico desenvolvido por Davies [96] vem dada pela seguinte equação:

$$C_2(x) = C_0 \left[1 - 2(1-k) \exp(-kx/\ell) + (1-kx/\ell) \exp\{-k(1+x/\ell)\} \right] \quad 0 < x < (L-1)\ell \quad (2.44)$$

então

$$\begin{aligned} f_2(s) &= \frac{1}{k} C_2(x) - \ell C_1(x) - \frac{\ell^2}{2} \frac{\partial C_1(x)}{\partial x} \\ &= \frac{1}{k} C_0 \left[1 - 2(1-k)(1-k) + (1-k)(1-k)(1-2k) \right] - \\ &\quad - \ell C_0 \left[1 - (1-k)(1-k) \right] - \left[\frac{\ell^2}{2} \left(-\frac{k}{\ell} \right) (1-k)(1-k) \right] \\ &= \frac{\ell}{k} C_0 \left[1 - 2(1-2k) + (1-2k)(1-2k) \right] + \ell C_0 \left[1 - (1-2k) \right] \\ &\quad + C_0 \frac{\ell^2}{2} \left(-\frac{k}{\ell} \right) (1-2k) \\ &= \frac{\ell}{k} C_0 \left[1 - 2(1-2k) + (1-4k) \right] + \ell C_0 (2k) + \frac{\ell^2}{2} \left(-\frac{k}{\ell} \right) (1-2k) C_0 \\ &= 2 C_0 k + \frac{\ell C_0 k}{\ell} = \frac{5}{2} \ell C_0 k \end{aligned}$$

como

$$\begin{aligned}
\frac{dC_2(x)}{dx} &= C_0 \left\{ \left(-\frac{k}{\ell}\right) (-2(1-k) \exp(-\frac{kx}{\ell}) + (1-k)(1-k) \left(-\frac{k}{\ell}\right) \exp\left[-k\left(1+\frac{x}{\ell}\right)\right] \right\} \\
&= C_0 \left\{ 2\left(\frac{k}{\ell}\right) (1-k)(1-k) - (1-2k)\left(\frac{k}{\ell}\right) (1-2k) \right\} \\
&= C_0 \left\{ \left(2\frac{k}{\ell}\right) (1-2k) - \left(\frac{k}{\ell}\right) (1-4k) \right\} \\
&= \frac{C_0 k}{\ell}
\end{aligned}$$

Portanto

$$-\frac{\phi_2(x)}{f_2(x)} = DT \frac{C_0 k}{\ell} = \frac{2DT}{5\ell^2} = 0,4 \frac{DT}{\ell^2} \quad (2.45)$$

O tratamento matemático utilizado é extensível a qualquer número de passadas. Porém é mais interessante a sua aplicação com relação a distribuição limite das impurezas.

II.3.2. Efeito da "Back Diffusion" na Última Distribuição

Supondo-se que as impurezas difundem com um coeficiente de difusão médio D durante um intervalo de tempo T entre as sucessivas passadas da zona. A distribuição final é descrita pela distribuição $C(x,t)$ no tempo t após a passagem da zona fundida, onde as distribuições de maior interesse são:

$$\begin{aligned}
C_z(x) &= C(x,0) \\
C_d(x) &= C(x,T)
\end{aligned} \quad (2.46)$$

as quais representam respectivamente as concentrações antes e após a passagem da zona fundida flutuante.

Teoricamente as distribuições $C_z(x,0)$ e $C_d(x,T)$ seriam as mesmas se não ocorresse o "back diffusion". Considerando o efeito da difusão no estado sólido e utilizando a equação de continuidade para as impurezas [94], tem-se que:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.47)$$

Desprezando-se os efeitos da solidificação normal no último comprimento da zona, a solução relevante é da forma [96]:

$$C(x,t) = A \exp (Dt/\lambda^2 + x/\lambda) \quad (2.48)$$

onde A e λ são constantes. A constante λ é denominada distância característica do perfil de concentração. Levando a equação acima para a equação 2.46, obtém-se:

$$C_z(x) = A \exp (x/\lambda) \quad (2.49)$$

$$C_d(x) = A \exp (DT/\lambda^2 + x/\lambda)$$

A equação 2,24, conjuntamente com as equações (2,49) fornecem:

$$\frac{\ell}{k} \frac{dC_z(x)}{dx} + C_z(x) = C_d(x+\ell)$$

$$\begin{aligned} \frac{\ell}{k} \left(-\frac{1}{\lambda} A \exp (x/\lambda) \right) + A \exp (x/\lambda) &= A \exp \left(\frac{DT}{\lambda^2} + \frac{x+\ell}{\lambda} \right) \\ &= A \exp \left(\frac{DT}{\lambda^2} \right) A \exp \frac{x}{\lambda} A \exp \frac{\ell}{\lambda} \end{aligned}$$

$$\frac{\ell}{k} \left(-\frac{1}{\lambda} + 1 \right) = A \exp \left(\frac{DT}{\lambda^2} + \frac{\ell}{\lambda} \right)$$

$$\ell \left(\frac{1}{\lambda} + 1 \right) = \frac{k}{\ell} \Lambda \exp \left(\frac{DT}{\lambda^2} + \frac{\ell}{\lambda} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{k}{\ell} \left[\exp \left(\frac{DT}{\lambda^2} + \frac{\ell}{\lambda} \right) - 1 \right]$$

isto é

$$\frac{\ell}{\lambda} = \frac{k}{\ell} \left[\exp \left(\frac{DT}{\lambda^2} - \frac{\ell}{\lambda} \right) - 1 \right] \quad (2.50)$$

e

$$\frac{\ell}{k} \frac{dC_z(x)}{dx} = C_z(x) = C_d(x+\ell)$$

$$\frac{\ell}{k} \left(\frac{1}{\lambda'} \right) \Lambda \exp \left(\frac{x}{\lambda'} \right) + \Lambda \exp \left(\frac{x}{\lambda'} \right) = \Lambda \exp \left(\frac{x}{\lambda'} + \frac{\ell}{\lambda'} \right)$$

$$\frac{\ell}{k} \left(\frac{1}{\lambda'} \right) \Lambda \exp \left(\frac{x}{\lambda'} \right) + \Lambda \exp \left(\frac{x}{\lambda'} \right) = \Lambda \exp \left(\frac{x}{\lambda'} \right) \exp \left(\frac{\ell}{\lambda'} \right)$$

$$\frac{\ell}{k} \left(\frac{1}{\lambda'} \right) + 1 = \exp \frac{\ell}{\lambda'}$$

$$\frac{1}{\lambda'} + 1 = \frac{k}{\ell} \exp \left(\frac{\ell}{\lambda'} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{k}{\ell} \left| \exp \left(\frac{\ell}{\lambda'} \right) - 1 \right|$$

$$\frac{\ell}{\lambda'} = k \left| \exp \left(\frac{\ell}{\lambda'} \right) - 1 \right| \quad (2.51)$$

A distribuição $C(x,t)$ dada pela equação 2.48, juntamente com a equação 2.50, devem ser comparadas com a distribuição obtida quando a difusão no estado sólido for desprezível ($D \rightarrow 0$)

$$C(x) = A \exp (x/\lambda') \quad (2.52)$$

$$1/\lambda' = k\{\exp (1/\lambda') - 1\}$$

onde λ' é a distância característica do perfil de concentração sem difusão.

Pela comparação dos soluções λ e λ' , das equações transcendentais 2.50 e 2.52, pode-se estimar que o "back diffusion" produz uma substancial modificação da distância característica na distribuição final. Por exemplo, no caso do cobre no silício, com $k = 10^{-5}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$, $\ell = 1,0\text{cm}$, $T = 10^3 \text{ seg}$, tem-se pelas funções de Einstein:

$$\lambda = 0,0706 \text{ cm}$$

$$\lambda' = 0,3236 \text{ cm}$$

Relacionado as equações 2.46, obtêm-se:

$$C_d(x) = A \exp \left(\frac{DT}{\lambda^2} + \frac{x}{\lambda} \right)$$

$$C_z(x) = A \exp \left(\frac{x}{\lambda} \right)$$

$$C_d(x) = A \exp \left(\frac{10^{-5} 10^3}{0,005} + \frac{1}{0,0706} \right)$$

$$= A \exp \left(\frac{10^{-2}}{0,005} + \frac{1}{0,0706} \right)$$

$$= A \exp (2 + 14) = A \exp (16)$$

$$C_z(x) = A \exp\left(\frac{1}{0,3230}\right) = A \exp(3)$$

$$\frac{C_d(x)}{C_z(x)} = \frac{A \exp(16)}{A \exp(3)} = \exp(13) = 4,4 \cdot 10^5$$

como $C_d(x) > C_z(x)$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{C_d(x)}{C_z(x)} &= \exp\left(\frac{DT}{\lambda^2} + \frac{x}{\lambda}\right) \\ &= \exp\left(\frac{0,01}{0,005} + \frac{1}{0,07}\right) \\ &= \exp(16) = 8,0 \cdot 10^6 \end{aligned} \quad (2.53)$$

donde conclui-se que sob circunstâncias onde a distribuição limite normalmente deveria situar-se próxima da teórica após várias passadas da zona fundida, há grandes e indesejáveis variações na concentração das impurezas, devido a difusão destas nas regiões sólidas.

Na prática este sério problema deve ocorrer com as impurezas do grupo IB (notadamente o cobre) elementos alcalinos e elementos de transição enquanto que as impurezas dos grupos IIIA e VA devido a seus pequenos coeficientes de difusão devem sofrer arraste normal, a exceção sempre do boro, devido ao seu coeficiente de distribuição ser excessivamente elevado.

As impurezas que sofrem difusão no estado sólido, podem ser arrastadas, por duas maneiras, isto é, aumentando a velocidade de avanço da interface, pois este fenômeno é função do tempo t , ou redução durante o processamento na concentração total das impurezas na barra, pela utilização de elementos que formem complexos com estas impurezas; caso clássico poderia ser o Ni, ou mesmo substâncias como $o^*P_2O_5$, que tem a propriedade de se transformarem em "getters" [97]. O procedimento experimental aqui, seria a colocação destas substâncias no último comprimento de zona, através de

algum método de deposição ou mesmo pintura, onde seriam retidas grandes porções destas impurezas.

II.4. CONCLUSÕES RELACIONADAS COM O CAPÍTULO

(1) A transferência de massa e a transferência de calor tem caráter preponderante nos processos de fusão zonal flutuante.

(2) A convecção no seio do líquido durante a fusão zonal flutuante influi significativamente na homogeneidade radial das barras.

(3) O fluxo termocapilar poderá produzir defeitos de composição devido as oscilações do mesmo.

(4) Tanto o fluxo induzido pela rotação das porções sólidas como o fluxo induzido pela convecção livre, influenciam a transferência de massa na fusão zonal flutuante.

(5) A forma da interface sólido líquido (solidificação) influencia a transferência de massa na fusão zonal flutuante.

(6) Devido aos pequenos valores dos coeficientes de distribuição de equilíbrio, a maioria das impurezas seriam arrastadas com pequenos números de passadas da zona fundida flutuante.

(7) Entretanto, devido aos altos coeficientes de difusão no estado sólido, estas impurezas não deverão sofrer arrastamento principalmente para o caso das impurezas, Cu, Na, K, Ca, Fe, Cr, etc.

(8) As impurezas que possuem baixos coeficientes de difusão no silício sofrerão arrastamento, caso dos elementos das colunas IIIA e VA da tabela periódica, a exceção do boro, devido a seu alto valor do coeficiente de distribuição.

TABELA II.1 - COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO

Soluto	Solventes			
	Al	Si	Ge	GaAs
Li		0,01	0,02	
Be	0,1			
B		0,8	17	
Mg	0,5	0,0000032	0,00001	0,1
Al	1	0,002	0,073	3
Si	0,14	1	5,5	0,1
P		0,35	0,08	2
S		0,00001	0,0000011	0,3
Ti	1,4	0,000002		
V	3,7	0,000004	0,0000003	
Cr	1,4	0,000011		
Mn	0,8	0,00001	0,000001	0,0004
Fe	0,03	0,000008	0,00003	0,003
Co	0,02	0,000008	0,000001	0,02
Ni	0,009	0,000032	0,000003	0,02
Cu	0,17	0,0004	0,000015	0,002
Zn	0,4	0,00001	0,0004	1,9
Ga	<1	0,008	0,087	
Ge	0,13	0,33	1	0,01
As		0,3	0,02	0,02
Se			0,000001	0,1
Zr	2,5	0,000000017		
Nb	1,57		0,000005	
Mo	2,3	0,000000045		
Pd	<1		0,00000001	
Ag	0,07	0,00000001	0,0000004	0,1
Cd		0,00000001	0,00001	0,02
In		0,0004	0,001	
Sn	<1	0,016	0,02	0,003
Sb	0,09	0,023	0,003	
Te	<1	0,000004	0,000001	0,05
W	17,8	0,0000016		
Ta	<1,6	0,0000001	0,000003	
Pt	<1		0,000005	
Au	<1	0,000025	0,000013	
Hg	<1			
Tl			0,00004	
Pb	0,13	0,0001	0,00017	0,02
Bi	0,45	0,0007	0,00045	
V		0,000004	0,0000003	
N		0,0000001		
O		0,5		
C		0,07		

TABELA II.2
 CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS DAS IMPUREZAS (ppma) NO QUARTZO FUNDIDO
 (SiO₂ VÍTREO)

IMPUREZAS	AMERSIL	QUARTZ PRODUCT	GENERAL ELECTRIC	CORNING
Al	12	20	28	5
B	< 1	ND	1	0,5
Ca	4	3	3	1
Cu	< 1	ND	1	0,05
Fe	3	1	4	5
Li	1	1	0,5	ND
Mg	1	1	1	0,5
K	2	3	3	0,1
Na	3	1	3	2
Ti	< 1	2	2	10
Cr	ND	ND	3	ND
Zn	ND	ND	2	ND
Mn	ND	ND	2	ND

ND - NÃO DETECTADO

TABELA II.3

NÚMERO DE BOND MÁXIMO $|\epsilon^*|$ PARA O QUAL EXISTE UMA ZONA LÍQUIDA ES-
TÁVEL EM FUNÇÃO DE L/R_f PARA $R_f=R_m$, $\Omega=0$; POSITIVO E NEGATIVO INDI-
CA QUE A INTERFACE DE SOLIDIFICAÇÃO ESTÁ NA PARTE INFERIOR OU SU-
PERIOR DA ZONA FUNDIDA, RESPECTIVAMENTE; O VALOR DE ϵ NO QUAL O
MENISCO É HORIZONTAL $|\phi|=90^\circ$ NA INTERFACE DE FUSÃO É INDICADO POR
 ϵ_{90}

L/R_f	ϵ^*	ϵ_{90}	$(L/R_f) \epsilon^* ^{1/2}$
6,0	$4,6 \times 10^{-5}$		0,041
4,0	$5,24 \times 10^{-2}$		0,916
2,0	1,384		2,35
1,0	7,48	7,223	2,74
0,5	30,2	28,98	2,75
0,25	120,2	115,3	2,74
6,0	-0,1103	-0,1046	1,99
4,0	-0,320	-0,307	2,26
2,0	-1,605	-1,543	2,53
1,0	-7,00	-6,728	2,65
0,5	-29,00	-27,838	2,69
0,25	-117,7	-112,88	2,71

TABELA II.4

ALGUMAS PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS PRÓXIMOS DO PONTO DE FUSÃO

Material	γ para T_m (dina/C _m)	$-\partial\gamma/\partial T$ (dina/cm ⁰ C)	ρ (g/cm ³)	μ (cp)	K (cal/cm ⁰ C sec)	$D \times 10^4$ (cm ² /sec)	Pr= C _p μ /K	Sc= $\mu/\rho D$	$-(\rho/\mu^2)$ $\times (\partial\gamma/\partial T)$
Água	73	0,16	1,0	1,00	0,0014	0,1	7,3	1000	1600
Benzeno	29	0,13	0,9	0,91	0,00014	0,1	9,3	1010	1410
Naftaleno	29	0,15	0,98	0,98	0,00029	0,1	14,0	1000	1480
Na	202	0,10	0,81	0,69	0,20	0,4	0,012	210	1600
Cu	1300	0,31	7,9	3,33	0,41	0,5	0,011	84	2210
Fe	1880	0,43	7,0	2,25	0,043	1,4	0,094	23	5930
Si	720	0,43	2,5	0,88	0,077	7,0	0,023	5	14000
Ge	650	0,60	5,6	0,75	0,043	1,3	0,016	10	59500
Ga	718	0,10	6,2	1,90	0,067	0,2	0,028	150	1730
GaAs	530	0,25	5,7	1,77	0,20	1,2	0,007	26	4550
NaCl	114	0,071	1,54	1,30	0,0095	1,0	0,27	84	640
KCl	96	0,072	1,51	1,42	0,0095	1,0	0,30	94	540
Al ₂ O ₃	700	0,06	3,05	2,72	0,024	2,2	0,34	40	865
Zn	754	0,09	6,6	3,86	0,14	0,3	0,28	195	400
InSb	440	0,20	6,7	1,60	0,045	6,0	0,23	4	5240
Nb	2050	0,43	8,0	5,0	0,19	4,3	0,026	145	1380

TABELA II.5
DIFUSÃO NOS METAIS E NOS SEMICONDUTORES

METAIS	SEMICONDUTORES
(i) Segue a lei de Fick	(i) Não segue a lei de Fick
(ii) A difusão das impurezas substitucionais é por mecanismos de vacâncias	(ii) Não pode ser interpretada somente por mecanismos de vacâncias
(iii) A difusão para as impurezas substitucionais situam-se na faixa de $10^{-9} \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{seg}$	(iii) A difusão de certas impurezas é da ordem de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{seg}$ que é cerca de 10^6 vezes maiores do que aquelas dos grupos III e V.
(iv) A difusão das impurezas intersticiais são mais rápidas	(iv) A difusão é sensível a estrutura e a energia de ativação para esta é pequena

TABELA II.6

VARIAÇÃO DO PERFIL DE CONCENTRAÇÃO EM (%) DEVIDO A "BACK
DIFFUSION" APÓS FUSÃO ZONAL DO SILÍCIO

IMPUREZAS	K	B (cm ⁻¹)	B ² (cm ⁻²)	D (cm ² /s)	∂C/C (%)
Li	0,01	6,36	40,6	0,0003	1200
B	0,8	0,43	0,18	0,00000000005	0,0000005
Al	0,002	8,30	68,9	0,0000000004	0,003
P	0,3	2,03	4,12	0,00000000005	0,00002
S	0,00001	14,2	201,6	0,0000003	6,03
Fe	0,000008	14,45	2088	0,00002	416
Cu	0,0004	10,15	103	0,0003	3100
Zn	0,00001	14,2	201,6	0,000008	162
Ga	0,008	6,73	45,3	0,0000000001	0,0045
Ge	0,33	1,95	2,8	0,0000000001	0,000038
As	0,3	2,06	4,24	0,000000000008	0,0000034
Ag	0,00000001	21,5	462,3	0,00000004	1,85
Im	0,0004	10,15	103	0,00000000004	0,00014
Sn	0,016	5,91	35	0,000000000008	0,000025
Sb	0,023	5,47	30	0,00000000001	0,00024
Te	0,000004	15,50	240	0,00000000004	0,00096
Au	0,000025	13,2	174,3	0,000005	87
Bi	0,0007	9,50	90,3	0,00000000002	0,00018

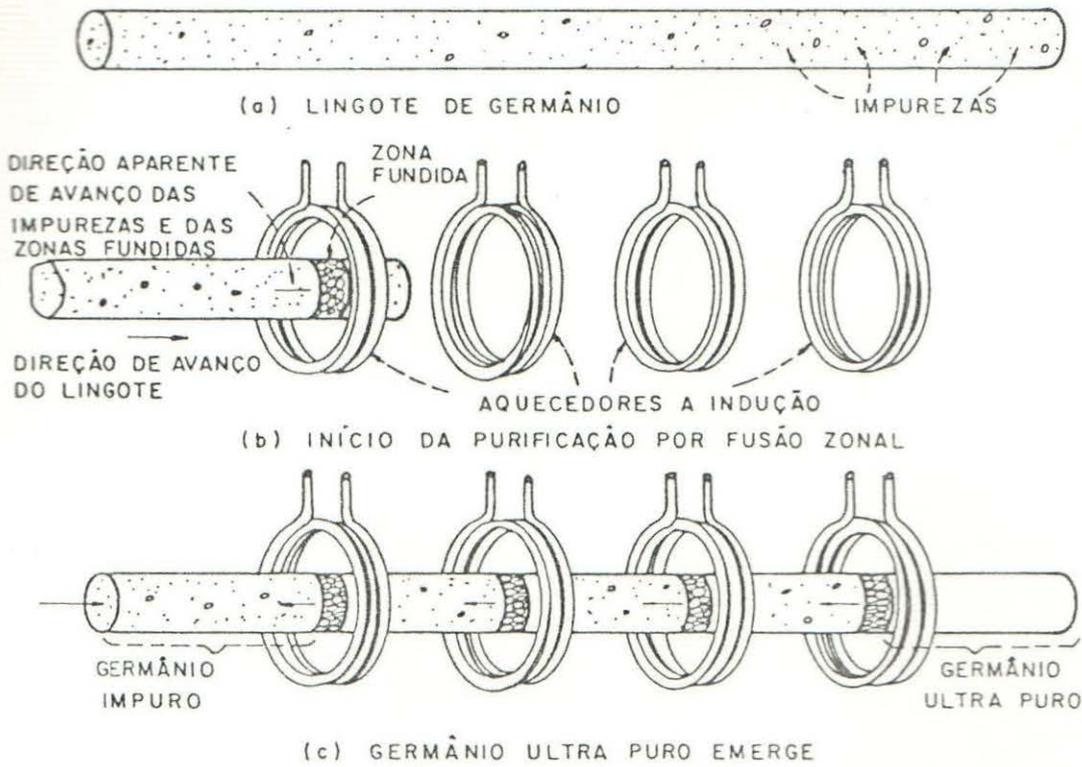


Figura II.1 - Representação esquemática do funcionamento da fusão zonal horizontal para um semicondutor típico germânio.

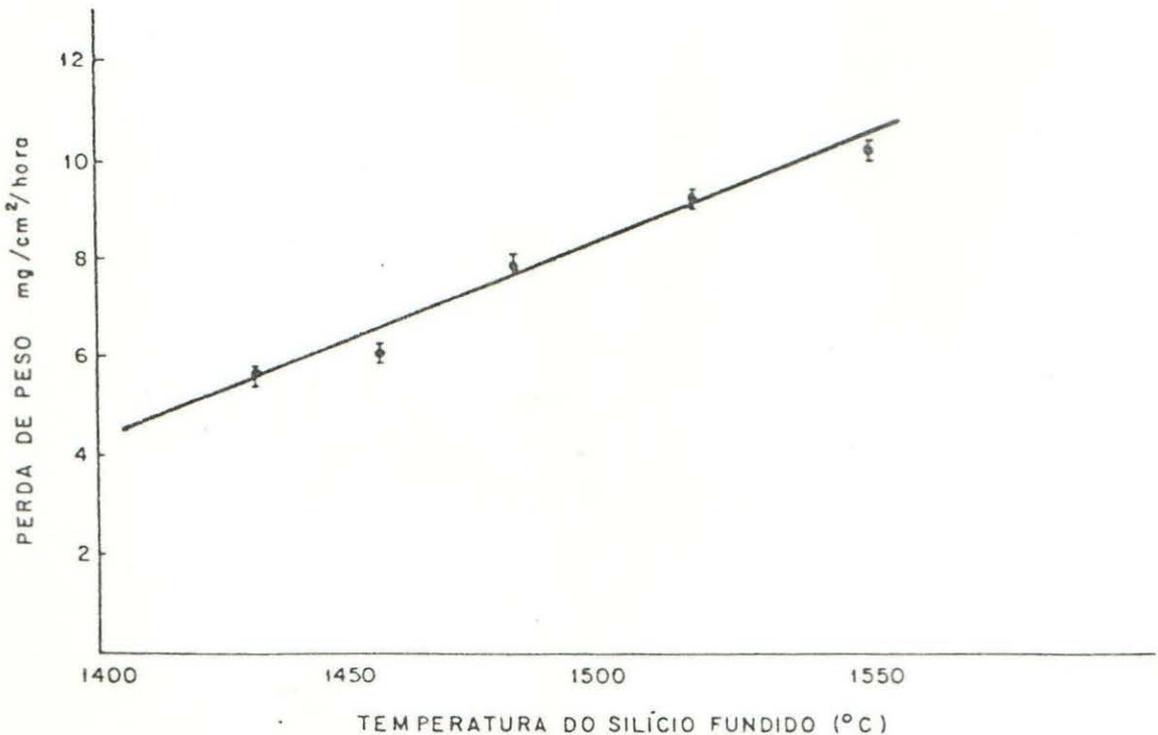


Figura II.2 - Corrosão do quartzo pelo silício fundido.

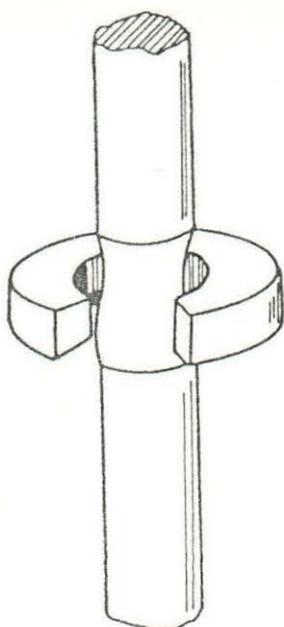


Figura II.3 - Técnica de Zona flutuante. Aquecedores na forma de Anel e Espiras de Indução produzem zonas Fundidas que são mantidas em seu lugar pela Tensão Superficial.

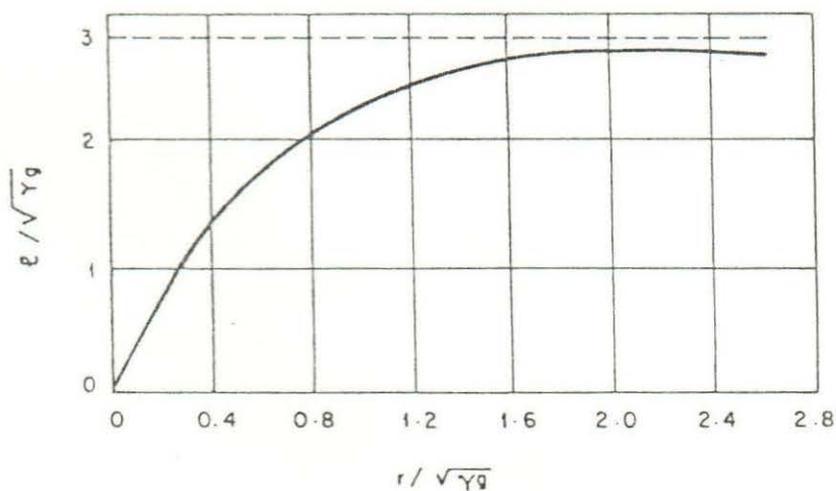


Figura II.4 - Comprimento máximo e da zona flutuante em função do raio r de barra.

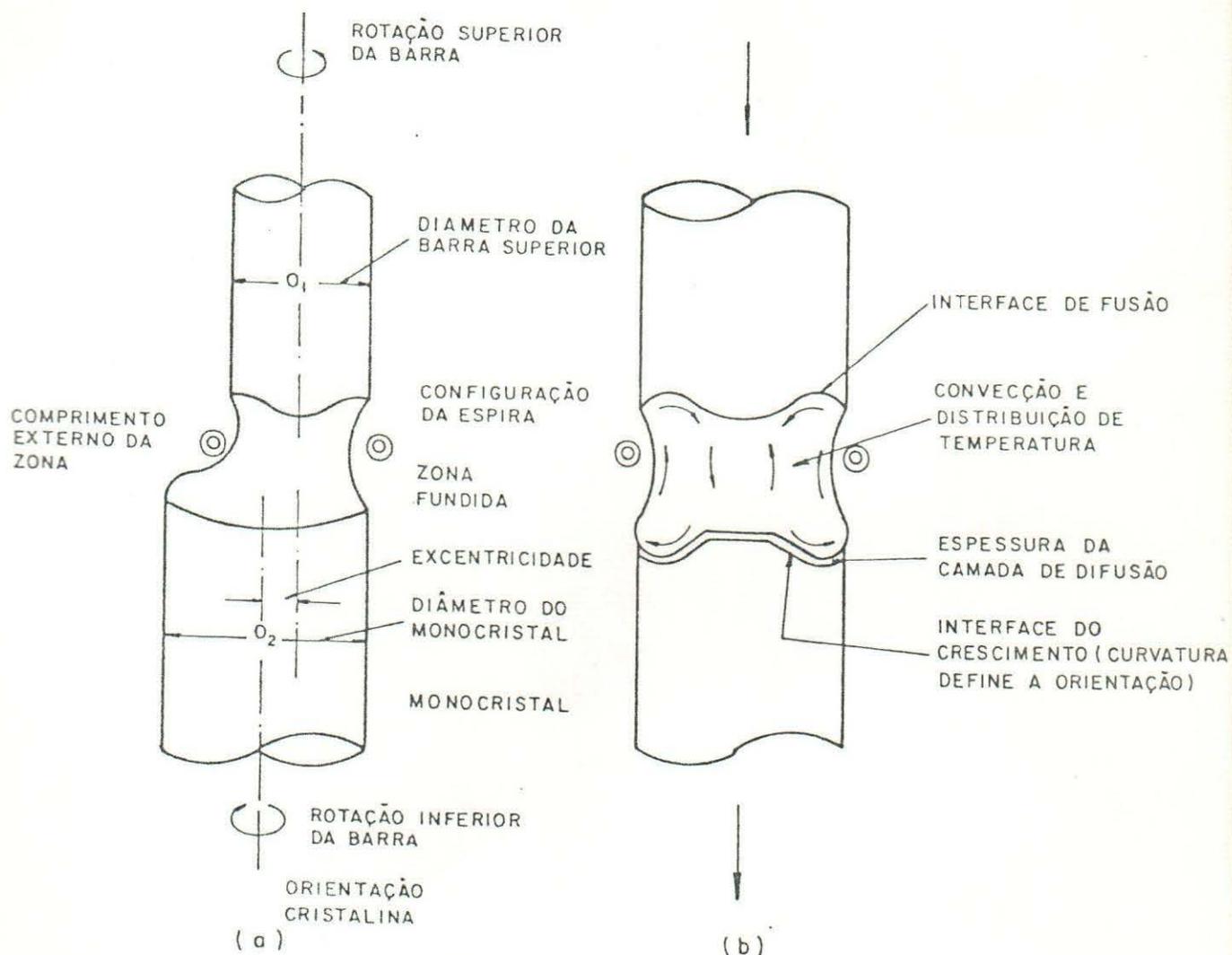


Figura 11.5 - (a) parâmetros de crescimento (variáveis) que modelam a forma da zona; (b) forma resultante da zona fundida envolve fatores físicos-químicos que produzem uma certa distribuição radial do dopante.

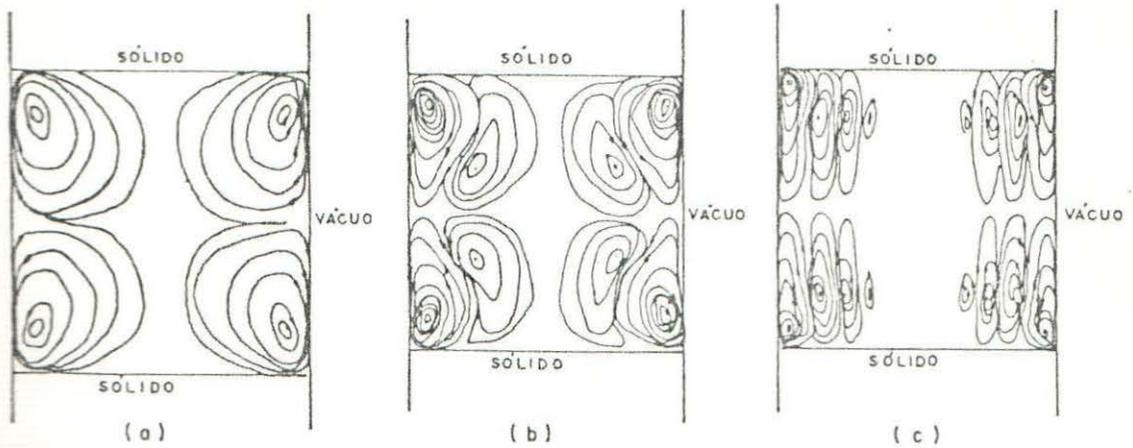


Figura 11.6 - Linhas de fluxo adimensionais ψ para o fluxo induzido pela tensão superficial na fusão zonal flutuante sem gravidade com $V_c=0$; $a=0,5\text{cm}$. Em (a) $(T_o-T_m)=0,05^\circ\text{C}$, $M=350$. Em (b) $(T_o-T_m)=0,5^\circ\text{C}$ e $M=3500$. Em (c) $(T_o-T_m)=1,0^\circ\text{C}$ e $M=7000$.

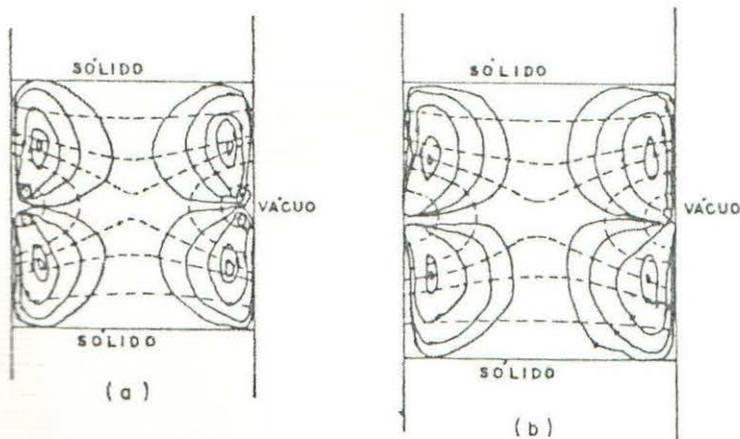


Figura 11.7 - (a) Isotermas θ e linhas de corrente de fluxo ψ com a gravidade igual a zero, cíclico com $(T_o-T_m)=0,05^\circ\text{C}$, $T_o=T_m$, $\epsilon_s=0,3$, $a=0,5\text{cm}$, $M=350$, $Pr=0,023$, $V_c=0$. Em (b) idêntico a figura (a).

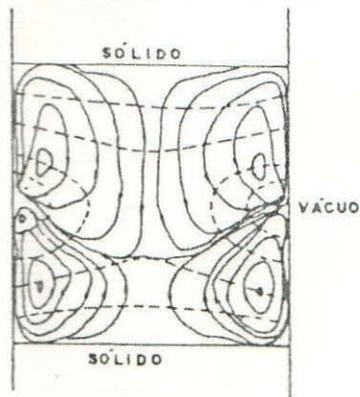


Figura 11.8 - Efeito da força da gravidade nas linhas de fluxo ψ e isotermas θ , para as mesmas condições da figura 11.7(a).

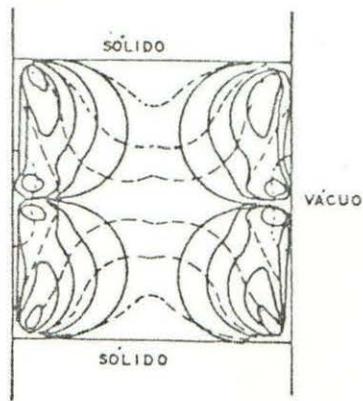


Figura II.9 - Influência do número de Prandtl nas isoterma θ e nas linhas de fluxo, com início nas mesmas condições da figura II.8(a).

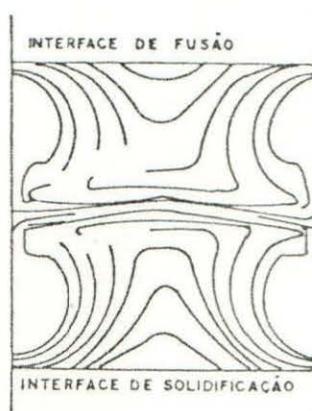


Figura II.10 - Concentrações das influências ϕ no silício fundido no estado estacionário para uma zona fundida flutuante com velocidade de $\approx 5\text{cm/hora}$, $M=350$, $Pr=0,023$, $Sc=5,0$, $k_0=0,1$, $D=2,6 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{seg}$, $z=0,5\text{cm}$.

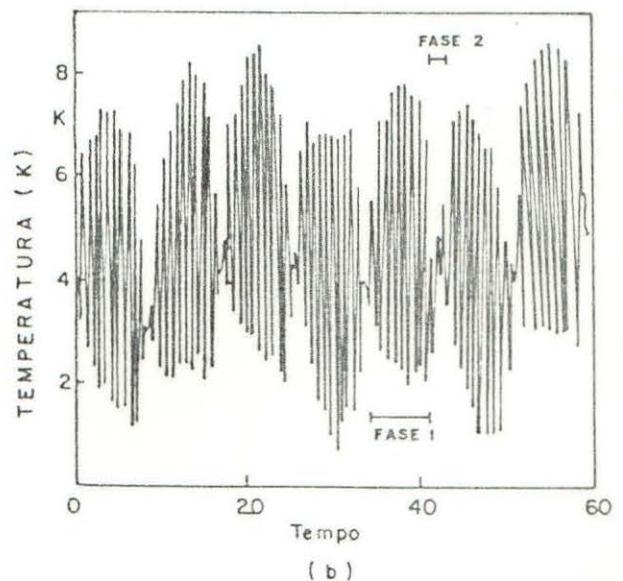
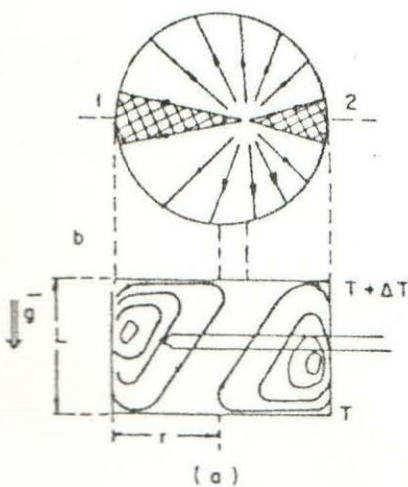


Figura II.11 - Representação esquemática das linhas de fluxo da convecção do fluxo Marangoni em uma zona fundida flutuante (a) vista superior; (b) vista de perfil; (c) oscilações de temperatura provocadas pelas oscilações deste fluxo.

Mapas dos padrões de fluxo simulados por computador para a convecção induzida pela rotação em zonas de silício. Em (a) linhas de corrente de fluxo; (b) velocidades azimutais adimensionais; (c) velocidades dimensionais axiais.

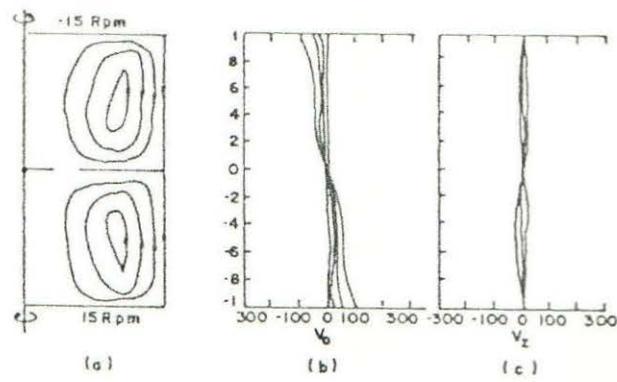


Figura 11.12 - Contra-rotação de 15 e - 15 rpm

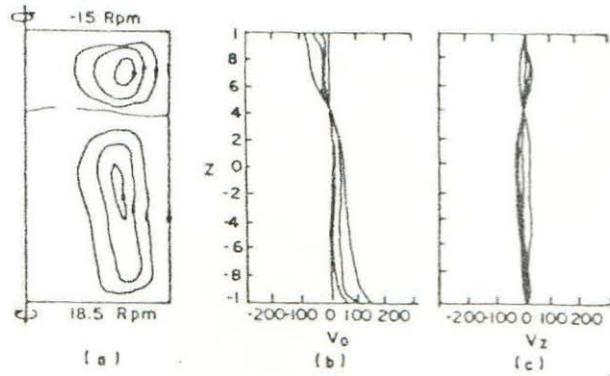


Figura 11.13 - Contra-rotação de 18,5 e - 15 rpm

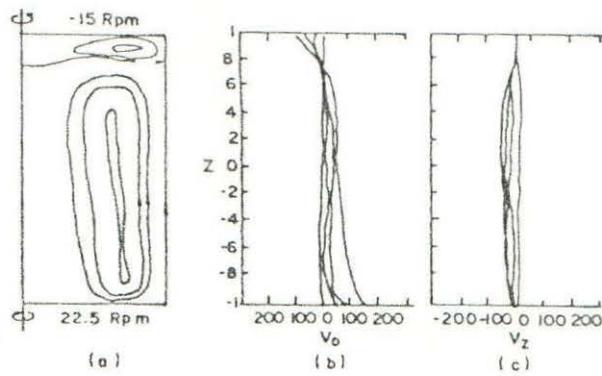


Figura 11.14 - Contra-rotação de 22,5 e - 15 rpm

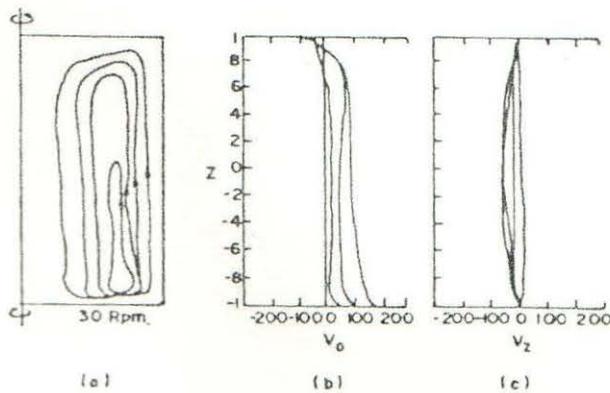


Figura 11.15 - Contra-rotação de 30 e - 15 rpm

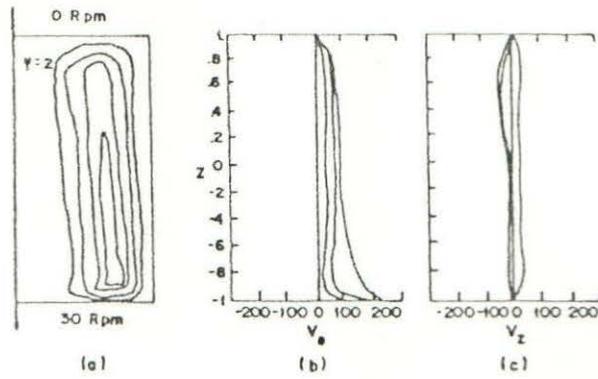


Figura 11.16 - Rotação simples de 30 rpm

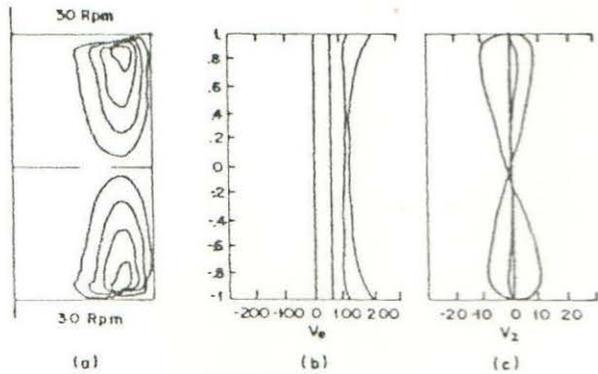


Figura 11.17 - Isorotação de 30 rpm e 30 rpm

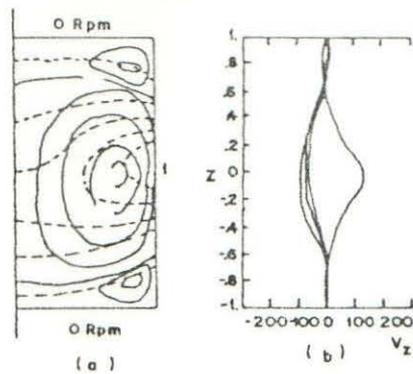


Figura 11.18 - Zona de fusão com número de Grashof 77500

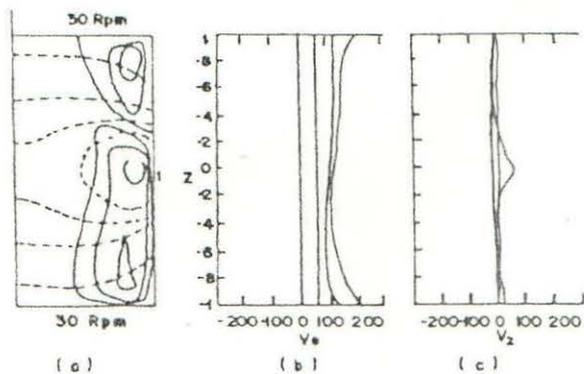


Figura 11.19 - Número de Grashof 77500 e isorotação de 30 rpm

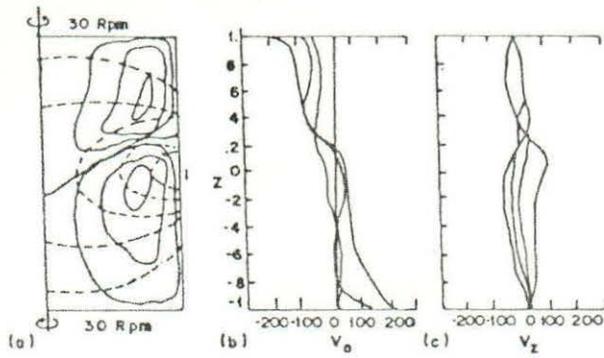


Figura 11.20 - Número de Grashof 77500 e contra-rotação de 30 rpm

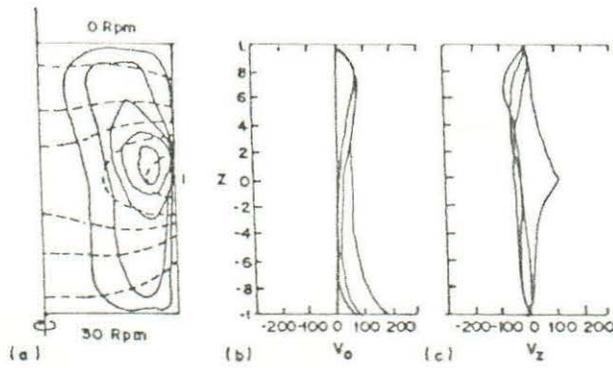


Figura 11.21 - Número de Grashof 77500 e rotação simples de porção inferior de 30 rpm

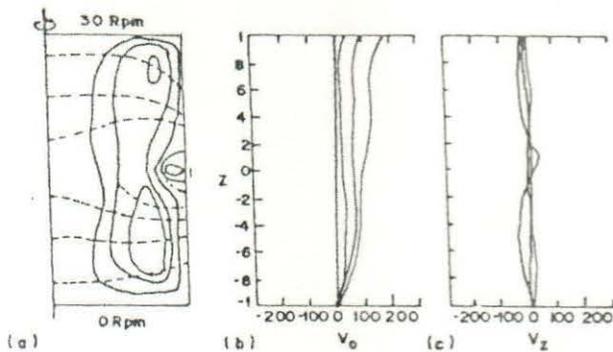


Figura 11.22 - Número de Grashof de 77500 e rotação simples de porção superior de 30 rpm.

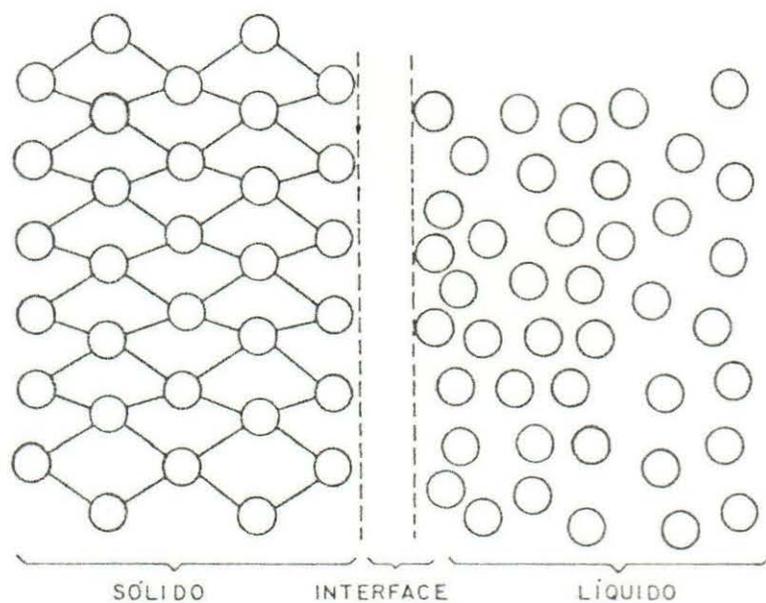


Figura II.23(a) - Tipos de interface - interface difusa

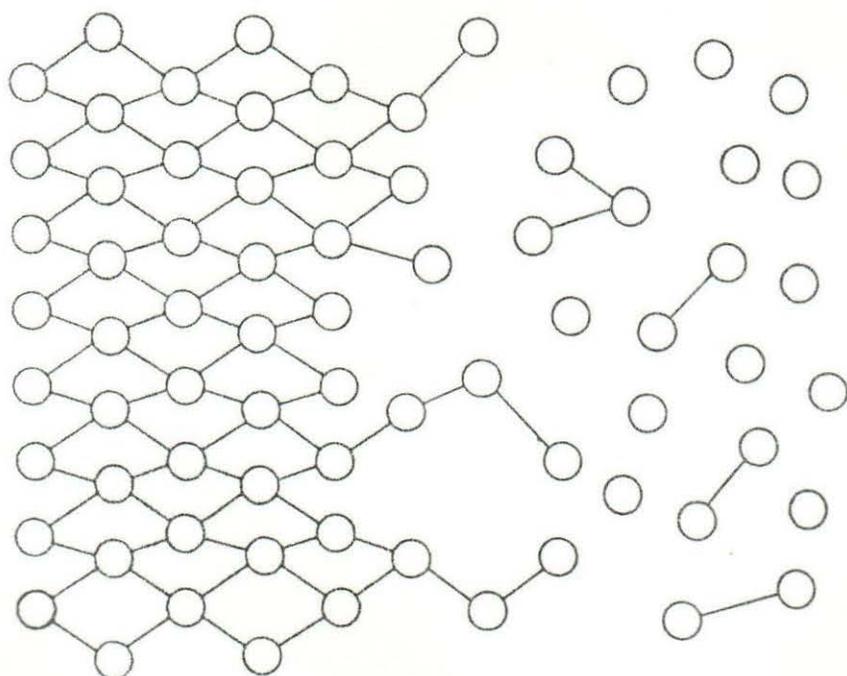


Figura II.23 (b) - Tipos de interface: s3lida a esquerda, l3quida 3 direita - interface facetada

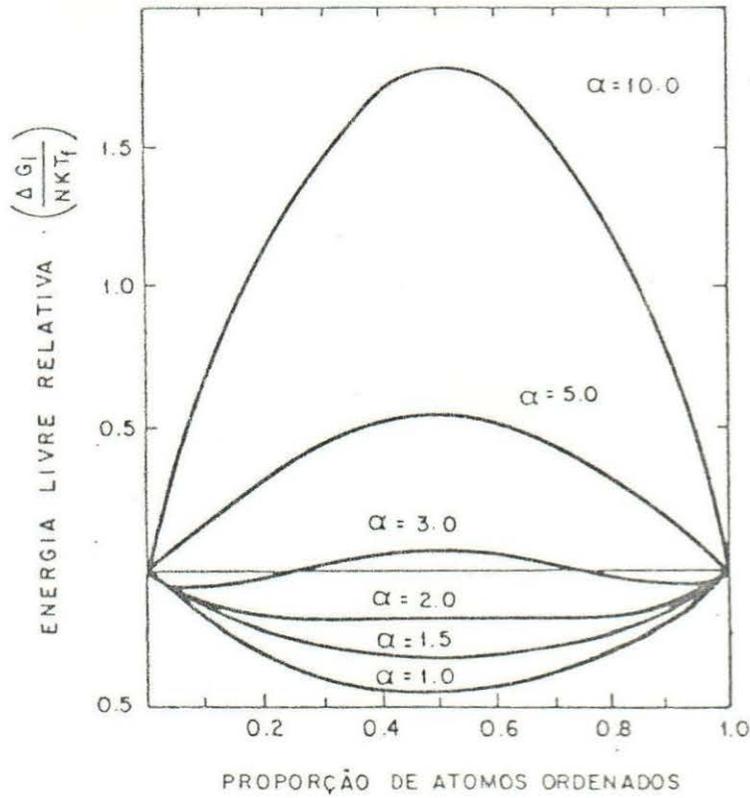


Figura 11.24 - Variação da energia livre de interface em função da fração de átomos ordenados, para diferentes valores do parâmetro α .

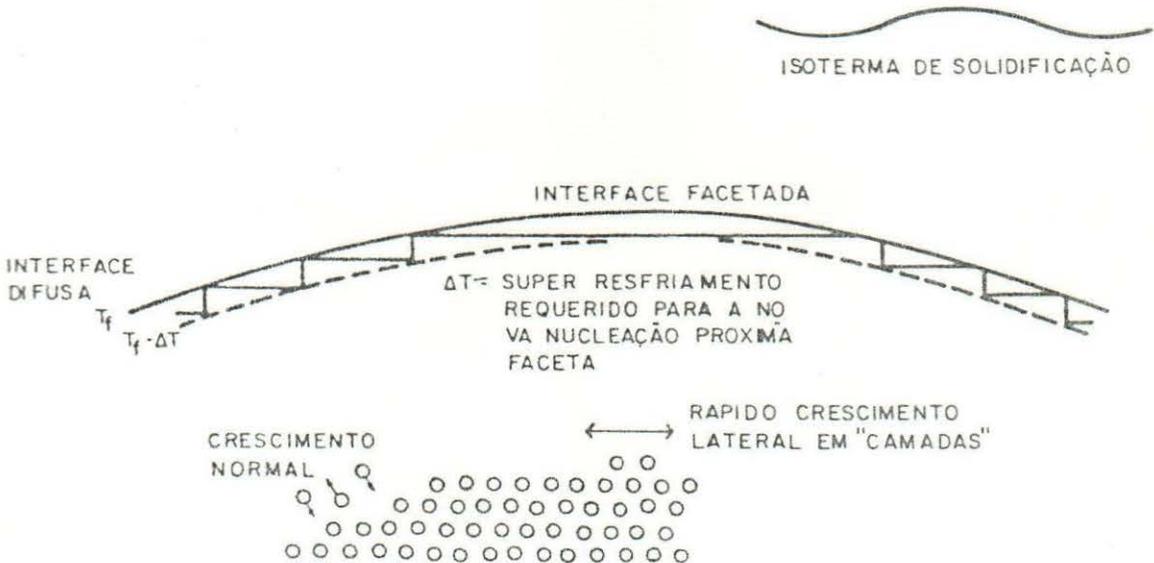


Figura 11.25 - Modelo de crescimento para silício durante o processamento por zona flutuante na direção $\langle 111 \rangle$.

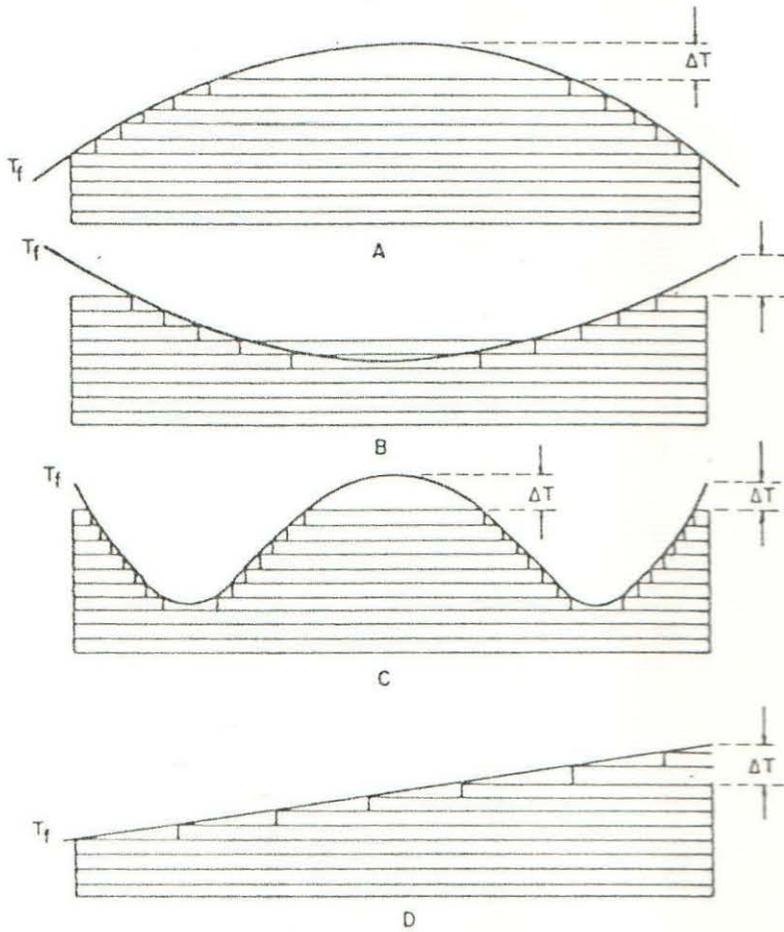


Figura II.26 - Regiões super resfriadas e as correspondentes localizações das facetas para (A) isoterma convexa em direção a zona fundida (B) isoterma de solidificação côncava em direção a zona líquida, (C) isoterma de solidificação duplamente curva e (D) isoterma de solidificação plana - ΔT = super resfriamento.

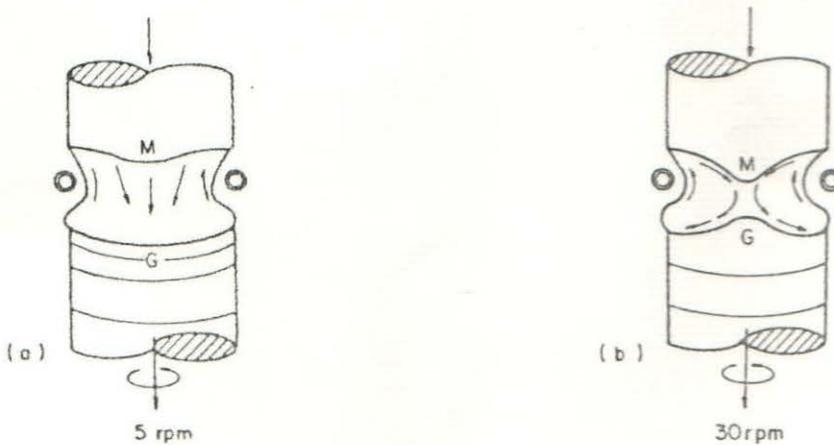


Figura II.27 - Efeito da rotação inferior sobre a forma da interface de crescimento segundo W. Keller. (a) rotação lenta de 5 rpm. (b) rotação rápida de 30 rpm.

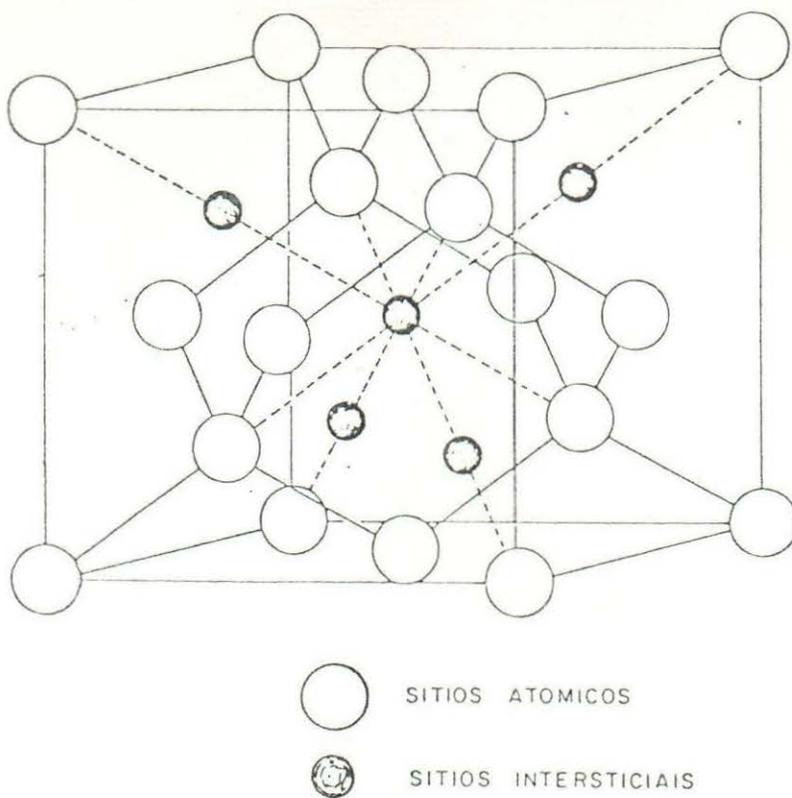
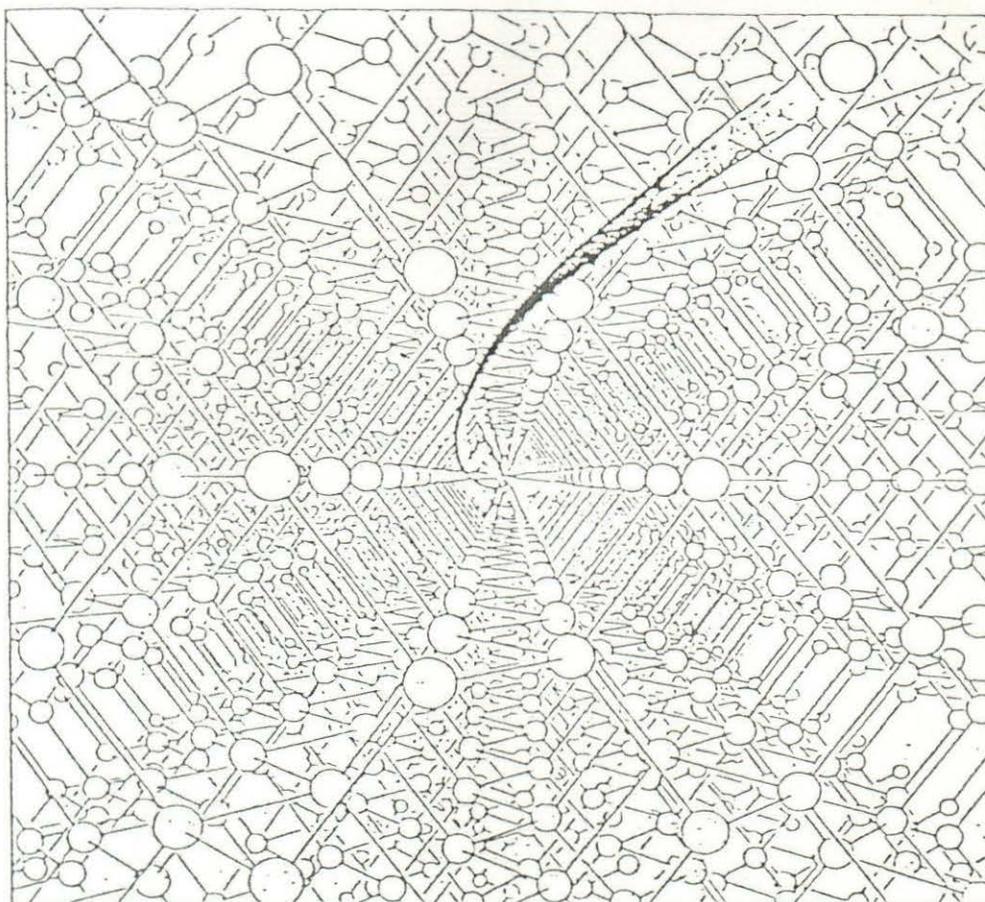


Figura II.28 (a) Rede cristalina do silício, mostrando as cinco posições intersticiais na célula unitária. Em (b) vista esquemática da penetração de uma impureza pelos interstícios.



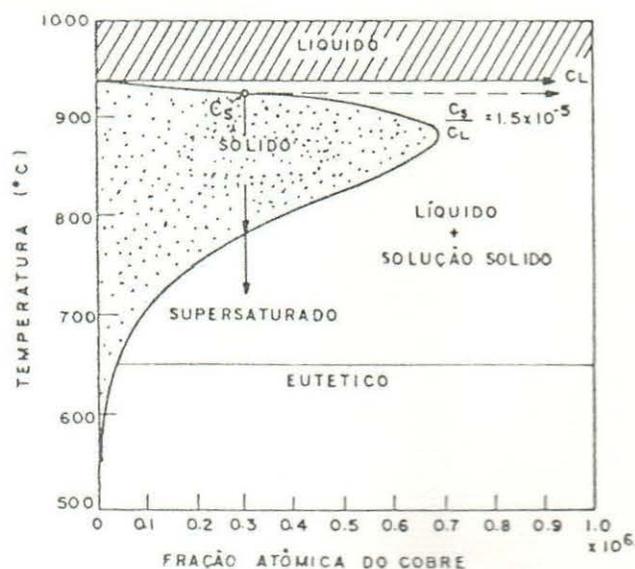


Figura 11.29 - Solubilidade sólida retrograda do Cu no Germânio.

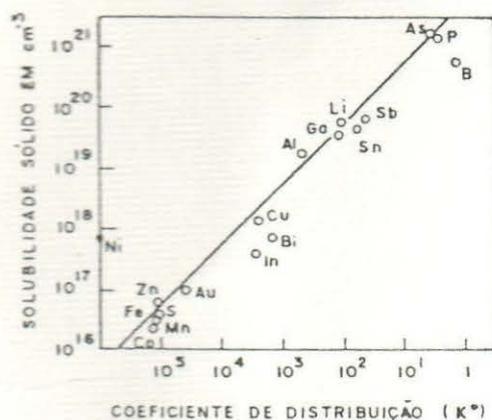


Figura 11.30 - Solubilidades sólidas máximas das impurezas no silício em função do coeficiente de distribuição K , no ponto de fusão do silício. A linha reta é a relação de Fischer.

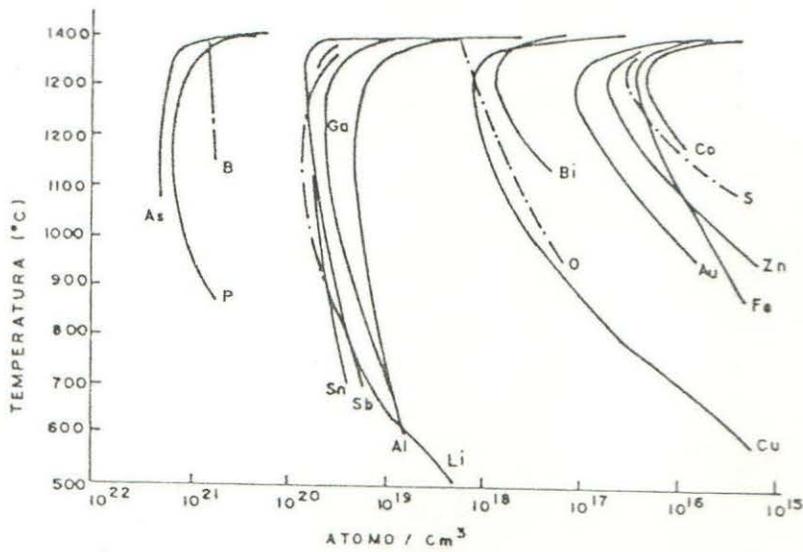


Figura 11.31 - Solubilidades sólidas de algumas impurezas no silício.

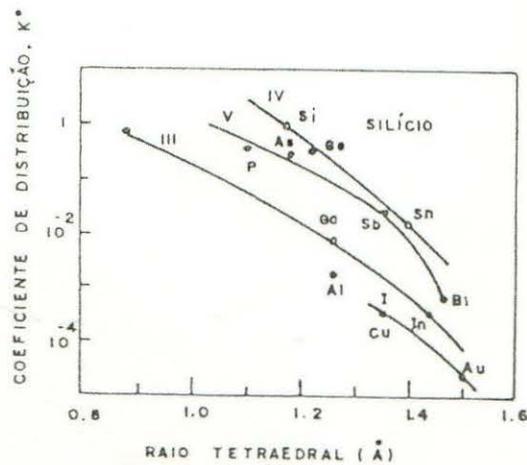


Figura 11.32 - Coeficiente de distribuição das impurezas no ponto de fusão do silício em função do raio tetraedral.

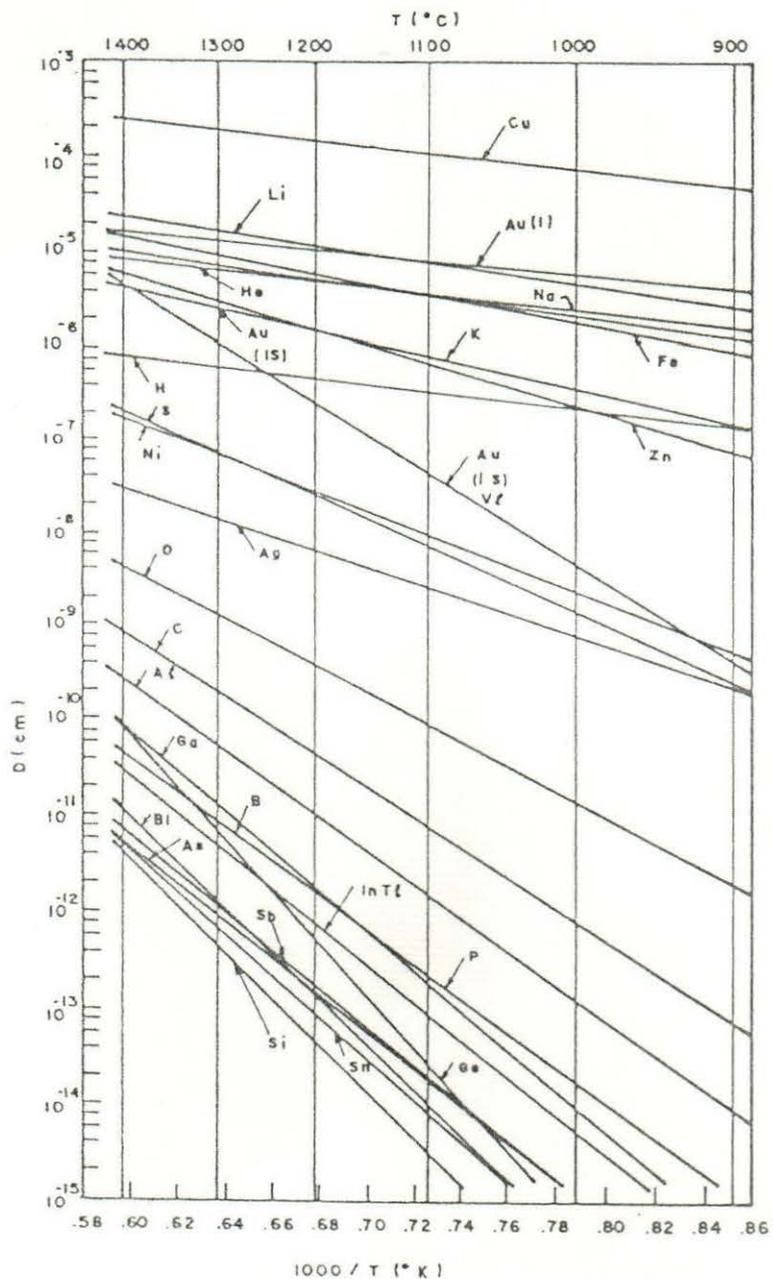


Figura 11.33 - Coeficiente de difusão no silício para baixas concentrações das impurezas.

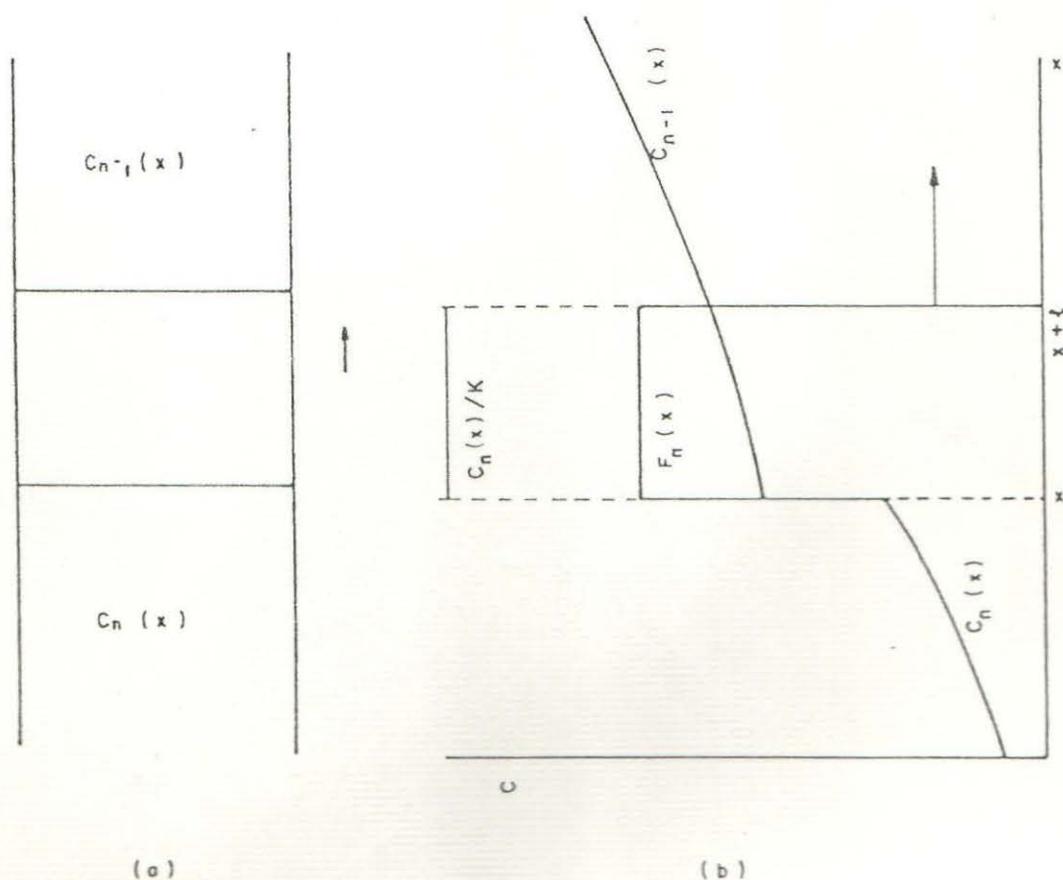


Figura II.34 - Diagrama para calcular o fluxo da fusão zonal flutuante. A área achuriada representa o fluxo em x , isto é, o soluto que passou o ponto x durante a n -ésima passada.

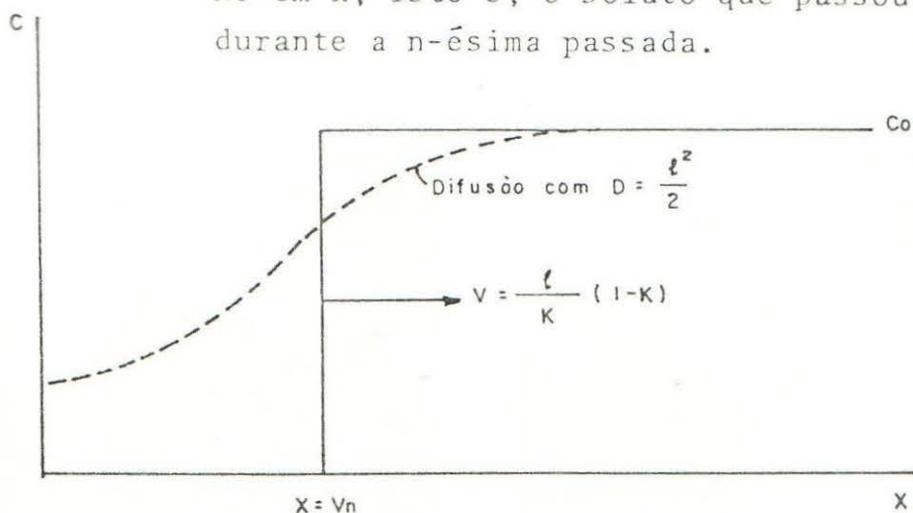


Figura II.35 - Diagrama mostrando as consequências do fluxo convectivo tão bem quanto a combinação do fluxo difusivo e convectivo.

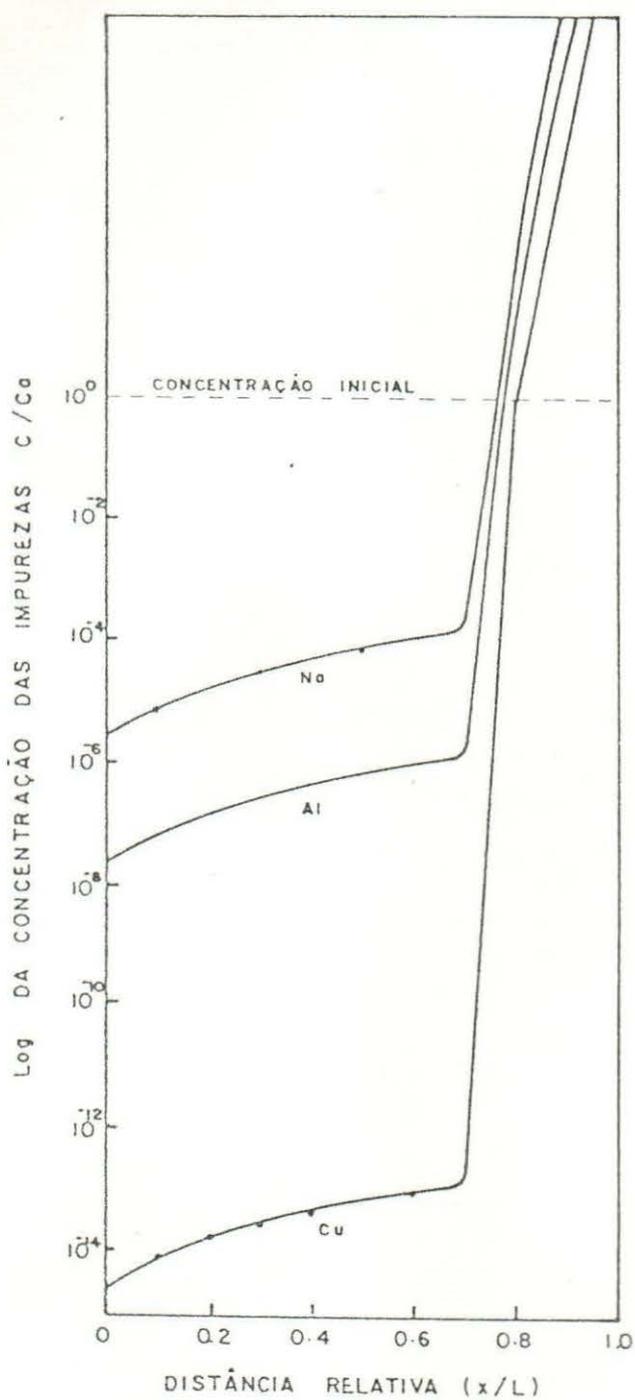


Figura II.36 - Perfis de concentração após a terceira passada da zona fundida flutuante, desprezando-se a difusão no estado sólido. Caso do sódio, alumínio e cobre no silício.

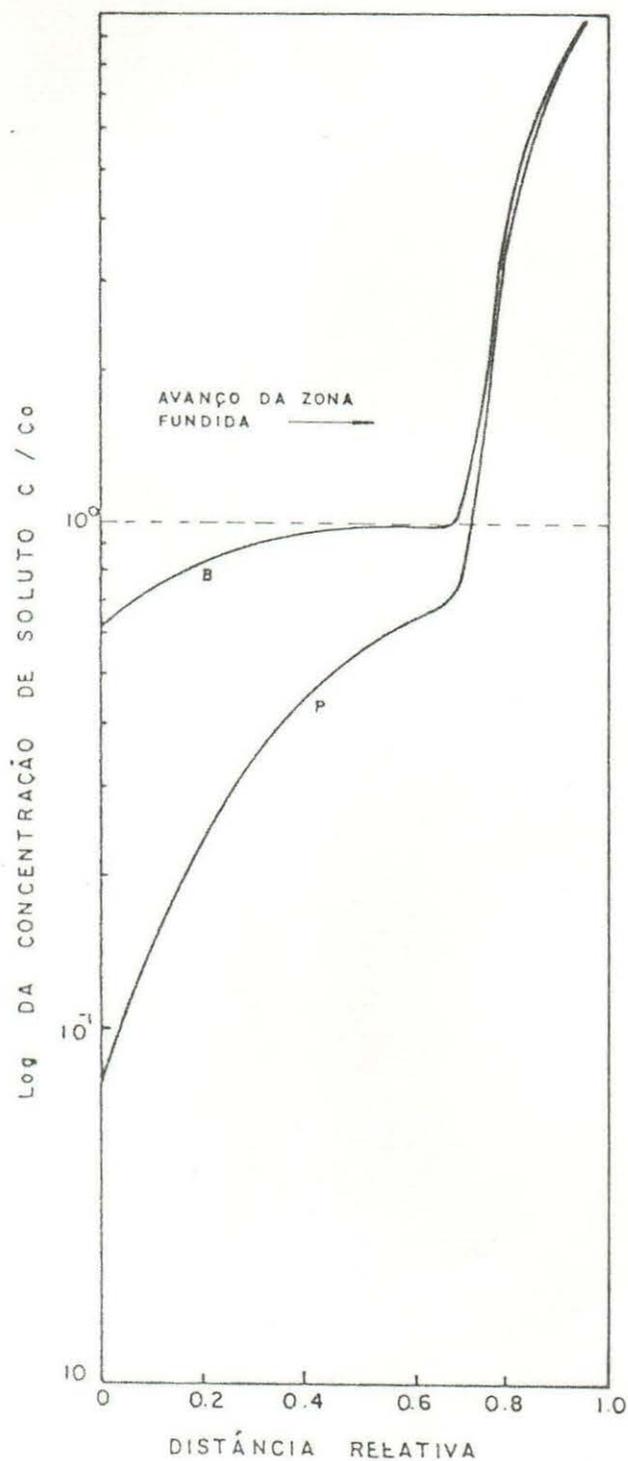


Figura II.37 - Perfis de concentração após a terceira passada da zona fundida flutuante, desprezando-se a difusão no estado sólido caso do boro e do fósforo no silício.

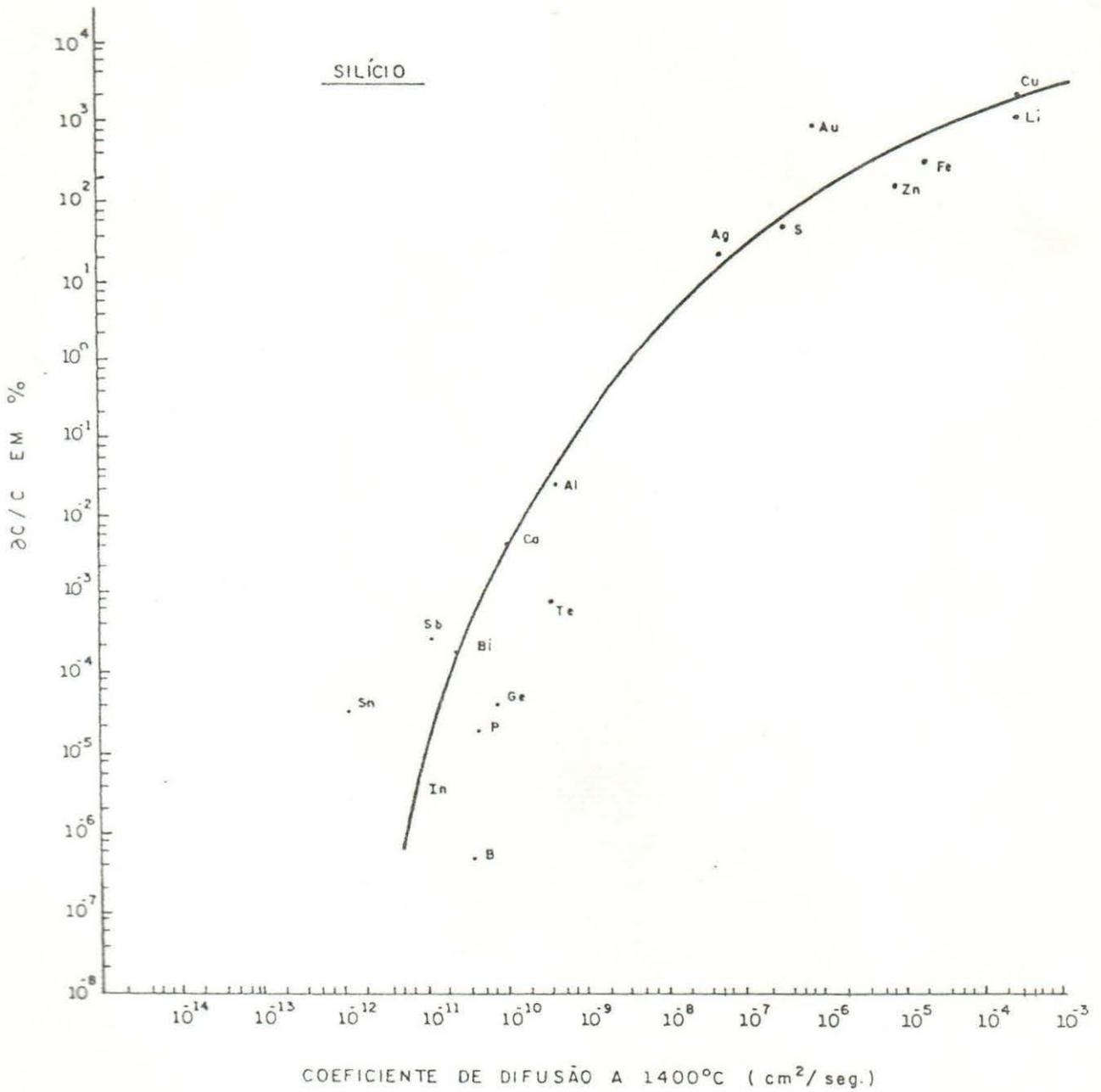


Figura II.38 - Variação de concentração na última distribuição $\partial c/c$ em função do coeficiente de difusão no silício sólido (1400°C).

CAPÍTULO III

MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

III.1. MATERIAIS

Na realização do processamento experimental da fusão zonal flutuante do silício empregou-se os seguintes materiais:

- (i) silício de grau eletrônico, na forma de barras cilíndricas policristalinas delgadas, com diâmetros de 6,2mm, comprimento de 200mm, com resistividade da ordem de 250 ohms.cm, com objetivos de se encontrar os parâmetros ótimos do processamento. Estas foram provenientes da indústria Wacker-Chemitron, Alemanha.
- (ii) silício depositado, na forma de barras cilíndricas com diâmetros de 10mm, comprimento de 200mm, com resistividade de 2,0 ohms.cm. Estas barras foram depositadas nos laboratórios do Projeto MGE.
- (iii) Argônio ultra puro de White Martins, com pureza nominal de 99,999%, umidade máxima de 3 ppm, oxigênio máximo de 1 ppm, número máximo de hidrocarbonetos de 1 ppm, segundo fornecedor.
- (iv) Titânio na forma de cavacos e esponja, com pureza nominal de 99,425%, com 0,08% de C, 0,03% de N₂ e 0,25% de O₂, conforme análise fornecida pela TiFab.
- (v) Grafite espectroscopicamente puro, para a confecção dos pré-aquecedores, com 99,9999% de pureza, segundo fornecedor (Altemann S/A).
- (vi) Tubos de quartzo, de 60mm de diâmetro, 800mm de comprimento, 2mm de paredes, para a confecção da câmara de fusão.
- (vii) Cobre eletrolítico, com pureza nominal de 99,9% para a confecção dos concentradores de campo RF.

III.2. EQUIPAMENTOS

O tratamento de uma barra de silício submetida pela técnica de fusão zonal flutuante, necessita da fusão de uma zona fundida de comprimento suficientemente reduzido, para que se estabeleça o equilíbrio térmico entre as partes sólidas superior e inferior da mesma.

É indispensável que esta zona permaneça líquida e que o equilíbrio térmico se mantenha durante o transcorrer de seu avanço ao longo desta barra. Este avanço pode ser realizado tanto de baixo para cima como no sentido contrário. Os problemas de instabilidade devido as perturbações que influenciam o equilíbrio térmico desta zona subsistem tanto em um caso como em outro. Entretanto, o sentido que melhor se adapta é de baixo para cima, pois evita os efeitos adicionais tanto da tensão superficial como da gravidade em maior grau.

Numerosos fatores são susceptíveis de perturbar o equilíbrio térmico de uma zona fundida flutuante, onde pode-se citar: flutuações ao nível das mudanças térmicas entre a zona fundida e a atmosfera protetora, evolução das perdas de calor por condução térmica pelas partes sólidas desta barra; variações da potência da fonte de aquecimento, aquelas relacionadas com o acoplamento entre esta fonte de aquecimento (no caso indução) e a zona fundida.

A cilindragem da barra processada por fusão zonal flutuante é controlada e mantida constante pelo ajuste automático da fonte de aquecimento. A geometria da zona fundida regula-se num sistema de puxamento baseado num sistema rotacional das partes sólidas. A figura III.1 ilustra a evolução de uma zona fundida flutuante submetida a perturbações de seu equilíbrio térmico durante o curso do avanço da mesma de baixo para cima em uma barra cilíndrica.

Pode-se estabilizar uma zona fundida até um certo limite de comprimento com a ajuda de dispositivos de concentração a fim de manter sua geometria e obter um produto de boa cilindragem o controle e a limitação a um valor pré-determinado e fixo do comprimento de zona, permite fixar a forma da mesma e também do man-tenimento de sua cilindragem.

Como pode-se observar, o sucesso no processamento por fusão zonal flutuante de uma barra cilíndrica é forçosamente influenciado pela eficiência apresentada pelos equipamentos.

Em vista disso, projetou-se e construiu-se um conjunto de equipamentos que estão ilustrados na figura III.2. A este conjunto de equipamentos denominou-se de sistema de fusão zonal flutuante. Essencialmente o mesmo está constituído dos seguintes sub-sistema:

- (a) subsistema central, composto por uma câmara de fusão, mecanismos de sustentação e movimentação da barra processada.
- (b) Subsistema de controle de potência e temperatura, que consiste de um gerador de indução de alta frequência (4 Mhz e potência de saída de 15 Kw) e um controlador de voltagem PID que alimentam uma espira de indução acoplada a um concentrador de campo RF. A temperatura é monitorada por intermédio de um pirômetro infravermelho.
- (c) Subsistema de controle da atmosfera (inerte ou vácuo) composto por um tubo de argônio ultra puro, bomba mecânica de médio vácuo (10^{-3} Torr) purificador de argônio com utilização de cavacos de titânio aquecidos por intermédio de um forno tipo poço (1000 °C).

III.2.1. Subsistema Central

Este subsistema tem a finalidade da sustentação e da movimentação da barra de silício a ser processada [98]. Conforme ilustra a figura III.3, o sistema de sustentação é constituído de uma base de fixação de aço 1020 (1) que suporta duas bases de aço 1020 superior (2) e inferior (3), as quais por sua vez são sustentadas na base da sustentação por duas barras suportes (4). A base superior e a inferior estão rigidamente presas por intermédio de dois eixos suportes de aço 1020 com acabamento superficial especial (5).

Entre a base de fixação (1) e a base inferior (3) está localizado o fuso que tem por finalidade a realização da movimentação axial da barra de silício. Este fuso (6) é de rosca trap 25" com 8 fios por polegada, está fixado a base de sustentação por um rolamento auto compensado (7) e preso por um anel elástico (8).

As extremidades das bases inferior e superior estão fixas por intermédio de dois parafusos especiais a flange superior (9) e a flange inferior (10) que tem por finalidade o alojamento da câmara de fusão (11) constituída de um tubo de quartzo. Nas duas extremidades deste tubo e por intermédio de roscas estão presos dois fixadores de tubo de quartzo (12) com anéis o "ring" para eliminar possíveis vazamentos.

O fuso (6) é acionado através de um moto redutor de corrente contínua de 1/4 HP, com rotação máxima de 1 rpm. Sua velocidade é variada por um sistema de controle que altera a tensão da armadura do mesmo.

O sistema de movimentação é constituído de dois suportes superior (13) e inferior (14) de aço 1020 que se sustentam através de dois eixos de movimentação axial de aço especial (15). Na base superior está preso por uma chapa de suporte um moto redutor (16) objetivando a rotação do suporte superior da barra de silício, onde fixa-se o eixo superior (17). Por sua vez, este é fixado ao sistema de movimentação por intermédio de um suporte (18) e um rolamento cônico (19). Neste suporte está preso um pino trava (20) que tem por finalidade durante o processamento, facilitar a verificação da fusão da barra e correções das variações da cilindragem desta.

No suporte inferior (14) localiza-se um moto redutor a coplado por uma chapa suporte (21) que tem por finalidade promover a rotação do eixo inferior (22). Esta rotação é produzida por intermédio de duas polias dentadas (23) e uma correia dentada (24). O eixo inferior (22) está fixo ao suporte inferior (14) por intermédio do suporte do eixo inferior (25) e de um fixador (25) que se prendem pelo aperto de um anel "o'ring" (27). Para a regulagem desta correia as duas polias utiliza-se de um esticador (28,29).

Para facilitar a movimentação deste sistema móvel, todo este conjunto está sustentado por intermédio de um cabo de aço, a um contrapeso de chumbo, que é sustentado por um suporte de rolamento (30) e que se desliza ao longo do eixo suporte (5).

Os dois eixos de movimentação axial deslizam pelo sistema de sustentação através de rolamentos móveis axiais (31), também, os dois eixos de sustentação da barra de silício, deslizam pelas flanges através de dois rolamentos (32).

Acima do suporte inferior (14) localiza-se o sistema de acoplamento entre o sistema móvel e o sistema de sustentação, ilustrado na figura III.4. O corte BB ilustra em maiores detalhes este acoplamento. Constituído de um manipululo (1), uma alavanca (2), um disco guia (3), uma chapa guia (4) presa a uma meia porca (5) de bronze a qual tem a finalidade de realizar o acoplamento do fuso. Para isto, basta girar o disco guia para a esquerda ou para a direita para que esta meia porca desacople-se ou acople-se ao fuso (18), respectivamente.

O corpo central deste sistema vem a ser uma câmara de fusão, que tem por finalidade a realização do processamento. A figura III.5, ilustra em corte, parte da mesma, onde em (1) tem-se a barra de silício, mantida verticalmente presa por intermédio de um mandril fixado ao eixo inferior por intermédio de seis parafusos cujo objetivo principal, é o alinhamento deste com relação ao centro do concentrador de campo RF (3). Em (2) vê-se a espira de indução de alta frequência e em (4) o pré-aquecedor de grafite espectroscopicamente puro ou algum metal refratário de alto ponto de fusão (W, Nb, V, etc.).

Em (5) observa-se a flange inferior em corte, onde em (6) tem-se uma válvula micrométrica que tem como objetivo principal o manutenção na câmara de fusão, de uma atmosfera controlada, tanto na faixa da pressão atmosférica, como nas faixas de pressões reduzidas (10^{-1} Torr). Finalmente, em (7) tem-se o sistema de vedação com dois "o'ring", objetivando selagem ótima.

III.2.2. Subsistema de controle de Potência e Temperatura

O problema de produzir e manter uma zona fundida flutu

ante está intimamente relacionado com o estabelecimento de uma temperatura máxima, ótima, acima do ponto de fusão do silício e o estabelecimento de uma temperatura abaixo deste ponto, nas regiões superiores e inferiores. Se o comprimento de zona deve ser mantido constante, este perfil de temperatura deve ser mantido constante. Para isto deve-se realizar esforços para que os gradientes de temperatura nas interfaces desta zona sejam mantidos com grande inclinação.

Diversos métodos de aquecimento podem ser utilizados para o processamento desta técnica, como por exemplo, aquecimento por resistência, feixe eletrônico, arco elétrico, indução, etc.

Entretanto, de todas estas técnicas de aquecimento a que melhor se adaptou com sucesso em relação ao silício, foi o aquecimento por indução. As características inerentes ao aquecimento por intermédio da indução eletromagnética, tornam-no particularmente adaptável para o processamento da fusão zonal flutuante. A possibilidade de um aquecimento uniforme e localizado, permite o desenvolvimento de zonas fundidas muito pequenas.

Em vista disto, neste trabalho como fonte de potência, utilizou-se um gerador de indução projetado especialmente para este fim. A figura III.6 ilustra o circuito esquemático do gerador de indução e a tabela III.1 mostra os valores de todos os seus componentes. Sua impedância de entrada é da ordem de 30 KVA com saída máxima na espira de trabalho de 15 Kw, trabalhando na frequência de 4×10^6 Hz. Utiliza no circuito oscilante uma válvula da EIMAC - 3CX 5000 H3, refrigerada a ar.

O principal caráter do projeto de uma espira utilizada na fusão zonal flutuante do silício é a concentração da potência dentro de uma região limitada na barra, produzida por uma determinada concentração do campo RF. Ao mesmo tempo, sempre estará presente associada com este campo RF, uma levitação eletromagnética.

Há vários tipos de espiras que podem ser utilizadas no aquecimento durante a fusão zonal flutuante, neste trabalho, utilizou-se vários projetos, com espiras planas, com uma única volta, com multivoltas, cilíndricas, etc.

Entretanto, é muito importante ocorrer uma entrada de calor concentrada para poder estabelecer uma zona fundida flutuante estável. Para tal objetivo, foi desenvolvido uma espira cilíndrica que se acoplava a um concentrador de campo RF, ilustrado na figura III.7, com o qual é possível com que o campo da espira cilíndrica, possa ser transformado e dirigido, isto é, o fluxo magnético possa ser concentrado numa pequena região. A figura III.7 ilustra a maneira com que estas correntes induzidas fluem e são confinadas nas regiões superficiais. A corrente que passa ao redor da parte central está aproximadamente em fase com a corrente da espira RF, a qual não está compensada.

O início da operação do processamento por fusão zonal flutuante do silício apresenta algumas dificuldades, devido a alta resistividade deste à temperatura ambiente e não acoplando suficientemente bem como o campo RF devido ao pequeno número dos portadores de carga. O número destes pode ser localmente aumentado pelo aumento da temperatura, pois estes são termicamente ativos.

Após diversas tentativas, utilizou-se como pré-aquecedor um anel de grafite de 10mm de diâmetro externo, 8mm de diâmetro interno e 50mm de comprimento adaptado no mandril inferior de suporte da barra de silício [99]. Este grafite é espectroscopicamente puro, onde na tabela III.2 pode-se observar os níveis das impurezas, conforme especificação do fornecedor.

O controle da potência à espira de indução é feito através de uma bateria de seis SCR de alta potência (30 KVA, 60 Amp), que controla a voltagem de placa do transformador primário do gerador de rádio frequência, que por sua vez controla a voltagem de placa da válvula osciladora EIMAC. O controle desta bateria de SCR é conseguido com um variador de potência "Exotérmic", que permite tanto controle local como automático. A figura III.8 ilustra em forma esquemática o circuito elétrico desta variador de potência. Convém mencionar que a temperatura da zona fundida é monitorada por um pirômetro infravermelho IRCON 2230 [100].

terísticas são dadas abaixo:

Medidor de baixo vácuo	EDWARDS
Modelo	Pirani 11
Faixa de pressão (Torr)	3 a 10^{-3}

c) A parte mais delicada do sistema de vácuo está relacionada com as vedações na câmara de fusão.

A câmara de fusão deve ser frequentemente retirada e instalada de modo que as vedações definitivas são inexequíveis. Tornou-se pois necessário um sistema que permitisse facilidades de montagem, com vedações satisfatórias e que se adaptassem as seções não regulares e a diversos comprimentos dos tubos. Isto foi solucionado com selos Wilson com anéis "o'ring" duplos.

A utilização do sistema de vácuo descrito acima foi utilizado somente quando necessitou-se do mesmo durante o processamento. Entretanto, quando necessitou-se trabalhar a pressão atmosférica, o silício teve de ser processado em atmosfera inerte. Diversos gases inertes são susceptíveis de serem utilizados como atmosfera, entretanto, o argônio foi o que apresentou maior sucesso.

Por outro lado, o argônio comercial apresenta altas concentrações de contaminantes, destacando-se o oxigênio, por isto foi necessário sua purificação.

A purificação de gases inertes realiza-se basicamente segundo três processos [10].

(i) Destilação fracionada, (ii) difusão através de paredes de quartzo aquecidas e (iii) absorção, que consiste da reação do gás com a superfície de um sólido, Neste processo, destacam-se dois mecanismos diferentes: absorção física e absorção química.

O objetivo destes três processos é a eliminação de impurezas específicas, que neste caso, são N_2 , O_2 e H_2O .

Como o processo (iii) é o mais indicado segundo a bibliografia [10] para a purificação do argônio, este processo foi o escolhido para este trabalho.

Diversos metais reativos podem ser utilizados como ab-

sorçores destas impurezas, entretanto, o mais eficiente é o titânio aquecido a temperatura de 850°C .

Nas tentativas iniciais de purificação, empregou-se esponja de titânio com pureza em torno de 98%, que oferece grande área para absorção. Entretanto, encontrou-se grandes dificuldades em limpar satisfatoriamente este material. O arranjo experimental está ilustrado na figura III.9(a) e (b), onde pode-se ter uma idéia geral tanto do forno de aquecimento como do sistema de purificação totalmente construído em quartzo. Este consiste de dois traps, um com 63mm de diâmetro servindo como câmara para o titânio e outro de 30mm servindo de trap para o nitrogênio líquido com objetivos de eliminar qualquer presença de vapor d'água que porventura penetrasse na câmara de titânio. Há uma junção esmerilhada para permitir a introdução do titânio. A câmara de titânio é introduzida em um forno tipo poço de resistência e aquecido a 850°C , num patamar de aproximadamente 10cm. Entretanto, os resultados iniciais não foram satisfatórios, pela impossibilidade tanto da limpeza da esponja de titânio, como também pelas pequenas dimensões do sistema. Quando utilizou-se fitas de titânio com espessura menor do que 0,4mm e alguns mms de largura, como ilustram as figura III.10 e um trap para o titânio com 500mm de comprimento o processamento de purificação foi realizado com sucesso. As tiras de titânio foram limpas numa solução de ácido clorídrico concentrado, a seguir em uma solução constituída de uma parte de HF e 10 de H_2O , lavadas em acetona e por fim em água bidestilada. A tabela III.3 ilustra segundo o fornecedor as impurezas detectadas em tais fitas de titânio.

Introduziu-se este material na câmara de titânio, com fluxos sempre de 1 litro/min, que é segundo a bibliografia [103] o fluxo padrão utilizado na fusão zonal flutuante.

III.3. MÉTODOS

III.3.1. Introdução

Ao iniciar o processamento, as barras sempre sofriam

um processo de ataque químico em uma solução de quatro partes por volume de HNO_3 e uma parte por volume de HF e temperatura ambiente durante 30 seg.

Colocava-se esta barra nos suportes verticais da câmara de fusão de tal maneira que a mesma se alinhasse perfeitamente com o eixo vertical de rotação. Esta operação é muito delicada pois qualquer desvio entre este eixo e o centro do concentrador, durante o processamento, na ocasião da rotação desta barra, havia sempre a possibilidade da zona flutuante tocar o concentrador, destruindo a zona fundida, e interrompendo o processamento.

Várias horas antes do processamento em si, iniciava-se a limpeza de todo o sistema de atmosfera inerte, além do aquecimento das paredes externas da câmara de fusão, e do aquecimento do forno para a purificação do argônio (850°C). Passava-se várias vezes um fluxo gasoso no interior da câmara de fusão, alternando este procedimento com vácuo da ordem de 10^{-3} Torr, produzindo como mencionamos acima o aquecimento das paredes externas da câmara de fusão, por intermédio de um maçarico, durante duas horas, para a eliminação do oxigênio residual e também de impurezas porventura presas na superfície interna do tubo de quartzo da câmara de fusão.

A seguir, iniciava-se a operação de colocação em funcionamento de todo o sistema de controle de potência e temperatura, com objetivos da realização do acoplamento inicial do concentrador de campo RF e a barra de silício, via pré-aquecedor de grafite, disposto na região onde o processamento se iniciaria.

Quando a temperatura da barra de silício atingia 700°C , este acoplamento era imediato. Retirava-se do pré-aquecedor esta zona aquecida e por intermédio do controle remoto do controlador aumentava-se a potência da espira, até que a barra sofresse fusão, após o manutenção de uma zona fundida cujo comprimento não ultrapassasse o limite máximo conforme capítulo II, iniciava-se a rotação inferior e superior da barra, inicialmente em torno de 5 a 6 rpm e finalmente a rotação requerida.

Após o estabelecimento da zona fundida flutuante estável, iniciava-se a movimentação axial, numa velocidade de 1 a 5 cm/hora, conforme estudo a ser relatado.

Após o término da passada, interrompia-se as rotações da barra de silício, diminuía-se a potência do gerador de indução a um valor em que a zona fundida solidificasse, sem desacoplar e retornava-se a barra para a posição inicial, reiniciando novamente o processo.

Quando o número de passadas era suficiente, removía-se a barra do equipamento, após suficiente resfriamento, para manejá-la sem perigo de contaminação.

Se o objetivo imediato a seguir fosse medir a resistividade transversal pelo método das quatro pontas, esta barra imediatamente sofria processamento de "cut off" em serra a base de diamante. Se por outro lado, necessitasse de medidas de resistividade pelo método das quatro pontas na superfície externa da mesma, esta não sofria este processamento, e sim somente jateamento de areia.

Se o objetivo posterior era somente caracterização analítica por outra ferramenta, o processamento com jateamento com areia também era efetuado.

III.3.2. Detecção das Impurezas - Caracterização

Há um grande número de métodos que podem ser utilizados para a detecção de traços de impurezas em materiais que foram purificados por fusão zonal [104]. Alguns são muito gerais no sentido de que os mesmos determinam essencialmente todos os elementos presentes em uma simples experiência. A espectrometria de emissão é um exemplo de um método geral. Um segundo grupo de métodos analíticos e específicos no sentido de que determinam somente um elemento de cada vez, é a ativação por neutrons. O terceiro grupo de técnicas analíticas é o das não específicas. Para o caso dos metais, este tipo pode-se dizer que uma amostra é impura, mas não nos diz qual o tipo de impureza ou quando uma amostra é de fato de grau eletrônico. A resistividade elétrica é um exemplo de um método não específico.

Entretanto, para o caso do silício de grau eletrônico, conforme mencionou-se no capítulo I, a concentração das impurezas

situam-se na faixa de ppba, então sua caracterização é mais complexa. Para melhor compreensão deste fato, a figura III.11 ilustra segundo Benson [105] o limite de detectibilidade das diversas impurezas encontradas no silício com três diferentes métodos de análise: análise por ativação, espectrometria de massa (sólidos) e infravermelho a baixas temperaturas. Destes três métodos o que tem melhor sensibilidade, sem dúvida é a análise por ativação. No entanto, necessita-se de um reator nuclear, nem sempre disponível. O método seguinte é a espectrometria de massa, cujos equipamentos são muito caros além da análise propriamente dita ser muito difícil de se realizar. Por exemplo, considerando-se o boro, vê-se que o limite de detectibilidade é da ordem de 10 ppba, equivalente a um silício tipo p com resistividade em torno de 20 ohms.cm [105]. Infelizmente, este silício é de pureza não muito elevada para objetivos eletrônicos. Portanto, para o caso do silício processado por fusão zonal flutuante, os níveis das impurezas situam-se geralmente abaixo dos limites de sensibilidade das técnicas analíticas convencionais.

Para a solução deste sério problema, faz-se uso de certas propriedades físicas básicas do silício dentre as quais a mais importante e também a mais simples de se realizar vem a ser a condutividade elétrica, que é infelizmente um método não específico, para a caracterização do grau eletrônico. Um dos principais objetivos deste trabalho vem a ser a demonstração de como transformar indiretamente este método não específico em um método específico, relacionando as propriedades elétricas com as propriedades químicas e estruturais do silício.

Apesar de ser um dos métodos de caracterização mais simples, vários problemas surgem com relação a tecnologia relacionada com o mesmo, pois demanda técnicas de corte, polimento seguido de algum método de realização de contatos para as medidas da condutividade. Idealmente, estes contatos devem ser ôhmicos e de baixa resistência.

III.3.3. Métodos Não Específicos - Resistividade Elétrica

Na prática é a resistividade elétrica e não a condutividade elétrica que se mede.

A resistividade elétrica de um semicondutor é dada por:

[106]

$$\rho = \frac{1}{e(\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p)} \quad (3.1)$$

onde:

e = carga do elétron

n e μ_n = número e mobilidade dos elétrons

p e μ_p = número e mobilidade dos buracos

Se não existir impurezas no silício (intrínseco), a geração térmica de elétrons e buracos é igual e o produto ($n \cdot p$) é expresso por:

$$\begin{aligned} n \cdot p &= n_i^2 = 1,5 \times 10^{33} \times T^3 \cdot \exp\left(-\frac{1,21}{kT}\right) \\ &= 1,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-6} \text{ a } 300\text{K} \end{aligned} \quad (3.2)$$

sendo:

k = constante de Boltzmann

T = Temperatura absoluta

Como o produto ($n \cdot p$) se mantém constante em uma dada temperatura (dependendo das condições experimentais), a contribuição dos portadores minoritários, torna-se relativamente sem importância (dependendo também do tipo e de concentração dos mesmos), desde que a concentração das impurezas seja bem maior que n_i .

Na temperatura ambiente, praticamente todas impurezas que induzem níveis de energias próximos dos bordos da banda (níveis rasos) estão ionizadas e a seguinte aproximação pode ser empregada: [106]

$$\rho = \frac{1}{e \cdot \mu_{p,n} (N_a - N_d)} \quad (3.3)$$

onde:

N_a = concentração dos aceitadores

N_d = concentração dos doadores

isto é, a resistividade é função da concentração líquida das impurezas.

Irvin [107] traçou curvas da resistividade em função de $(N_d - N_a)$ para o silício. Estas curvas estão ilustradas na figura III.12.

Entretanto, estas curvas somente podem ser aplicadas em silício não compensado, pois geralmente impurezas que induzem níveis de energia mais profundos no interior do gap proibido compensam o silício, devido a que somente uma pequena concentração das mesmas são ionizadas a temperatura ambiente, e assim pouco contribuirão para a condutividade. No entanto, os átomos não ionizados destas impurezas, atuarão como "traps" para os portadores de carga disponíveis de ambos os tipos de impurezas (p ou n) e assim geralmente decrescerão (ou anularão) as concentrações p ou n das impurezas rasas, produzindo silício com altas e anômalas resistividades, indiferentes se o mesmo for do tipo p ou n.

A literatura [108] dá a denominação de impurezas rasas àquelas cujos níveis de energia situam-se em torno de 0,025 eV de ambos os bordos das bandas. Por sua vez as impurezas cujos níveis de energia associados com as mesmas situam-se no interior do gap de energia proibido, são denominadas de impurezas profundas. As impurezas rasas são àquelas em que suas atividades elétricas podem ser ativadas ou controladas pela temperatura e pela voltagem, suas concentrações podem também ser controladas sob uma ampla faixa. Costuma-se dizer que à temperatura ambiente todos os portadores de carga são ionizados. Para o caso do silício, os portadores rasos são produzidos pelas impurezas do grupo VA (P, As, Sb, ...) como doadores. Por sua vez os aceitadores rasos são produzidos pelas impurezas do grupo III.A da tabela periódica, tais como: B, Al, Ga, ... Um fato interessante destas impurezas é que as mesmas são essencialmente substitucionais

na rede cristalina do silício, a exceção dos elementos alcalinos, como o Li e o Na, que são intersticiais por excelência. A tabela III.4 ilustra as energias de ionização destas impurezas no silício. Pode-se notar que para o silício os aceitadores e os doadores tendem a se situarem na faixa de 0,04 eV a 0,07 eV com exceção do índio, que é mais profundo.

As impurezas associadas com os níveis profundos, por outro lado, perturbam as ligações do silício tão fortemente que sua solubilidade é reduzida. Tais estados profundos são algumas vezes denominados de "traps", "centros de recombinação", etc.

Hall - Shockley - Read [109], postularam um modelo teórico para explicar a recombinação no silício. Para estes pesquisadores, dois mecanismos podem ser utilizados para tal função, o primeiro é a recombinação direta dos elétrons e dos buracos que por sua vez são acompanhados pela emissão de fótons e fonons [110]. Esta é denominada de recombinação intrínseca. O segundo mecanismo requer para sua explicação da presença dos níveis de energia profundos, pois segundo os autores citados acima, a presença de tais níveis profundos aumenta a velocidade de recombinação dos elétrons e dos buracos. Impurezas, discordâncias, vacâncias intersticiais e contornos de grão induzem estes níveis profundos. Existem várias maneiras pelas quais a energia de um portador de carga pode ser dissipada em um processo de captura. Pode-se dizer que a velocidade de recombinação pode ser expressa em termos de uma secção reta de captura. Considerando por exemplo, um portador de carga minoritário capturado por uma impureza profunda. Se este permanecer um tempo de vida médio no estado de captura e é ejetado termicamente para a banda da qual veio, deve-se denominar tal centro de "trap". Se por outro lado, antes que a ejeção térmica ocorra, um portador de carga maioritário for aprisionado, a recombinação ocorrerá e a impureza atuará como um centro de recombinação. A atuação de um centro, dependerá da concentração dos portadores de carga maioritários e da secção reta relativa para a captura dos portadores maioritários e minoritários. Os elementos dos grupos IIIA e VA da tabela periódica tem baixas secções retas de captura, para os portadores de carga de mesmo sinal, mas alta probabilidade de escape, para portadores de carga de sinal oposto, indicativo de centros de recombinação ineficientes; por outro lado, as impurezas que induzem níveis profundos no

gap proibido de silício possuem grandes secções retas de captura, indicativo de centros de recombinação e traps altamente efetivos.

Pode-se dizer que as impurezas profundas tem caráter aceitador ou doador de acordo com seu estado de carga antes ou após a captura de um determinado portador. A convenção utilizada está ilustrada na tabela III.5. Os parâmetros requeridos para especificar o comportamento de qualquer centro particular são:

- (a) Sua energia E_T com respeito as bandas de valência e de condução.
- (b) Suas secções retas de captura para elétrons σ_n e para buracos σ_p .
- (c) Suas velocidades de emissão térmica para elétrons e_n e para buracos e_p .

Na prática, mede-se a velocidade de captura c_n ou c_p e deriva-se as secções retas apropriadas da relação:

$$c_{n,p} = \sigma_{n,p} \langle v_{th} \rangle \quad (3.4)$$

onde $\langle v_{th} \rangle$ é a velocidade térmica média dos portadores de carga livres. As secções retas de captura são fortemente dependentes do estado de carga da impureza como indica a tabela III.6, um centro coulombiano atrativo tem uma secção reta de captura maior do que um centro inicialmente neutro, que por sua vez, tem uma secção reta maior do que um centro coulombiano repulsivo.

No equilíbrio térmico, pode-se derivar a seguinte relação: [110]

$$e_n = c_n N_c \exp \left(- \frac{E_i}{kT} \right) \quad (3.5)$$

onde $E_i = E_c - E_T$ e N_c é a densidade efetiva dos estados na banda de condução. Pode-se obter:

$$\frac{e_n}{T^2} = A \sigma_n \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (3.6)$$

onde A é independente da temperatura. Se considerar σ_n independente da temperatura, um gráfico de $\lg(e_n/T^2)$ contra $1/T$ permite determinar E_i . Equações semelhantes são derivadas para o caso da emissão dos buracos. Um centro que situe-se acima do meio do gap apresenta $e_n \gg e_p$, enquanto que um centro situado abaixo do meio do gap apresenta $e_p \gg e_n$. Estas considerações podem ser utilizadas para fornecer um esquema de classificação alternativo para os níveis profundos como traps minoritários ou majoritários. Em um material tipo n um trap minoritário é aquele em que $e_p \gg e_n$ e provavelmente situa-se abaixo do meio do gap proibido, enquanto que um trap majoritário tem $e_n \gg e_p$ e é mais provavelmente encontrado na metade superior do gap proibido de energia. Estas desigualdades são inversas para material tipo p .

Os níveis de energia profundos no silício estão ilustrados na figura III.13. Para sua determinação utilizam-se diferentes técnicas. Dentre estas, uma das que tiveram ampla aplicação neste campo foi o método de medidas da energia de ativação térmica da constante de Hall e medidas de condutividade. Entretanto, provou-se serem incertas e imprecisas de várias dezenas de milivolts [111]. Analogamente as secções retas de absorção dos níveis rasos foram medidas em grande extensão, mas raramente para impurezas com níveis profundos. (Apêndice D).

A literatura especializada no assunto [108] costuma dividir as impurezas com níveis profundos no silício e estudá-las conforme o grupo a que pertencem na tabela periódica, por exemplo, as impurezas dos grupos I, II e III induzem estes níveis, sendo que o caso mais clássico e também mais estudado é o do ouro no silício. A figura III.14 apresenta a resistividade do silício em função da concentração desta impureza, pode-se notar que apesar das altas resistividades, o silício apresenta altas concentrações de ouro, indicativo que com impurezas profundas, este apesar de apresentar alta resistividade, não significa que está puro.

Outro grupo extremamente interessante é o caso dos elementos de transição, isto é, Ni, Pd, Pt, Co, Fe, Mn, Cr, W que

também apresentam a mesma particularidade, conforme indica a figura III.15 para o caso de um elemento de transição típico como é o caso da platina no silício, existe a complicação que estas impurezas difundem no silício sólido por mecanismos dissociativos.

A estrutura eletrônica da platina é $5s^2 5p^6 5d^8 6s^2$, assim a platina tem a camada 5f completamente vazia tendo dois elétrons de valência na camada 6s. Deste modo, assume-se que os átomos neutros de platina tem dois elétrons de valência no silício, por isto a platina compensa o silício tipo p mas compensa também fortemente o silício tipo n e quando a concentração da platina é suficientemente grande, o silício tipo n se converte a tipo p, isto é devido aos níveis profundos induzidos, um 0,25 eV abaixo da banda de condução e outros dois a 0,36 eV e 0,30 eV acima da banda de valência. As figuras III.15 ilustram os valores da resistividade antes e após a introdução da platina no silício, em (a) tipo - n e em (b) tipo - p.

O grupo VI (O, S, Se e Te) apresentam mecanismos mais complicados, devido a formação de complexos com as vacâncias. Os elementos do grupo IV (C, Ge e Sn) também são impurezas que induzem os mesmos problemas, a exceção do carbono que é eletricamente inativo no silício, com a ressalva que são centros de nucleação heterogênea.

As impurezas alcalinas tem a particularidade de serem intersticiais por excelência, entretanto, são impurezas rasas do tipo doador no silício. Destas, destacam-se o lítio e o sódio.

Finalmente, convém lembrar que os defeitos pontuais como as vacâncias; de linha, como as discordâncias, maclas, contornos de grão, defeitos por radiação, também tem caráter elétrico ativo, com níveis de energia profundos, passíveis de compensar o silício.

As curvas de Irvin [107] esboçadas na figura III.12, foram traçadas levando em consideração que todas as impurezas foram ionizadas a temperatura ambiente. A concentração dos portadores de carga pode então ser considerada igual a concentração líquida das impurezas. No entanto, para as impurezas profundas, somente uma fração é ionizada a temperatura ambiente, isto é, são necessárias maiores temperaturas para que todas sejam ionizadas,

mas com isto, provocará saltos eletrônicos inter bandas.

N. Sclar [112] apresentou curvas de resistividade do silício a temperatura ambiente para impurezas do tipo p e n dopadas com impurezas profundas em função da concentração destas, baseadas em análises das curvas de Irvin. Para uma determinada resistividade, a concentração dos portadores de carga pode ser obtida da figura III.16.

Na figura III.16(a) os resultados obtidos por este pesquisador para o caso das impurezas tipo n são ilustrados e as correspondentes curvas para impurezas tipo p também são ilustrados na figura III.16(b). A variação entre as curvas para diferentes impurezas refletem o grau de ionização das mesmas. Na figura III:16(c) o grau de ionização (razão dos portadores de carga livres pela concentração das impurezas) em função da concentração das impurezas estão ilustrados.

Quando se caracteriza silício por intermédio de um método não específico como a resistividade, deve-se levar em conta todos estes fenômenos que são possíveis de ocorrer na rede cristalina. Por isto sua interpretação é muito difícil devido a sobreposição de todos estes efeitos.

Para a realização das medidas da resistividade elétrica existem diversos métodos para o caso do silício, por exemplo: (i) método das quatro pontas; (ii) método das três pontas; (iii) método das duas pontas; (iv) método da resistência dispersa e (v) caráter p/n.

Para este trabalho, as medidas de resistividade elétrica foram realizadas pelo método de quatro pontas, dada a facilidade de se dispor do equipamento, bem como dada a grande divulgação deste processo no processamento dos semicondutores, como técnica analítica [113].

III.3.4. Método das quatro Pontas Aplicado a Secções Transversais

III.3.4.1. Introdução

A figura III.17 ilustra de forma esquemática o sistema

de medidas por este método. Uma fonte de corrente contínua está estabilizada fornece uma corrente constante para várias faixas de resistividade do material a ser medido, pelas pontas externas. A queda de potencial através das duas pontas internas é medida por intermédio de um voltímetro de alta impedância de entrada considerando que a resistência de contato não afete a leitura desta.

Estas pontas devem ser metálicas. Em geral, uma ampla variedade de metais com alto módulo de Young foram utilizados com sucesso. O mais utilizado é o de agulhas de tungstênio. É também costume utilizar agulhas de tungstênio cobertas com irídio.

Pode ser facilmente demonstrado que quando a distância entre estas pontas forem iguais, a resistividade pode ser dada pela fórmula [114]:

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi s \quad (3.7)$$

Na equação acima, tem-se:

V = diferença de potencial entre as pontas internas em volts.

I = corrente injetada nas pontas externas em ampères

s = distância entre as pontas em cm

Durante a realização das medidas de resistividade, por intermédio deste método em amostras relativamente pequenas, os contornos superficiais refletem a corrente injetada pelas pontas de corrente. As pontas de voltagem detectam estas reflexões como fontes de corrente, obtendo assim um valor maior da resistividade.

Para a realização das medidas com maior precisão, fatores de correção devem ser aplicados para eliminar estas reflexões de corrente. Nas amostras utilizadas neste trabalho, com pequenos diâmetros, dois conjuntos de correções são utilizados, frequentemente como independentes, isto é:

$$\rho = F_1 \cdot F_2 \cdot \rho_{\text{medida}} \quad (3.8)$$

onde F_1 é o fator de correção para os defeitos provenientes das bordas da amostra e F_2 leva em conta a espessura da mesma [113]. Para o caso de amostras circulares, empregou-se os fatores de correção F_1 e F_2 , ilustrados nas figuras III.18(a) e (b), respectivamente. Se as amostras tiveram uma espessura menor que $250\mu\text{m}$, o fator de correção F_2 pode ser desprezado [113].

A figura III.19(a) mostra o conjunto de equipamentos utilizados para a caracterização por este método. À esquerda observa-se o milimetro KEYTLEI modelo 503 e a direita o cabeçote de quatro pontas, na figura III.19(b) ilustra-se o cabeçote.

III.3.4.2. Técnicas Experimentais

As barras de silício após processamento por fusão zonal flutuante receberam jateamento de areia e a seguir processamento em corte em serra à base de diamante. Foram cortadas lâminas a distâncias de 10 em 10mm com espessuras de 2mm, tanto transversalmente como longitudinalmente ao longo da barra. As lâminas longitudinais sofreram processamento de polimento e também ataque químico com objetivos de revelar as estrias de crescimento. As amostras transversais, receberam polimento em lixa 600 até atingirem espessura da ordem de $700\mu\text{m}$, por intermédio de um dispositivo especialmente construído.

O cabeçote de quatro pontas utilizado (Kokusay), utiliza sistema de medida de corrente alternada para minimizar a corrente nas amostras e ao mesmo tempo minimizar erros devido as fem térmicas.

Este equipamento mede uma faixa de resistividade entre $0,001\text{ ohm.cm}$ a 1000 ohm.cm . Dando diretamente a razão V/I , onde dependendo da faixa de resistividade, injeta a corrente nas pontas externas.

Imediatamente após o polimento e o ataque, as amostras foram limpas ultrassonicamente em água quente e em seguida em detergente em solução, banho em água destilada, novamente limpa em ultra-som em acetona, lavada com metanol e seca com ar quente

e jateamento de areia.

Posicionada no suporte das quatro pontas e então abaixava-se as pontas até atingir o contato com a amostra de tal maneira que realizava-se as leituras sempre no centro da amostra. Este procedimento foi realizado cinco vezes para cada amostra, anotando-se as leituras para se tirar a média.

. Este equipamento foi ideal para a realização das medidas em barras cuja resistividade era baixa (5Ω), entretanto para o caso em que as barras tivessem uma alta resistividade (acima de 300 ohm.cm) não foi possível realizar as medidas, devido a ocorrência de dois fatores muito importantes. Primeiramente, para as amostras com pequenas dimensões ocorria a reflexão da corrente, o que se dava um valor irreal de V/I , segundo com silício de alta resistividade, o contato entre as pontas e a superfície das amostras torna-se deficiente e por outro lado, isto provavelmente produzia a injeção de portadores minoritários, devido as oscilações da corrente muito forte durante as medidas.

Para suplantar este sério problema, inicialmente, com a ajuda do circuito elétrico mostrado na figura III.20, juntamente com um cabeçote de quatro pontas adicional, realizou-se medidas da razão V/I em função da corrente I . A corrente era fornecida por uma fonte de corrente estabilizada tipo LED; a diferença de potencial, e a corrente cc (medida pela queda de potencial em um resistor padrão de 100 ohms) foram medidas com um eletrômetro KEI TELEY modelo 610C.

A figura III.21 ilustra os resultados encontrados para uma amostra. Vê-se que para baixas correntes a razão V/I foi da ordem de 10^5 , entretanto, com o aumento da corrente esta razão cai e atinge um patamar constante em torno da faixa de $5 \times 10^{-6} \text{ Amp}$ a $5 \times 10^{-4} \text{ Amp}$. Desta figura e conforme bibliografia [113] a faixa de corrente ótima é a citada acima. Para cada amostra, foi realizado este procedimento, sendo que a região da ocorrência do patamar, deslocava-se tanto para a direita como para a esquerda.

Convém salientar que a distância entre as pontas do cabeçote é de $0,1 \text{ cm}$. Os resultados acima foram levados para a fórmula anterior multiplicando então o resultado pelos fatores de correção das figuras III.18(a) e III.18(b), encontrando então o

valor da resistividade em ohms.cm.

Dois fatos interessantes foram observados, primeiramente nas barras processadas não se conseguiu medir a resistividade nas regiões intermediárias entre o início e o final da barra, pois o valor da mesma era extremamente alto; segundo o valor da resistividade decrescia quando se atingia a extremidade da mesma.

III.3.4.3. Vantagens e Desvantagens deste Método

Em princípio este método é relativamente simples, entretanto conforme explanação acima, para silício de alta resistividade (que é muito comum em processamento por fusão zonal), este torna-se muito impreciso. É um método destrutivo.

Porém apresenta as seguintes vantagens:

Baixo custo do equipamento

Fornece dados sobre a influência das impurezas.

III.3.4.4. Método das Quatro Pontas Periféricas à Superfície Lateral

Murachima e Kanamory [115] desenvolveram analiticamente este método de quatro pontas, utilizando funções de Newmann.

Esta função $F(x)$ tem as seguintes propriedades assintóticas

$$\begin{aligned} F(x) &= 1/x && \text{para } x \ll 0,05 \\ F(x) &= 1,542 \cdot \exp(-1,4841 x) && \text{para } x \gg 1,5 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Por intermédio destas funções, os autores citados conseguiram demonstrar que o divisor de correção (DC) da fórmula da resistividade válida para este método.

$$\rho = \frac{2\pi s}{DC} \left(\frac{\Delta V}{I} \right) \quad (3.9)$$

vem dado por:

$$DC = 2\lambda \left[\lambda + F(\lambda) - F(2\lambda) \right] \quad (3.10)$$

onde $\lambda = s/a$, s =distância entre pontas, a =raio da barra cilíndrica, ΔV =diferença de potencial entre as pontas internas e I =a corrente injetada pelas pontas externas.

Para o caso de uma barra cilíndrica de comprimento infinito, a figura III.22(a), ilustra este divisor de correção em função de s/a .

Para o caso de uma barra cilíndrica de comprimento semi infinito com uma borda não condutora, a figura III.22(b) ilustra este divisor de correção.

Quando a barra de silício apresenta comprimento finito com as duas bordas não condutoras, os divisores de correção estão ilustrados na figura III.23.

III.3.4.5. Vantagens e Desvantagens deste Método

É o mais simples método de medida da resistividade do silício, versátil e eficiente.

Baixo custo dos equipamentos.

É um método não destrutivo.

Não mede a distribuição radial das impurezas.

III.3.4.6. Técnicas Experimentais

As barras cilíndricas de silício após processamento são retiradas do forno de fusão zonal e limpas com jatos de areia. Se a resistividade das mesmas forem baixas, basta levá-las diretamente para o cabeçote de quatro pontas, posicioná-las e medir a resistividade, aplicando então os divisores de correção, conforme o caso e traçando o perfil de resistividade superficial ao longo de todo o comprimento da barra.

Se ocorrer a compensação ou mesmo se estas barras alcançarem alta pureza e conseqüentemente alta resistividade, deve-se aplicar métodos de descargas de capacitores para a eliminação dos problemas relacionados com as dificuldades de se realizar o contato elétrico entre as pontas e a superfície da barra, isto é, o que na literatura denomina-se de resistência de contato.

III.3.4.7. Contatos Elétricos em Silício de Alta Resistividade

Quando um metal e um semicondutor são colocados em contato, e aplica-se uma polarização direta (voltagem negativa) a distribuição dos elétrons no semicondutor aumenta em relação aquela do metal e existe maior quantidade de elétrons com maior energia que a barreira de energia entre o metal e o semicondutor, que fluem facilmente por difusão no metal. Entretanto, quando aplica-se uma polarização reversa, a distribuição de energia no semicondutor é menor com relação àquela do metal, resultando então um fluxo de corrente do metal para o semicondutor, devido àqueles poucos elétrons com energia maiores do que a da barreira. No entanto, esta corrente é muito pequena e não aumenta com o aumento da voltagem (retificação).

Isto torna-se mais crítico, quando a pureza do semicondutor aumenta. Segundo A.Y. C. Yu [116], quanto maior a pureza de um semicondutor, maior será a barreira de energia e maior a resistência de contato. Por isto, a única maneira da realização de um contato metal-semicondutor sem barreira (contato ohmico) será pelo decréscimo desta barreira de energia, de tal modo que a corrente na direção reversa seja alta (isto é, as características $V \times I$ do contato metal-semicondutor sejam lineares). Na prática, isto é conseguido, colocando um contato metálico em uma região de semicondutor com alta concentração dos portadores de carga, permitindo com que esta resistência de contato diminua ou mesmo desapareça e os elétrons tenham maior facilidade em transportá-la.

Esta resistência de contato foi caracterizada indiretamente neste trabalho pelas oscilações da corrente injetada nas pontas externas do dispositivo de quatro pontas, sendo que esta

tornava-se mais proeminente com silício cuja resistividade ultrapassasse 5,0 ohms.cm. Estas oscilações de corrente não permitem o conhecimento com exatidão do valor real da resistividade.

Neste trabalho, empregou-se além de pontas de prova de carbeto de tungstênio, bronze fosforoso para silício tipo n e duralumínio para silício tipo p, com a ajuda de descargas através de um capacitor de 1µf, com blindagem de 1000 V e fonte de tensão DC de 1000 volts, conforme ilustram as figuras III.24(a) e (b).

As pontas de prova de bronze fosforoso e de duralumínio tem diâmetros de 0,03 cm, cujas extremidades sofreram ataque eletrolítico em uma solução contendo 25% em peso de hidróxido de potássio pela aplicação de 0,8 V durante 2 segundos seguido por duas sucessivas imersões com voltagens de 2,0 V durante 2 segundos utilizando como catodo placas de cobre.

Traçou-se após este procedimento das descargas elétricas, as características IxV de cada um dos quatro contatos entre a ponta de prova e o silício, encontrou-se que a resistência aparente entre qualquer par de pontas menores que 5×10^4 ohms era indicação de que a resistência de contato havia diminuído sensivelmente.

Além disso, realizou-se estudos sobre o efeito da pressão nas pontas de prova, como também sobre o tratamento superficial das barras sobre esta resistividade antes da caracterização.

III.3.4.8. Método da Resistência Dispersa

Realizou-se diversas experiências objetivando principalmente a verificação dos efeitos de rotação na distribuição radial de impurezas. A técnica para a análise dos resultados foi a resistência dispersa, devido principalmente as pequenas dimensões das amostras, com objetivos de se conhecer o perfil radial de resistividade (com o método das quatro pontas isto era impossível).

Devido as pequenas dimensões das amostras e desejando aplicar um método que tivesse uma grande resolução especial, op-

tou-se por um método que conforme bibliografia, recebe o nome de resistência dispersa ("spreading resistance"), pois segundo vários autores [117,118,120] certas características I - V de contatos silício-metal podem ser utilizados para a obtenção de informações sobre as propriedades elétricas básicas.

Resistência dispersa é em termos simples a resistência desenvolvida por um fluxo de corrente concentrado. Na prática esta técnica é baseada na medida da resistência de um contato pontual silício-metal. A corrente que penetra no silício (através do contato pontual) inicialmente está restrita a pequena área, após a penetração dispersa rapidamente e assim a resistência é aquela situada na região imediatamente abaixo do contato metálico [118].

Foi mostrado que o modelo mais apropriado para o contato interfacial de uma ponta metálica de contato esférico (com raio de curvatura r) em um silício homogêneo, plano e semi-infinito de resistividade ρ é aquele de um disco circular metálico de raio a [119]. Para este caso, a resistência de espalhamento teórico, R_0 (razão voltagem/corrente) é dada por [118]:

$$R_0 = \frac{\rho}{4a} \quad (3.11)$$

onde a é a área de contato dada por [118]:

$$a = 1,1 \frac{Fr}{2} \left[\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right] \quad (3.12)$$

onde:

- F = Força aplicada no contato esférico
- r = Raio de curvatura do contato esférico
- E_1 = Módulo de Young do contato
- E_2 = Módulo de Young do silício com resistividade ρ

Utilizando a equação 3.11 a distribuição de potencial é tal que a queda de voltagem ocorre dentro de uma distância de

poucos raios da ponta, isto é, a resistância dispersa é uma medida extremamente localizada. Na prática, $a = 1 - 10 \mu\text{m}$ significando que a medida é localizada em um volume da ordem de $\approx 10^{-10} \text{cm}^{-3}$.

A concordância com a resistância dispersa teórica dada pela equação 3.11 é semiquantitativa, pois as medidas da resistância dispersa estão sujeitas a vários efeitos inerentes ao contato metal-silício. Estes efeitos foram resumidos por Henesch [119] como:

- (i) A injeção dos portadores de carga minoritários que contribuem com a medida total da resistância.
- (ii) Aquecimento Joule.
- (iii) Altos campos elétricos, os quais afetam a mobilidade local dos portadores.
- (iv) Resistência de barreira "com polarização nula".

Entretanto, pela realização de medidas de contato a voltagens suficientemente baixas ($< 15 \text{ mV}$), Mazur e Dickey [118] mostraram que os efeitos (i-iii) podem ser eliminados. Por outro lado o efeito (iv) que está sempre em série com a resistância por espalhamento teórica (3.11) está presente em qualquer voltagem utilizada, não podendo ser eliminado.

No entanto, análises dos dados da resistância dispersa podem ser feitas pela utilização de uma curva de calibração. Esta curva de calibração é uma curva empírica que relaciona precisamente a resistância dispersa medida com a resistância real por intermédio do método de quatro pontas descrito previamente e conseqüentemente a concentração das impurezas eletricamente ativas. A utilização desta curva de calibração permite a realização de medidas de resistividade quantitativas, pois elimina a necessidade de calcular ou medir várias variáveis inerentes a resistância de barreira que é difícil ou mesmo impossível de se conhecer.

Para a realização das medidas em si, geralmente emprega-se o método das duas pontas, onde injeta-se a corrente e mede-se a queda de voltagem por estas mesmas pontas. Convém salientar que para a realização das medidas devem-se ter um controle

dos seguintes parâmetros: pontas de contato, área de contato, profundidade de penetração, dados da superfície [121].

A preparação da amostra é um importante estágio nas medidas efetivas da resistência por espalhamento. Deve-se evitar o polimento mecânico ou ataque químico, por alterar a natureza da superfície a ser analisada. A melhor técnica é expor a superfície sem alterar o caráter da mesma. No presente trabalho, as amostras foram somente cortadas em "cut off" a base de serra de diamante e limpas com acetona e tricloroetileno e a seguir jateamento com areia.

O equipamento utilizado é um sistema multipontas apresentado na figura III.25(a). Consiste de duas mesas, uma fixa e outra móvel (ascendente e descendente) (figura 25(b)). Na mesa fixa posiciona-se as amostras, na mesa móvel prende-se as duas pontas, que por sua vez é conectada simultaneamente tanto em uma fonte de corrente estabilizada - cc) como em um eletrômetro KEITHLEY modelo 610C. A corrente utilizada é contínua e estabilizada de 10 μ Amp e a diferença de potencial nunca ultrapassa 15 mV.

A mesa móvel é acionada por uma alavanca, de tal maneira que conseguiu-se a mesma força de contato, entre a superfície do silício e as duas pontas em todas as medidas.

A figura III.25(c) ilustra o sistema de medida utilizado: sistema multipontas, fonte de corrente estabilizada, eletrômetro KEITHLEY modelo 610C.

Realizou-se medidas de 100 em 100 μ m, variando radialmente a superfície da amostra, com retorno no sentido contrário, com objetivo de observar o espalhamento dos resultados.

Devido a impossibilidade de se obter uma curva de calibração prévia (medidas absolutas) os dados foram colocados na forma relativa para a eliminação de todos os fatores de correção e de erros cumulativos, segundo a seguinte fórmula:

$$\%R_o = \left[\frac{R_o - R_{o\min}}{R_{o\min}} \right] \times 100 \quad (3.13)$$

e levadas em gráfico $\%R_0$ em função da distância radial a partir da periferia da amostra.

III.3.4.9. Vantagens e Desvantagens do Método

A desvantagem, é que não dá o perfil real de resistividade, a menos que se dispusesse de padrões de calibração.

Suas vantagens são:

- Alta resolução (da ordem de 10 μm ou menos) para cada medida, assemelhando-se a uma microsonda eletrônica, pois dá medidas de varredura ponto a ponto.
- Grande rapidez das medidas.
- Baixo custo dos equipamentos.
- Fornece dados sobre a homogeneidade radial das amostras de silício.

III.3.4.10. Método do Tipo de Condutividade do Silício (Caráter P/N)

Neste método, o sinal da fem termoelétrica gerada entre duas pontas metálicas mantidas em contato com a amostra de silício, a diferentes temperaturas é utilizado para a determinação do tipo de condutividade (caráter p/n). Uma destas pontas é mantida a temperatura ambiente, enquanto a outra é aquecida. A ponta quente será positiva com respeito a ponta fria quando a amostra for do tipo n e negativa quando a amostra for do tipo p [113]. A polaridade é observada em um galvanômetro com zero no centro da escala. O sinal medido é proveniente da região na qual se aplica a ponta quente.

III.3.4.11. Técnicas Experimentais

O dispositivo utilizado é mostrado esquematicamente na figura III.26. As duas pontas de preferência devem ser de aço inoxidável ou níquel com extremidades em ângulo de 60° . Uma das pontas é um ferro de soldar de 25 watts.

Para a realização das medidas, primeiramente deve-se verificar se a ponta aquecida está conectada ao borne positivo do meter. É também necessário remover os óxidos da ponta quente. A seguir aumentar a temperatura desta até aproximadamente 40 - 80°C. Então deve-se tocar firmemente a amostra com as duas pontas separadas de uma distância de poucos mm, mantendo o contato por 20 seg. aproximadamente.

Observe-se a deflexão do ponteiro do meter. O material cuja ponta está aquecida é do tipo p se a deflexão for do lado negativo e do tipo n se a deflexão for para o lado positivo.

Deve-se mover as pontas sobre a superfície da amostra e examinar o tipo de condutividade em todas as áreas da amostra. Se existirem regiões tanto do tipo n como do tipo p, pode-se fazer um mapa qualitativo da superfície delineando as regiões onde os respectivos tipos forem encontrados.

III.3.4.12. Vantagens e Desvantagens do Método

O silício com alta resistividade deve ser quase intrínseco a temperatura da ponta quente e como a mobilidade dos elétrons é maior do que a dos buracos, a potência termoelétrica é sempre negativa a estas temperaturas. Em tal caso é necessário restringir a temperatura da ponta quente.

Óxidos na ponta quente podem induzir medidas erradas.

Luz incidente próximo das pontas pode causar fotocorrentes que interferem e são relativamente elevadas para superfícies polidas ou atacadas.

O silício tipo n pode mostrar condutividade tipo p devido a insuficiente força aplicada nas pontas.

Entretanto apresenta as seguintes vantagens:

- Grande rapidez de medidas.
- Baixo custo dos equipamentos.

III.3.5. Métodos Específicos

III.3.5.1. Espectrometria de massa de íons secundários

Os métodos não específicos descritos anteriormente são aplicados somente se o silício processado atingiu pureza de grau eletrônico. Se o processamento não obteve sucesso, as ferramentas analíticas clássicas de análise de traços são de fundamental importância para o entendimento dos intrincados mecanismos que ocorrem principalmente com relação a fusão zonal flutuante do silício.

Por isto, neste trabalho, utilizou-se como ferramenta analítica específica, a espectrometria de massa por íons secundários [122], por intermédio de uma microsonda iônica ARL; utilizando-se duas amostras de silício de grau eletrônico, como padrão. Estas duas amostras apresentaram resistividade maior de 2000 ohms.cm. Como feixe primário utilizou-se inicialmente oxigênio, entretanto, devido a problemas com as análises, utilizou-se posteriormente argônio a 20 kV, a um vácuo de 10^{-7} Torr.

A análise quantitativa foi realizada, por intermédio das análises destes padrões que foram previamente calibrados pelo espectrômetro da microsonda, e então comparando seu sinal para cada elemento a ser caracterizado, com os das amostras do silício processado pela fusão zonal flutuante. Com este método, conseguiu-se as variações de amplitude de sinal pertinentes aos diferentes elementos da mesma amostra [123].

A figura III.27 ilustra o diagrama esquemático da microsonda iônica utilizada neste trabalho. Os íons utilizados para o bombardeio das amostras são gerados em uma fonte de íons "duo plasmatron" que é capaz de produzir íons de uma ampla variedade de gases incluindo aqueles com caráter altamente eletronegativo. Os íons que podem ser positivamente ou negativamente carregados são acelerados por uma diferença de potencial de 5 a 20 kV passando através de um espectrômetro de massa primário. Este espectrômetro permite ao analista selecionar e purificar por separação de massa um espécime químico específico daqueles produzidos pela fonte de íons. O feixe iônico purificado é focalizado numa microsonda em uma coluna de lentes eletrostáticas composta de lentes condensado

ras e uma lente objetiva o que permite bombardear a superfície da amostra. O diâmetro da sonda iônica pode ser variado de 2 a 500 μm . A amostra e o ponto a ser analisado podem ser vistos através de um microscópio óptico durante o bombardeamento.

Os íons arrancados são coletados e suas massas analisadas por intermédio de um espectrômetro de massa de duplo foco, no qual as dispersões de velocidade dos setores magnéticos e elétricos são emparelhadas para permitir a aceitação de uma ampla faixa de energias iniciais dos íons arrancados.

Os feixes iônicos são então detectados com um dispositivo de alto ganho que permite a contagem dos íons. Tanto os íons positivos como os negativos arrancados podem ser detectados quando os potenciais do eletrodo de conversão e do cintilador são calibrados. Os íons arrancados da amostra ejetam elétrons secundários no eletrodo de conversão e estes são acelerados em direção ao cintilador de uma célula multiplicadora, onde a luz produzida pelo seu impacto é detectada. Os sinais resolvidos dos íons podem ser interpretados por contagens que situados na faixa de megaciclos com insignificantes perdas de tempos mortos (dead time), ou como corrente contínua em um registrador.

O método analítico aplicado com este instrumento está baseado na observação de que a produção dos íons arrancados são afetados pela química superficial da amostra. A produção dos íons arrancados, de muitos elementos puros já foi estudado e o comportamento ilustrado na figura III.28 pode ser observado experimentalmente [122]. Quando um metal como o alumínio é bombardeado com íons de um gás inerte como o oxigênio, o qual é mais comumente utilizado, a produção dos íons positivos de alumínio caem exponencialmente com o tempo. A possibilidade da amostra produzir íons positivos é progressivamente destruída pelo bombardeio. Pode-se postular que a produção dos íons arrancados é uma função das propriedades eletrônicas da superfície. A facilidade de se extrair íons positivos da amostra diminui quando os compostos formados com ligações mais fortes na superfície da mesma através da absorção química dos gases reativos são removidos pela ação erosiva do feixe iônico bombardeante. Foi mostrado que a produção dos íons positivos pode ser mantida em altos níveis pelo controle da química superficial através da seleção própria dos espécimes bom-

bardeantes. Ao invés de se destruir o necessário composto químico com um gás inerte, é possível reconstruí-lo pelo bombardeio com um gás reativo como o oxigênio. Os resultados do bombardeamento do Al com oxigênio são também mostrados na figura III.28(b).

A figura III.29(a) ilustra as intensidades relativas dos íons arrancados de alguns elementos puros sujeitos ao bombardeio com íons de oxigênio $^{16}\text{O}^-$. A intensidade relativa para cada isótopo foi corrigida somente para sua abundância natural. Aqueles elementos que tem uma alta afinidade com o oxigênio (isto é, o calor de formação o óxido metálico é maior e exotérmico) tem também alta produção de íons arrancados. A figura III.29(b) ilustra as intensidades relativas dos íons arrancados de alguns elementos puros sujeitos ao bombardeio com íons de argônio Ar. O mesmo pode ser dito agora para este íon bombardeante.

Neste trabalho, inicialmente utilizou-se $^{16}\text{O}^-$ como íon bombardeante, entretanto, devido ao fato de que várias linhas mascaravam vários elementos, utilizou-se posteriormente em toda a análise bombardeio com íons positivos de argônio. Utilizou-se voltagens aceleradoras de 20 kV e vácuo de 10^{-7} Torr. Antes de se processar a análise, realizou-se a limpeza superficial pelo método do "sputtering", isto é, produzindo uma pequena cratera para a eliminação de contaminantes superficiais que poderiam interagir com as análises. Para cada amostra realizou-se cinco medidas, tirando-se a média.

III.3.5.2. Vantagens e Desvantagens do método

É um método específico no sentido que especifica cada impureza no silício. Tem boa sensibilidade na faixa de concentração acima de 10 ppb, dependendo da impureza, é uma técnica analítica superficial, semelhante a microsonda eletrônica de raio x.

Entretanto, tem diversas desvantagens. Primeiramente, com relação ao aspecto econômico, pois é um dos métodos mais caros tanto com relação aos equipamentos, como com relação a análise em si.

Sofre influência ou interferência, especialmente de elementos tais como o nitrogênio, além do mascaramento que sofrem

diversas impurezas com as raias do silício ou óxidos de silício. Por exemplo, a detectibilidade do cobalto no espectro de massa por íons secundários está mascarado pela intensa raia do silício produzida pelas linhas de Si em $m/e=28$ e 29. A linha mais intensa do cobalto em $m/e=28$ corresponde a uma linha do Si_2 ; a próxima linha mais intensa do cobalto a $m/e=29,5$ está mascarada pelas intensas linhas do Si em $m/e=28$ e 29. Outra linha interessante mas que está mascarada pela linha $m/e=56$ do Si_2 é a do Fe, assim, vários elementos não podem ser caracterizados com este método. Felizmente, os elementos alcalinos, o cobre, alguns elementos de transição são facilmente caracterizados com este método, podendo dar uma boa idéia dos perfis de concentração destas impurezas porventura encontradas no silício após processamento por fusão zonal flutuante.

III.3.5.3. Espectroscopia Infravermelha

O carbono é eletricamente inativo no silício, enquanto que o oxigênio é uma impureza que tem comportamento térmico singular. O carbono ocupa sítios substitucionais enquanto que o oxigênio ocupa sítios intersticiais na rede cristalina do silício [124] formando configurações oxigênio silício não linear [125]. Esta configuração tem a tendência a formar Si_2O que é eletricamente inativo [124]. Entretanto, se o silício sofrer tratamento térmico a temperatura da ordem de $450^{\circ}C$, ocorre a formação de aglomerados de tal maneira que um complexo de forma SiO_2 , SiO_3 ou SiO_4 surgirá. Estes complexos comportam-se como doadores [125]. Por isto é importante a remoção destas impurezas a uma faixa de concentração em que estes fenômenos sejam desprezíveis.

Como método de caracterização destas duas impurezas no silício processado, fez-se uso da absorção no infravermelho por meio de um espectrofotômetro PERKIN 180, de duplo feixe, que varre uma faixa de número de onda de 2000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , figura III.30.

O oxigênio tem seu pico de absorção característico a $9\text{ }\mu\text{m}$ (número de onda de 1100 cm^{-1}). Próximo deste situa-se uma forte banda de absorção da rede (vibrações silício-oxigênio). Para que se realize a separação destas duas bandas, basta efetuar a

comparação das amostras em teste com uma outra de referência sem oxigênio.

Por sua vez, o carbono tem seu pico de absorção no silício em 605 cm^{-1} (comprimento de onda de $16,5 \mu\text{m}$). Da mesma maneira que o oxigênio a banda do carbono está próxima da forte banda de absorção das vibrações silício-carbono, e o procedimento para a eliminação desta é semelhante ao do oxigênio.

Utilizou-se neste trabalho como referência uma amostra proveniente da DOW CORNING, cuja espessura é de $1,004 \text{ mm}$ produzida segundo o fornecedor pela fusão zonal flutuante a vácuo cuja concentração tanto do oxigênio como do carbono, situava-se abaixo de 10^{15} cm^{-3} . A figura III.31, ilustra esta amostra de referência, juntamente com duas outras antes da realização das medidas.

Realizou-se varredura de 1200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , utilizando a máxima velocidade da ordem de 360 números de ondas por hora. Foram realizadas medidas em amostras retiradas nas porções iniciais, intermediárias e finais das barras, no sentido do avanço da zona fundida flutuante.

Para calcular a concentração tanto do oxigênio intersticial como do carbono substitucional, fez-se uso das fórmulas:

$$\begin{aligned} \text{ppm de O} &= 9,6\alpha & \text{átomos/cm}^3 &= 4,81 \times 10^{17} \alpha \\ \text{ppm de C} &= 2,2\alpha & \text{átomos/cm}^3 &= 1,1 \times 10^{17} \alpha \end{aligned} \quad (3.14)$$

onde

$$\alpha = \frac{1}{X} \ln \frac{I_0}{I} \quad (3.15)$$

e, α =coeficiente de absorção em cm^{-1} , X =espessura das amostras em cm , I_0 =intensidade da radiação da linha de base a transmitância zero e I =intensidade medida do pico da banda de absorção à linha de transmitância zero.

III.3.5.4. Técnicas Experimentais

Após o término do processamento, as barras foram retirada

das da câmara de fusão e sofreram limpeza com tricloroetileno e acetona, sendo a seguir levadas a uma serra a base de diamante, com objetivo de se obter lâminas com espessura de 2,0mm em corte transversal. Estas foram cortadas a distâncias de 10 em 10mm a partir do início da barra.

A seguir com um dispositivo especialmente construído, conforme ilustra a figura III.32, realizou-se processamento de polimento objetivando atingir a espessura da amostra padrão. Estas foram polidas com pó de diamante de 2 μm até atingir uma superfície ópticamente polida.

III.3.5.5. Vantagens e Desvantagens do Método

É o método característico para a detecção destas duas impurezas no silício.

TABELA III.1

CARACTERÍSTICAS DO CIRCUITO DO GERADOR DE INDUÇÃO

Capacitores

C_1	- TA	3000	pf
C_2	- TA	800	pf
C_3	- TA	3000	pf
C_4	- TA	3000	pf
C_5	- Disco	360	pf
C_6	- 02NF	5	KV

Transformador T_1 - Transformador de impedância com L_1 com 5 espiras construído com tubo 5//6

Válvula tipo 3CX 5000 H3 série C7X1038 - EIMAC

Diodos tipo - 5KHE 7500 13300 - 1,2 - SEMIKRON

Trafo AT - tipo - 12A00 9 - EASA

Trafo FL - tipo - 11A00 6 - EASA

Trafo força - tipo - 12A002 - FR

Rele de tempo - tipo - coil - AB - 15SE6 2X

Condensador filtro - 3X360 pf - 1 NF - 12 KV - ITP1000 - 2CTC3000

Condensador grade - terra - .02NF - 54V TORRE

Condensador de Acoplamento - 1XTC 3000

Condensador Tank - 2X5A3000 - 1X 800 pf

Resistência de grade - 4500 ohms - 600 watts

TABELA III.2

NÍVEIS DE IMPUREZA DO PRÉ-AQUECEDOR DE GRAFITE

IMPUREZAS	CONCENTRAÇÃO MÁXIMA (PPM)
Alumínio	n.d.
Boro	n.d.
Cálcio	n.d.
Cobre	n.d.
Ferro	n.d.
Chumbo	n.d.
Magnésio	0,2
Manganês	n.d.
Potássio	n.d.
Silício	0,3
Prata	n.d.
Sódio	n.d.
Estanho	n.d.
Titânio	n.d.
Vanádio	n.d.

Fornecedor - Altmann Importação e Comércio.

TABELA III.3

ANÁLISE DE IMPUREZAS DO TITÂNIO UTILIZADO PARA A
PURIFICAÇÃO DO ARGÔNIO

IMPUREZA	CONCENTRAÇÃO (% MÁXIMA)
C	0,08
N	0,03
O	0,25
H	0,015
Fe	0,20
Ti (balanceado)	99,425

PS - Segundo análise fornecida pelo agente fornecedor (TiFab).

TABELA III.4

ENERGIAS DE IONIZAÇÃO DAS IMPUREZAS RASAS NO SILÍCIO

IMPUREZAS	E_t (eV)	
	TÉRMICA	ÓPTICA
DOADORES		
Li	0,033	
P	0,044	0,045
As	0,049	0,053
Sb	0,039	0,043
Bi	0,069	
ACEITADORES		
B	0,045	0,046
Al	0,057	0,067
Ga	0,065	0,071
In	0,16	0,154

TABELA III.5

ESTADO DE CARGA DOS NÍVEIS PROFUNDOS EM TERMOS DE SUA
OCUPAÇÃO ELETRÔNICA

	CHEIO	VAZIO
Doador	Neutro	Positivo
Aceitador	Negativo	Neutro

TABELA III.6

ORDEM DE GRANDEZA DA SECÇÃO RETA DE CAPTURA PARA CENTROS
EM VÁRIOS ESTADOS DE CARGA

Atrativa	10^{-14} cm^2
Neutra	$10^{-16} \text{ cm}^2 - 10^{-17} \text{ cm}^2$
Repulsiva	10^{-19} cm^2

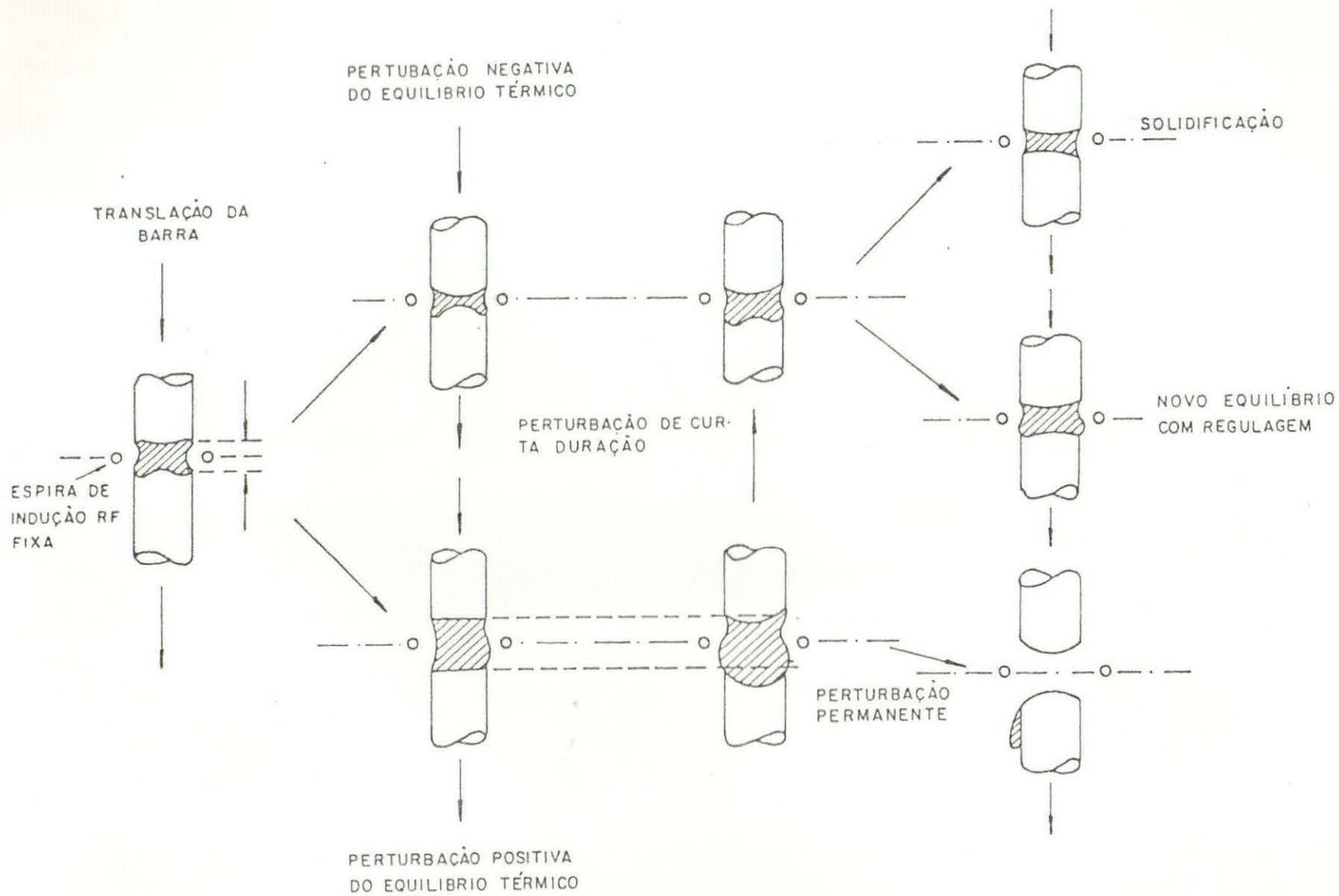


Figura III.1 - Evolução de uma zona fundida submetida a perturbações do equilíbrio térmico durante o transcorrer da passada da mesma ao longo de uma barra cilíndrica.

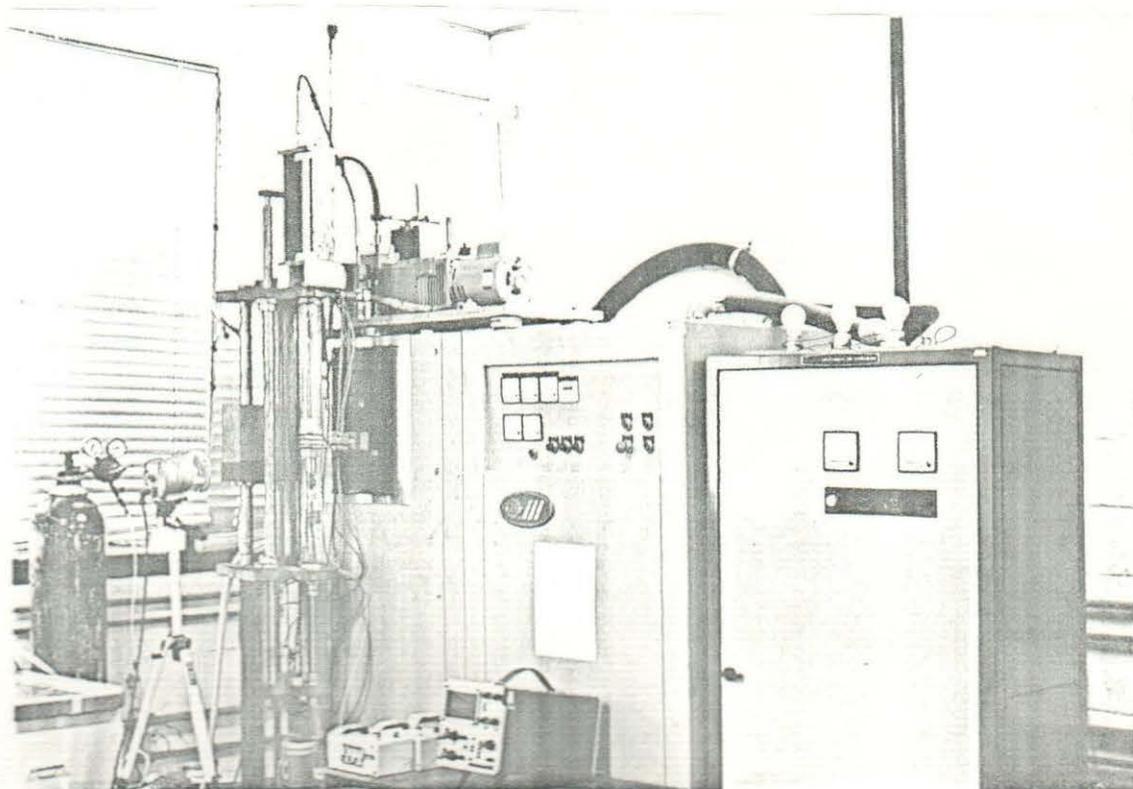
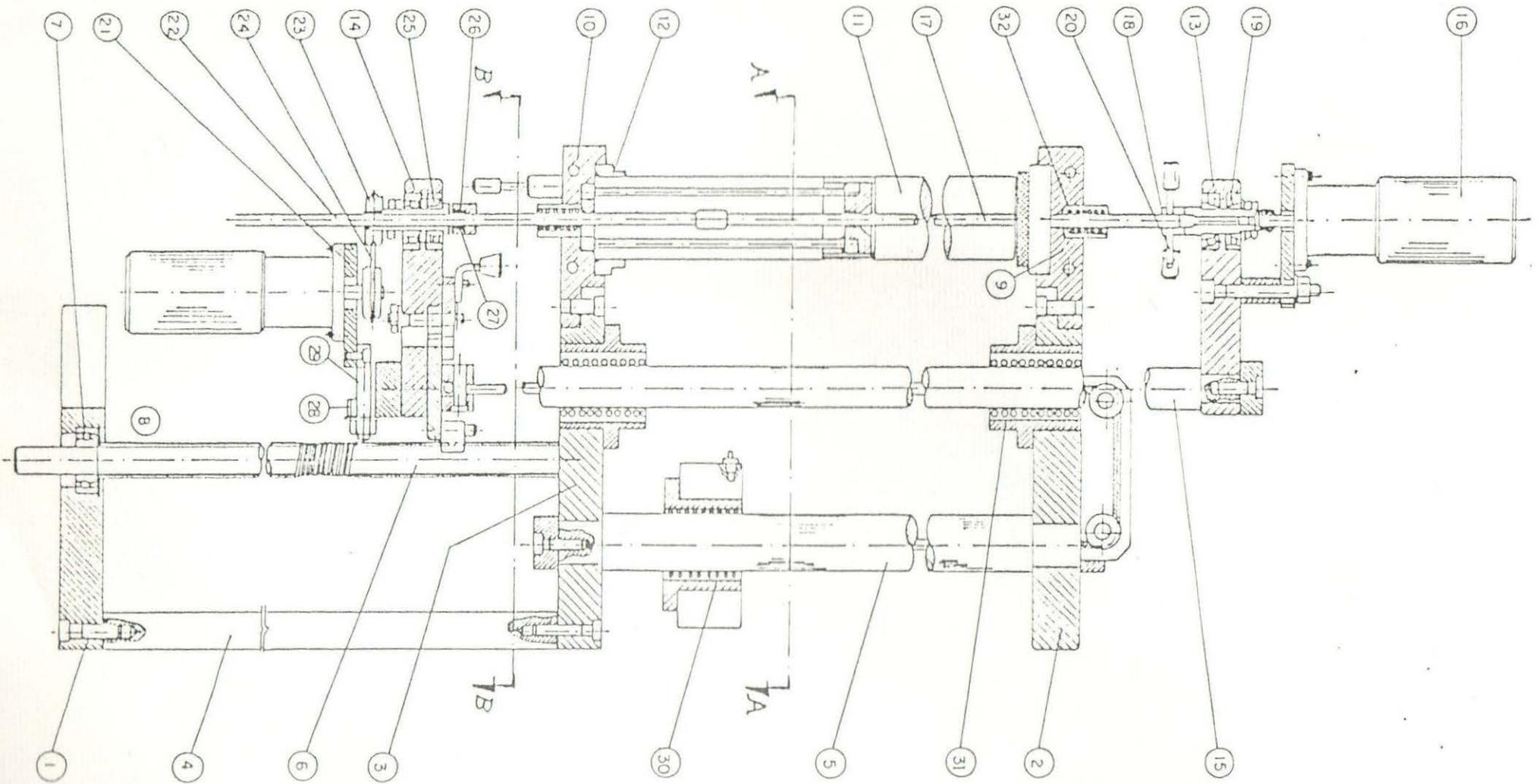
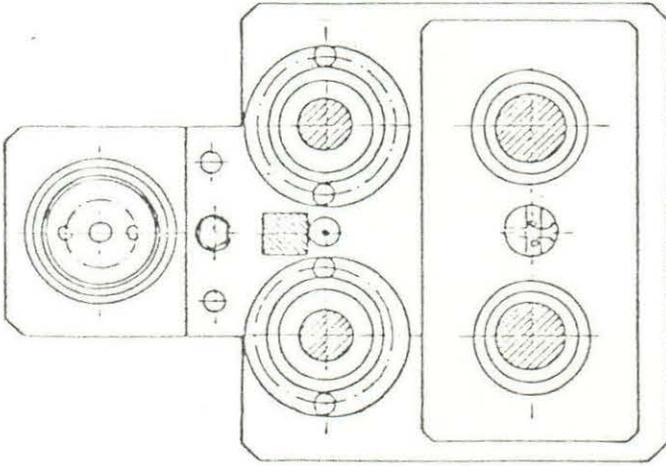


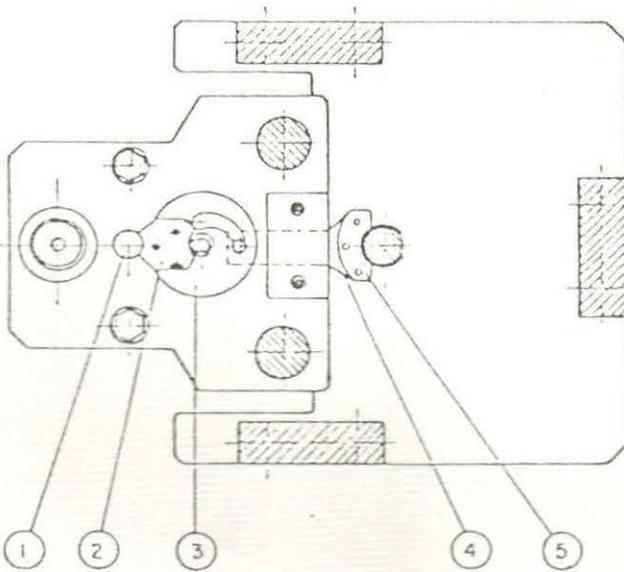
Figura III.2 - Vistas parciais dos equipamentos utilizados na fusão zonal flutuante do silício.

- A - Fonte RF (15 Kw, 4 MHz)
- B - Controlador de Potência a SCR
- C - Sistema de Movimentação
- D - Sistema de controle da atmosfera.



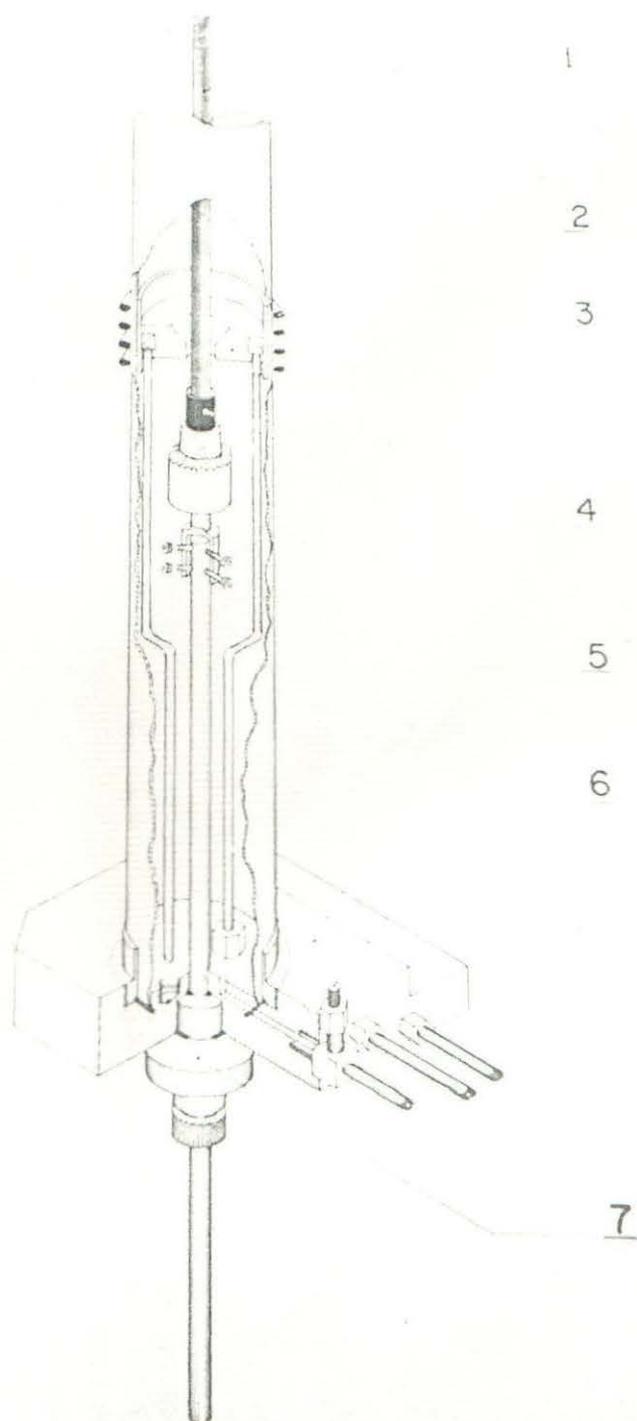


CORTE AA



CORTE BB

Fig. III.4



FORNO DE FUSÃO ZONAL FLUTUANTE

Figura III.5 - Câmara de fusão. (1) Barra de silício; (2) espira de indução (3) concentrador RF; (4) Pré-aquecedor (5) Flange inferior; (7) Selo "Silson".

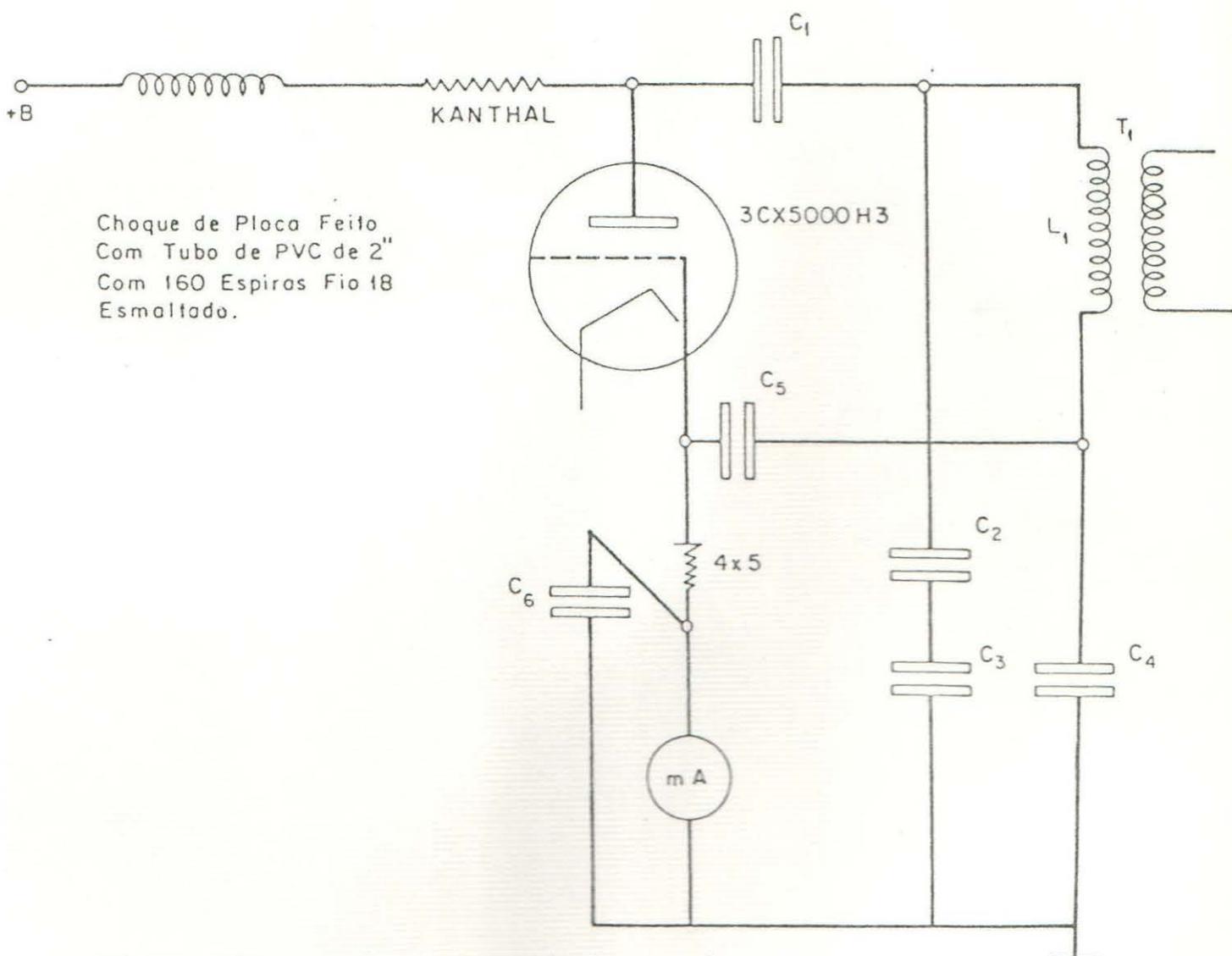


Figura III.6 - Circuito tank do gerador

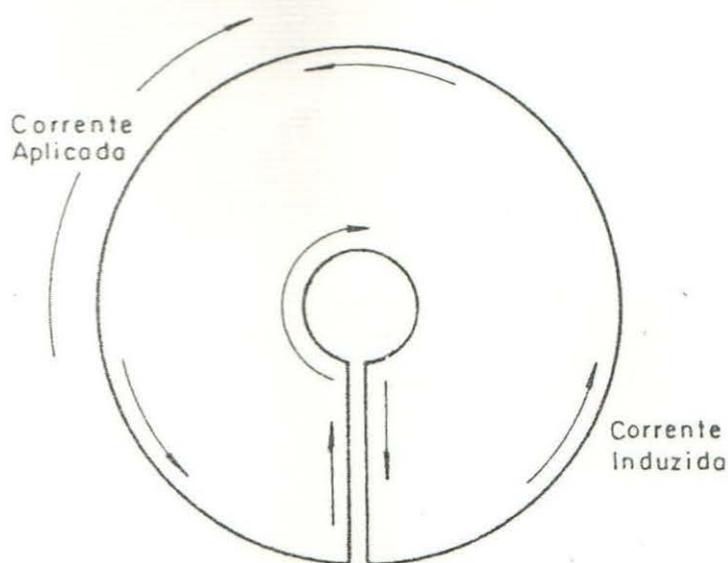


Figura III.7 - Fluxo de correntes de "Eddy" na superfície do concentrador.

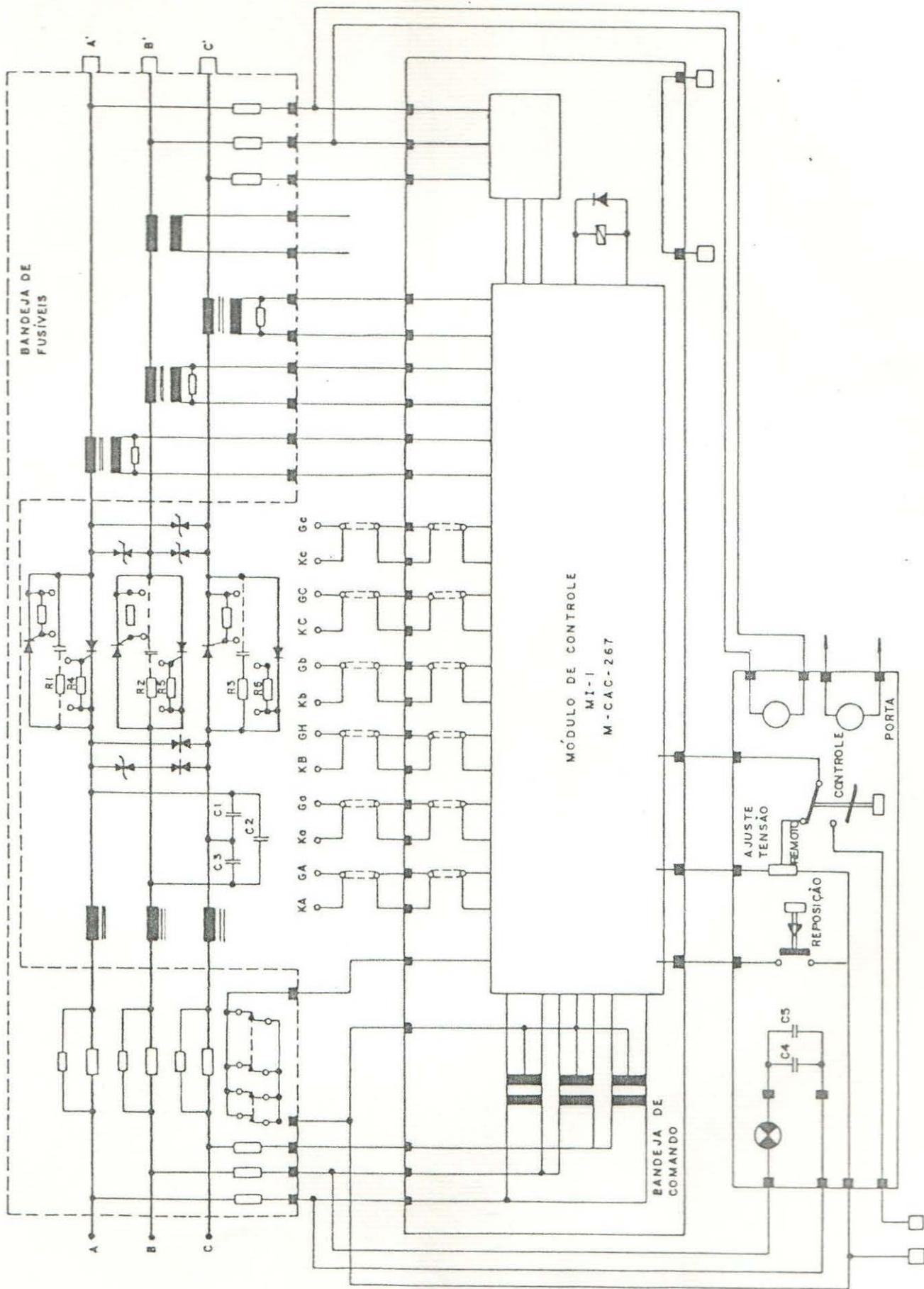


Figura III.8 - Esquema do circuito do controlador de potência.

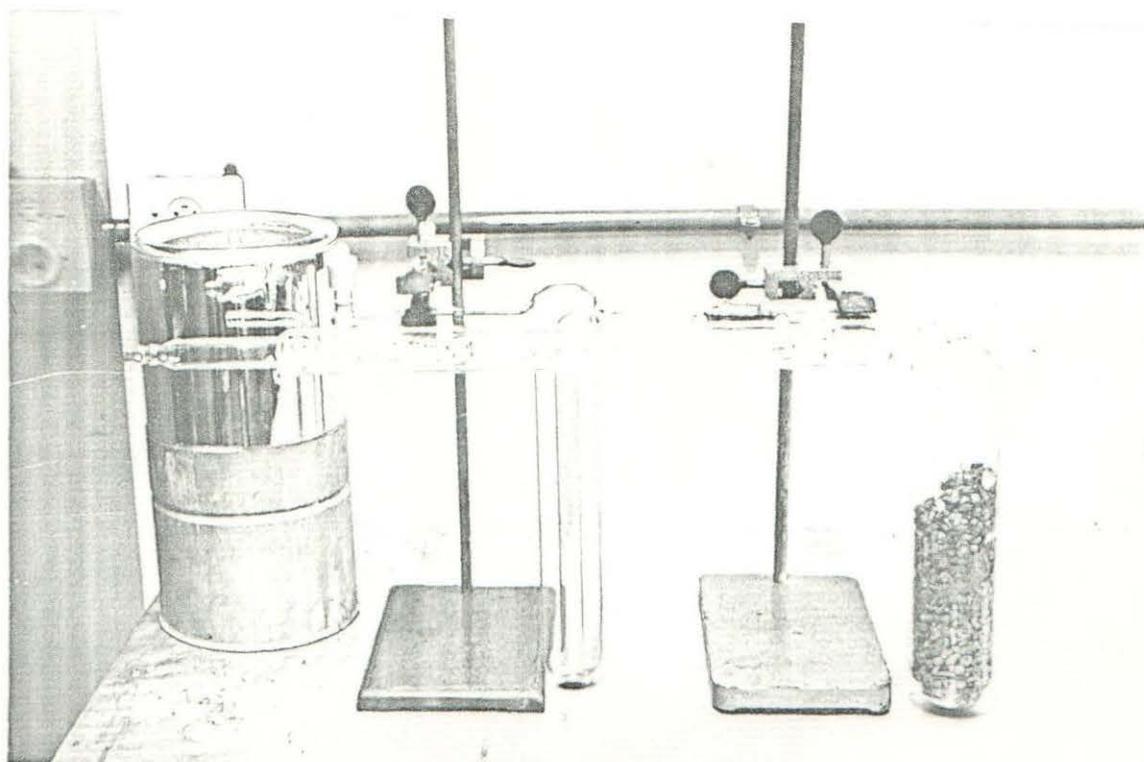


Figura II.9(a) - Purificador de argônio, mostrando os traps de argônio e de nitrogênio líquido.

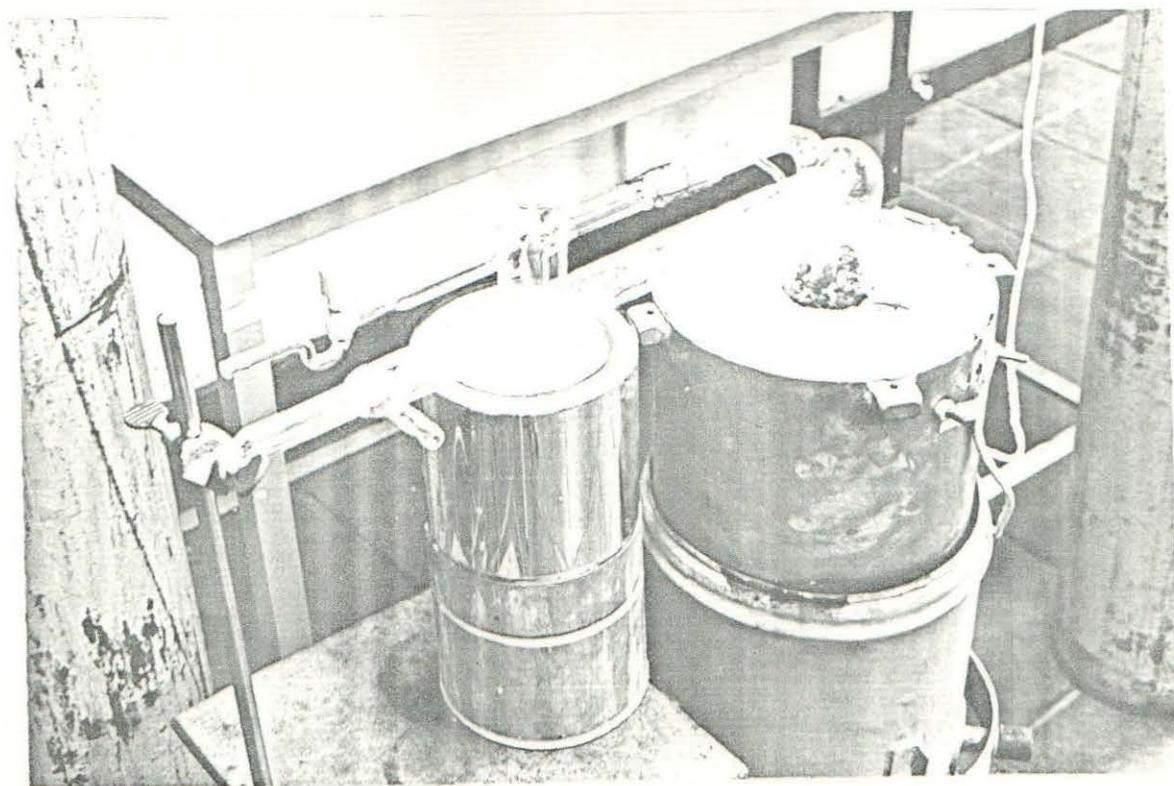


Figura III.9(b) - Subsistema de controle de atmosfera inerte pronto para entrar em operação.

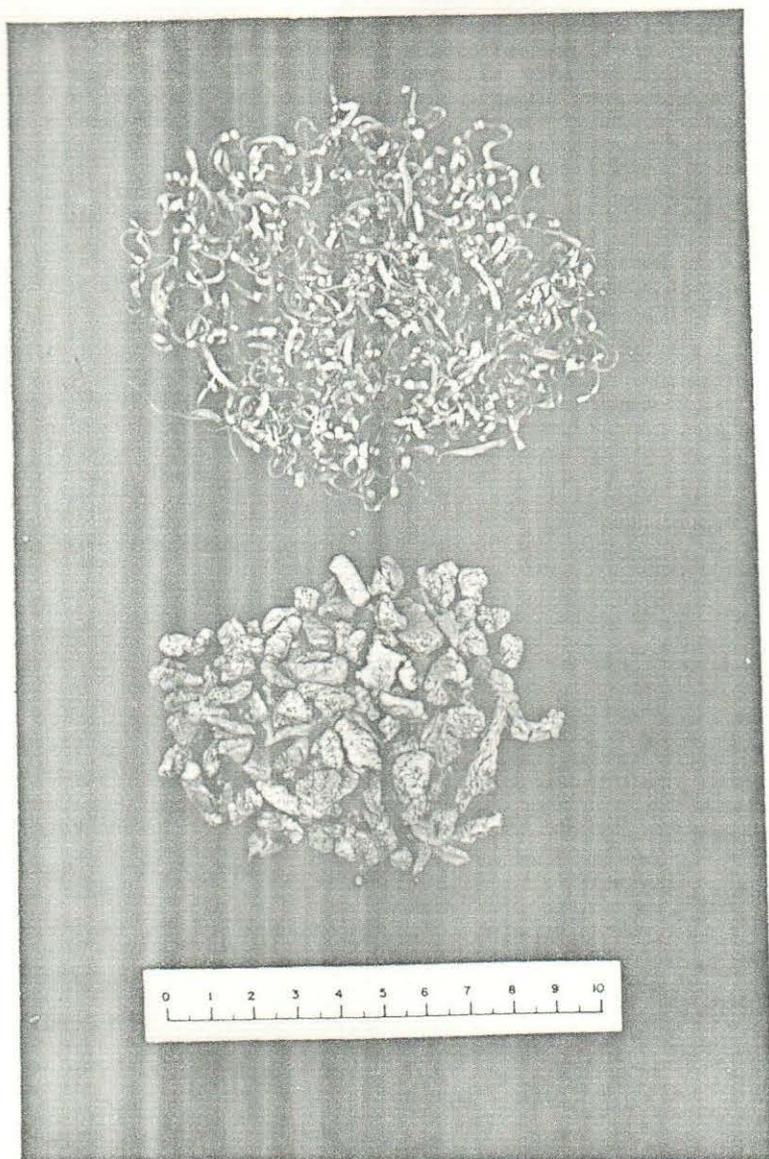


Figura III.10 - Titânio em cavacos e na forma de esponja, utilizados para a purificação do argônio.

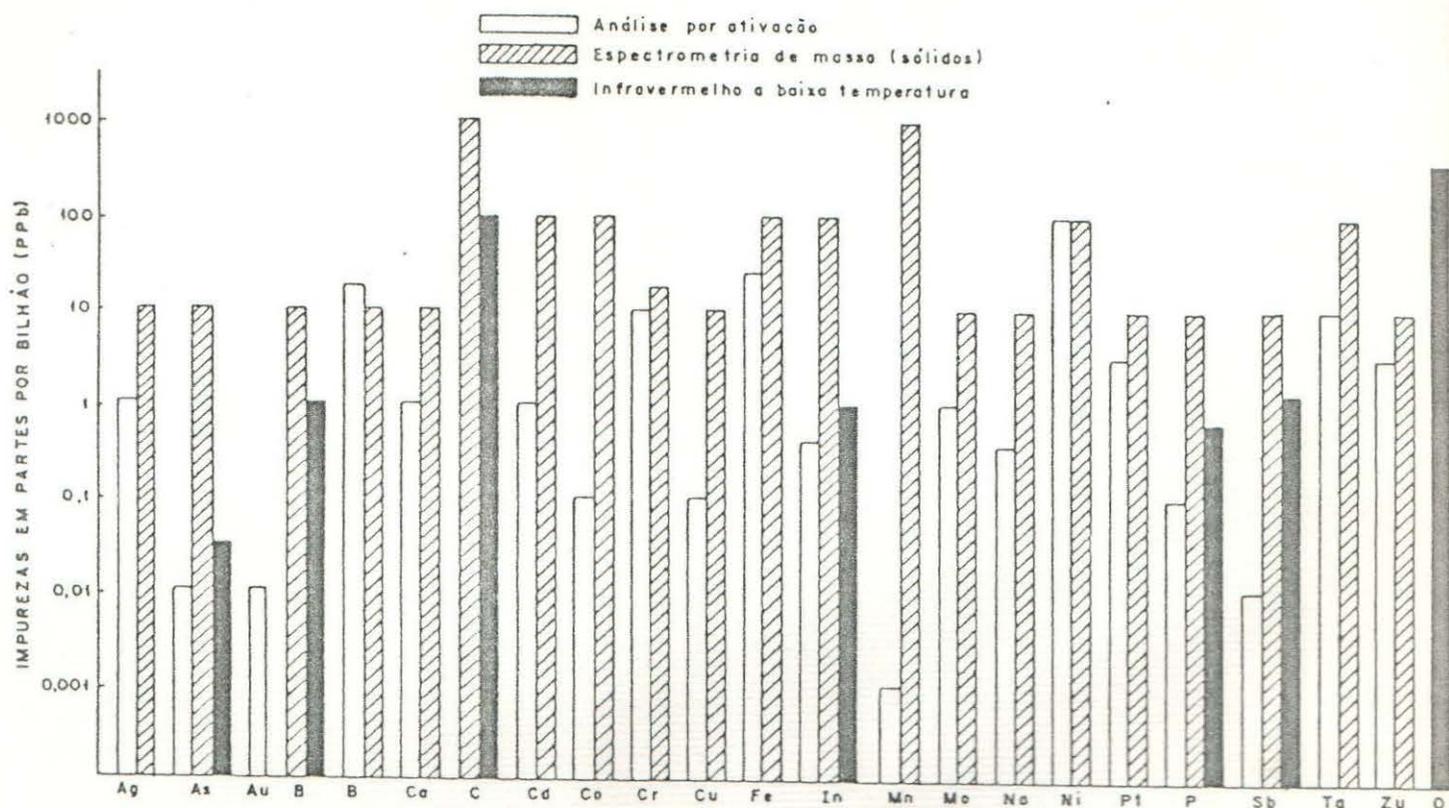


Figura III.11 - Limite de detectibilidade de vários solutos no silício em três diferentes métodos de análises.

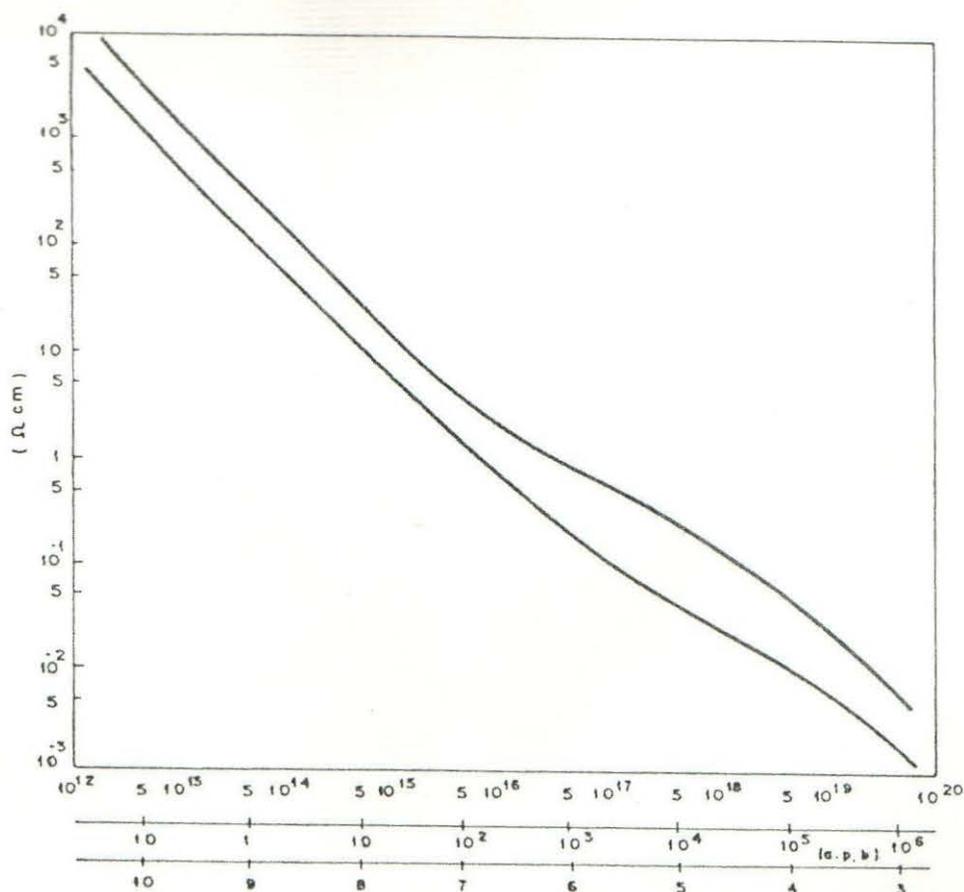


Figura III.12 - Relação entre a resistividade e a densidade das impurezas.

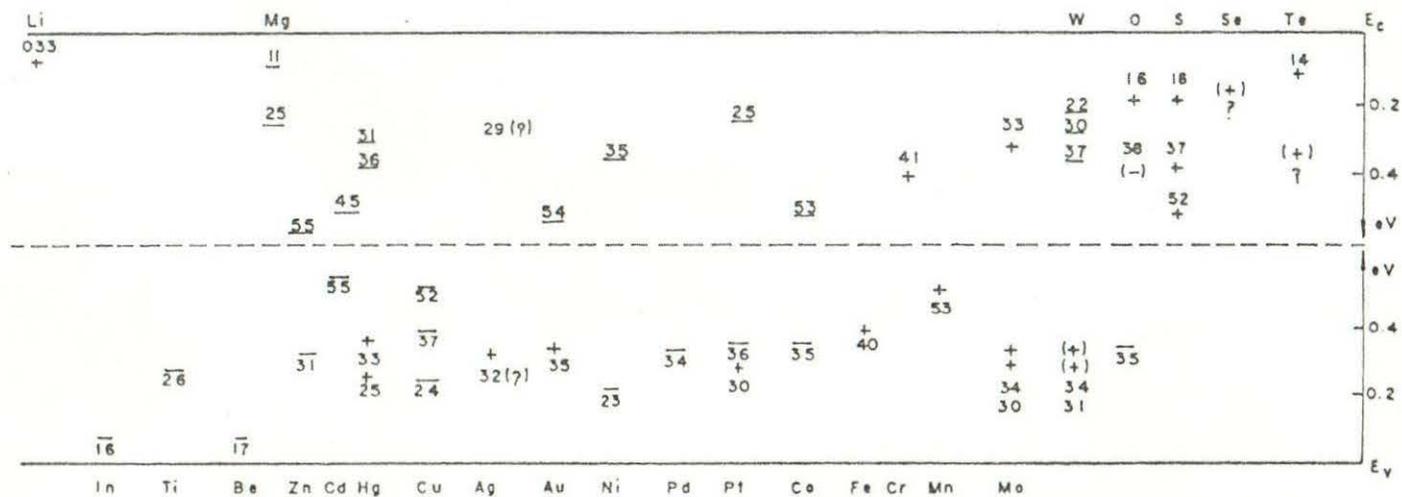


Figura III.13 - Níveis de energia dos níveis profundos. Os símbolos + e - indicam níveis doador e aceitador, respectivamente.

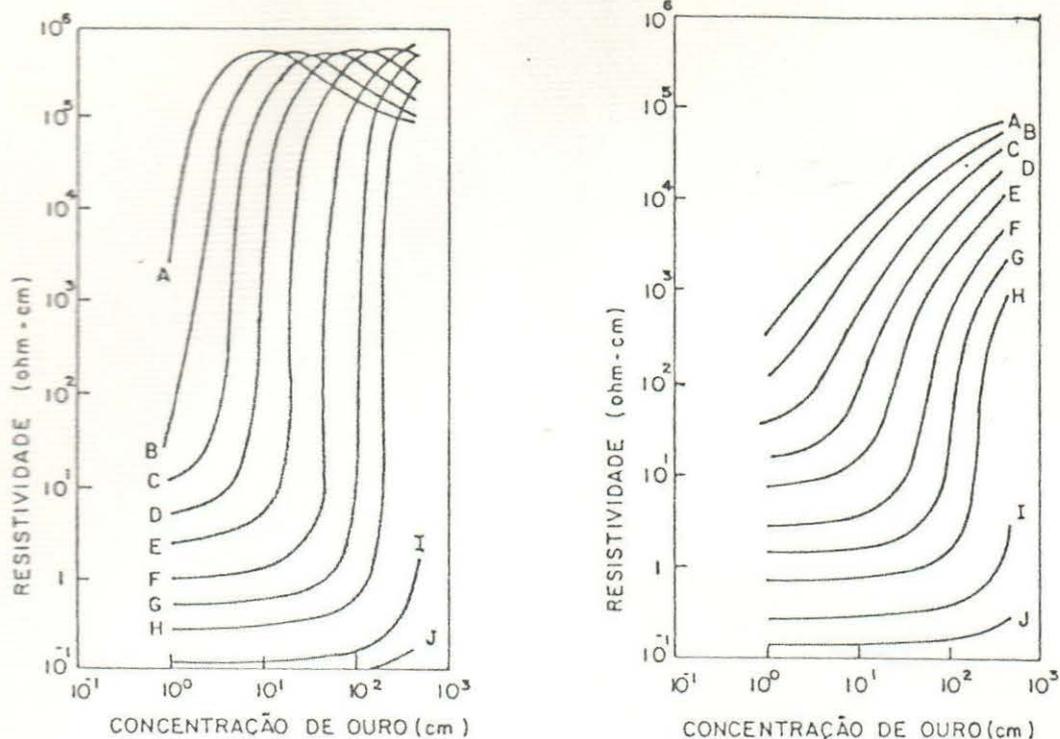


Figura III.14 - Valores da resistividade em função da concentração do ouro, no silício. Em (a) silício tipo n (fósforo). Em (b) silício tipo p (boro). As concentrações para ambos os gráficos foram A= $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, B= $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, C= $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; E= $2 \cdot 10^{15}$, F= $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, G= $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, H= $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, I= $5 \cdot 10^{16}$, J= $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

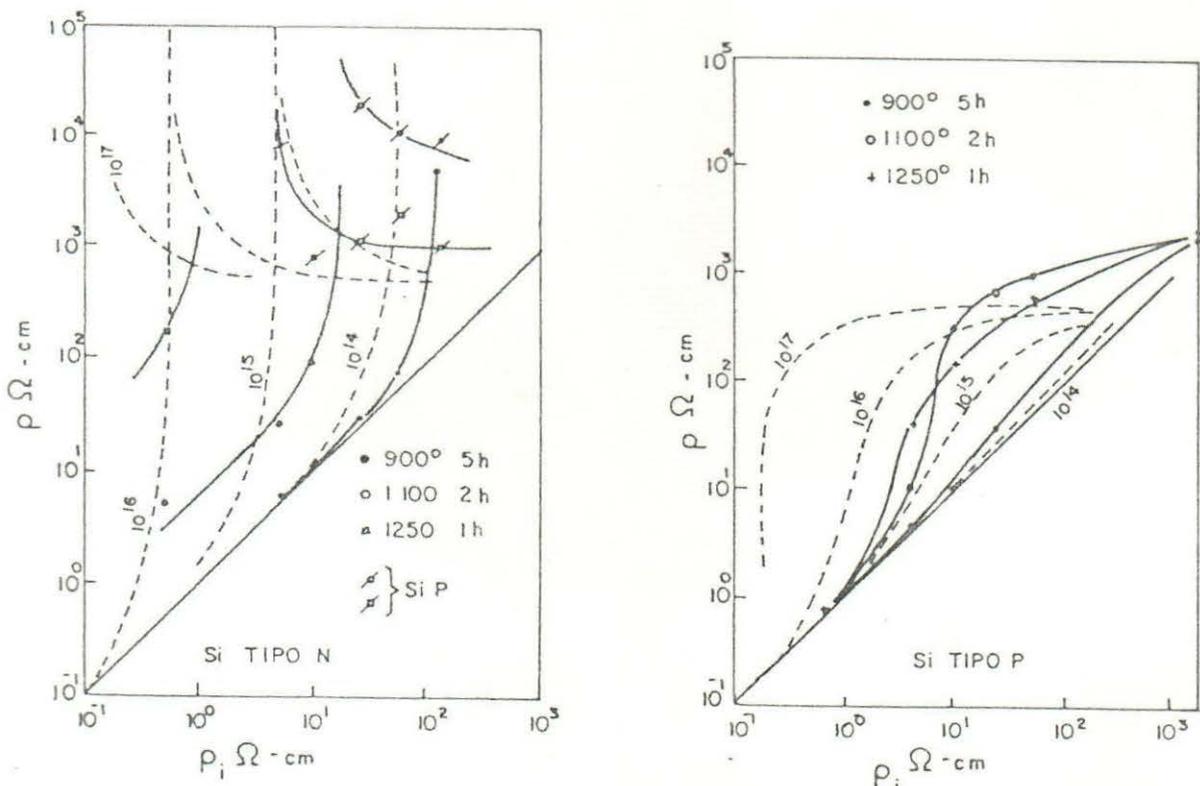


Figura III.15. - Valores calculados de resistividade comparado com dados experimentais do efeito da platina no silício. Em (a) silício tipo n, em (b) silício tipo p (linha tracejada - calculada, linha sólida - experimental).

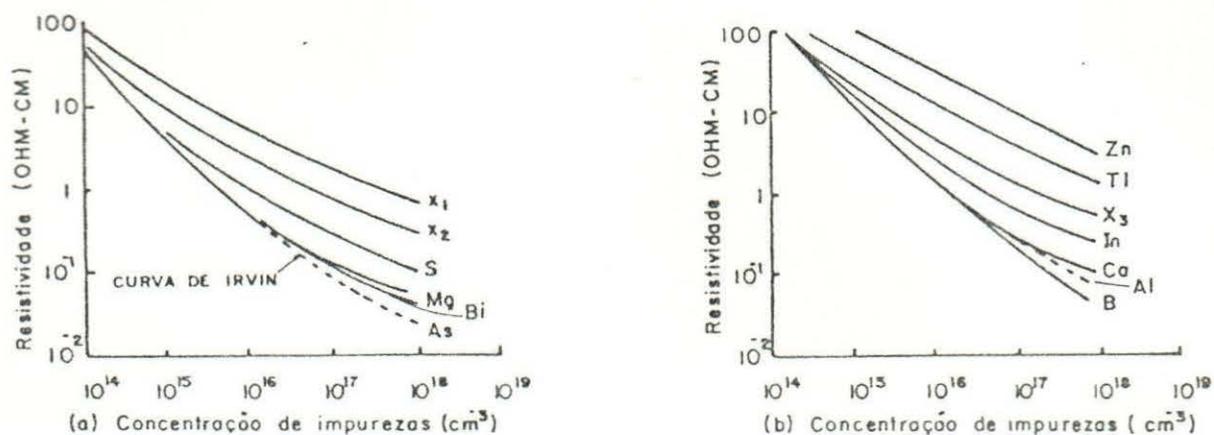


Figura III.16(a) - Resistividade em função da concentração das impurezas tipo n. (b) resistividade em função da concentração das impurezas tipo p.

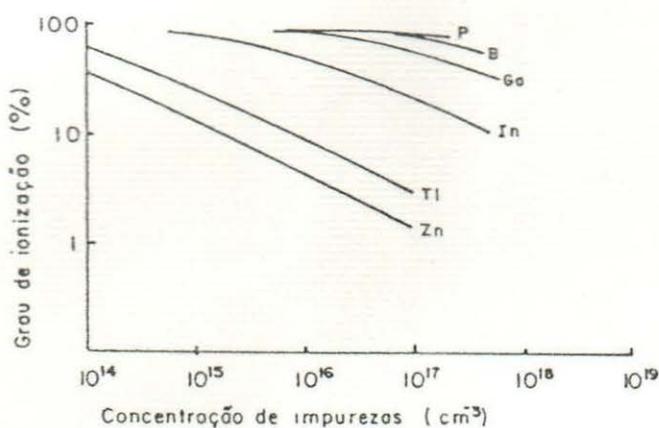


Figura III.16(c) - Ionização a 300 K em função da concentração das impurezas.

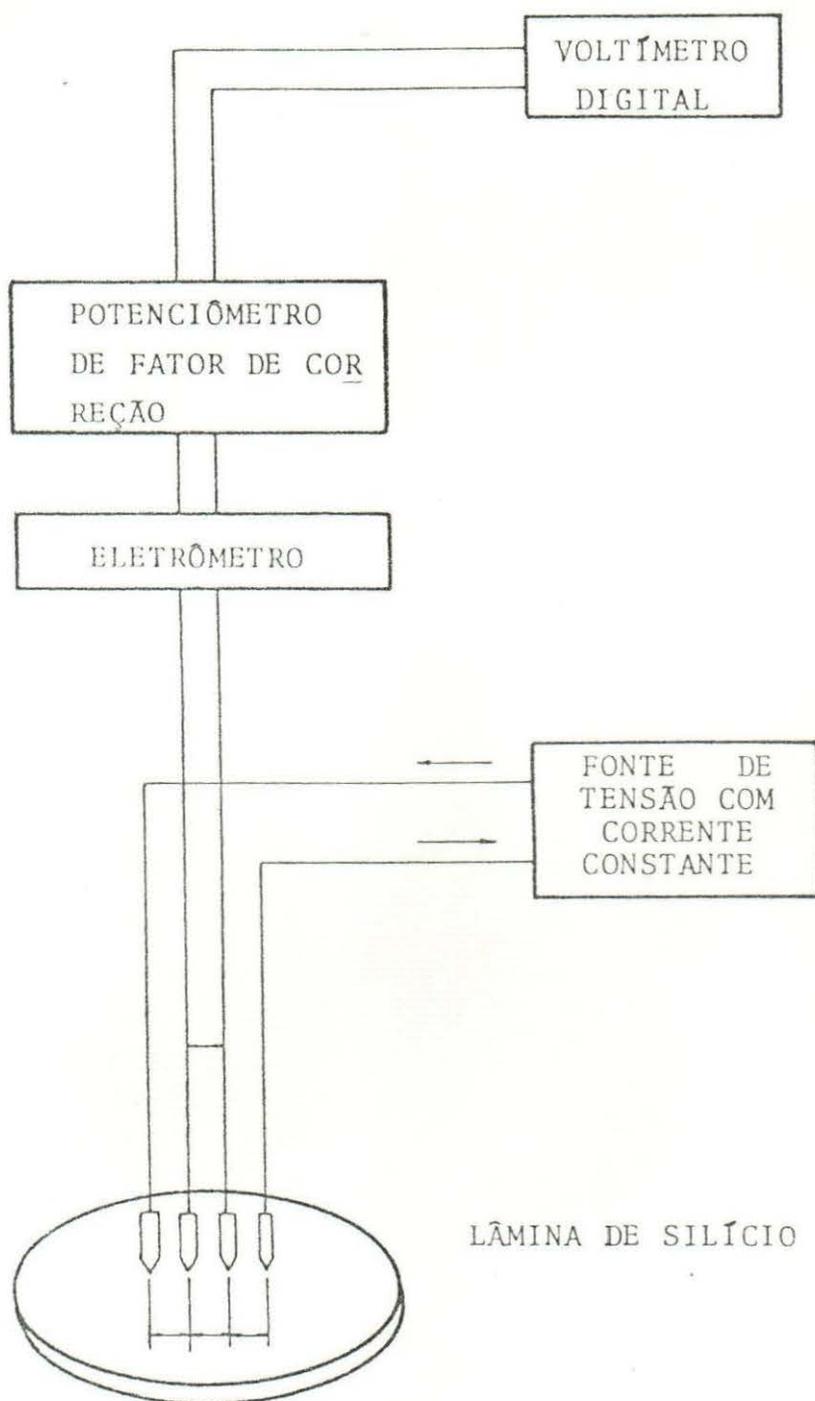


Figura III.17 - Diagrama de bloco do sistema digital da medida de resistividade pelo método das quatro pontas.

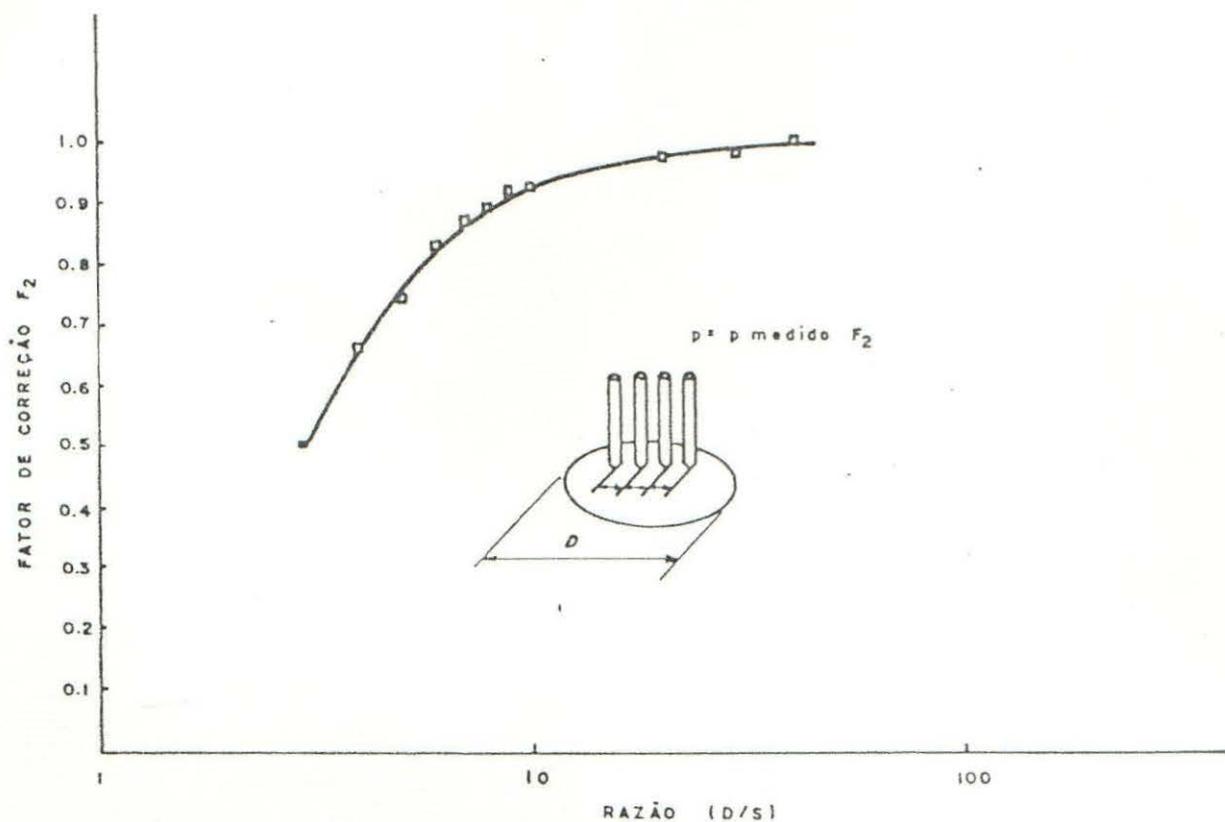


Figura III.18(a) - Fator de correção para as quatro pontas centradas em uma amostra circular de diâmetro D .

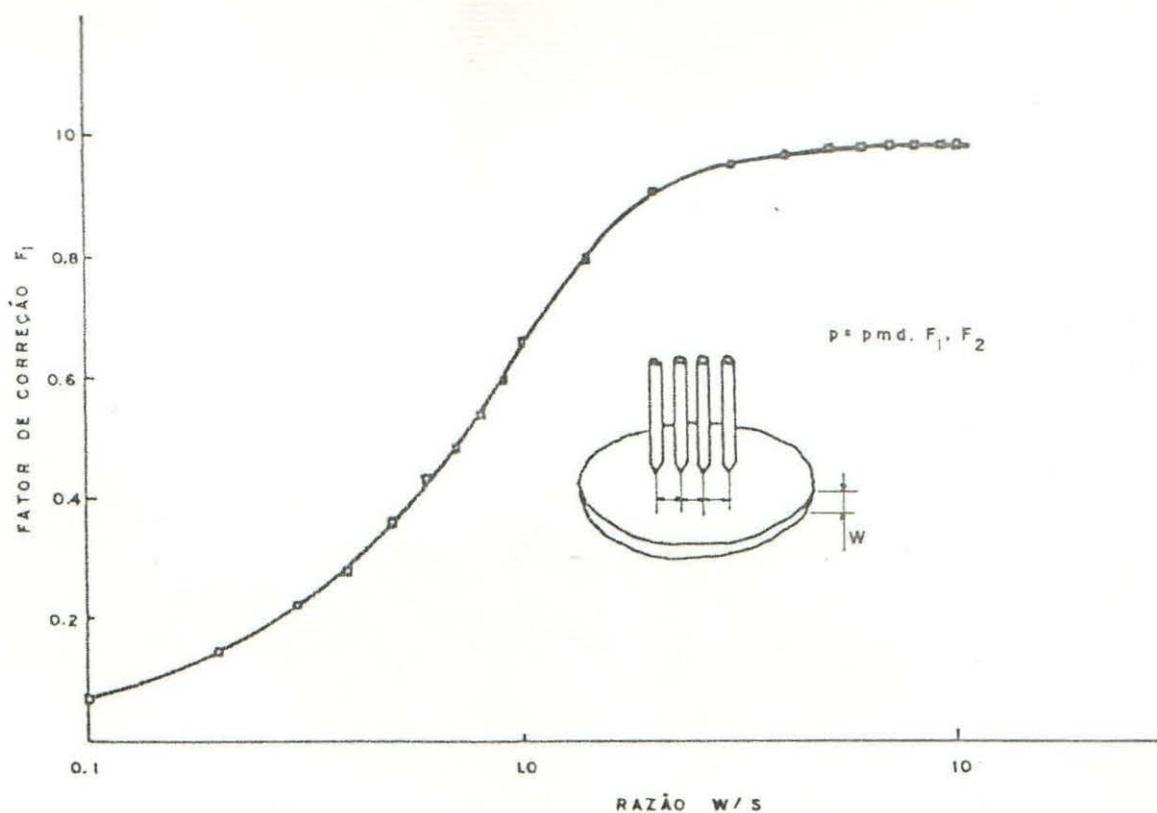


Figura III.18(b) - Fator de correção para lâmina de espessura w .

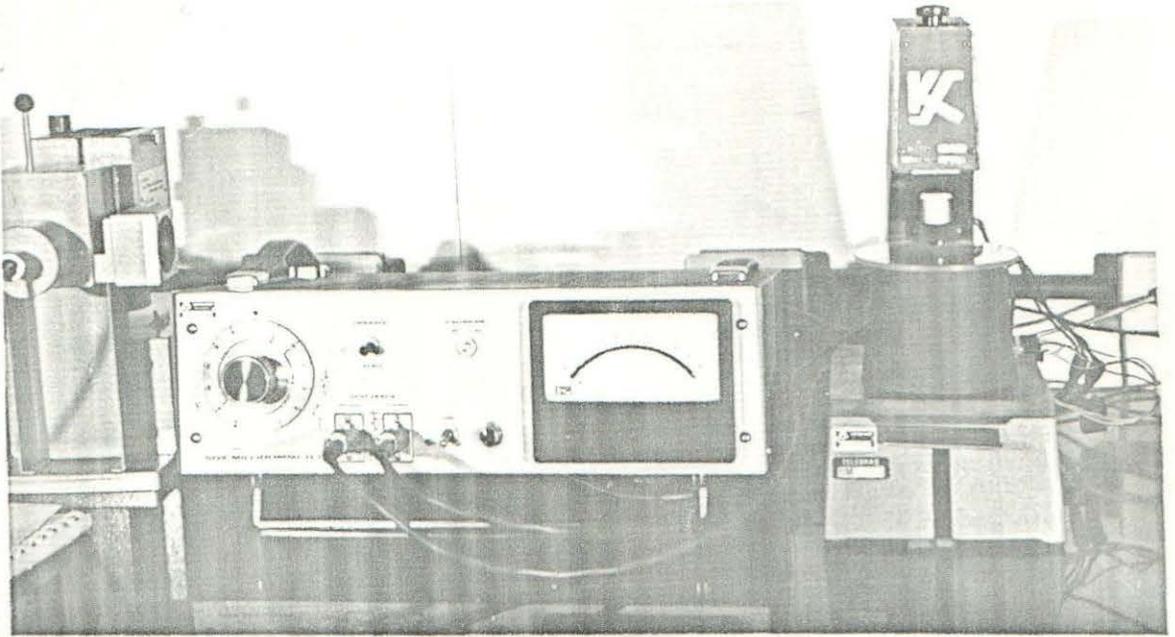


Figura III.19(a) - Sistema de medidas da resistividade pelo método das quatro pontas.

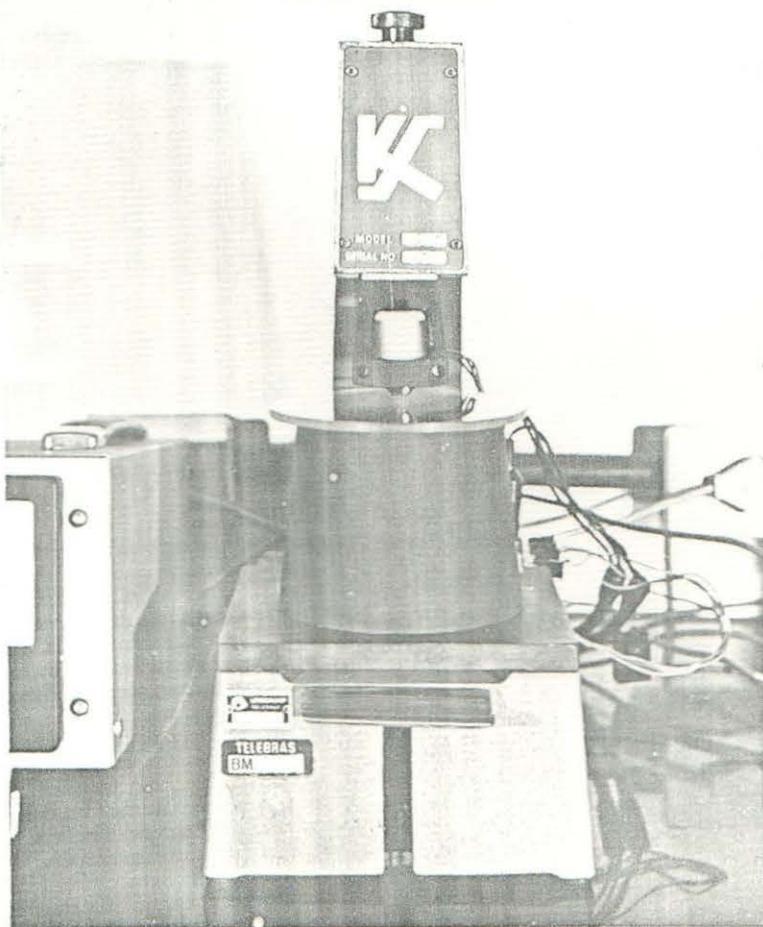


Figura III.19(b) - Cabeçote do sistema de quatro pontas.

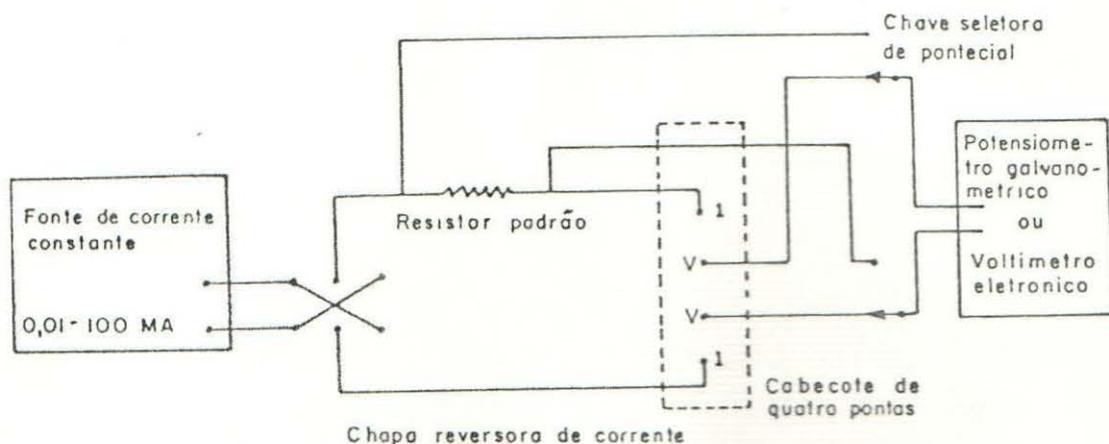


Figura III.20 - Circuito elétrico para a realização das medidas de resistividade (quatro pontas).

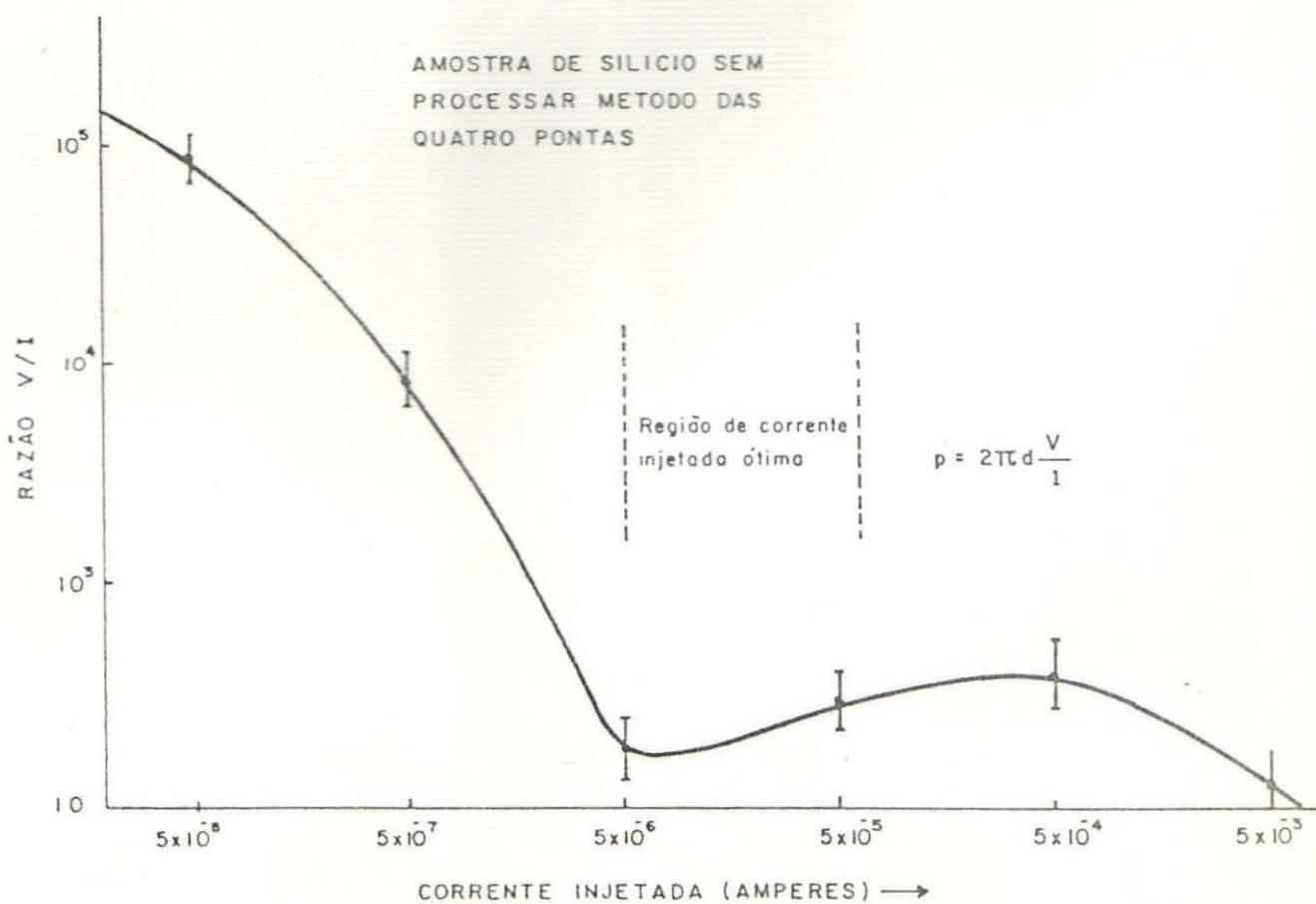


Figura III.21 - Gráfico representativo da V/I em função da corrente injetada com objetivos de encontrar a corrente ótima injetada.

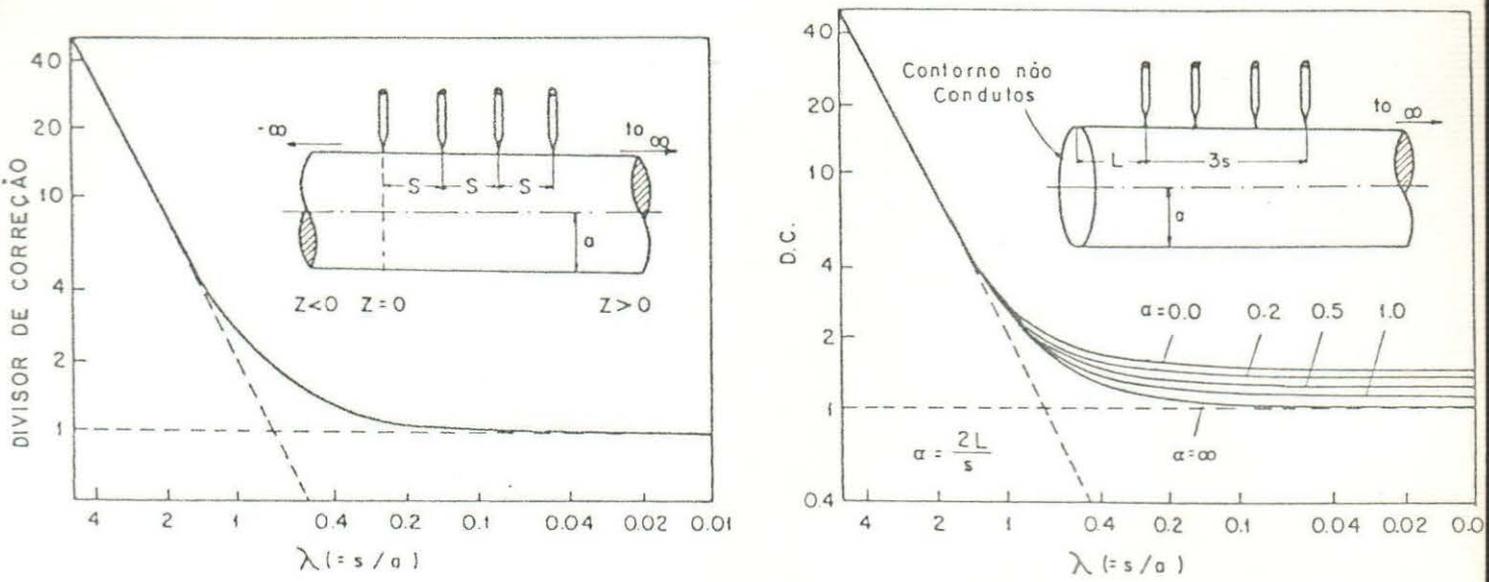


Figura III.22 - (a) Divisores de correção para um cilindro de comprimento infinito. (b) Divisores de correção para um cilindro de comprimento semi infinito com uma borda não condutora.

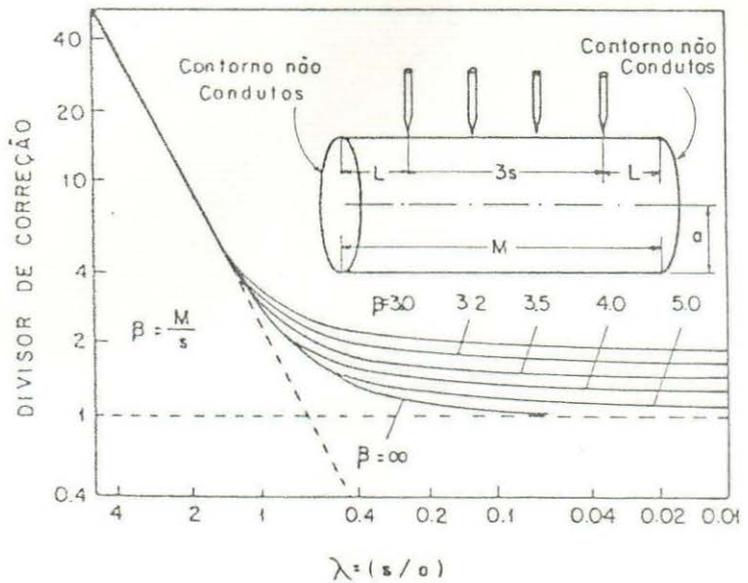


Figura III.23 - Divisores de correção para um cilindro de comprimento finito com duas bordas não condutoras.

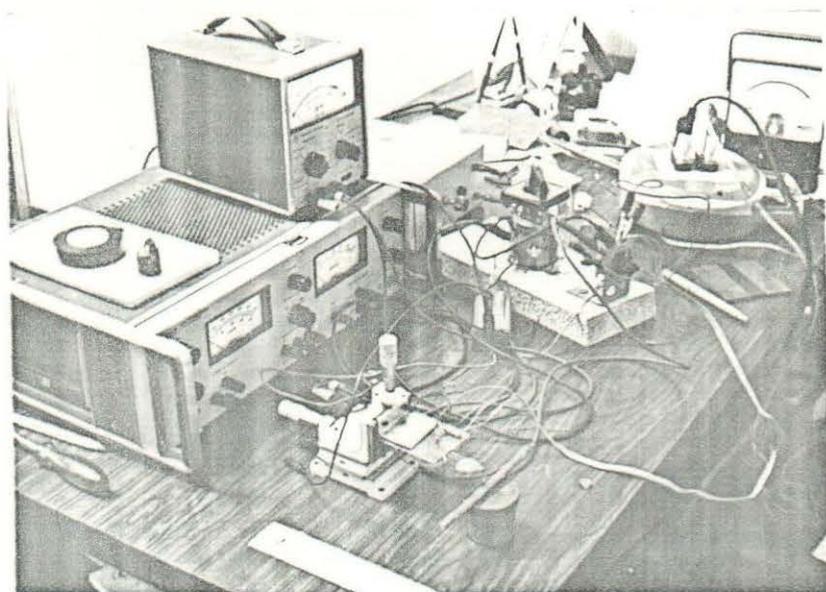


Figura III.24(a) - Equipamentos utilizados para a produção das descargas elétricas nas pontas, objetivando a produção de contatos elétricos ôhmicos ("electroformer").

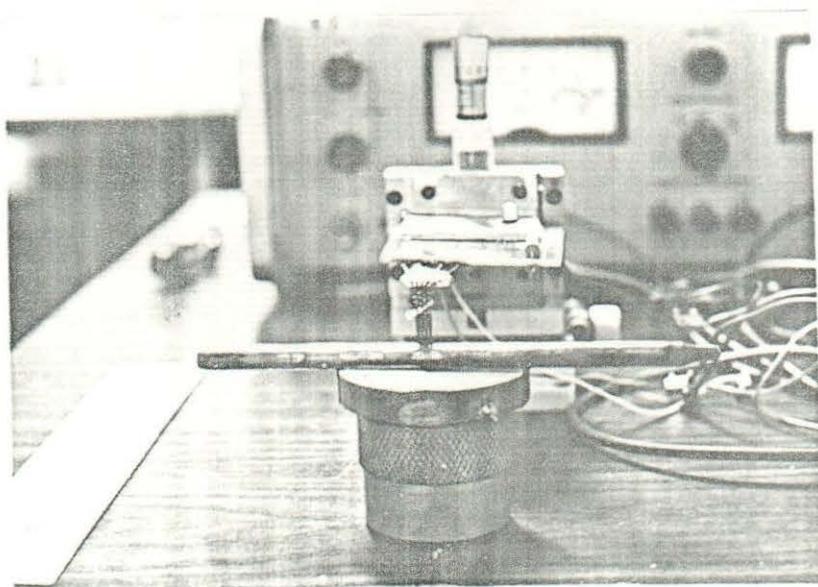


Figura III.24(b) - Detalhe das quatro pontas de prova na superfície de uma barra de silício durante as descargas elétricas pelo capacitor.

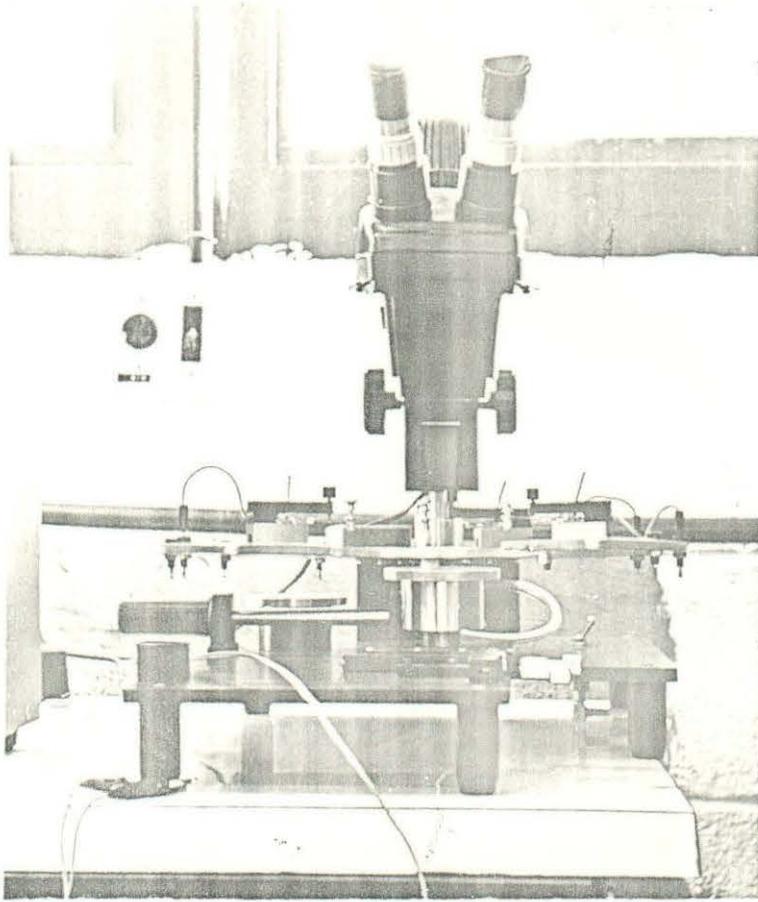


Figura III.25(a) - Sistema multipontas utilizado para a realização das medidas da resistência dispersa.



Figura III.25(b) - Mesa do sistema multipontas em mais detalhes.

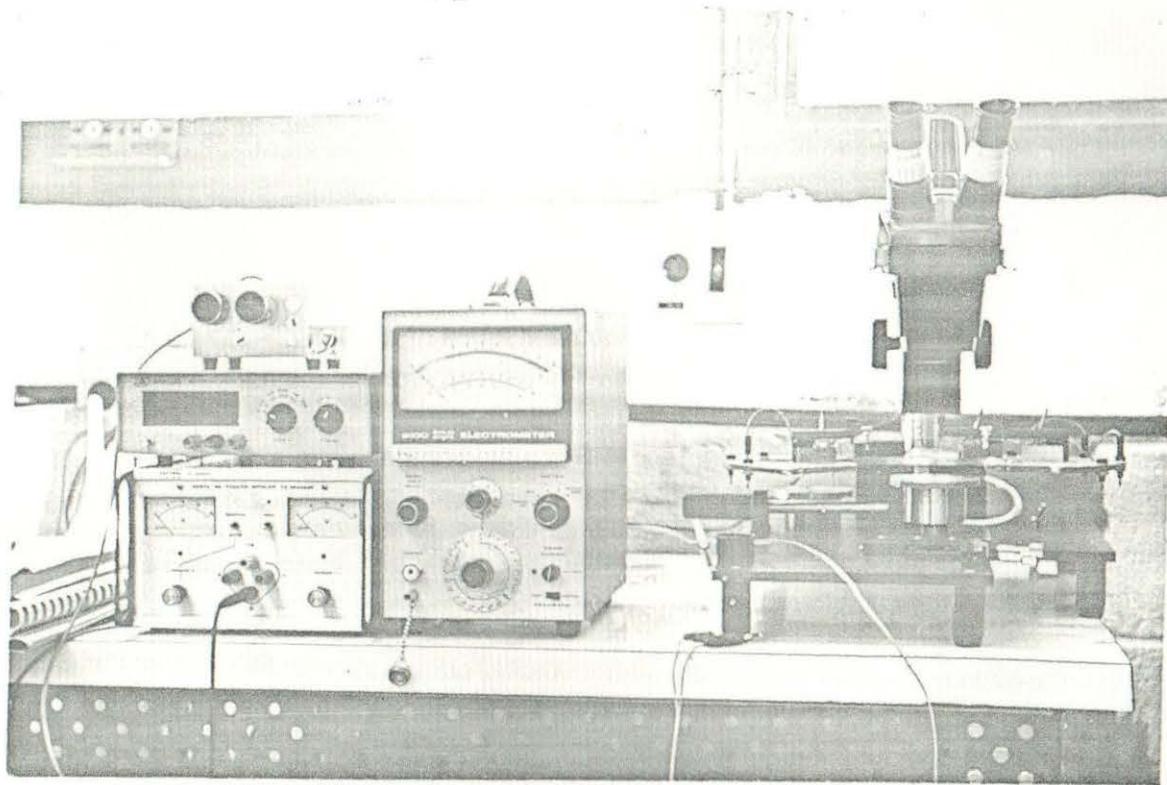


Figura III.25(c) Equipamentos utilizados para medidas da resistência dispersa pelo método das duas pontas. A direita observa-se o sistema multipontas, e a esquerda a fonte de corrente e o multivoltímetro.

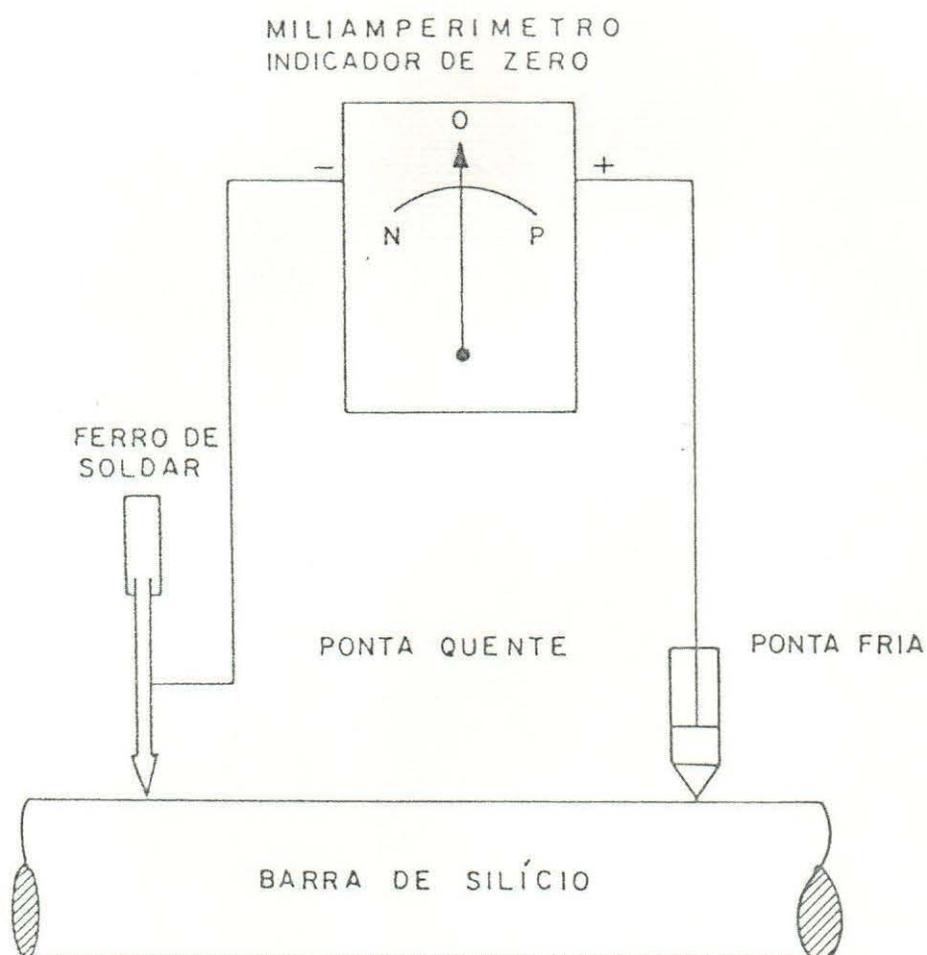


Figura III.26 - Dispositivo para a determinação do tipo de condutividade de nossas barras de silício - Para silício tipo N a ponta quente deverá ser conectada no Borne + do miliamperímetro.

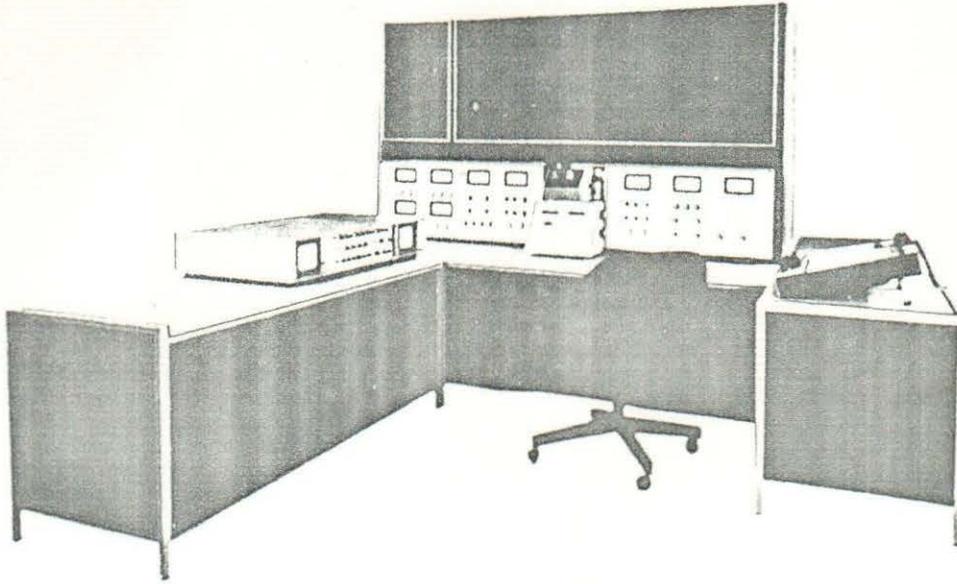


Figura III.27(a) Microsonda iônica ARL (Applied Research Laboratories) utilizada para a caracterização do silício processado pela fusão zonal flutuante.

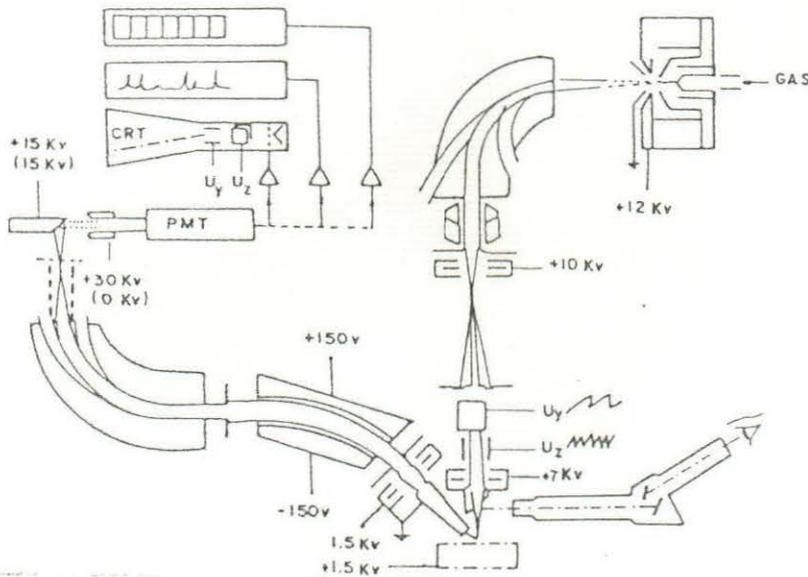


Figura III.27(b) - Diagrama esquemático da microsonda iônica ARL (Applied Research Laboratories). PMT - Foto multiplicadora. CRT - Tubo de raios catódicos (V_x, V_y, V'_x, V'_y) voltagem de varredura.

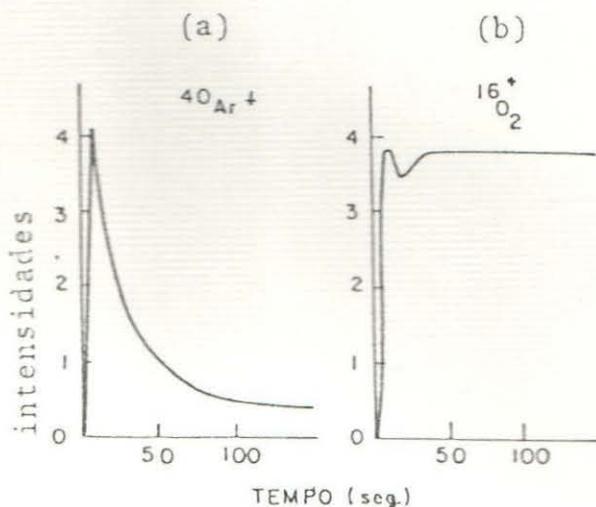


Figura III.28(a) - Variação da intensidade dos íons positivos de Alumínio arrancados de uma amostra de alumínio pura por intermédio de íons de Ar positivos, em função do tempo. (b) Idem, com íons O^- negativos.

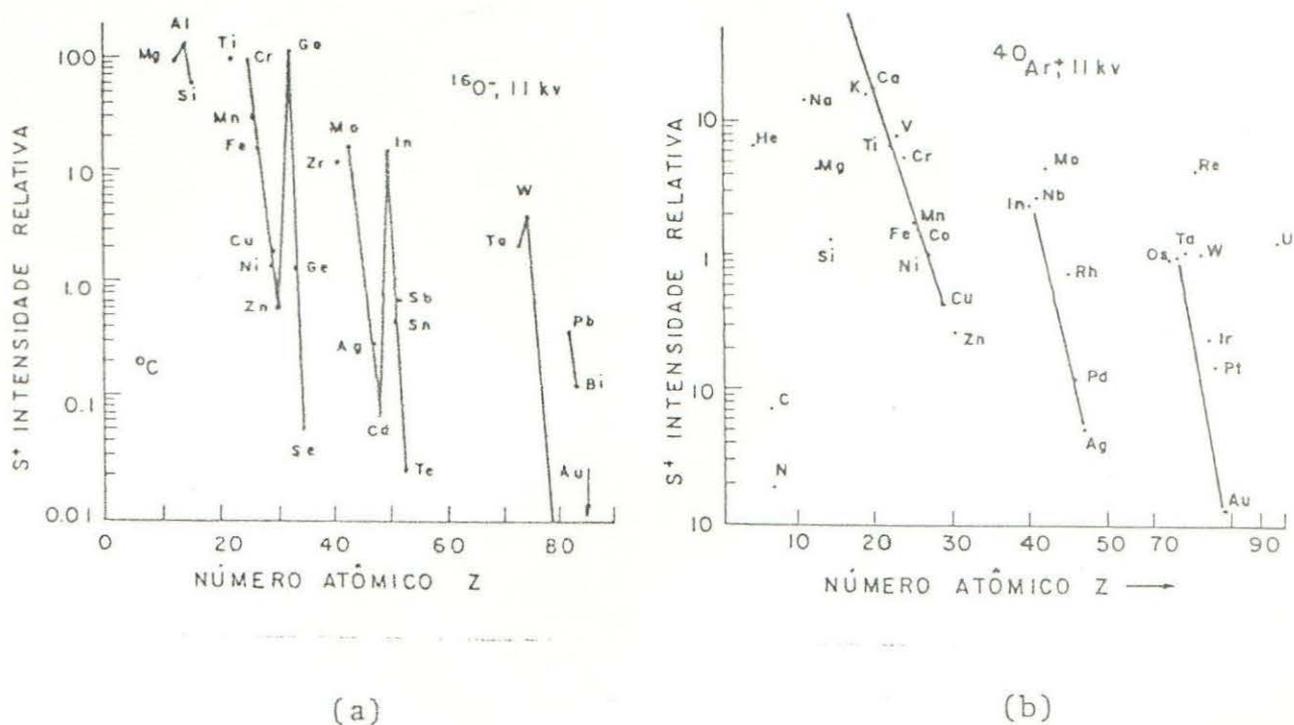


Figura III.28(b) - Intensidades relativas dos íons positivos arrancados de elementos químicos puros, por intermédio de íons bombardeantes: (a) íon O^- e em (b) íons Ar. As intensidades foram corrigidas para abundâncias isotópicas naturais.

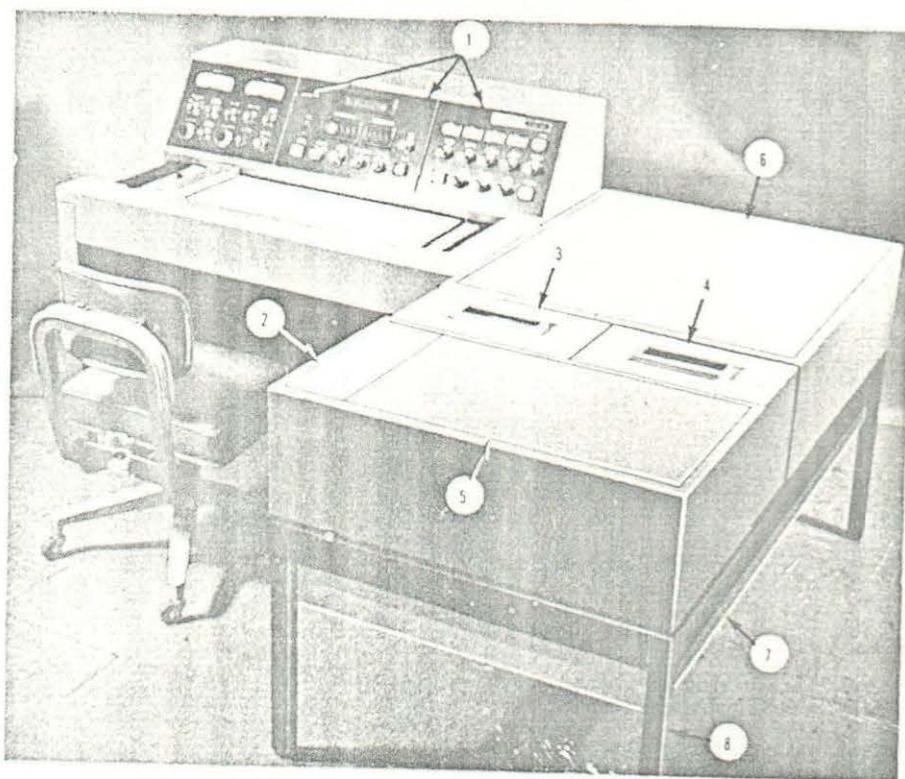


Figura III.30 - Espectrômetro Infravermelho PERKIN 180

(1) Console dos painéis de controle; (2) Cobertura dos controles, (3) Posicionamento da amostra; (4) Posicionamento da amostra de referência; (5) Cobertura do fotômetro; (6) Cobertura do monocromador (7) Borda removível; (8) Pé removível.



Figura III.31 - Amostras de silício que serão caracterizadas pela espectrometria infravermelha, juntamente com uma amostra de referência.

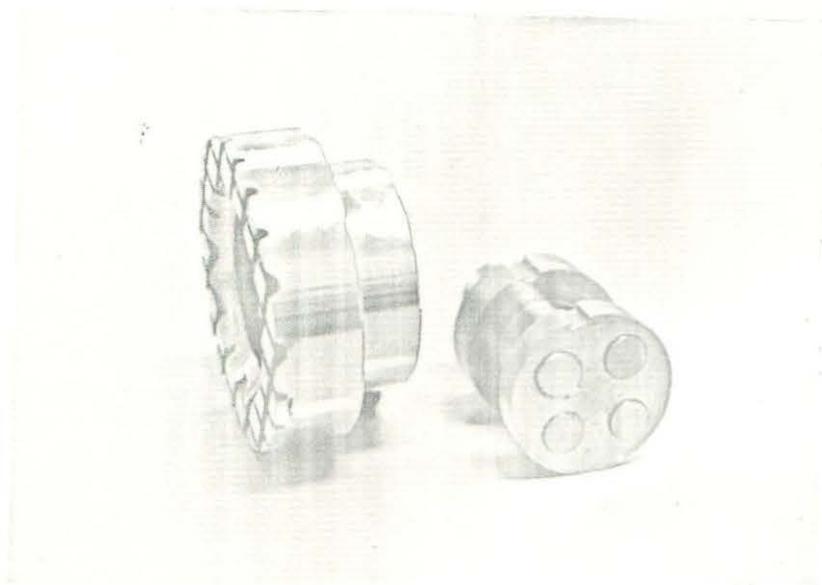


Figura III.32 - Dispositivo para polimento das amostras de silício para caracterização pela espectrometria infravermelha.

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NA FUSÃO ZONAL FLUTUANTE DO SILÍCIO

Neste capítulo, conforme os objetivos deste trabalho, são apresentados e analisados os resultados obtidos na fusão zonal flutuante do silício, na seguinte sequência:

- IV.1 - Parâmetros experimentais na fusão zonal flutuante:
 - IV.1.1 - Influência da atmosfera.
 - IV.1.2 - Influência da forma da espira de indução.
 - IV.1.3 - Influência do diâmetro interno do concentrador de campo RF.
 - IV.1.4 - Influência do comprimento externo da zona fundida flutuante.
 - IV.1.5 - Influência da rotação da barra de silício.
 - IV.1.6 - Influência da velocidade de avanço da zona fundida.
- IV.2 - Caracterização do silício processado por fusão zonal flutuante:
 - IV.2.1 - Caracterização por métodos não específicos
 - IV.2.1.1 - Produção e caracterização de contatos elétricos ôhmicos.
 - IV.2.1.2 - Perfil de resistividade elétrica pelo método das quatro pontas (transversal).
 - IV.2.1.3 - Perfil de resistividade elétrica pelo método das quatro pontas (superficial).
 - IV.2.1.4 - Perfil de resistividade elétrica pelo método da resistência dispersa (radial).
 - IV.2.2 - Caracterização por métodos específicos
 - IV.2.2.1 - Espectrometria de massa de íons secundários
 - IV.2.2.2 - Espectrometria infravermelha.

IV.1. PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NA FUSÃO ZONAL FLUTUANTE

Neste trabalho, foram realizados inicialmente diversos estudos relacionados com os parâmetros que influenciam o processamento por fusão zonal flutuante do silício, conforme estudado no capítulo II.3. Estudou-se os efeitos sobre a forma tanto da zona fundida flutuante como da interface de solidificação e de fusão variando os seguintes parâmetros [98]: efeito da variação da atmosfera e da pressão da câmara de fusão, efeito da forma da espira de indução, efeitos do diâmetro interno do concentrador de campo RF em relação a superfície da barra, das variações das rotações das porções inferiores e superiores da barra em relação a zona fundida flutuante, efeitos do comprimento da zona fundida e da velocidade de avanço na zona fundida flutuante. Constatou-se forte interdependência entre todos estes parâmetros, então para melhor compreensão recorreu-se a modelos qualitativos (esquemáticos).

IV.1.1. Influência da Atmosfera na Fusão Zonal Flutuante

Durante as experiências iniciais com a fusão zonal flutuante, verificou-se que a atmosfera no interior da câmara de fusão era de importância capital para a realização do processo com sucesso. Utilizou-se barras de silício de duas procedências: barras de alta pureza (grau eletrônico) cuja resistividade situava-se em torno de 200 ohms.cm, com diâmetros de 6,0mm e comprimentos de 200mm, barras estas importadas e que serviram para encontrar os parâmetros ótimos do processamento, e barras nacionais (produzidas no laboratório de obtenção e deposição do projeto MGE que sofreram processamento pela deposição química do HSiCl_3 , cuja resistividade inicial, situava-se em torno de 2,0 ohms.cm, com diâmetros de 10mm e comprimentos de 200mm [98]).

Ambas sofreram processamento com velocidades de avanço da zona fundida de 4,0 cm/hora, rotação inferior de 22 rpm e superior de 11 rpm, permitindo assim o estudo das seguintes atmosferas no interior da câmara de fusão:

- (i) Argônio comercial (White Martins) - 99,995%.

- (ii) Hélio puro (White Martins) - 99,999%.
- (iii) Argônio ultra puro (White Martins) - 99,99995%
- (iv) Médio vácuo (10^{-3} Torr).
- (v) Argônio a pressão reduzida (10^{-1} Torr).
- (vi) Argônio ultra puro e purificado com cavaco de titânio aquecido a 850°C .

Utilizando argônio comercial, como atmosfera inerte, com um fluxo de 1 litro/min, o processamento foi totalmente ineficiente, devido a formação de um composto volátil que se depositava com grande velocidade nas partes frias do concentrado RF, obstruindo a passagem da zona fundida flutuante, conforme ilustra a figura IV.1(a) e (b). Este composto provavelmente é provocado pelo oxigênio contido no argônio, pois o ponto de saturação do oxigênio no silício fundido é de aproximadamente $3,0 \times 10^{18}$ átomos/cm³ e se o mesmo ocorrer a uma concentração acima deste valor, produz monóxido de silício (SiO). A pressão de vapor deste SiO no ponto de fusão do silício é alta [124], então este evapora. Ao entrar em contato com a superfície fria do concentrador deposita-se, de tal maneira e a tal velocidade que torna o processamento totalmente ineficiente. Conforme análise pela espectroscopia infravermelha, este composto vem a ser cadeias poliméricas de SiO.

Este efeito foi também observado em maior intensidade com atmosfera de hélio puro, provocando também a formação deste depósito no concentrador RF.

Para tentar sanar esta dificuldade, utilizou-se argônio com maior pureza e para isto, escolheu-se argônio ultra puro. Entretanto, a formação deste depósito, embora em menor grau continuou de tal maneira que o processamento ainda era ineficiente. A zona fundida flutuante, após caminhar poucos centímetros, entrava em contato com este depósito provocando seu derramamento.

Para o caso da utilização de médio vácuo (10^{-3} Torr) como atmosfera, o processamento foi totalmente ineficiente, devido a ocorrência de violentas descargas elétricas entre a barra de silício e o concentrador de campo RF. A figura IV.2 ilustra a barra que sofreu durante o processamento estas descargas elétricas

cas. Durante estas descargas elétricas, a zona fundida solidificava, produzindo a quebra da barra, devido aos movimentos de rotação das porções inferiores e superiores. A figura IV.3 ilustra micrografias da região da amostra de silício onde ocorreu uma descarga elétrica, podendo observar a severa contaminação produzida. Não foi possível aumentar o vácuo, pois a câmara de fusão foi projetada para operar com atmosfera inerte à pressão atmosférica.

A ocorrência destas descargas elétricas está relacionada com o potencial de ionização (voltagem de breakdown) da atmosfera gasosa que circunda a barra de silício e o concentrador de campo RF [126].

A figura IV.4 ilustra o potencial que causa a ionização de vários gases em função de $(p \times d)$, isto é, pressão do gás em mm Hg vezes a distância entre a barra e o concentrador em cm. Deve ser salientado que este potencial depende não somente da composição e pressão da atmosfera, mas também do tamanho, forma e material utilizado no interior da câmara de fusão. Entretanto, tais curvas são muito úteis quando se projeta qualquer equipamento correlato. Para o argônio, um valor crítico é $(p \times d)$ da ordem de 1. Por isso, para a eliminação destes fenômenos, basta aumentar o valor da pressão do interior da câmara de fusão, ou então trabalhar em torno de $10^{-4} - 10^{-5}$ Torr. Entretanto, convém salientar que para atingir estes valores de pressões, o sistema da câmara de fusão deve apresentar alto vácuo.

Optou-se então pela utilização de argônio a pressão reduzida. Para barras finas de alta pureza de 6,0mm de diâmetro a atmosfera que apresentou melhor eficiência foi argônio a pressão reduzida (10^{-1} Torr). A figura IV.5(a) ilustra uma barra durante o processamento com esta atmosfera, enquanto que a figura IV.5(b) ilustra com um aumento maior uma porção da mesma, onde não ocorreu nem a formação do composto volátil e nem a produção das descargas elétricas.

Quando iniciou-se o processamento de barras com diâmetros de 10mm, com este tipo de atmosfera, ocorreu a ionização do argônio sem descarga, fazendo com que o campo RF do concentrador não acoplasse com a barra e conseqüentemente não se produziu a

fusão da mesma.

Para vencer este sério obstáculo, utilizou-se atmosfera de argônio ultra puro, purificado com cavacos de titânio (eliminação do oxigênio residual) a vazão de 1 litro/min, quando então o processamento foi realizado com sucesso.

IV.1.2. Influência da Forma da Espira de Indução

Utilizando espiras com diversas configurações, não se obteve sucesso, devido a má concentração do campo RF, não produzindo a fusão de toda a secção reta das barras de silício (não ocorria a fusão do núcleo), conforme ilustra a figura IV.6. Pela utilização de espiras cilíndricas com concentradores de campo RF interno à câmara de fusão, conseguiu-se realizar o processamento com sucesso.

IV.1.3. Influência do Diâmetro Interno do Concentrador de campo RF

Com este tipo de experiência, constatou-se que com grandes distâncias entre a barra e o concentrador, produziu-se um mau acoplamento, enquanto que com pequenas distâncias entre os dois, este acoplamento era bom.

Com mau acoplamento, a zona fundida tem a tendência ao derramamento, tendo sido observado frequentemente a ocorrência da solidificação do seu núcleo. A figura IV.7(a) ilustra a forma da zona fundida revelada por intermédio do ataque químico de Sirtl. Pode-se notar, que a interface de solidificação é duplamente curva sinal indicativo da ocorrência da formação de uma faceta na porção central da mesma [79]. Nesta figura pode-se notar que o comprimento de zona externo é grande e o comprimento interno, pequeno.

Para o caso de um bom acoplamento entre o concentrador e a barra de silício (pequena distância) após a fusão da zona líquida o comprimento externo desta é sempre pequeno, enquanto que o interno longo, conforme ilustra a figura IV.7(b).

A figura IV.8(a) mostra o modelo qualitativo teórico para um mau acoplamento entre a barra e o concentrador, com uma

grande distância entre os mesmos, e a figura IV.8(b) o modelo para um bom acoplamento entre a barra e o concentrador (pequena distância).

A figura IV.9 mostra o gráfico da potência induzida em função da distância entre o concentrador e a barra onde pode-se notar que esta é inversamente proporcional a distância. Na figura IV.10 é mostrado o modelo qualitativo do perfil desta potência induzida em relação a distância entre a barra e o concentrador.

III.1.4. Influência do Comprimento Externo da Zona Fundida Flutuante

Existe uma proporcionalidade direta entre a potência induzida e o comprimento da zona fundida.

Para o caso de um longo comprimento externo de zona, esta apresentava sempre uma forma apescoçada com um mau acoplamento entre o concentrador e a zona líquida, conforme indica o modelo qualitativo esboçado na figura IV.11(a). O comprimento interno da zona sempre foi pequeno, quando comparado com o comprimento externo, conforme indicou a análise macrográfica, sinal do crescimento de facetas na interface de solidificação.

Para comprimentos de zona externos de pequenas dimensões, obteve-se um comportamento bem diferente. A zona líquida mostrou pouco apescoçamento, com um bom acoplamento entre o concentrador RF e a barra ou zona fundida, permitindo construir o modelo qualitativo esboçado na figura IV.11(b).

A figura IV.12(a) mostra o efeito de um grande comprimento externo de zona fundida onde pode-se notar o início do deramamento da fase líquida.

Por outro lado, a figura IV.12(b) ilustra o efeito de um comprimento externo de zona curto, onde pode-se notar que quase não houve apescoçamento, aparentando boa cilindragem.

IV.1.5. Influência da Rotação da Barra de Silício

Durante o processamento, observou-se que é extremamente

difícil manter a barra de silício retilínea durante os longos períodos de operação. Mantendo a barra estática, observou-se que qualquer deslocamento do eixo desta, relativamente ao centro do campo magnético do concentrador RF, provoca o aparecimento de uma zona fundida assimétrica. Isto sempre resulta no entortamento da barra, efeito este cumulativo, com as subseqüentes passadas da zona fundida, de tal maneira que esta, no fim de determinado tempo, colide com a borda interna do concentrador RF, derramando a fase líquida. Observou-se que a simetria da barra era melhorada pela sua rotação em relação ao concentrador RF.

(a) ROTAÇÃO INFERIOR LENTA - O principal objetivo destas experiências estava relacionado com a produção de interfaces de solidificação livre de facetas em sua porção central, pois conforme modelo qualitativo ilustrado na figura IV.13(a), isto somente seria possível com rotação inferior lenta.

Entretanto, nestas experiências, verificou-se que velocidades baixas de rotação (5 rpm) implicaram na perda da cilindragem.

(b) ROTAÇÃO INFERIOR RÁPIDA - Conforme modelo teórico esboçado na figura IV.13(b) ao aumentar-se a rotação inferior, a força centrífuga arrastaria maior quantidade de líquido para a periferia, aumentando o perigo da ocorrência da formação de facetas, na parte central da interface de solidificação, o que foi constatado experimentalmente. Ainda com velocidades de rotação maiores que as citadas no ítem anterior as barras continuavam a apresentar defeitos de cilindragem.

(c) SUPERPOSIÇÃO DOS EFEITOS DA ROTAÇÃO INFERIOR E SUPERIOR - Este problema foi solucionado com sucesso pela rotação simultânea tanto da porção inferior como também superior em movimento de contra-rotação. A figura IV.14(b) ilustra a forma interessante deste efeito, pois a barra desta figura, foi processada com rotação inferior de 7 rpm e superior de 22 rpm. Nota-se a ótima cilindragem em comparação com a figura IV.14(a). Posteriormente, observou-se que pela inversão destas rotações, os resultados foram superiores, tanto com relação a homogeneidade radial das impurezas, sinal indicativo de que os mecanismos teóricos pos

tulados nas figuras IV.13(b) não foram significativos e que para rotação dentro destas faixas a convecção ou a hidrodinâmica da zona fundida tem papel preponderante, como será visto mais adiante.

IV.1.6. Influência da Velocidade de Avanço da Zona Fundida

A velocidade de avanço da zona fundida influencia o equilíbrio térmico. Quanto maior esta velocidade, maior quantidade de material deve ser fundido por unidade de tempo, assim maior quantidade de calor será consumido na interface de fusão. Simultaneamente a mesma quantidade de calor deve ser liberada na interface de solidificação. Assim, um mecanismo complementar deve prevalecer em ambas as interfaces, variando sua forma com o aumento desta velocidade. Como o calor é mais facilmente irradiado pela superfície da zona fundida, aumentando-se a velocidade de avanço da zona fundida, produziria-se uma interface sólido-líquido livre da ocorrência de facetas, conforme ilustra a figura IV.15(a). Entretanto, desprezou-se a inércia térmica de todo este sistema. A figura IV.15(b) dá uma melhor idéia deste fenômeno, quando compara-se as isotermas de uma zona fundida fluante estacionária com as isotermas de uma zona fundida flutuante em movimento. A barra de silício movimenta-se para cima aquecendo cada vez menos as extremidades da interface de solidificação. Produzindo nestes locais menores gradientes de temperatura que se traduzirão na ocorrência do super resfriamento constitucional [81]. A figura IV.16(a) mostra este efeito para uma barra com baixa pureza que sofreu processamento com velocidade de 5,0 cm/hora. Pode-se notar a ocorrência da quebra da interface, evidenciada pela grande quantidade de facetas superficiais. Por outro lado, numa barra processada, com velocidade menor (4,0 cm/hora) este problema foi eliminado, conforme ilustra a figura IV.16(b).

IV.2. CARACTERIZAÇÃO DO SILÍCIO PROCESSADO POR FUSÃO ZONAL FLUTUANTE

A caracterização de todo material que sofreu processamento pela fusão zonal flutuante se faz necessário, pois através desta é que se pode obter informações se o processamento de obtenção de silício de grau eletrônico obteve sucesso ou não.

Utilizou-se dois métodos de caracterização: não específicos (resistividade elétrica) e específicos (espectrometria de massa de íons secundários e espectrometria infravermelha).

IV.2.1. Caracterização por Métodos Não Específicos

Conforme mencionado no capítulo III, a resistividade elétrica é de fundamental importância na caracterização do silício após processamento pela fusão zonal flutuante.

Devido a sua ampla aplicação, o método das quatro pontas foi escolhido. Neste método, quatro pontas metálicas lineares e equidistantes são colocadas na superfície do silício, onde pelas pontas externas injeta-se corrente e mede-se a diferença de potencial pelas pontas internas, realizando a razão V/I .

IV.2.1.1. Produção e Caracterização de Contatos Ohmicos

A princípio o método é extremamente simples, entretanto, não se deve esquecer os fenômenos de retificação que ocorrem nos contatos entre estas pontas e o silício.

As medidas para a caracterização de um contato ohmico estão relacionadas com a simetria das características $I \times V$ direta e reversa. Quanto maior a simetria, melhor a qualidade do contato ohmico e quanto mais linear a característica $I \times V$ melhor a característica ohmica do contato.

A resistência de contato nas amostras que sofreram caracterização pelo método das quatro pontas, foram reveladas pelas intensas oscilações da corrente injetada pelas pontas externas. Como o silício apresentou alta resistividade esta corrente

foi provocada ou pela emissão termiônica ou pela emissão termiônica e de campo. Conforme apêndice B estas oscilações prejudicaram a caracterização da resistividade do núcleo das barras de silício.

Para a eliminação desta resistência de contato (diminuição da barreira de energia) fez-se uso de vários métodos. Esta resistência começa a influenciar fortemente a caracterização quando o silício apresenta resistividade superior a 5 ohms.cm [114].

Inicialmente, empregou-se o método normal das quatro pontas. Como pontas de prova utilizou-se tungstênio. Para todas as barras processadas as oscilações de corrente com este método tradicional estiveram presentes. Outros materiais como pontas de prova foram testados, encontrando-se que pontas de prova de bronze fosforoso para silício tipo n e duralumínio para silício tipo p diminuíram estas oscilações. Realizou-se estudos relacionados com a influência da pressão nas pontas de prova, verificando que para maiores pressões, menores eram as oscilações de corrente. Entretanto, o efeito da resistência de contato não foi eliminado. Realizou-se estudos sobre o tratamento superficial da barra de silício ou da amostra, verificando que aquele que produziu melhor resultado empregava limpeza inicial com tricloroetileno, acetona e jateamento superficial com areia. O objetivo principal foi obter uma superfície com baixa recombinação superficial.

Baseando-se no apêndice B, resolveu-se testar simultaneamente, como contato elétrico ôhmico tanto o material de contato como a dopagem da região do contato, entre as pontas de prova e a superfície do silício.

Como pontas de prova, utilizou-se bronze fosforoso para silício tipo n e duralumínio para silício tipo p, na forma de fios, cujas pontas foram produzidas eletroliticamente [114]. Para que se realizasse uma forte dopagem na região de contato, fez-se uso de descargas elétricas entre as pontas de prova, descargas estas produzidas por intermédio de um capacitor de 1 μ f. Estas descargas no caso do silício tipo n produziram a dopagem n^+ pelo fósforo das pontas de prova do bronze fosforoso e dopagem p^+ pelo alumínio das pontas de prova de duralumínio.

Fez-se uso de uma fonte de tensão de 1000 volts dc, variável e um capacitor de 1 μ f com blindagem de 1000 V. Com voltagens de 500 volts, conseguiu-se eficientes descargas elétricas entre qualquer par das pontas de prova.

Para se ter uma idéia das oscilações de corrente, a figura IV.17(a) mostra o registro destas nas pontas de prova externas, utilizando um registrador de alta impedância. A figura IV.17(b) ilustra o registro desta corrente em função do tempo após tratamento com descargas elétricas entre cada par de pontas de prova com voltagens de 500 volts para a mesma amostra da figura anterior. Observa-se a eliminação das oscilações de corrente, sinal indicativo da eliminação da resistência de contato, isto é, a produção de um contato ôhmico.

A figura IV.18 ilustra as curvas características $I \times V$ para os contatos das figuras anteriores, com e sem tratamento pelas descargas pelo capacitor. Observa-se para o caso com descargas elétricas pelo capacitor, a linearidade e a simetria da curva quando comparada para o caso sem tratamento.

Todas as técnicas de caracterização elétrica tanto pelo método das quatro pontas como pelo método da resistência dispersa, sofreram este tratamento, visando a eliminação da resistência de contato.

IV.2.1.2. Perfil de Resistividade Elétrica pelo Método das Quatro Pontas (Transversal)

As barras finas de alta resistividade inicial após processamento com seis passadas da zona fundida flutuante, foram caracterizadas somente transversalmente, pelo método das quatro pontas. A figura IV.19(a) ilustra o perfil de resistividade ao longo da barra sem processamento com as descargas elétricas, enquanto que na figura IV.19(b), exhibe o mesmo perfil, agora com tratamento. Os valores apresentados na tabela IV.1, para ambos os métodos, evidenciam os erros induzidos pela não utilização de tratamento de descargas elétricas.

IV.2.1.3. Perfil de Resistividade elétrica pelo Método das Quatro Pontas (Superficial)

A figura IV.20(a) ilustra o perfil de resistividade de uma barra de silício que sofreu processamento com três passadas da zona fundida flutuante a velocidade de 4,0 cm/hora, rotação inferior de 22 rpm e superior de 11 rpm em atmosfera de argônio purificado com cavacos de titânio aquecidos a 850°C. Para este caso, mediu-se pelo método das quatro pontas, a resistividade em amostras retiradas da barra na forma de lâminas a distâncias de 10 em 10mm. A figura IV.20(b) mostra o perfil de resistividade da mesma barra, somente agora pela resistividade superficial aplicando os fatores de correção de Marashima et col. [115]. (Tabela IV.2). Em todas as medidas aplicou-se técnicas de descarga por capacitor.

As barras processadas, independente do número de passadas, apresentavam um perfil anômalo de resistividade em função da distância ao longo das mesmas. Tanto para barras importadas (alta pureza), como para barras nacionais (projeto MGE), a porção inicial das mesmas (primeiro comprimento de zona) com poucas passadas, apresentava alta resistividade, aumentando até em torno do terceiro ou quarto comprimento de zona, para novamente cair de 3 a 4 ordens de grandeza, sinal indicativo da ocorrência de grande arrastamento de impurezas. Este quadro as vezes se alterava, como ilustra as figuras IV.21(a) e (b), onde ilustra-se a resistividade do primeiro comprimento de zona em função do número de passadas para duas barras diferentes. A explicação destes fenômenos ocorridos com os perfis de resistividade, somente tornaram-se possíveis quando se utilizou métodos específicos.

Para poucas passadas, em sua porção inicial as barras normalmente apresentaram caráter tipo p, indicativo da presença do boro, em suas porções médias (em torno do terceiro e quarto comprimento de zona) devido aos altos valores da resistividade, produziu-se a compensação, no final destas, o caráter foi do tipo n, indicativo da presença de fósforo. Estas rápidas conclusões estão relacionadas principalmente com os coeficientes de distribuição destas duas impurezas no silício, conforme tabela II.1.

IV.2.1.4. Perfil de Resistividade Elétrica pelo Método da Resistência Dispersa (Radial)

Durante as experiências de caracterização encontrou-se evidências de segregação horizontal (radial) das impurezas que provocavam inomogeneidades radiais na resistividade. Conforme mencionado no capítulo II, isto pode ser explicado pelas diversas teorias simuladas por computador das convecções induzidas tanto pela rotação livre, como pelo efeito termocapilar, como também pelas teorias relacionadas com as formas de interface de solidificação.

Em vista disto, como este tópico é de importância na produção de barras processadas por fusão zonal, diversas experiências foram realizadas, à velocidade de avanço de 4,0 cm/hora, variando a velocidade de rotação, tanto das porções inferiores como superiores da zona fundida flutuante. Para cada experiência, após a escolha da velocidade de rotação, deixava-se avançar uma distância da ordem de 2,0 cm, variando novamente a velocidade de rotação.

Para a caracterização, utilizou-se tanto análise metalográfica, como medidas da resistência dispersa.

Das barras que sofreram deposição térmica pelo triclorosilano (nacional), foram retiradas amostras das porções iniciais, mediais e finais das mesmas, com espessura de 1mm e polimento especial à base de diamante, sofrendo então caracterização inicial pelo método da resistência dispersa, radial, objetivando a verificação da homogeneidade radial. A figura IV.22 ilustra o perfil obtido na forma de $\frac{R-R_m}{R_m} \times 100\%$ em função da distância radial.

Observou-se após o processamento por fusão zonal, estrias de crescimento. Estas estrias de crescimento nas barras, apresentam-se como bandas paralelas à direção de crescimento. Na figura IV.23(a) observa-se aspectos micrográficos destas estrias, numa barra que apresentou rotação inferior a 7 rpm, superior estática; enquanto que na figura IV.23(b) outra porção da barra cuja rotação inferior foi de 7 rpm e superior de 30 rpm.

Pela utilização de um microscópio metalográfico, com

aumento de 100 vezes, cuja ocular era composta com uma escala graduada, mediu-se a distância entre as estrias.

A figura IV.24 ilustra a distância entre as estrias de crescimento em função da velocidade de rotação.

A figura IV.25 mostra a face de uma barra, centrada geometricamente com o concentrador RF, porém descentralizada termicamente e a figura IV.26 mostra em forma esquemática a origem destas estrias de crescimento.

As figuras IV.27(a) e (b) ilustram os perfis radiais de resistividade (indicativo da variação horizontal da composição) para barras que sofreram rotações das porções inferiores de 5 rpm e também 22 rpm, sendo que as porções superiores se mantiveram estáticas. Para ambas as experiências a velocidade de avanço da zona fundida foi de 4,0 cm/hora.

As figuras IV.28(a) e (b) mostram o efeito encontrado no perfil radial pela rotação superior. Na figura IV.28(a) a rotação inferior foi de 5 rpm enquanto que a superior foi de 22 rpm. Já na figura IV.28(b) a rotação inferior foi de 22 rpm enquanto que a superior foi de 5 rpm.

As figuras IV.29(a) e (b) ilustram os perfis radiais de resistividade objetivando a verificação da variação da velocidade de rotação da porção superior (tentativa da verificação dos mecanismos postulados por Chang). Na figura IV.29 (a) a velocidade de rotação inferior foi de 22 rpm e a superior de 11 rpm, enquanto que na figura IV.29(b) a porção inferior sofreu rotação de 11 rpm e a superior de 22 rpm em sentidos opostos (contra-rotação).

Pela observação da figura IV.23(a) e da figura IV.23(b) observa-se que as estrias de crescimento são produzidas de maneira preponderante pela rotação da porção inferior das barras de silício, a rotação superior produz somente estrias menos pronunciadas inter bandas, conforme é ilustrado pela figura IV.23(a). Um fator importante é que estas estrias de crescimento tem a forma de uma rampa em espiral cujo passo, conforme análise da figura IV.24 vem dado pela fórmula:

$$d \propto \frac{V}{w} \quad (4.1)$$

onde d =distância inter bandas; V =velocidade de crescimento e w vem a ser a rotação da porção inferior da barra de silício em relação a zona fundida flutuante (interface de crescimento). Nesta figura pode-se notar que estas distâncias diminuem com o aumento da rotação da interface de crescimento. Este é um fator muito importante pois as propriedades elétricas dos dispositivos semicondutores, tais como a corrente de fuga e a voltagem "breakdown", dependem em grande extensão da pureza, perfeição e da homogeneidade do material, considerando a tendência dos dispositivos diminuírem de tamanho (miniaturização) com o passar do tempo, quanto menor a distância entre estas estrias, menores influências terão no dispositivo [127].

Quanto a origem destas estrias de crescimento, conforme exposto no capítulo II deste trabalho, várias teorias tentam explicá-las as vezes de maneira contraditória. A figura IV.25 tenta sanar as dúvidas, no que tange suas origens destas estrias. Nesta figura, pode-se notar que as estrias ocorrem, devido a que o centro de rotação do cristal não coincide com o eixo de simetria térmica do concentrador de RF. Consequentemente, cada ponto na superfície da interface sólido-líquido tende a oscilar entre as partes mais frias e mais quentes no campo de temperatura do concentrador, durante a rotação. Isto resulta em uma variação periódica na velocidade de crescimento.

As figuras IV.27 a IV.29, mostram a influência da rotação na variação horizontal da composição. Em primeira aproximação pela observação entre as figuras IV.27(a) e IV.27(b) pode-se concluir que baixas rotações da porção inferior faz com que as impurezas tenham tendência a se concentrarem na porção central da barra. Os resultados destas duas figuras confirmam os modelos postulados por Barteltt [78], Ciszec [79] e Keller [80]. Isto é com menores rotações da interface de crescimento, o mecanismo preponderante vem a ser o do crescimento lateral de lâminas em monocamadas que por sua vez influenciam a forma da interface de crescimento. Destas duas figuras, pode-se concluir de imediato que a

homogeneidade radial) seria obtida com baixa velocidade de rotação na interface de crescimento. Entretanto, em todas as experiências, com baixa velocidade de rotação inferior e com a porção superior estática, a cilindragem das barras processadas era totalmente perdida. A cilindragem tornava-se ótima somente quando produzia-se ao mesmo tempo rotação inferior e superior. Os dados das figuras IV.28(a) e IV.28(b) indicam a existência de uma forte interdependência entre as velocidades superior e inferior da barra, cuja interpretação necessitaria de um estudo mais detalhado.

No entanto, fazendo uma comparação entre a figura IV.28(a) e a figura IV.29(b) pode-se inferir que com rotação inferior pequena e superior elevada obtêm-se melhores resultados.

Nota-se também que mantendo altas velocidades de rotação na porção inferior da barra, e aumentando a velocidade de rotação superior obtêm-se melhor perfil de homogeneidade radial, o que contradiz o modelo teórico de Chang.

Os picos apresentados nos gráficos anteriormente citados provavelmente ocorreram devido a compensação entre impurezas tipo p e n, rasas ou profundas.

Um possível mecanismo de produção dos diversos picos no perfil radial pode ser explicado pela figura IV.30. Nesta figura observa-se as linhas de fluxo ou padrões de fluxo que podem estar ocorrendo na superfície da interface sólido-líquido devido a presença de rotação. Mecanismo este que está de acordo com as soluções exatas das equações da hidrodinâmica para um disco rotante em um fluido dadas por Cochran [128].

IV.2.2. Métodos Específicos

O quadro analítico do item IV.2.1.3 modificou-se radicalmente quando se aplicou técnicas de espectrometria de massa de íons secundários, por intermédio da microsonda iônica ARL, utilizando inicialmente como feixe primário íons negativos de oxigênio e posteriormente íons positivos de argônio.

IV.2.2.1. Espectrometria de Massa de Íons Secundários

A figura IV.31(a) ilustra o espectro de massa de uma amostra de silício após processamento por fusão zonal flutuante, onde utilizou-se íons primários de $^{16}\text{O}^-$, enquanto que na figura IV.31(b) ilustra-se o espectro de massa da mesma amostra cujos íons primários foram argônio positivo. São bastante evidentes as diferenças entre os dois. No espectro de massa da figura IV.31(a) não se utilizou técnica de "sputtering" onde observa-se a contaminação pelas terras raras, provenientes das técnicas de corte e polimento das amostras. Todas as medidas sofreram correções relativas a abundância isotópica de cada elemento, além do fator de correção da figura III.24. Todas as medidas foram comparadas com os padrões, conforme especificado no capítulo III.

A tabela IV.3 ilustra os dados experimentais das concentrações das impurezas ao longo da barra, que foi processada com três passadas, velocidade de 4,0 cm/hora, rotação inferior de 22 rpm e superior de 11 rpm, atmosfera de argônio purificado com cavacos de titânio. Nesta tabela as impurezas caracterizadas são dadas em função da distância relativa (x/L), ao longo da barra. As amostras foram numeradas de 1 a 5. Nesta tabela, SP significa amostra que não sofreu processamento por fusão zonal flutuante (condição inicial, policristalina, com resistividade de 2,0 ohms.cm). Foram dadas somente três passadas, devido ao fato dos coeficientes de distribuição da maioria das impurezas no silício ser muito baixo, deste modo, muitas passadas implicariam na impossibilidade de detecção dos perfis com este método e equipamento.

Foram detectadas e caracterizadas as seguintes impurezas: Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Cu, Mn, Zn, C e N.

Relativamente a sua posição na tabela periódica estas impurezas foram levadas para gráficos da concentração em função da distância relativa (x/L) em grupos. A figura IV.32(a) ilustra os perfis de concentração, com exceção do C e do N em um mesmo gráfico de todas estas impurezas. As figuras IV.32(b) a (e) ilustram os gráficos destas impurezas em grupos para maior simplificação. Na figura IV.32(b) ilustra-se os perfis de concentração dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos; na figura

IV.32(c) os elementos de transição e da coluna IA; na figura IV.32(d) o alumínio, enquanto que na figura IV.32(e) os perfis de concentração tanto do carbono como do nitrogênio. A direita de cada gráfico pode-se observar a concentração (SP) das impurezas na barra antes do processamento. Na figura IV.32(f) ilustra-se os perfis de concentração total tanto SP antes do processamento como o perfil após três passadas.

Como comparação, ilustra-se na figura IV.33 na porção superior o perfil de resistividade elétrica obtida pelo método das quatro pontas superficial e na porção inferior, o perfil de concentração caracterizado pelo método da espectrometria de massa de íons secundários das principais impurezas (maior concentração) na barra isto é, Na, Al e Cu.

Analisando os gráficos anteriores, pode-se notar que de todas as impurezas analisadas, somente o alumínio sofreu arrastamento condizente com o perfil de concentração teórico previsto nas técnicas de fusão zonal. O sódio, o cálcio e de maneira anômala o cromo sofreram algum arrastamento, enquanto que todas as outras impurezas não sofreram arrastamento, apesar de possuírem valores extremamente baixos de coeficiente de distribuição.

O perfil de resistividade anômalo mostrado na figura IV.33 foi então produzido principalmente pelo sódio e pelo cobre nas porções iniciais da barra, enquanto que nas porções finais o alumínio altamente segregado teve maior influência.

O cobre, segundo discussões teóricas apresentadas no capítulo II, tem coeficiente de distribuição muito pequeno no silício da ordem de 0,0004, valor este indicativo de grande eficiência de arrastamento pelo método da fusão zonal flutuante; entretanto, este elemento na rede cristalina sólida do silício tem coeficiente de difusão extremamente alto, em torno de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$ a 1400°C . O cobre difunde intersticialmente como um íon positivo eletricamente ativo na condição de doador na rede cristalina do silício (impureza com nível profundo). Além disso, os íons de cobre intersticiais combinam com as vacâncias na rede cristalina do silício para criar impurezas substitucionais [126]. O cobre substitucional foi identificado como uma impureza profunda

atuando como um aceitador triplo [127]. Isto é uma possível explicação para os altos valores de resistividade (tipo p) encontrados nas porções iniciais da barra, pois é de se esperar que estes dois tipos de portadores de carga encontrem-se ao mesmo tempo na rede cristalina deste silício.

O sódio e o potássio, criam níveis doadores em amostras de silício originalmente do tipo p [129]. Além disso, seus coeficientes de difusão são também altos, significando que estas impurezas difundem somente por mecanismos intersticiais no silício. A razão pela qual estes elementos comportam-se como doadores pode ser explicada pelo fato de que os elétrons de valência dos metais alcalinos na rede cristalina do silício estão fracamente ligados com os íons [129]. Assim a temperatura ambiente, todos os átomos dos metais alcalinos dissolvidos na rede praticamente estão ionizados e portanto contribuem todos para a condução elétrica. Isto explica o perfil anômalo de resistividade na barra processada, isto é, o silício com o cobre que praticamente não foi arrastado é compensado nas distâncias relativas de 0,3 - 0,4, pelo sódio, levando a valores de resistividade extremamente altos.

O sódio tem a interessante propriedade de formar complexos com diversas impurezas doadoras rasas, tornando-as neutras com relação a condutividade elétrica. O cobre tem também outra interessante propriedade de difundir preferencialmente para regiões na rede cristalina do silício que tenham defeitos de rede, como por exemplo, contornos de grão, discordâncias, vacâncias, precipitando nestes locais e produzindo então sua neutralização com relação a condutividade elétrica.

O alumínio, é uma impureza substitucional no silício, com nível de energia raso, coeficiente de distribuição da ordem de 0,002 e coeficiente de difusão extremamente baixo, da ordem de 4×10^{-10} cm²/seg. atuando como uma impureza doadora. Devido a estes fatos, pode-se concluir que todas as impurezas pertencentes ao mesmo grupo que o alumínio terão grande eficiência de arrastamento, com a ressalva do boro que apresenta um coeficiente de distribuição extremamente alto (0,8). Pode-se extrapolar estes resultados também para os elementos do grupo VA, pois todos apresentam baixos coeficientes de difusão e coeficientes de dis-

tribuição mais ou menos baixos (da ordem de 0,3 - 0,5), cujo arrastamento poderá ser aumentado por intermédio de várias passadas sucessivas da zona fundida flutuante ao longo da barra.

Como regra geral, pode-se concluir que todas as impurezas no silício que apresentem alto coeficiente de difusão, apesar de apresentarem baixos valores do coeficiente de distribuição (indicativo de alta eficiência de arrastamento e portanto purificação) não sofrerão arrastamento, confirmando então os mecanismos postulados no capítulo II. Isto é, estas impurezas sofreram a "back diffusion", arrastamento em sentido contrário provocado por estes altos valores dos coeficientes de difusão.

As impurezas como o sódio, o cálcio, o potássio e de maneira anômala o cromo sofreram algum arrastamento, provavelmente devido ao efeito de "getter" produzido pelo próprio alumínio [97].

Estes comportamentos também ajudam a entender o porque da mudança de caráter p/n nas figuras IV.21. Indicando que tal variação foi provocada provavelmente pelo sódio, em movimento contrário ao da zona fundida flutuante (back diffusion).

Pode-se então entender o porque dos processamentos anteriores à fusão zonal flutuante na produção de silício de grau eletrônico. É na etapa de destilação fracionada que se produz a purificação ou arrastamento destas impurezas. Isto advém do fato de que esta técnica é análoga a fusão zonal, com a exceção de que utiliza a transformação de fase líquido-vapor. Entretanto, na etapa de deposição química a vapor, como se trabalha a altas temperaturas, as impurezas pertencentes exatamente aos grupos IIIA e VA terão maiores probabilidades de contaminação, devido ao fato destas apresentarem maiores solubilidades sólidas [127]. Somente aí é que a fusão zonal flutuante torna-se uma ferramenta de alta eficiência de arrastamento ou purificação a exceção sempre do boro.

Na figura IV.34, ilustra-se o coeficiente de difusão de diversas impurezas no silício a temperaturas de 1400°C em função do coeficiente de distribuição. Observa-se dois agrupamentos distintos destas impurezas. Neste gráfico pode-se notar pelas duas setas, as regiões de baixa eficiência de purificação, is

to é, altos valores do coeficiente de distribuição e altos valores do coeficiente de difusão. Um fato interessante está relacionado com as impurezas que possuem altos valores do coeficiente de difusão, pois apesar de apresentarem baixos coeficientes de distribuição apresentam baixa eficiência de purificação, por esta técnica.

IV.2.2.2. Espectrometria Infravermelha

O carbono além de ser caracterizado pelo método anterior foi caracterizado juntamente com o oxigênio pela espectrometria infravermelha.

A figura IV.35(a) ilustra o espectro infravermelho na região de 1200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do início da barra com baixa pureza inicial, enquanto que a figura IV.35(b) mostra o espectro na mesma faixa da amostra no final desta mesma barra. Com as amostras da barra com alta pureza inicial (barra fina após processamento) não foi possível realizar o mesmo procedimento, devido a suas pequenas dimensões, estas foram tratadas por técnicas metalográficas.

A figura IV.36(a) mostra a microestrutura da barra com alta pureza inicial, enquanto que a figura IV.36(b) ilustra a microestrutura da barra com baixa pureza inicial (nacional) após processamento pela fusão zonal. A figura IV.37(a) mostra aspectos da superfície da amostra de alta pureza inicial, enquanto que a figura IV.37(b) ilustra aspectos da superfície da barra de baixa pureza inicial.

Para calcular a concentração tanto do oxigênio intersticial como do carbono no silício, fez-se uso das fórmulas citadas no capítulo III, equações (3.14) e (3.15).

A tabela IV.4 ilustra os dados de análises realizadas no início, meio e final da barra com baixa pureza inicial após três passadas da zona fundida flutuante a velocidade de $4,0\text{ cm/hora}$.

A figura IV.38(a) ilustra a microestrutura de uma barra fina de alta pureza, antes do processamento, enquanto que a

figura IV.38(b) mostra a microestrutura desta mesma barra após processamento com seis passadas da zona fundida à velocidade de 4,0 cm/hora rotação inferior de 5 rpm e superior de 30 rpm.

O silício monocristalino é caracterizado pela presença em sua periferia de facetas superficiais, quando a barra não apresenta tal estrutura, é sinal da não produção de uma estrutura monocristalina [113]. A figura IV.39(a) mostra em corte transversal uma barra processada pela fusão zonal flutuante, onde produziu-se o crescimento monocristalino, crescimento este caracterizado pelas duas facetas simétricas em sua superfície em comparação com outra onde não se produziu o crescimento monocristalino. Na figura IV.39(b) e (c) observa-se estas mesmas barras, superficialmente.

A figura IV.40 ilustra em maior aumento a forma destas facetas laterais, onde pode-se observar as estrias de crescimento.

Examinando a tabela IV.4, pode-se concluir que tanto o oxigênio como o carbono não sofreram remoção pela passagem da zona fundida flutuante após três passadas.

A literatura pertinente ao assunto não é bem precisa com relação aos coeficientes de distribuição do oxigênio e do carbono. Por exemplo, é conhecido que o coeficiente de distribuição do oxigênio é de 0,5, entretanto vários autores encontraram valores de 1,25 [130]. Para uma melhor explicação da ocorrência da não remoção do mesmo por este método de purificação, pode-se levantar a hipótese de que este sofre intercâmbio entre a zona fundida flutuante e a atmosfera de argônio circunvizinha, idéia esta também formulada por J.A. Baker [124].

A situação com relação ao carbono, é de análise mais difícil. Por exemplo, não existe muita certeza se o coeficiente de distribuição seja consideravelmente menor do que a unidade ou mesmo igual a 1 [125]. Se for menor do que a unidade, então a fusão zonal flutuante removeria facilmente este para o final da barra, após algumas passadas. Entretanto, como pode-se observar da tabela IV.4, a eficiência de remoção após três passadas foi quase nula.

Para explicar esta singularidade, dois fatos podem ser considerados. Ou o coeficiente de distribuição do carbono no silício é da ordem da unidade, e então não se tem sucesso com relação a fusão zonal ou apresenta "back diffusion" significativo. Então uma alternativa é atacar as fontes originais de contaminação de carbono no silício. A existência tanto do carbono como do oxigênio no silício policristalino, segundo vários autores, tem sua procedência nas etapas anteriores ao processamento pela fusão zonal flutuante [125]. J.A. Baker [124] formulou a hipótese de que o carbono e oxigênio deveriam ser introduzidos nos materiais durante o processamento do HSiCl_3 e H_2 e também pelos vazamentos nas linhas de condução gasosa, além de contaminação no próprio reator de deposição térmica (CVD) do silício. O carbono costuma apresentar-se como cadeias de n - pentano no triclorosilano, e como apresenta ponto de ebulição próximo deste, não é removido pela destilação fracionada [105].

Outra explicação deste fenômeno está relacionada com a cinemática do comportamento do carbono no silício durante o processamento por fusão zonal flutuante. Segundo T. Nozaki [131], a zona líquida torna-se supersaturada com átomos de carbono, quando este apresenta-se em altas concentrações no silício policristalino, de tal maneira que muitos destes átomos se precipitam, formando carbeto de silício. Devido a maior estabilidade na interface líquido-gás do que na interface sólido-líquido estes carbetos são arrastados para a periferia da zona fundida flutuante, isto é para a periferia da barra processada [131].

Segundo F.W. Voltmer e F.A. Padovani [132], entre estas partículas de carbeto de silício e o silício saturado com carbono há uma interface incoerente tensionada, a qual pode ser relaxada via geração de redes de discordâncias. Estas redes de discordâncias provocam o crescimento policristalino durante o processo de fusão zonal flutuante do silício.

Esta explicação é a mais adequada, para a não produção de silício monocristalino em barras que sofreram deposição química a vapor, pois conforme ilustra a figura IV.41, observa-se na periferia da amostra que foi retirada da barra, uma grande quantidade de grãos que se originaram na superfície, produzindo o crescimento

policristalino. Isto é melhor evidenciado pela figura IV.37(b), onde observa-se grande quantidade de partículas na periferia da barra.

Outra maneira para que a remoção destas duas impurezas seja eficiente é pela utilização do vácuo como atmosfera, pois conforme indicação de W. Kaiser e P.H. Keck [125], no vácuo (10^{-14} - 10^{-5} Torr) tanto a concentração do oxigênio como do carbono na zona líquida, decresce a 1/e de seu valor inicial em menos de um segundo.

TABELA IV.1

PERFIL DE RESISTIVIDADE DA BARRA APÓS 6 PASSADAS

DISTÂNCIA RELATIVA (x/L)	RESISTIVIDADE SEM DESCARGAS (ohm.cm)	CARATER p/n	RESISTIVIDADE COM DESCARGAS (ohm.cm)	CARATER p/n
0,1	$1,20 \times 10^4$	p	$2,75 \times 10^2$	p
0,2	$1,56 \times 10^4$	p	$3,20 \times 10^2$	p
0,3	$2,40 \times 10^4$	p	$3,88 \times 10^2$	p
0,4	$3,00 \times 10^4$	p	$4,50 \times 10^2$	p
0,5	-	p/n	-	p/n
0,6	$3,50 \times 10^4$	n	$3,86 \times 10^2$	n
0,7	$2,15 \times 10^4$	n	$3,56 \times 10^2$	n
0,8	$1,90 \times 10^4$	n	$3,35 \times 10^2$	n
0,9	$1,66 \times 10^4$	n	$3,26 \times 10^2$	n
1,0	$1,52 \times 10^4$	n	$3,19 \times 10^2$	n
1,1	$1,43 \times 10^4$	n	$3,12 \times 10^2$	n
1,2	$1,34 \times 10^4$	n	$2,90 \times 10^2$	n
1,3	$1,25 \times 10^4$	n	$2,64 \times 10^2$	n
1,4	$1,21 \times 10^4$	n	$3,60 \times 10^2$	n
1,5	$1,17 \times 10^4$	n	$3,45 \times 10^2$	n
1,6	$1,15 \times 10^4$	n	$3,27 \times 10^2$	n
1,7	$1,14 \times 10^4$	n	$3,22 \times 10^2$	n
1,8	$1,13 \times 10^4$	n	$2,20 \times 10^2$	n
1,9	$1,12 \times 10^4$	n	$3,19 \times 10^2$	n
3,0	$1,11 \times 10^4$	n	$3,16 \times 10^2$	n
3,1	$1,00 \times 10^4$	n	$3,14 \times 10^2$	n
3,2	$0,95 \times 10^4$	n	$3,12 \times 10^2$	n
3,3	$0,91 \times 10^4$	n	$3,00 \times 10^2$	n
3,4	$0,90 \times 10^4$	n	$1,90 \times 10^2$	n

TABELA IV.2

AMOSTRA TRANSVERSAL				AMOSTRA PERFIL LATERAL				
AMOSTRA Nº	CARATER P/N	V/I ohm.cm	ρ ohm.cm	AMOSTRA Nº	CARATER P/N	V/I ohm.cm	ρ ohm.cm	X/L
1	P	575,0	108,6	1	P	272,24	227,7	0,1
2	P	1000,0	189,0	2	P	20400,0	17000,0	0,2
3	P/N	5955,0	1032,0	3	P/N	53763,0	44803,0	0,3
4	N	628,5	118,8	4	N	57,96	48,30	0,4
5	N	201,9	49,50	5	N	0,810	0,675	0,5
6	N	75,34	12,24	6	N	0,628	0,524	0,6
7	N	3,84	0,73	7	N	0,890	0,742	0,7
8	N	2,48	0,63	8	N	0,335	0,279	0,8
9	N	1,25	0,22	9	N	1,440	1,203	0,9
10	N	0,10	0,104	10	N	0,152	0,126	1,0

BARRAS NACIONAIS

TABELA IV.3

CONCENTRAÇÕES DAS IMPUREZAS AO LONGO DA BARRA APÓS TRÊS PASSADAS (PPBA)

AMOSTRA	Z (X/L)	C	N x10 ²	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Cu	Mn	Zn
1	0,1	3046	1324	113,3	33,4	38,6	8,0	64,8	17,8	339,2	51,8	43,1
3	0,3	2937	1309	161,8	34,3	35,4	24,2	90,1	22,8	332,9	46,1	66,6
5	0,5	3122	1339	376,7	33,9	47,4	41,6	128,7	16,1	307,1	42,8	35,8
7	0,7	3456	1324	384,8	32,9	100,0	52,8	94,9	8,4	356,8	53,9	43,4
9	0,9	4540	1854	359,1	44,1	551,8	35,0	100	21,4	412,0	60,8	41,5
SP	-	2994	1377	334,0	35,1	431,2	43,2	176,2	22,3	355,0	56,3	50,1

TABELA IV.4

ANÁLISE PELA ESPECTROMETRIA INFRAVERMELHA

AMOSTRA	ESPESSURA (mm)	CONCENTRAÇÃO			
		OXIGÊNIO		CARBONO	
		PPM	ÁTOMOS/CM ³	PPM	ÁTOMOS/CM ³
Início	1,014	0,671	$3,35 \times 10^{16}$	2,36	$1,18 \times 10^{17}$
Meio	1,020	0,605	$2,03 \times 10^{16}$	2,38	$1,19 \times 10^{17}$
Final	1,008	0,597	$2,98 \times 10^{16}$	2,49	$1,25 \times 10^{17}$

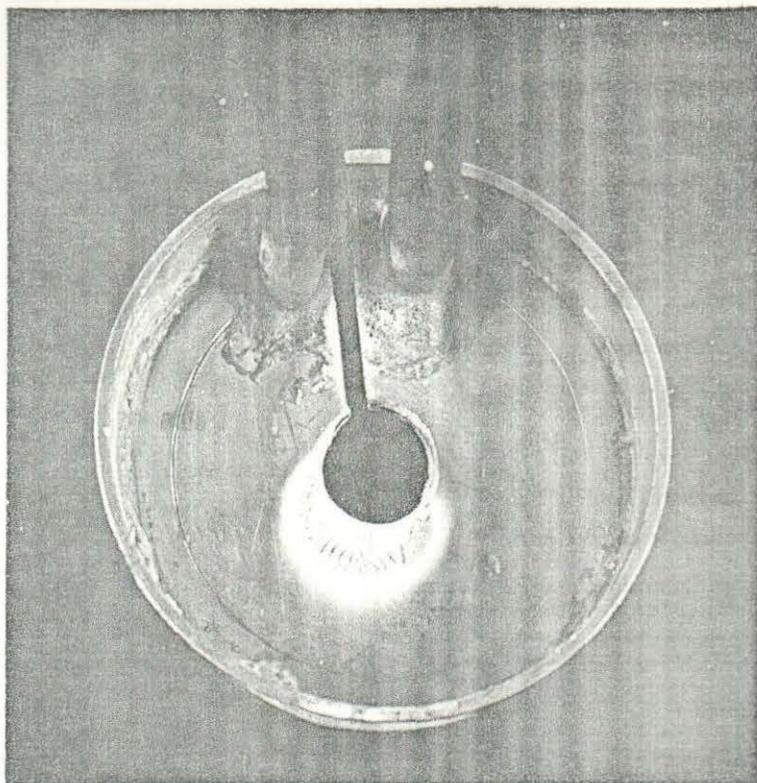


Figura IV.1(a) - Concentrador RF com o composto polimérico (SiO)



Figura IV.1(b) - Composto volátil com maior aumento (50X).

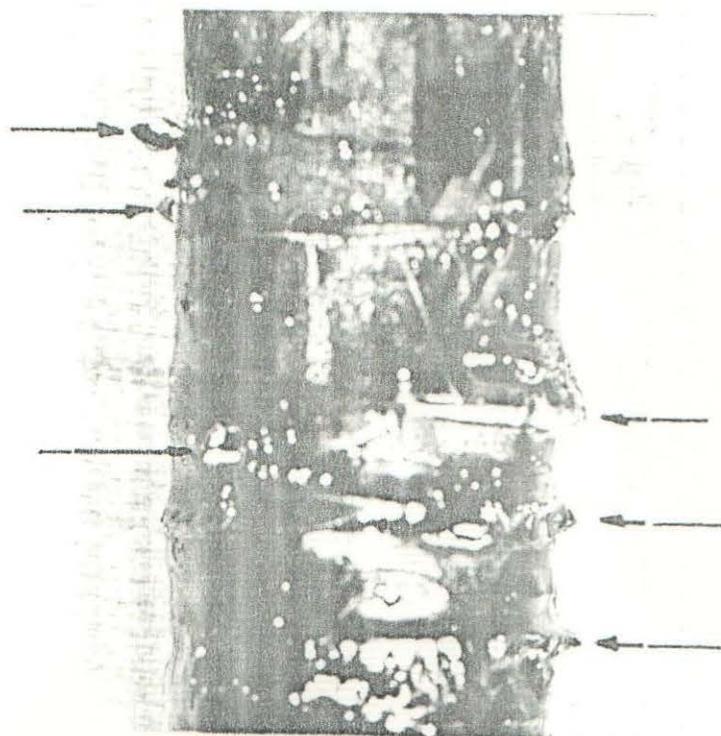
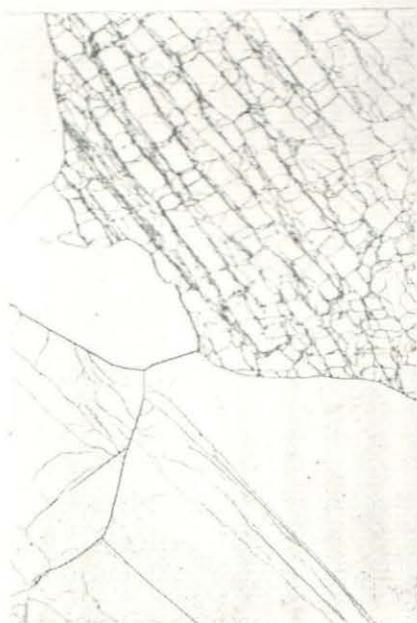


Figura IV.2 - Barra de silício processada em médio vácuo de 10^{-3} Torr (8X).



(a)



(b)

Figura IV.3(a) - Micrografia da região da barra, onde ocorreu das cargas elétricas. (b) Partícula de SiO_2 que caiu na zona fundida, onde após a solidificação, ocorreu a formação de redes de discordâncias e defeitos (100X).

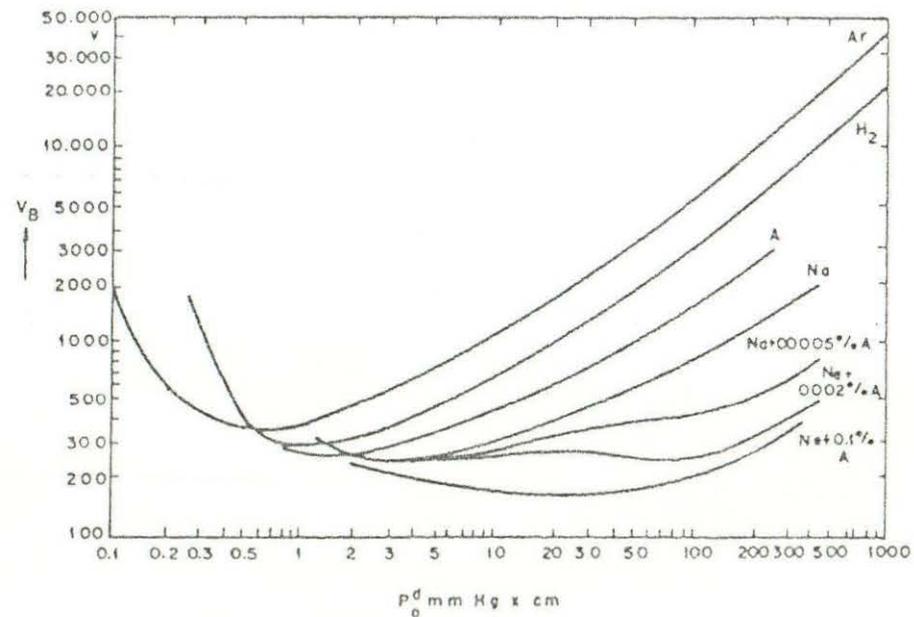


Figura IV.4 - Curvas ilustrando a tendência a ionização em vários gases em função de P_0^d , isto é, pressão do gás em mm Hg x distância entre eletrodos. V_B . voltagem de "Breakdown".

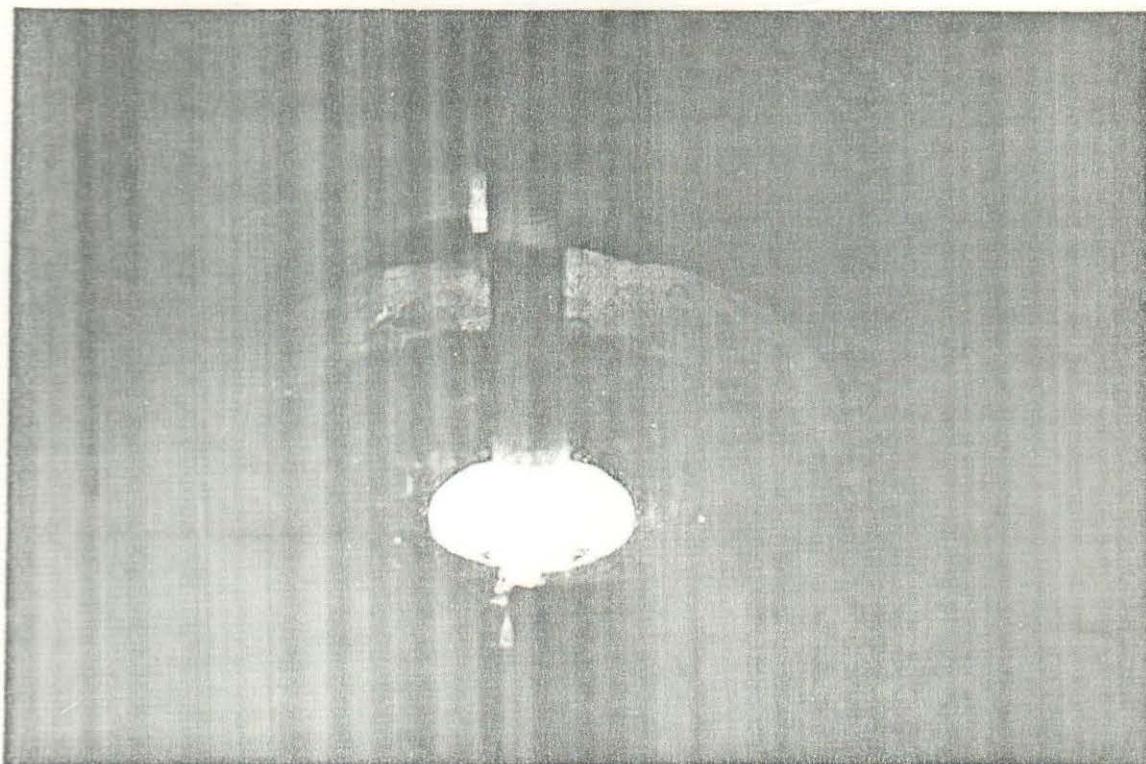


Figura IV.5(a) - Barra de silício durante o processamento.

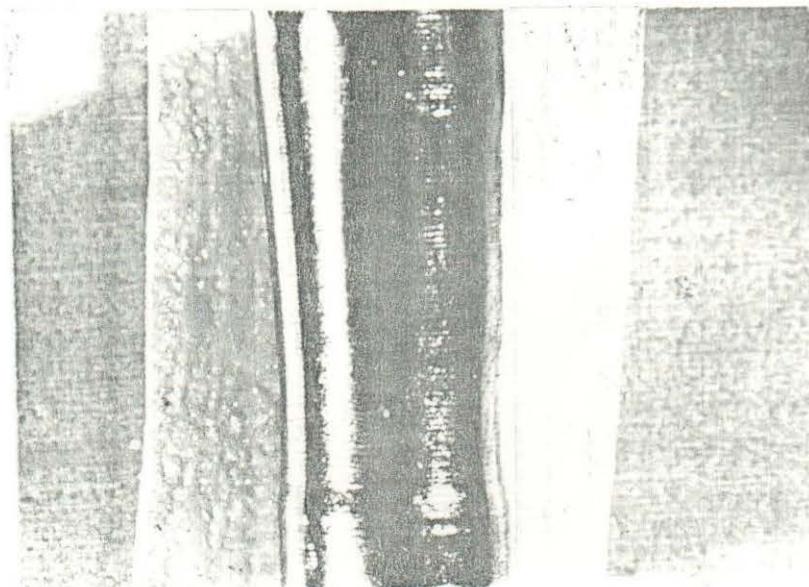


Figura IV.5(b) - Barra de silício da figura anterior após o processamento com seis passadas de zona.

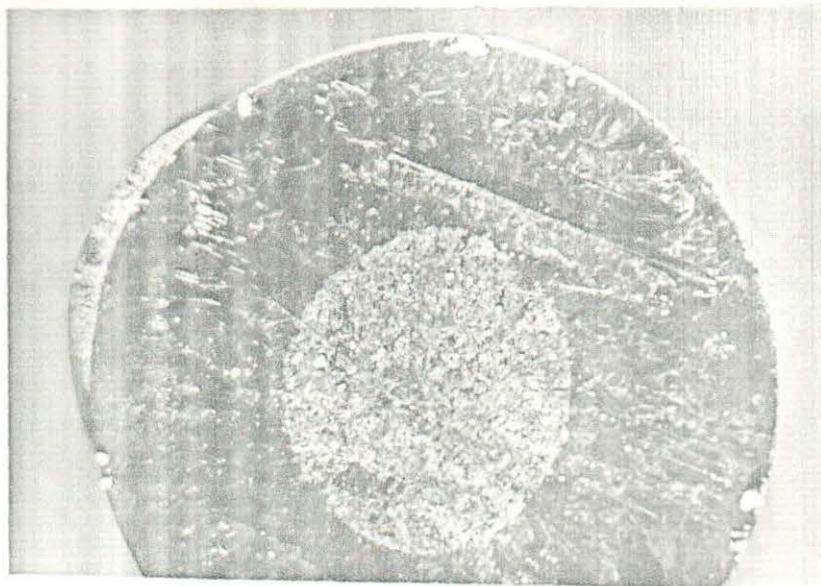


Figura IV.6 - Influência da má concentração do campo magnético produzido por espiras de indução (5X).

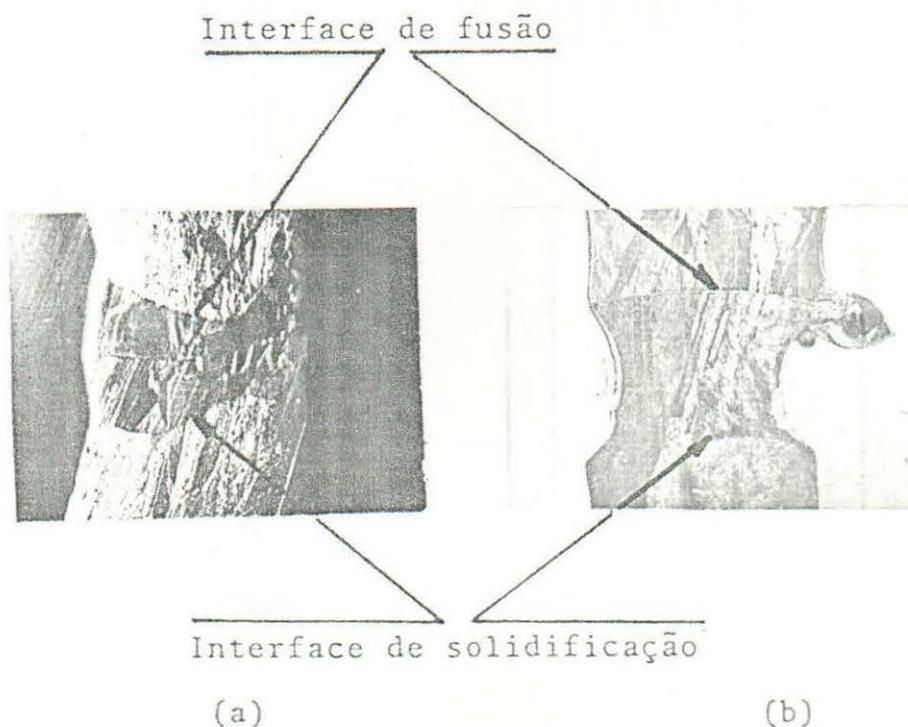


Figura IV.7(a) - Influência de um mau acoplamento (grande distância) e (b) de um bom acoplamento (pequena distância), entre o concentrador e a barra de silício. (5X).

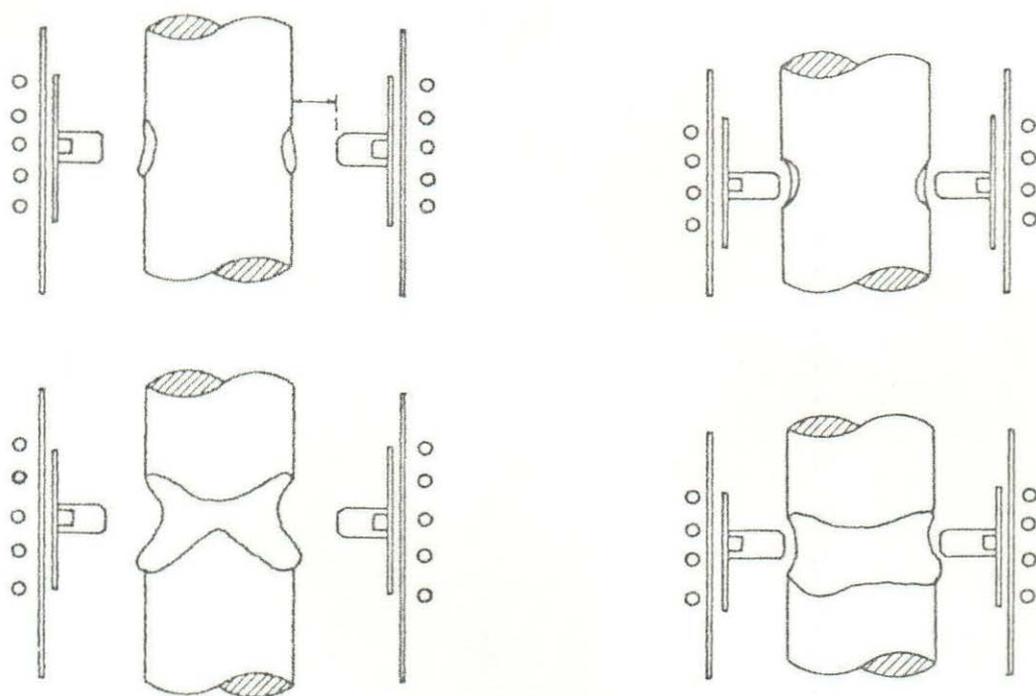


Figura IV.8 - Modelo qualitativo teórico sobre o efeito do diâmetro interno do concentrador. (a) mau acoplamento - grande distância; (b) bom acoplamento - pequena distância.

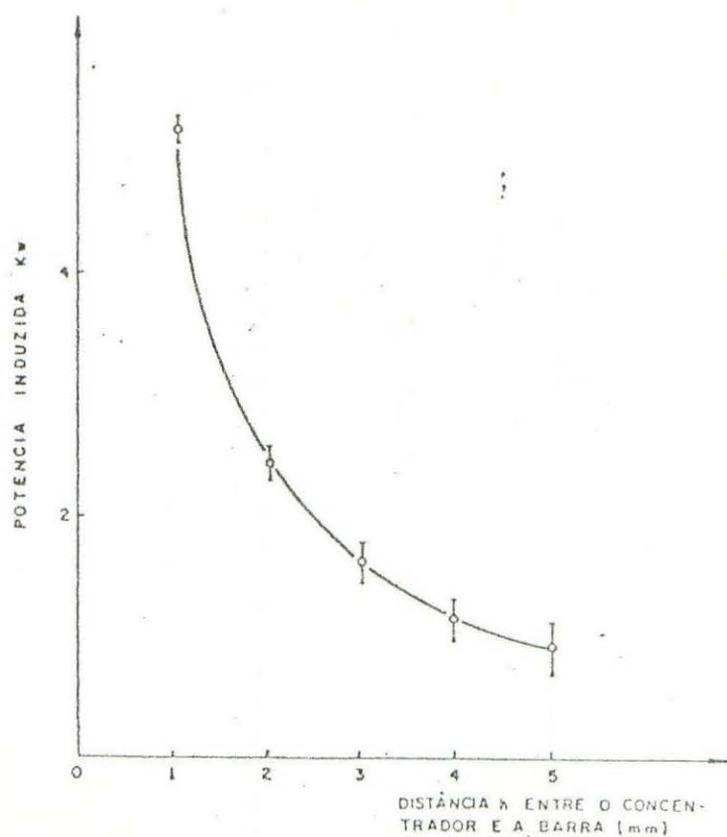


Figura IV.9 - Potência induzida em função da distância entre o concentrador RF e a barra de silício.

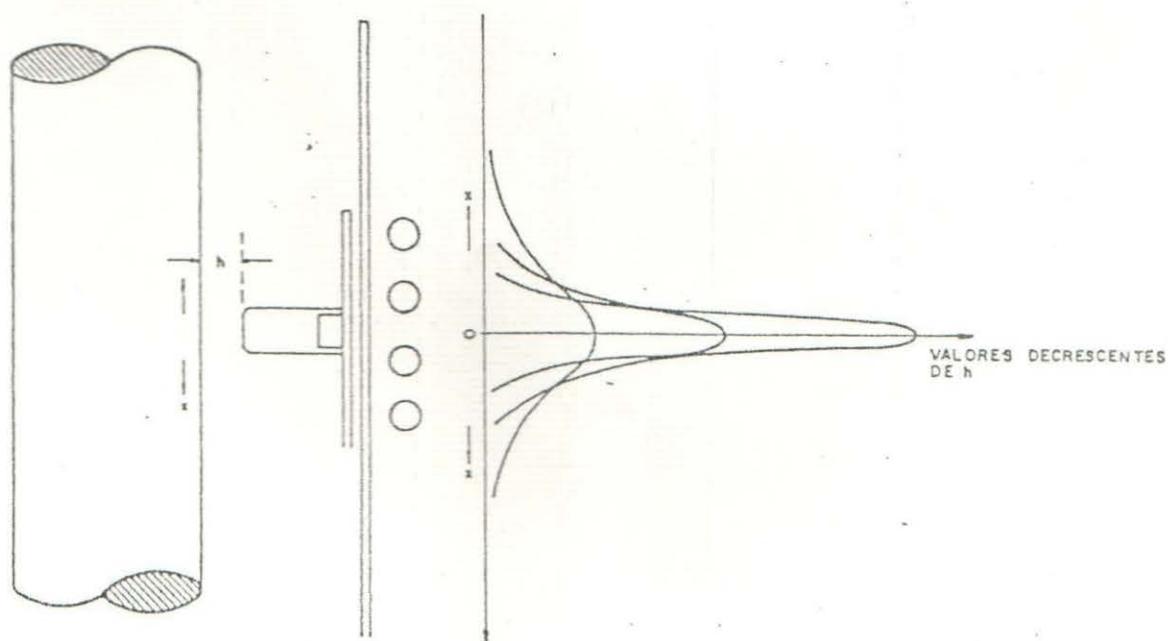


Figura IV.10 - Modelo qualitativo do perfil da potência induzida, variando a distância entre o concentrador RF e a barra de silício.

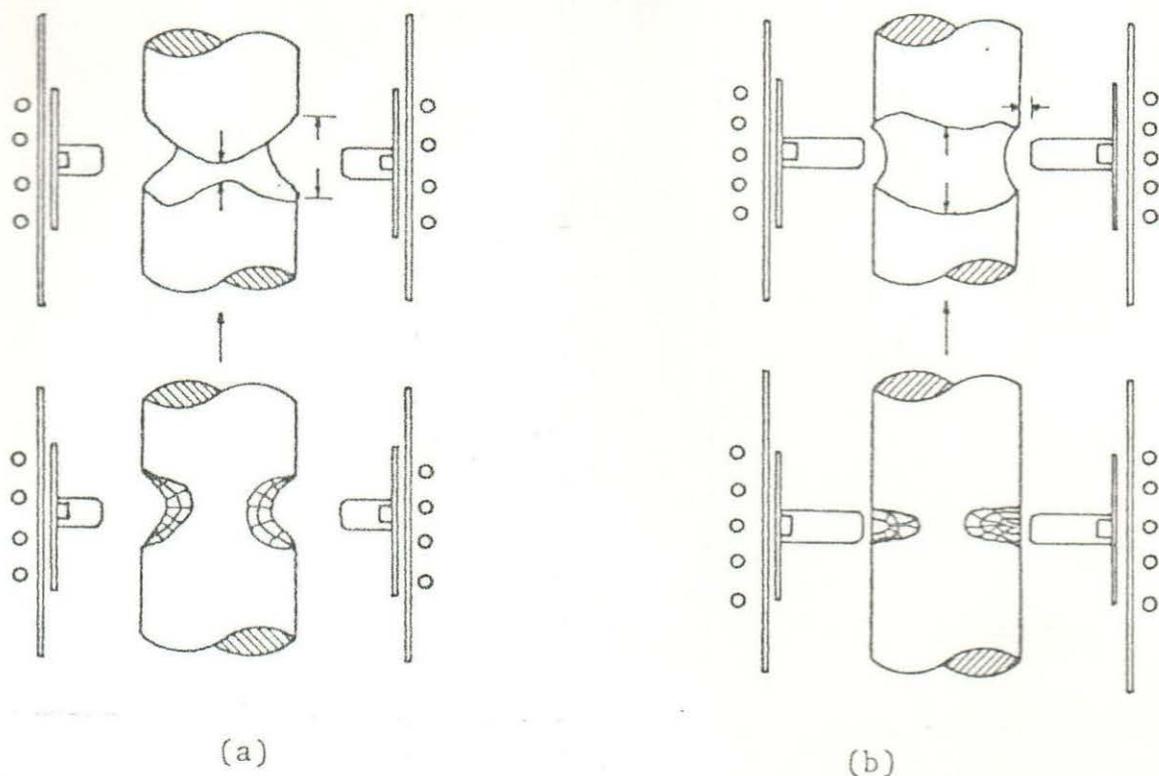


Figura IV.11 - Efeito do comprimento externo da zona fundida
 (a) grande comprimento externo; (b) pequeno comprimento externo. Figuras superiores - formas da zona; inferiores - gradientes térmicos.

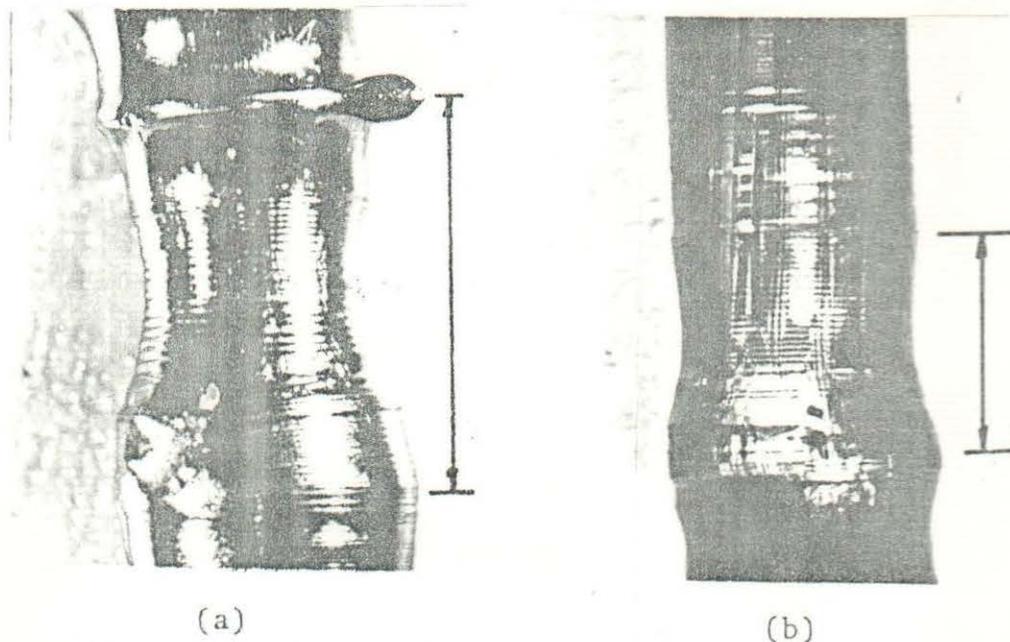


Figura IV.12(a) - Efeito do comprimento externo da zona fundida sobre a forma da mesma - comprimento externo grande; (b) comprimento externo pequeno. *vez* comprimento externo de zona.

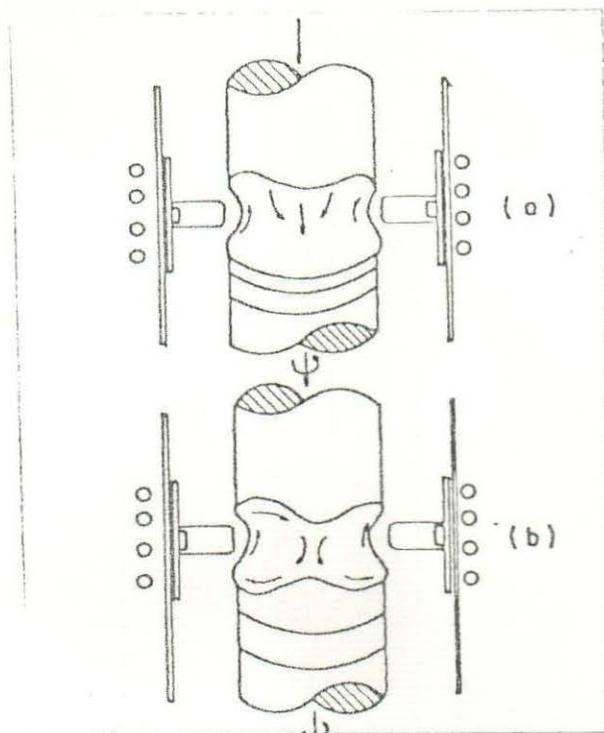
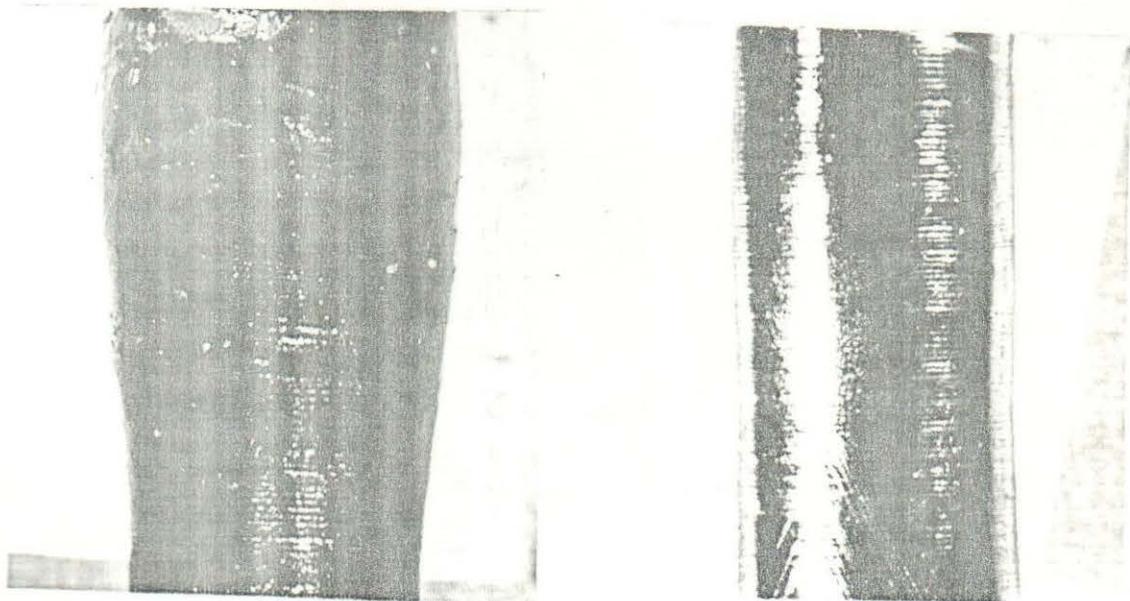


Figura IV.13 - Efeito da rotação inferior da barra na forma da interface de crescimento. (a) rotação inferior lenta de 5 rpm; (b) rotação inferior rápida de 22 rpm.



(a) (b)
Figura IV.14 - Efeito simultâneo da rotação inferior e da rotação superior. (a) rotação inferior de 7 rpm; (b) rotação inferior de 7 rpm e superior de 22 rpm (8X).

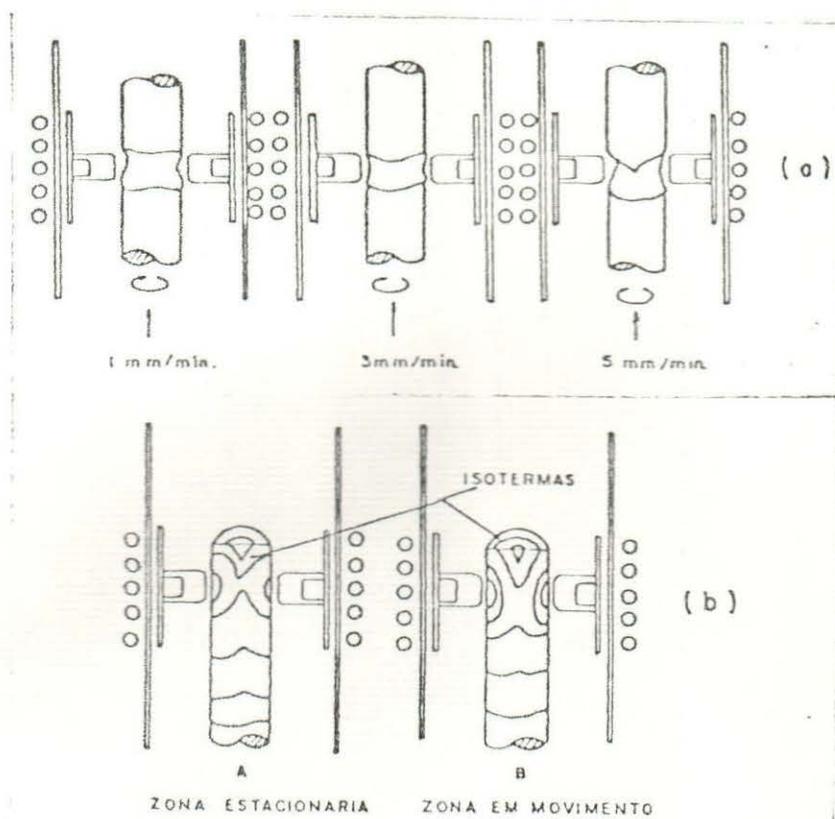


Figura IV.15(a) - Influência da velocidade de crescimento da interface de solidificação; (b) formas da isothermas em uma zona estável e outra em movimento.

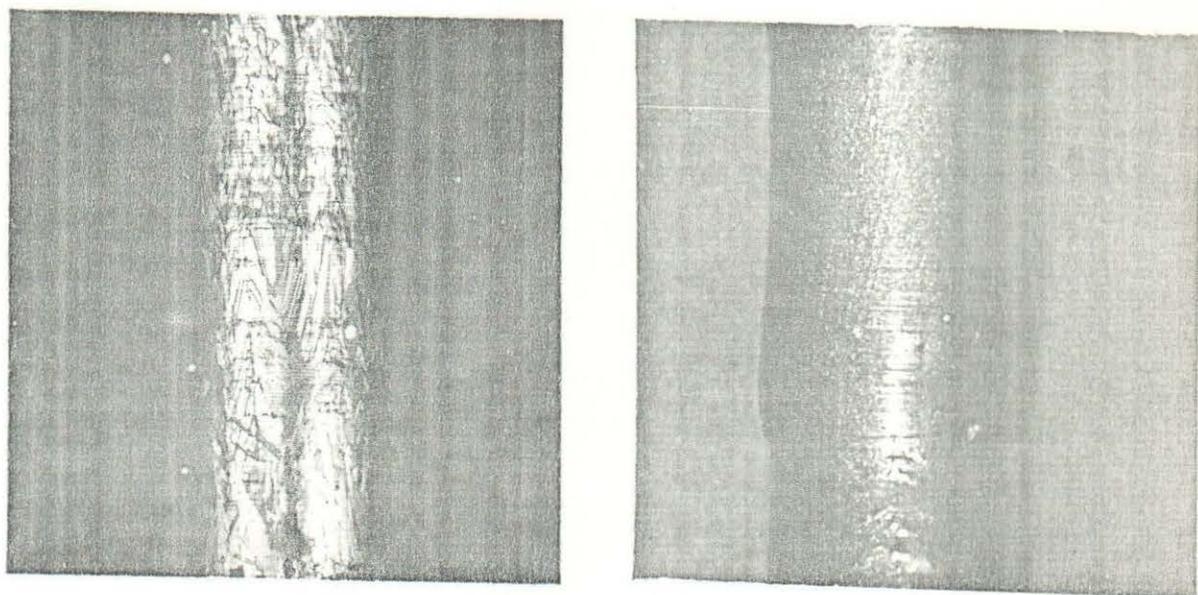


Figura IV.16 - Efeito da velocidade de crescimento na produção do superresfriamento constitucional. (a) velocidade de avanço de 5,0 cm/h; (b) velocidade de 4,0 cm/h. (3X).

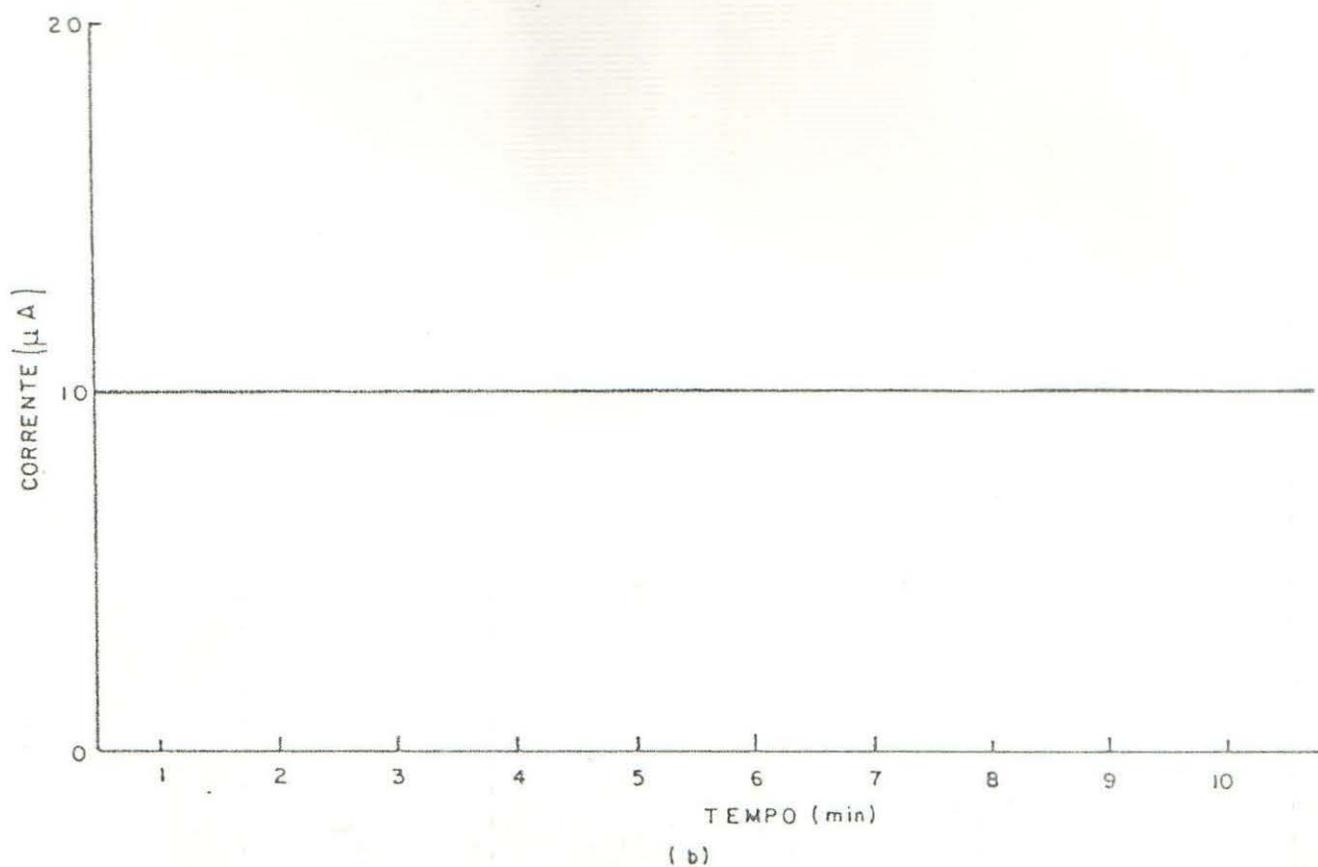
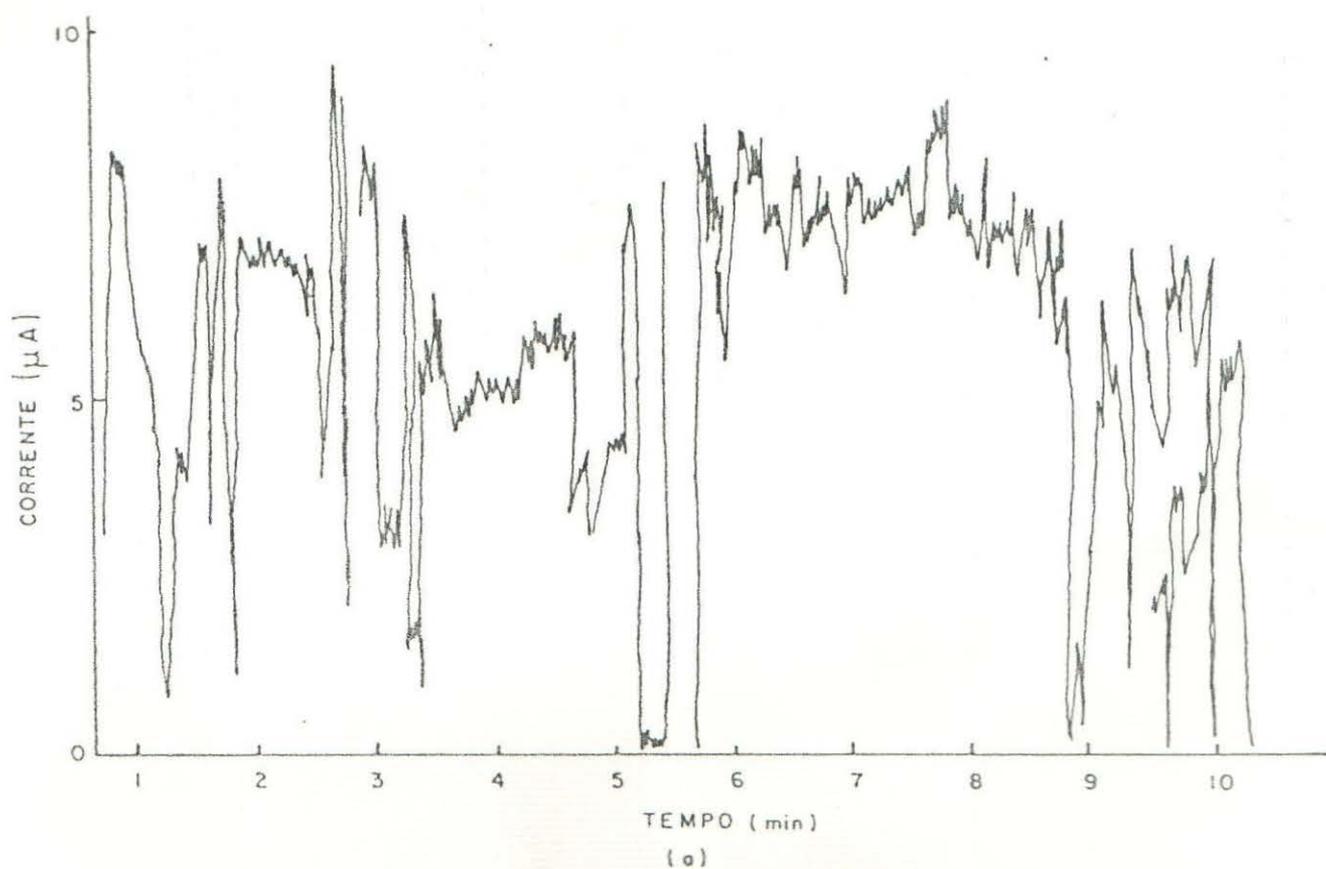


Figura IV.17 - Oscilações de corrente provocadas pela resistência de contato nas pontas de prova. (a) sem "eletroformer", (b) com tratamento de "eletroformer". Silício tipo II - pontas de prova de bronze fosforoso.

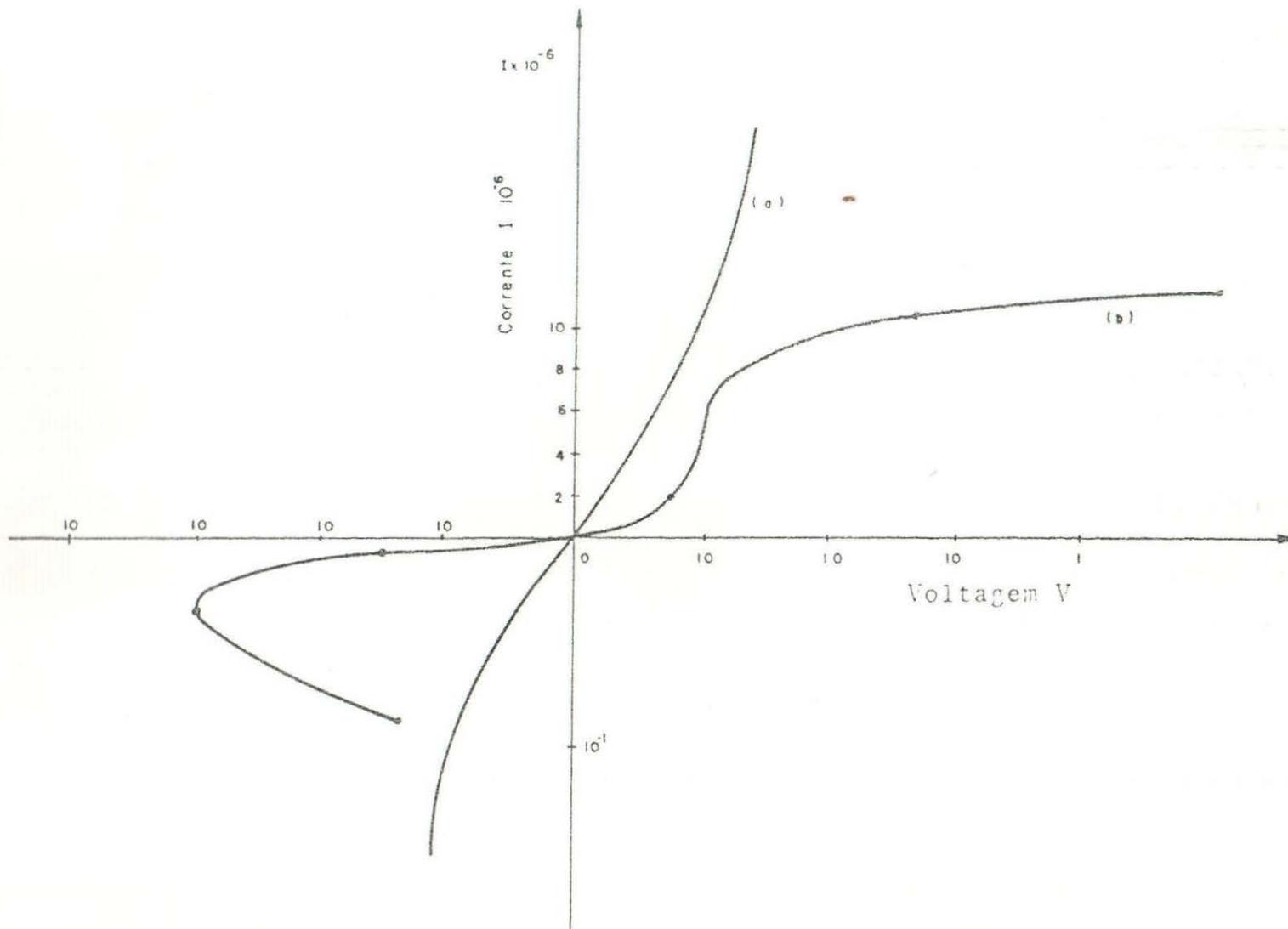


Figura IV.18 - Curvas características $I \times V$ de uma das pontas. Em (a) com tratamento pelas descargas de um capacitor. Em (b) sem tratamento.

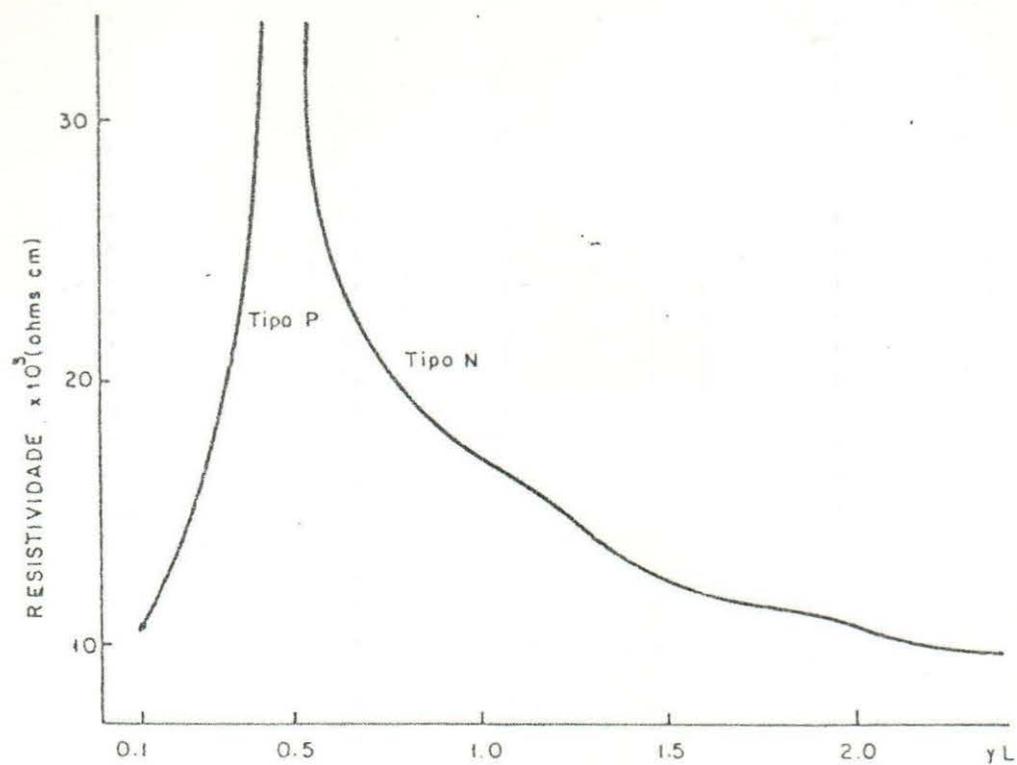


Figura IV.19(a) - Perfil de resistividade sem "eletroformer".

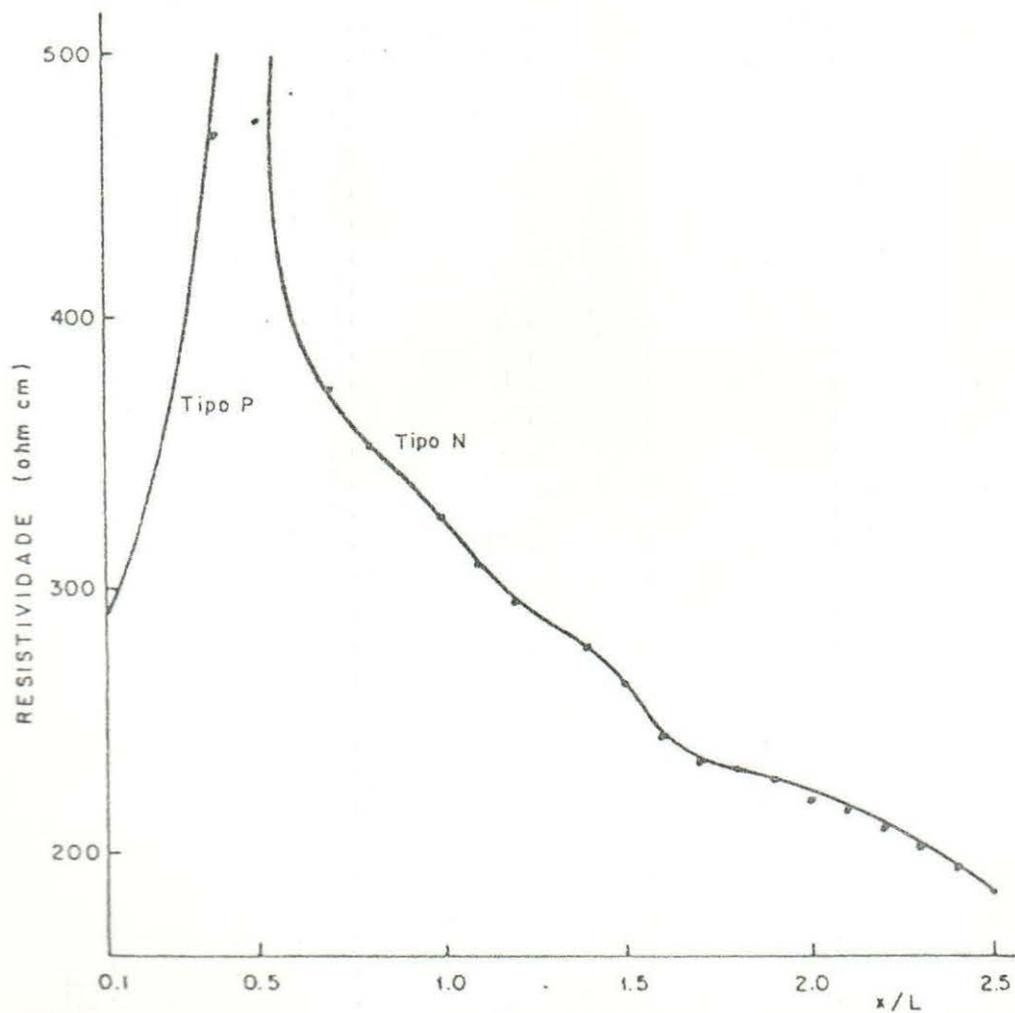


Figura IV.19(b) - Perfil de resistividade (com "eletroformer").

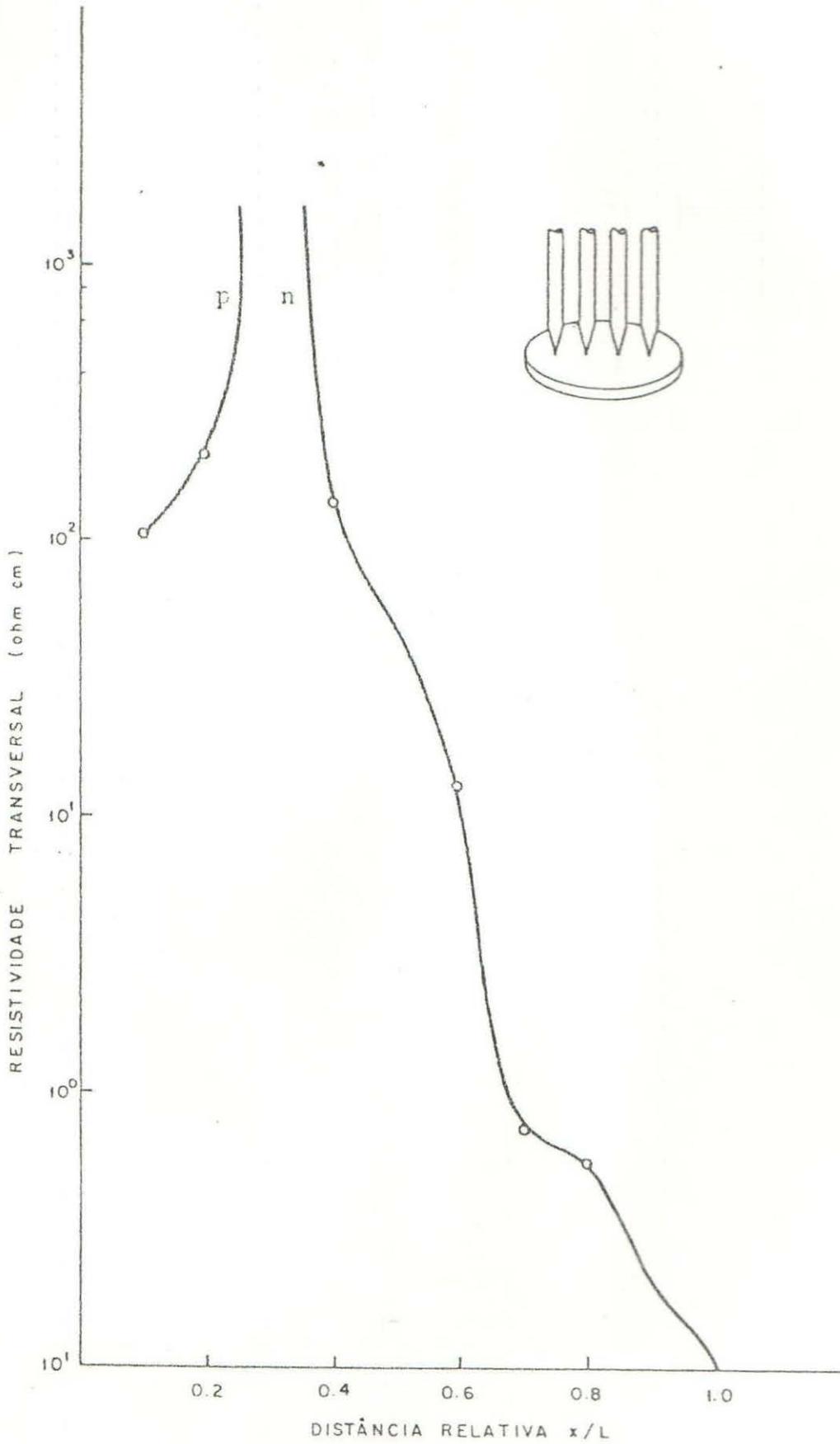


Figura IV.20(a) - Perfil de resistividade de uma barra depositada após três passadas da zona a velocidade de 4,0 cm/hora - Perfil transversal.

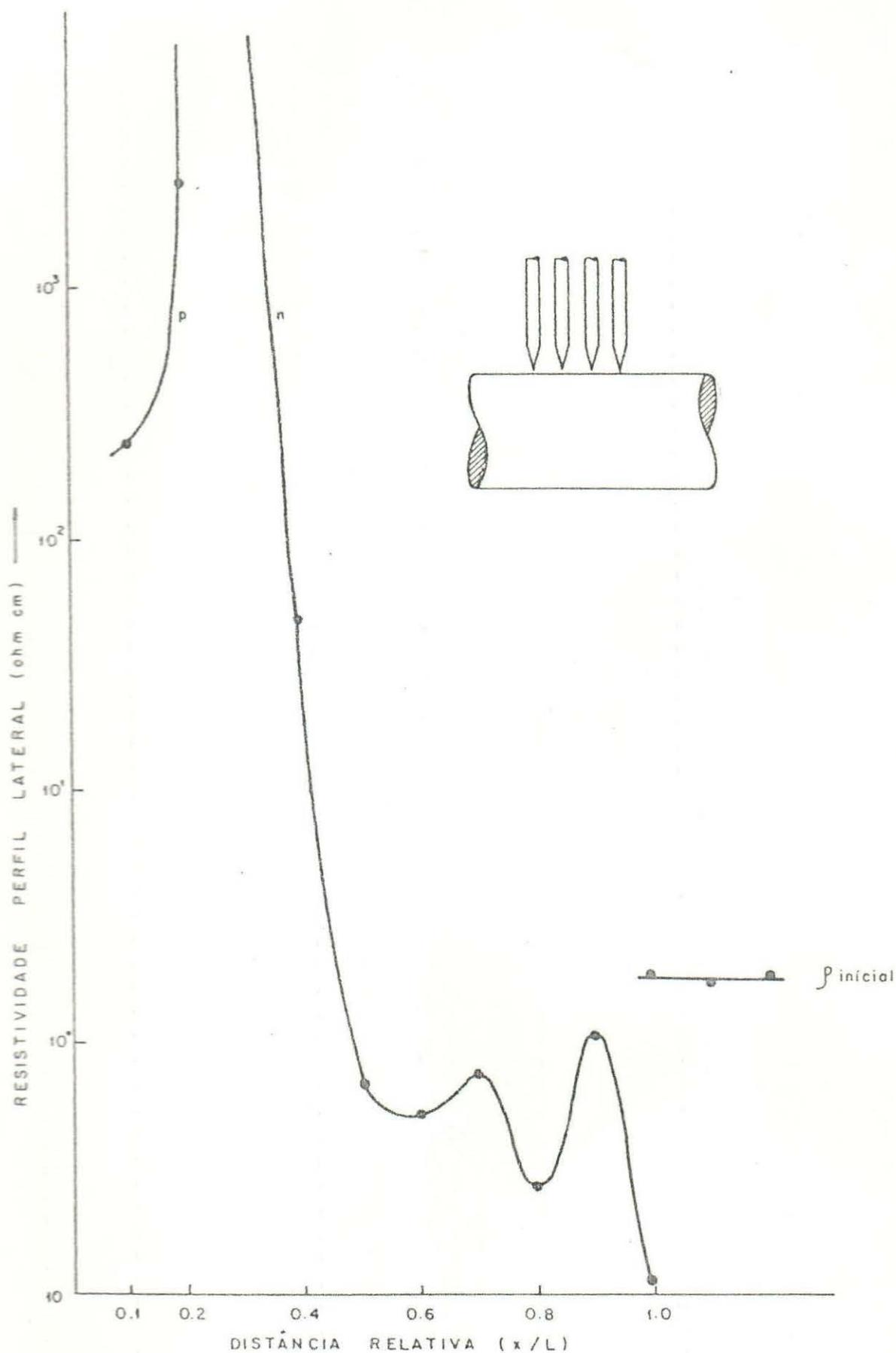


Figura IV.20(b) - Mesma barra da figura anterior, somente agora com método de resistividade superficial.

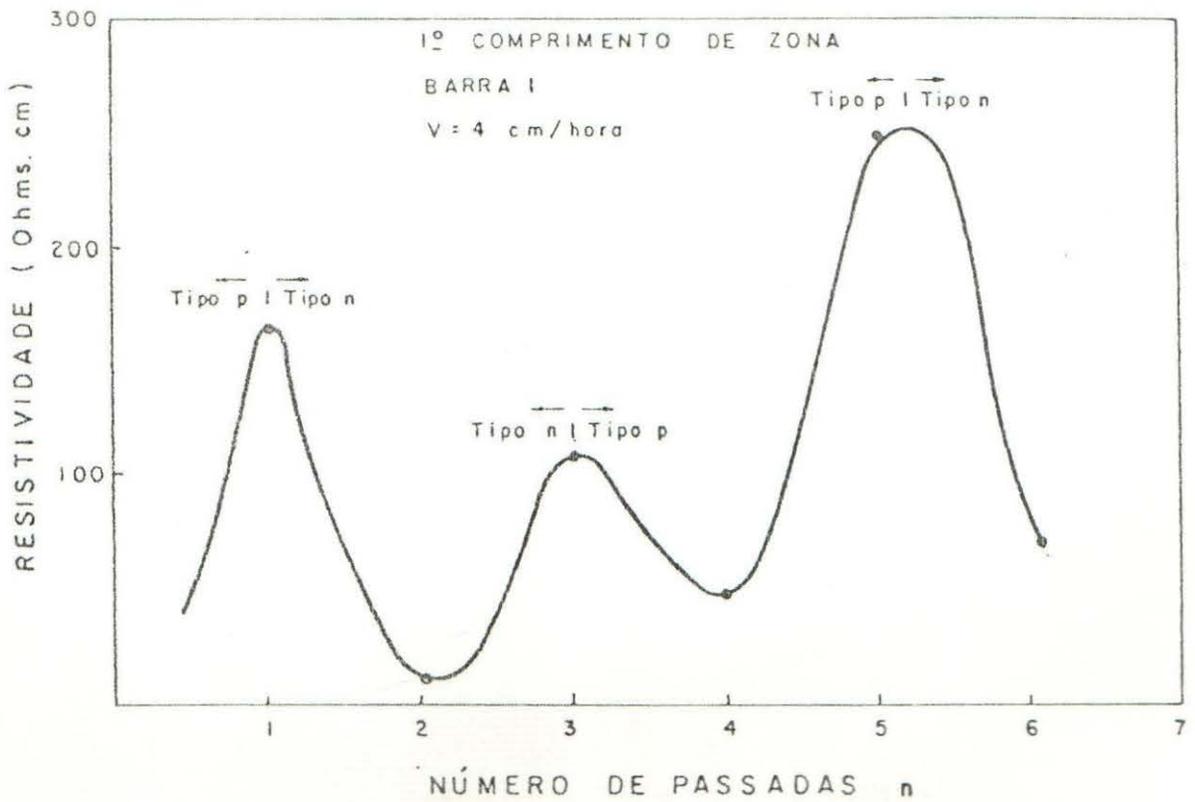


Figura IV.21(a) - Resistividade do primeiro comprimento de zona de uma barra em função do número de passadas (barra fina)

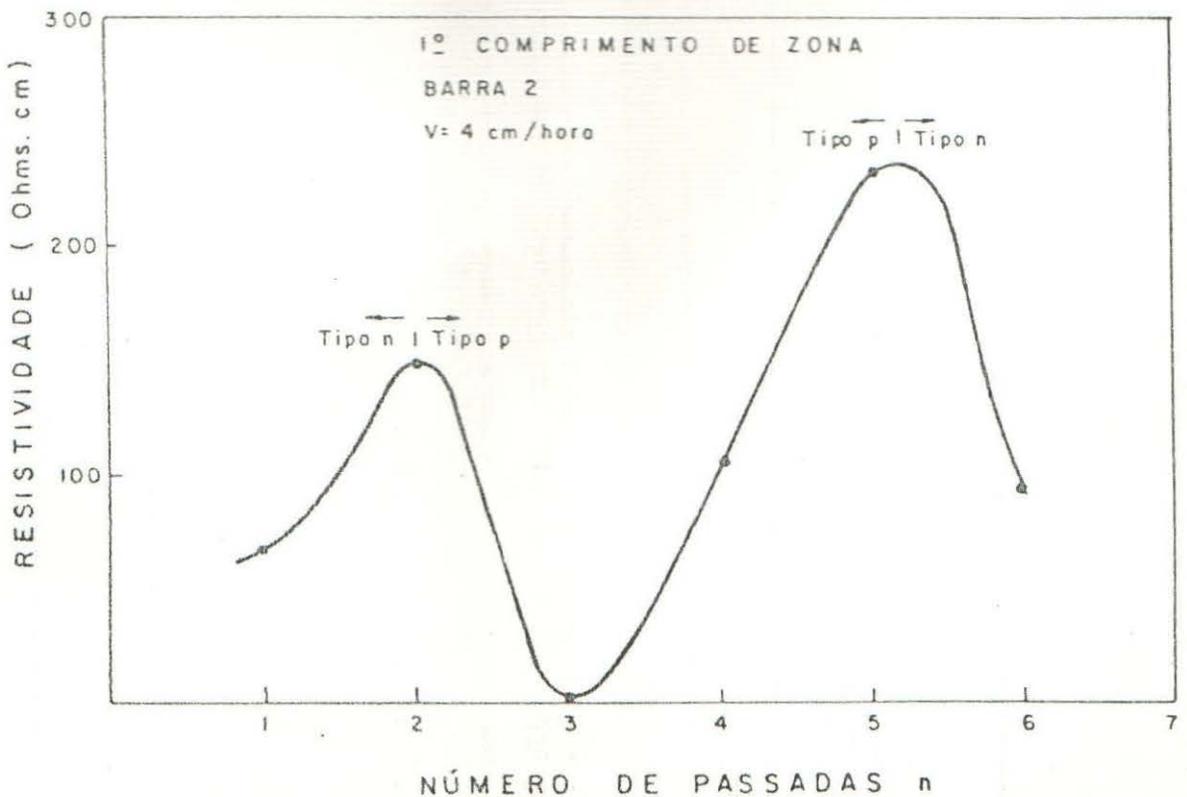
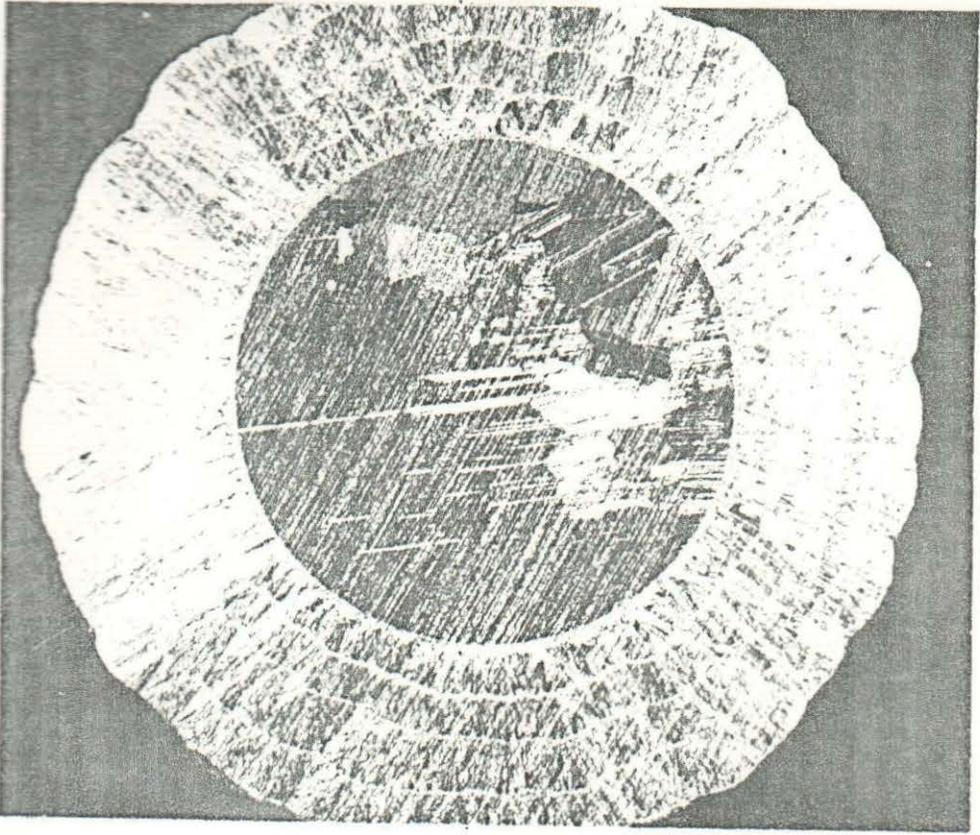
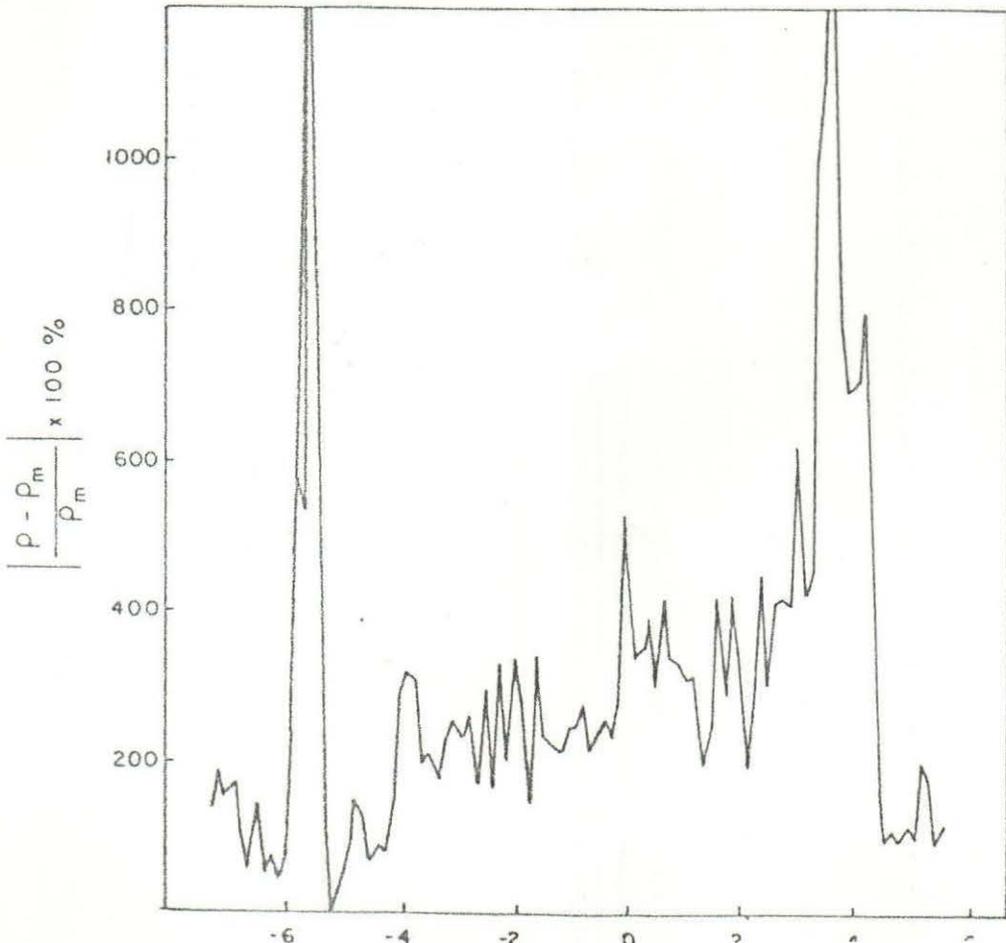
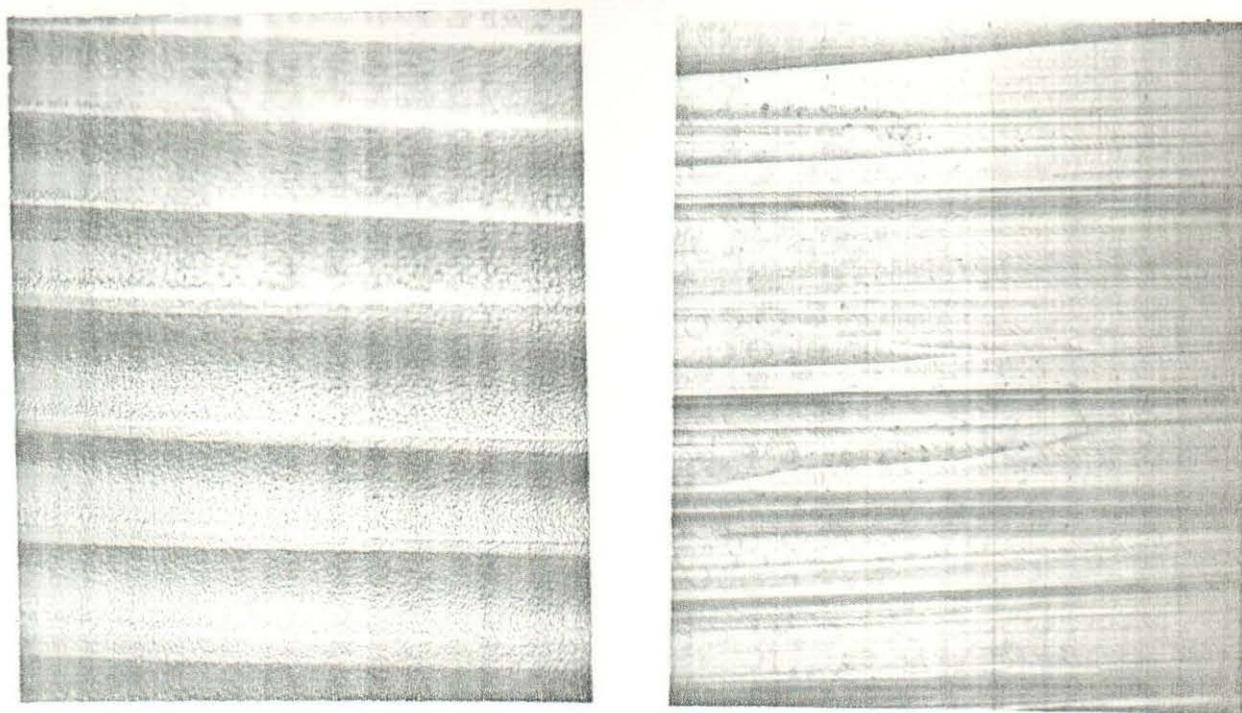


Figura IV.21(b) - Idem para outra barra (barra fina)



(a)

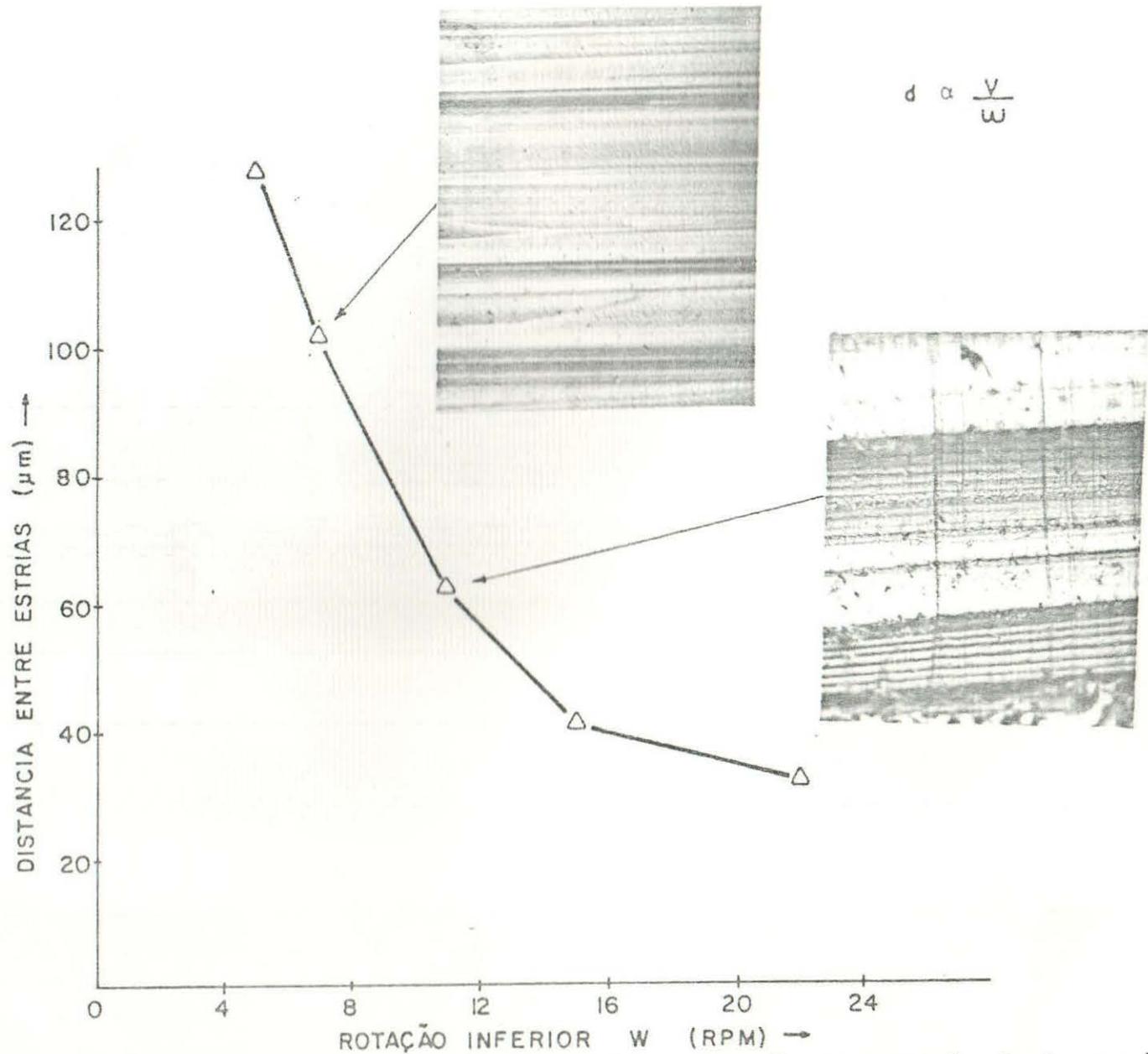




(a)

(b)

Figura IV.23 - Aspectos micrográficos das estrias de crescimento
(a) rotação inferior de 7 rpm, superior estática e
velocidade de avanço da zona fundida de 4,0 cm/h.
(b) rotação inferior de 7 rpm, superior de 30 rpm
e velocidade da zona de 4,0 cm/hora, (100X).



18

Figura IV.24 - Gráfico das distâncias inter banda em função da rotação da barra à velocidade de 4,0 cm/hora.

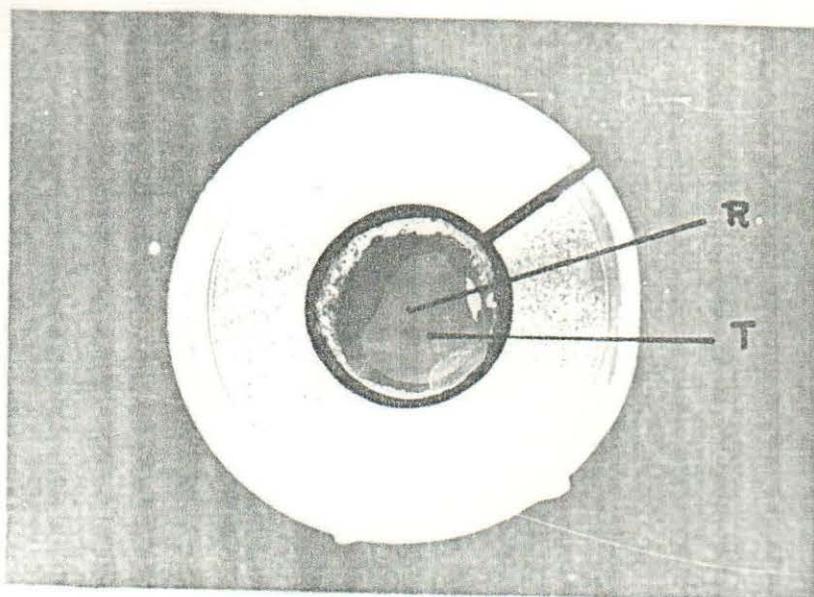


Figura IV.25 - Barra de silício em corte transversal no interior do concentrador RF, ilustrando a não concordância do eixo de rotação R e o eixo de simetria térmica T.

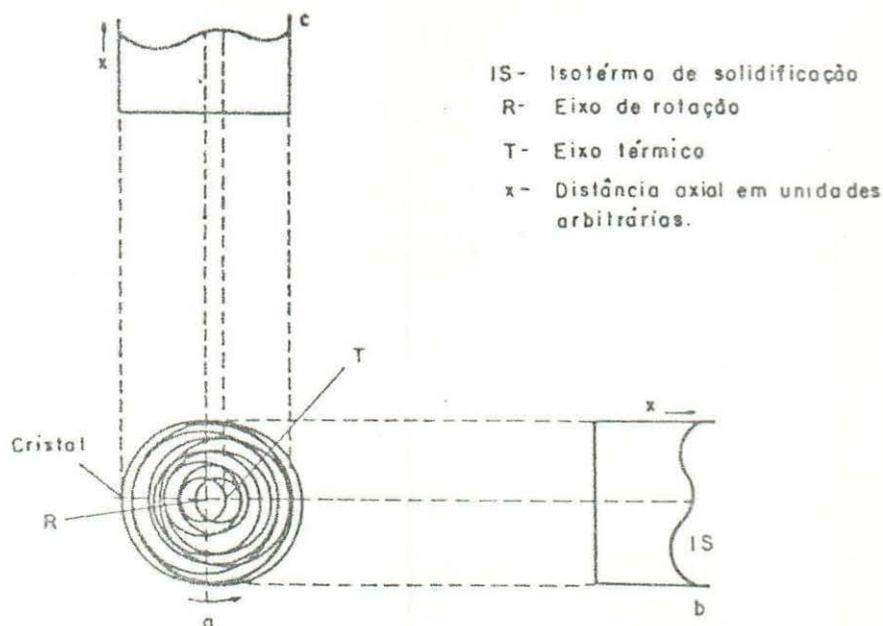


Figura IV.26 - Variação de IS provocada por uma localização excêntrica do eixo térmico. (a) Projeção tanto no cristal em rotação como do campo isotérmico na direção axial. (b) Perfil IS simétrico. (c) Perfil IS de máxima assimetria.

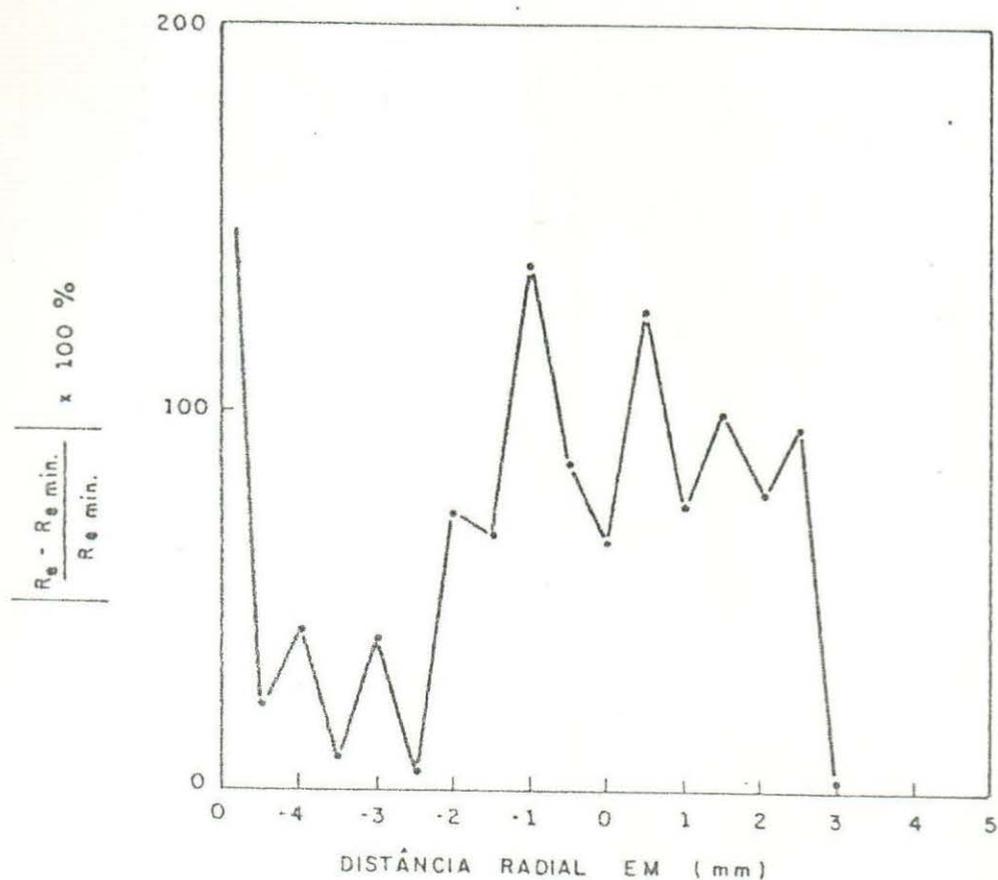
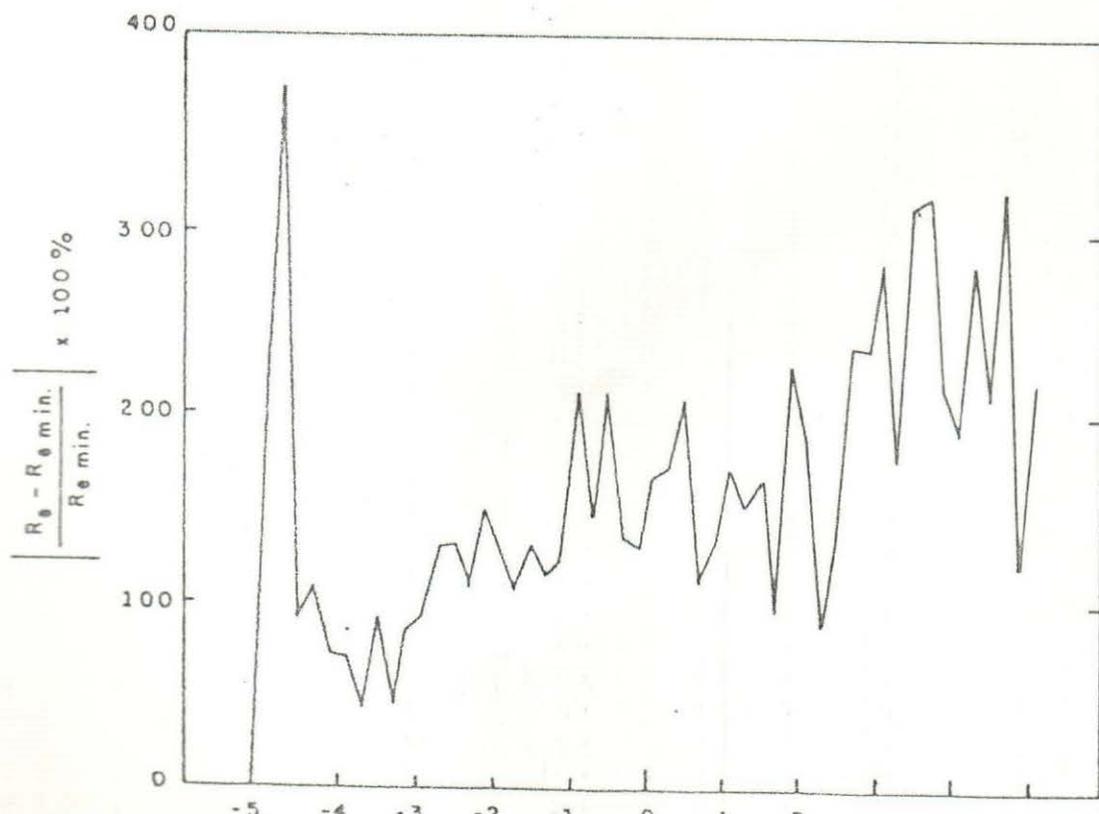


Figura IV.27(a) - Perfil de resistividade para crescimento a velocidade de 4,0 cm/hora, com rotação inferior de 5 rpm e superior es tática.



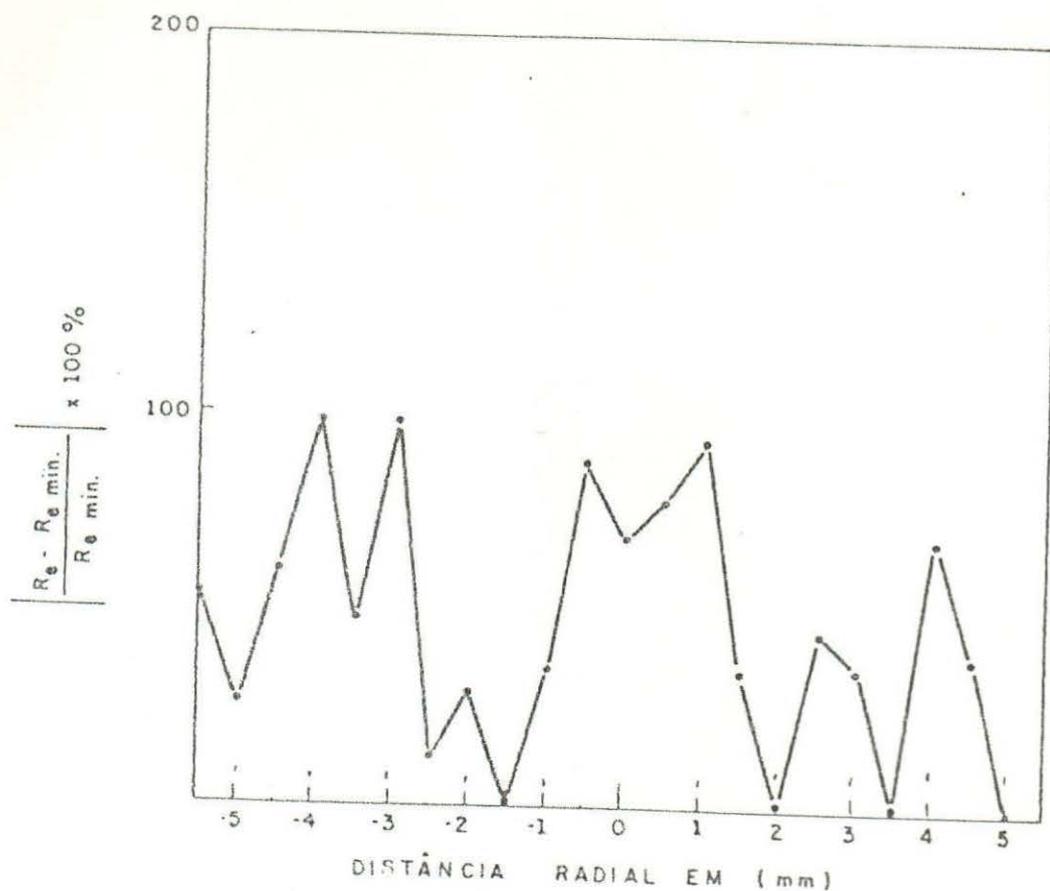


Figura IV.28(a) - Perfil de resistividade para crescimento a velocidade de 4,0 cm/hora, rotação inferior de 5 rpm e superior 22 rpm, atmosfera de argônio.

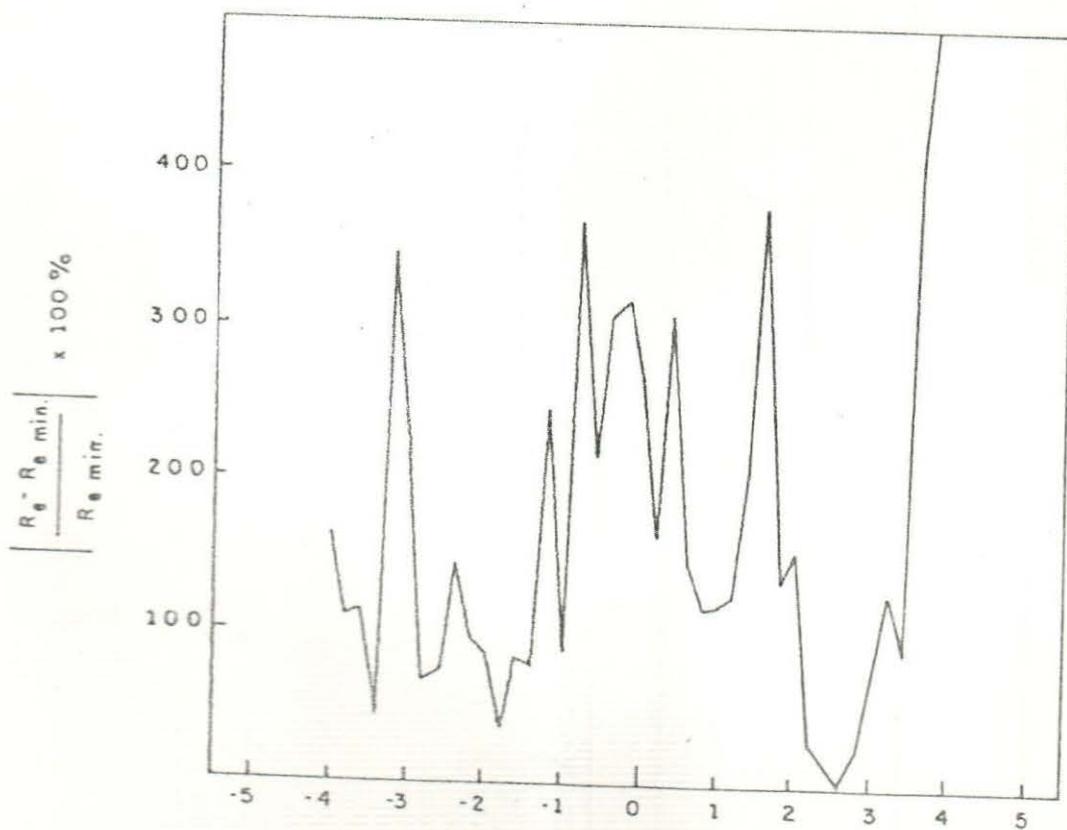


Figura IV.28(b) - Perfil de resistividade radial para crescimento a velocidade de 4,0 cm/hora, rotação inferior de 22 rpm e superior 5 rpm.

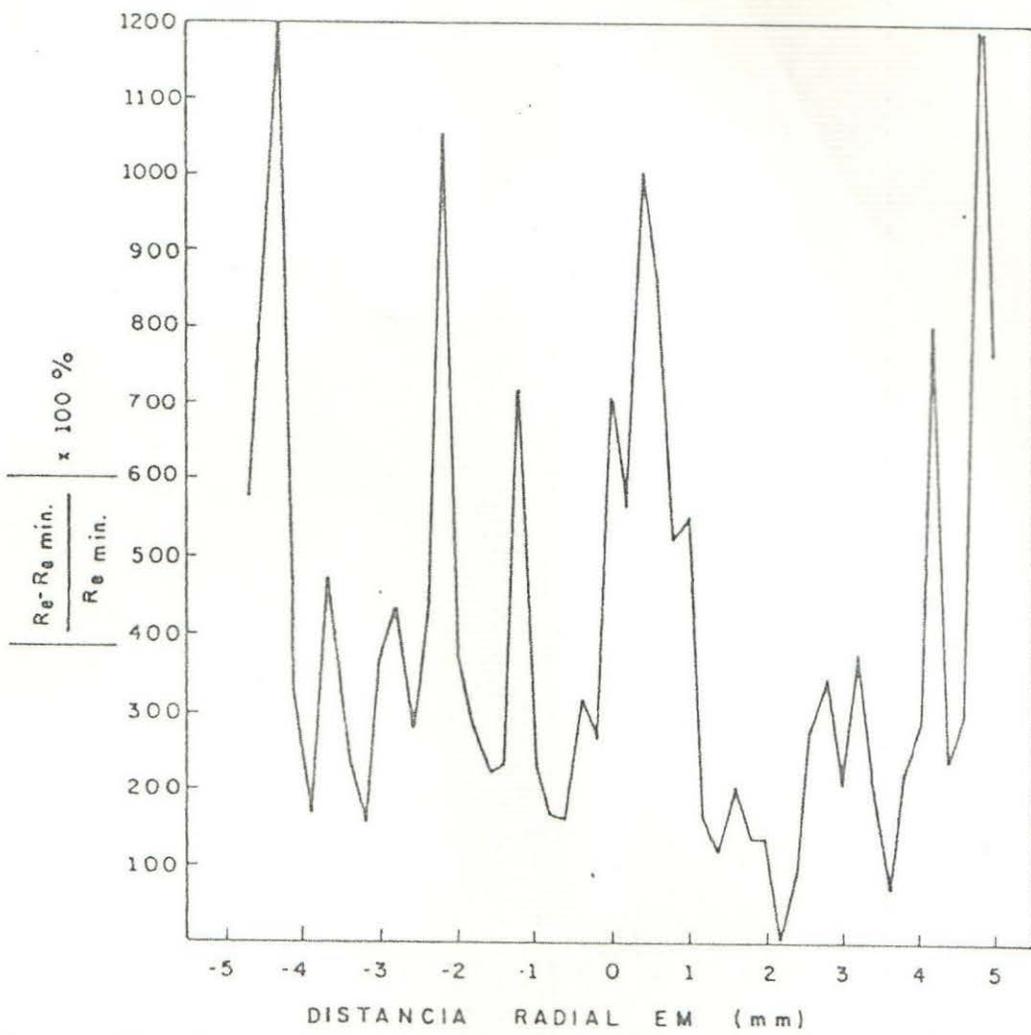


Figura IV.29(a) - Perfil radial de resistividade, a velocidade de 4,0 cm/hora, rotação inferior de 22 rpm e superior 11 rpm.

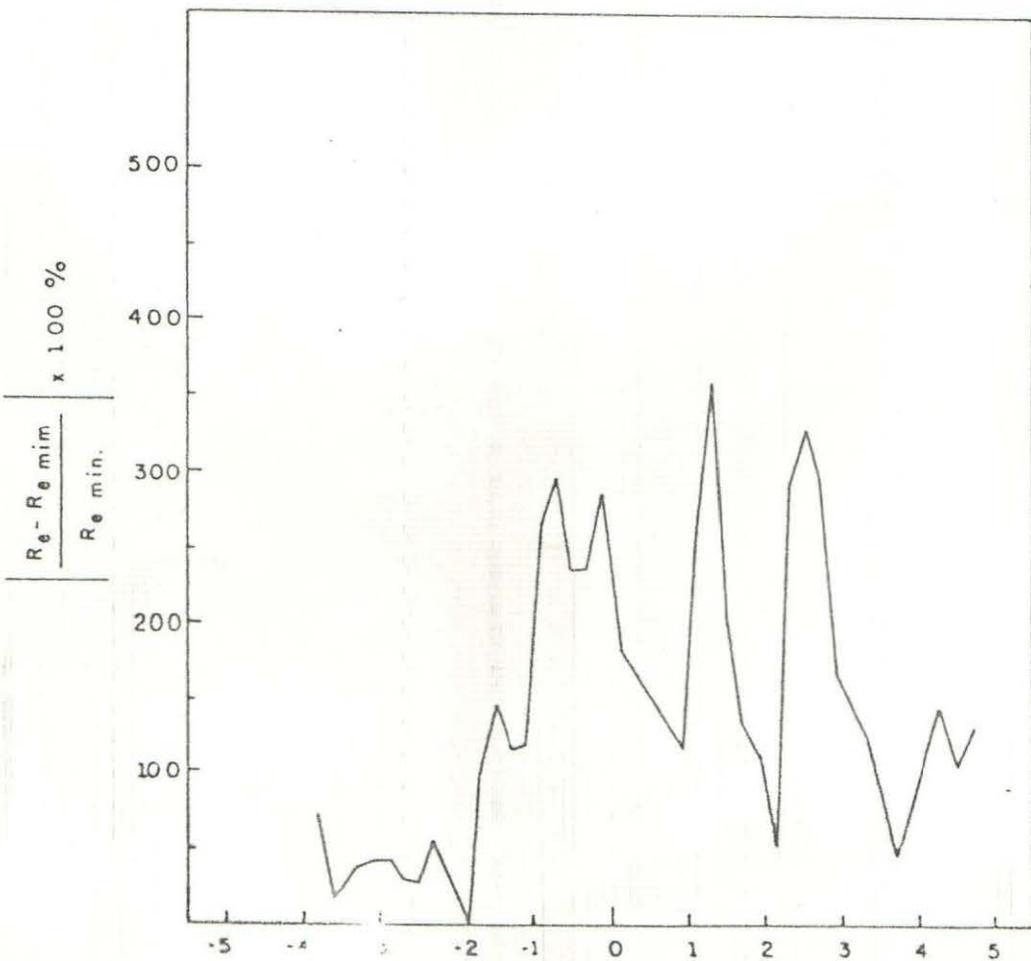


Figura IV.29(b) - Perfil radial de resistividade, a velocidade de 4,0 cm/hora, rotação inferior 11 rpm e superior 22 rpm.

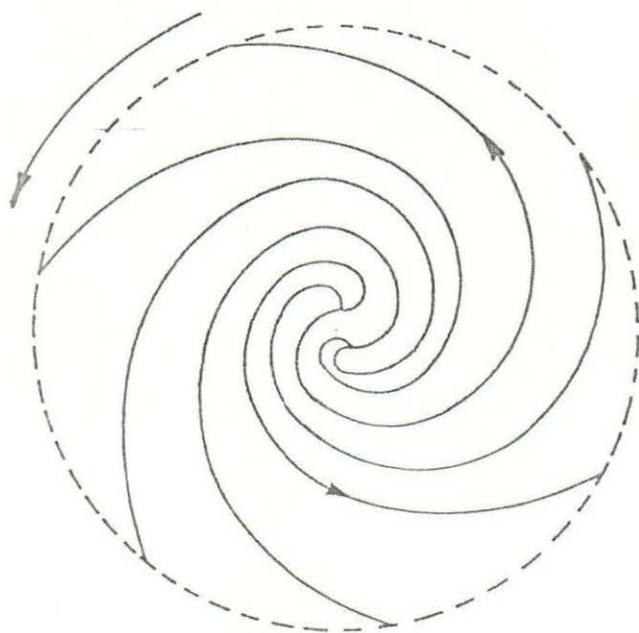
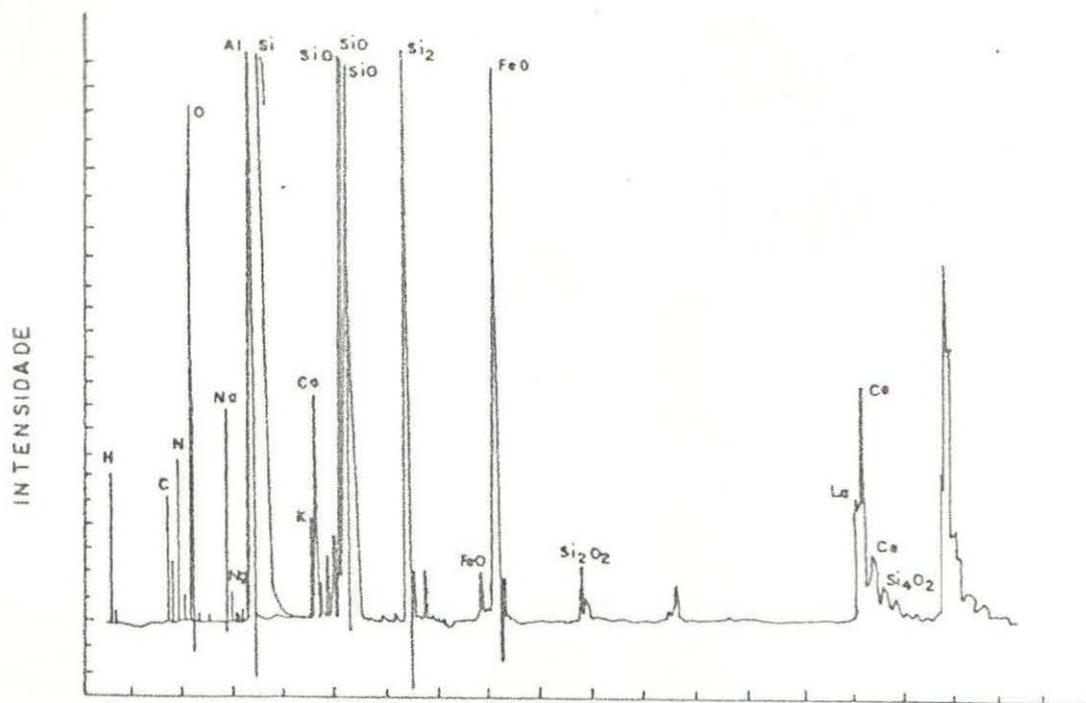
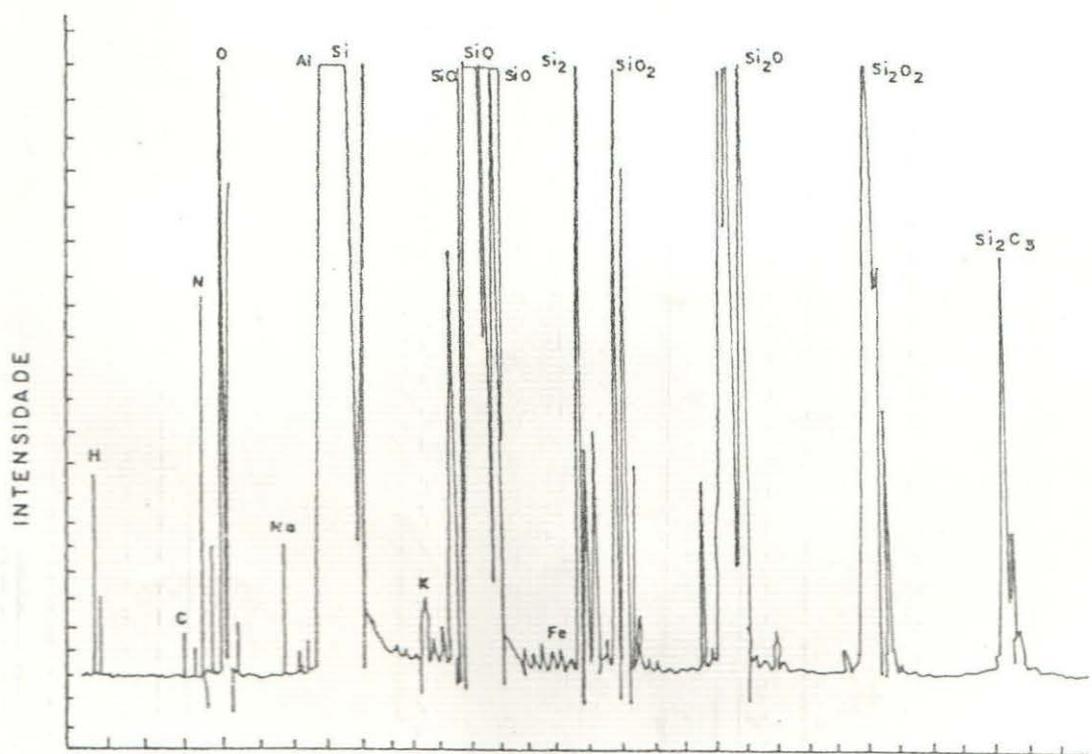


Figura IV.30 - Linhas de fluxo em espiral na superfície de um disco em rotação em um fluido segundo a análise de Chochran.



(a)



(b)

Figura IV.31- Espectros de massa do silício pela técnica de espectroscopia da massa de íons secundários. Em (a) bombardeamento com o íon de O^- negativos em (b) com íon de Ar^+ positivo.

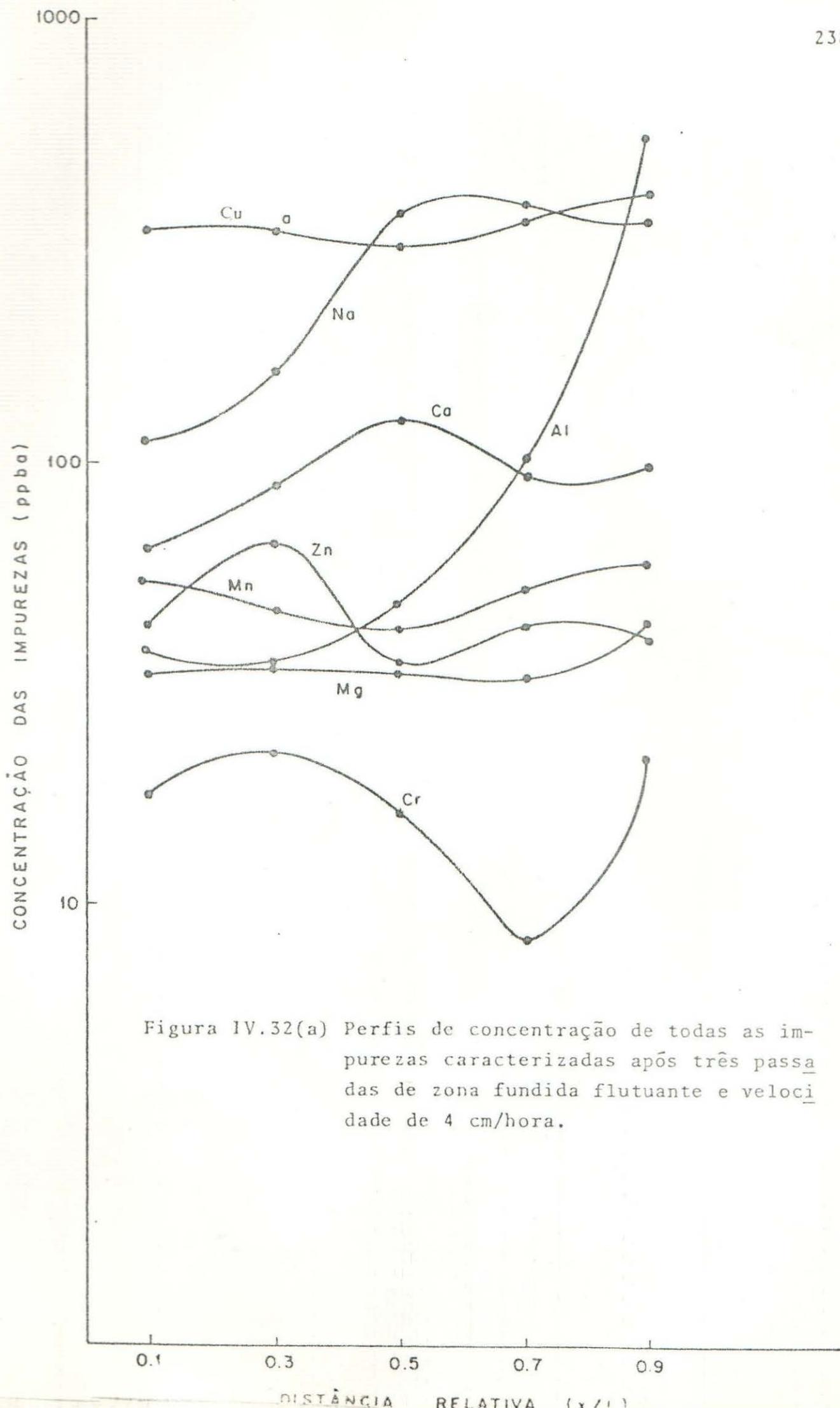


Figura IV.32(a) Perfis de concentração de todas as impurezas caracterizadas após três passadas de zona fundida flutuante e velocidade de 4 cm/hora.

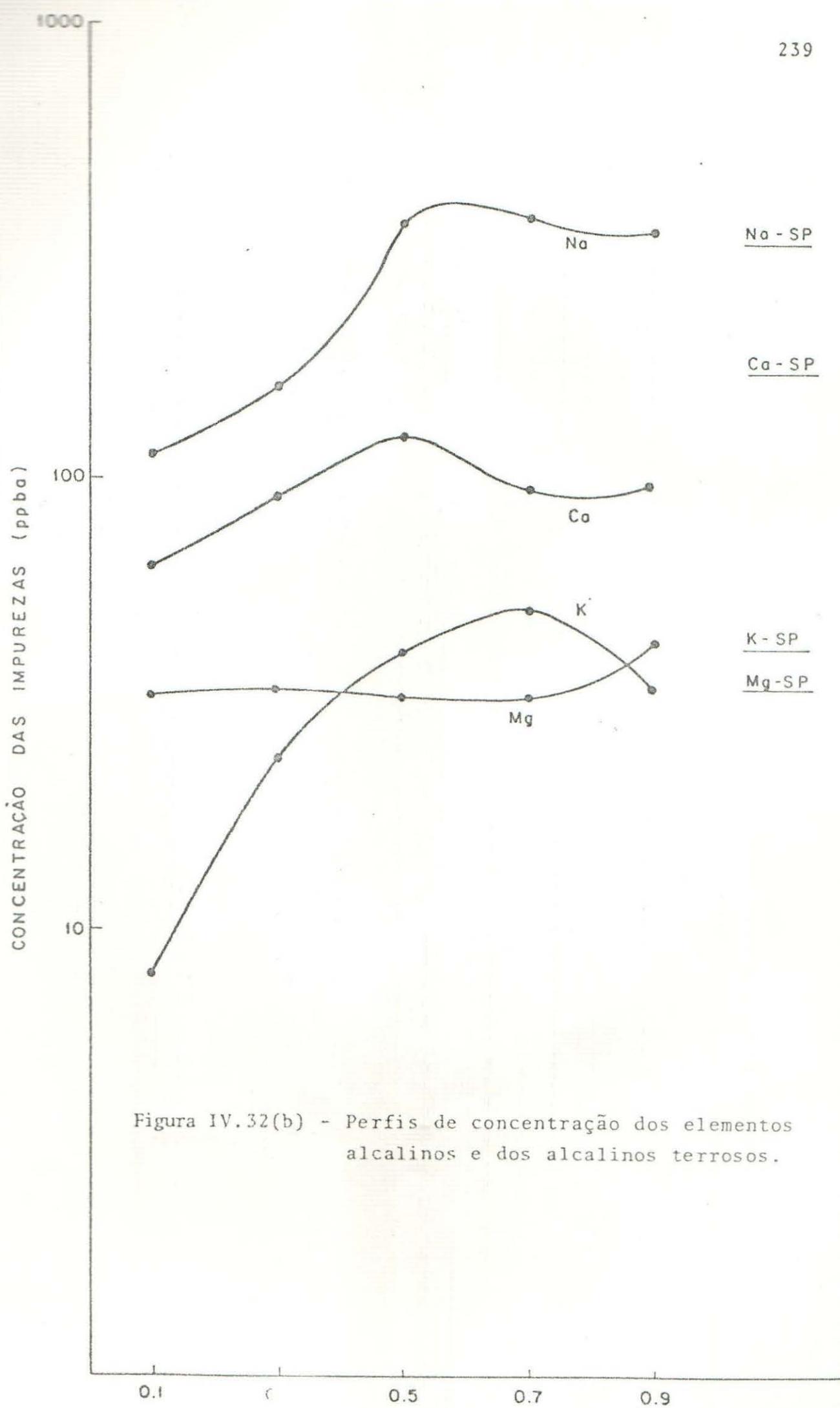


Figura IV.32(b) - Perfis de concentração dos elementos alcalinos e dos alcalinos terrosos.

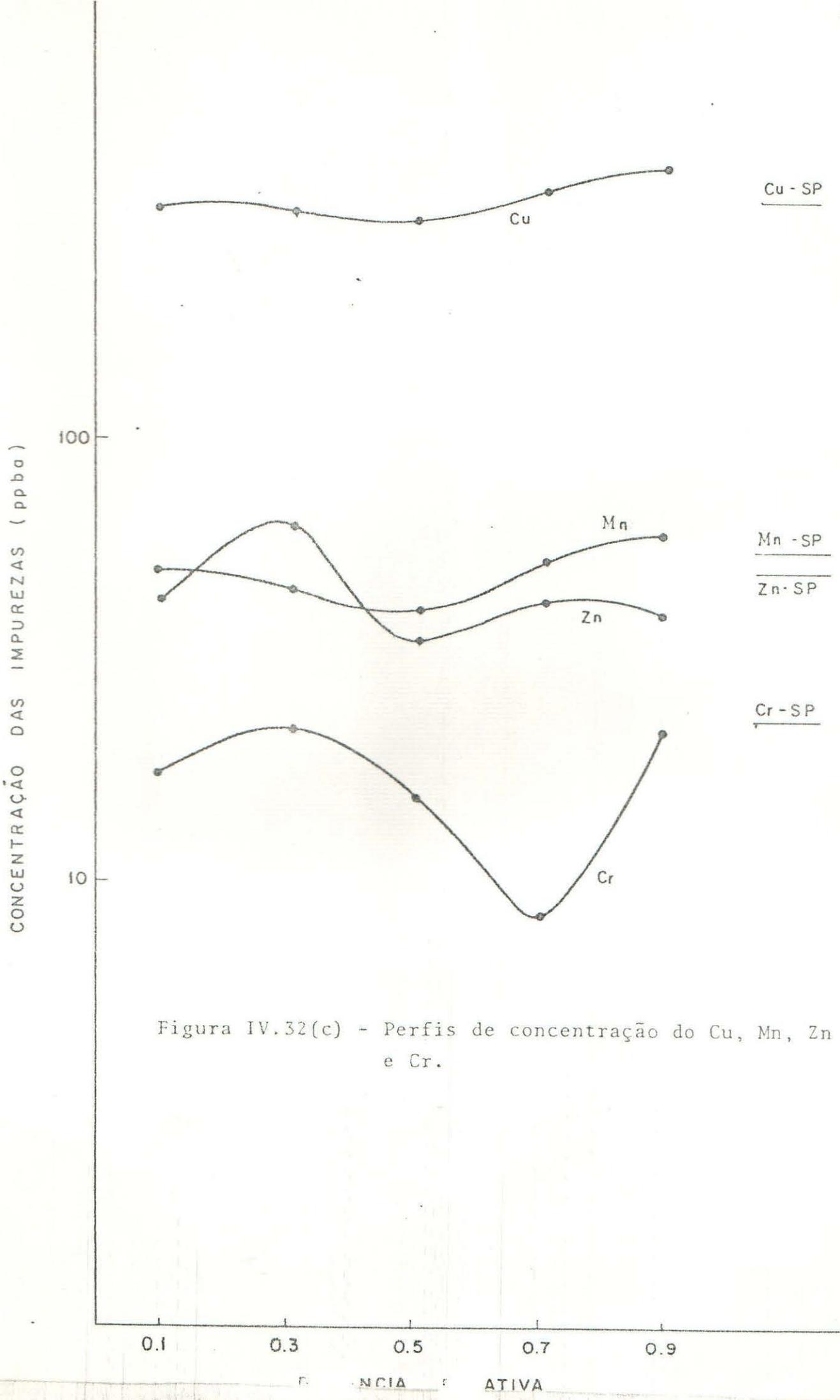


Figura IV.32(c) - Perfis de concentração do Cu, Mn, Zn e Cr.

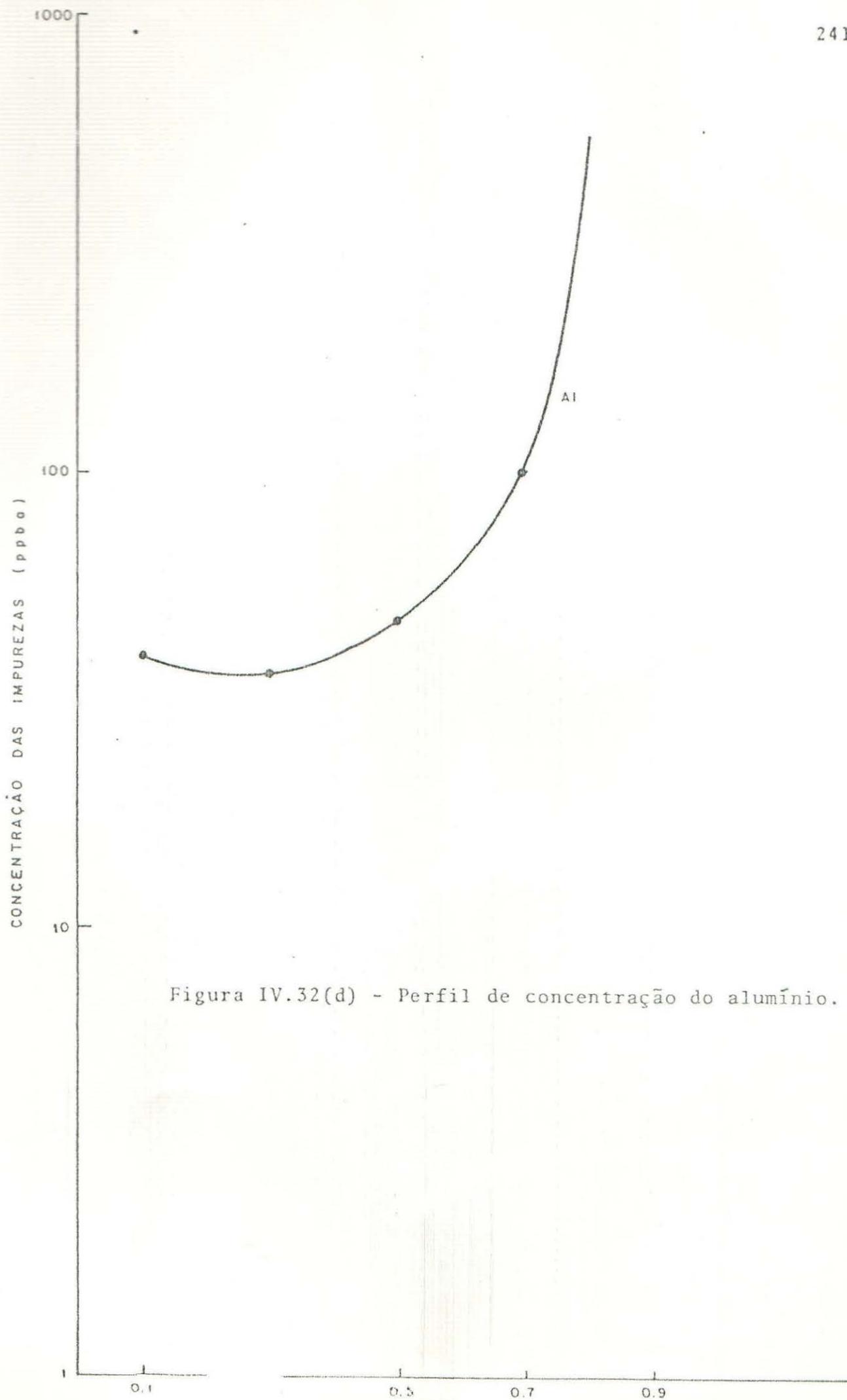


Figura IV.32(d) - Perfil de concentração do alumínio.

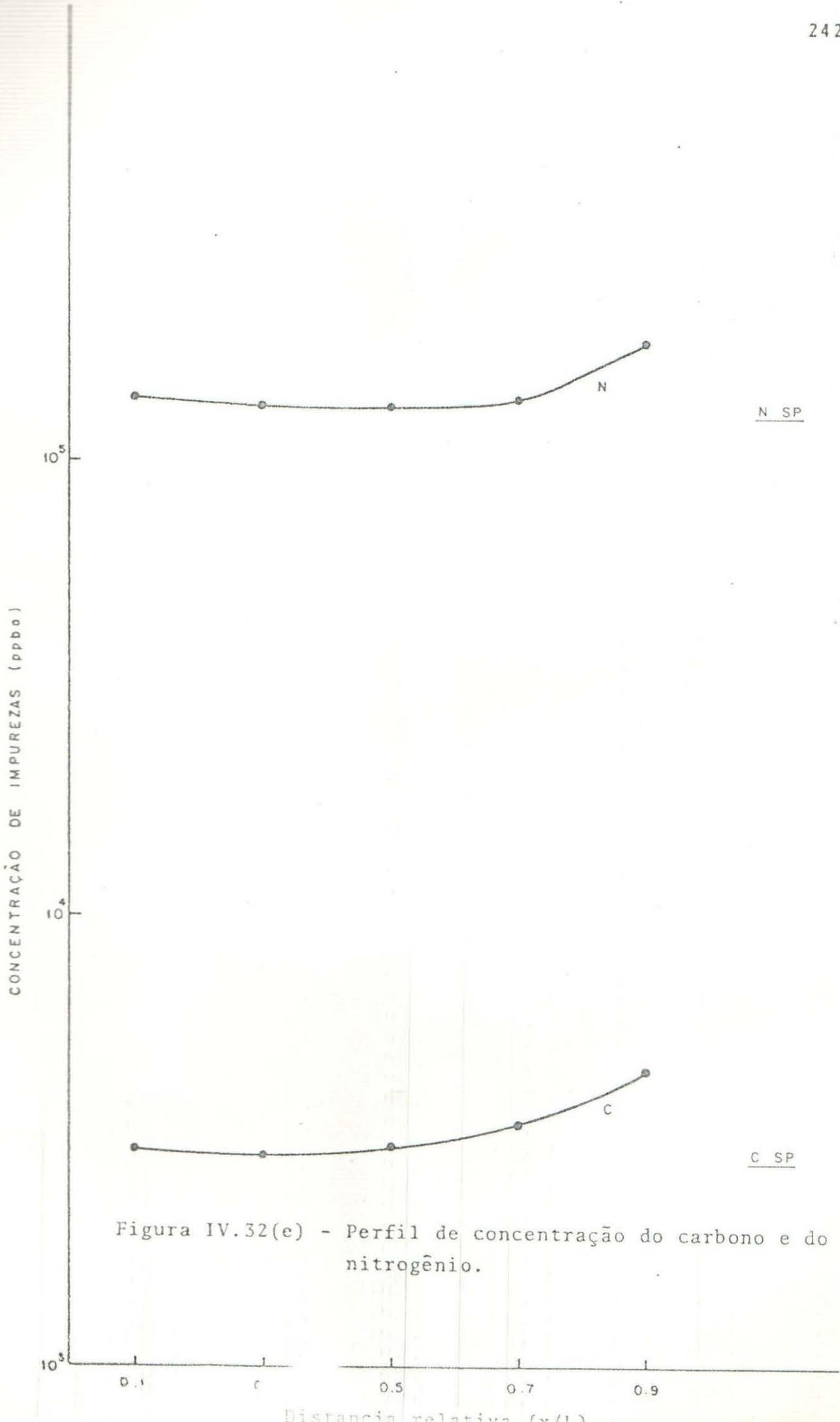


Figura IV.32(e) - Perfil de concentração do carbono e do nitrogênio.

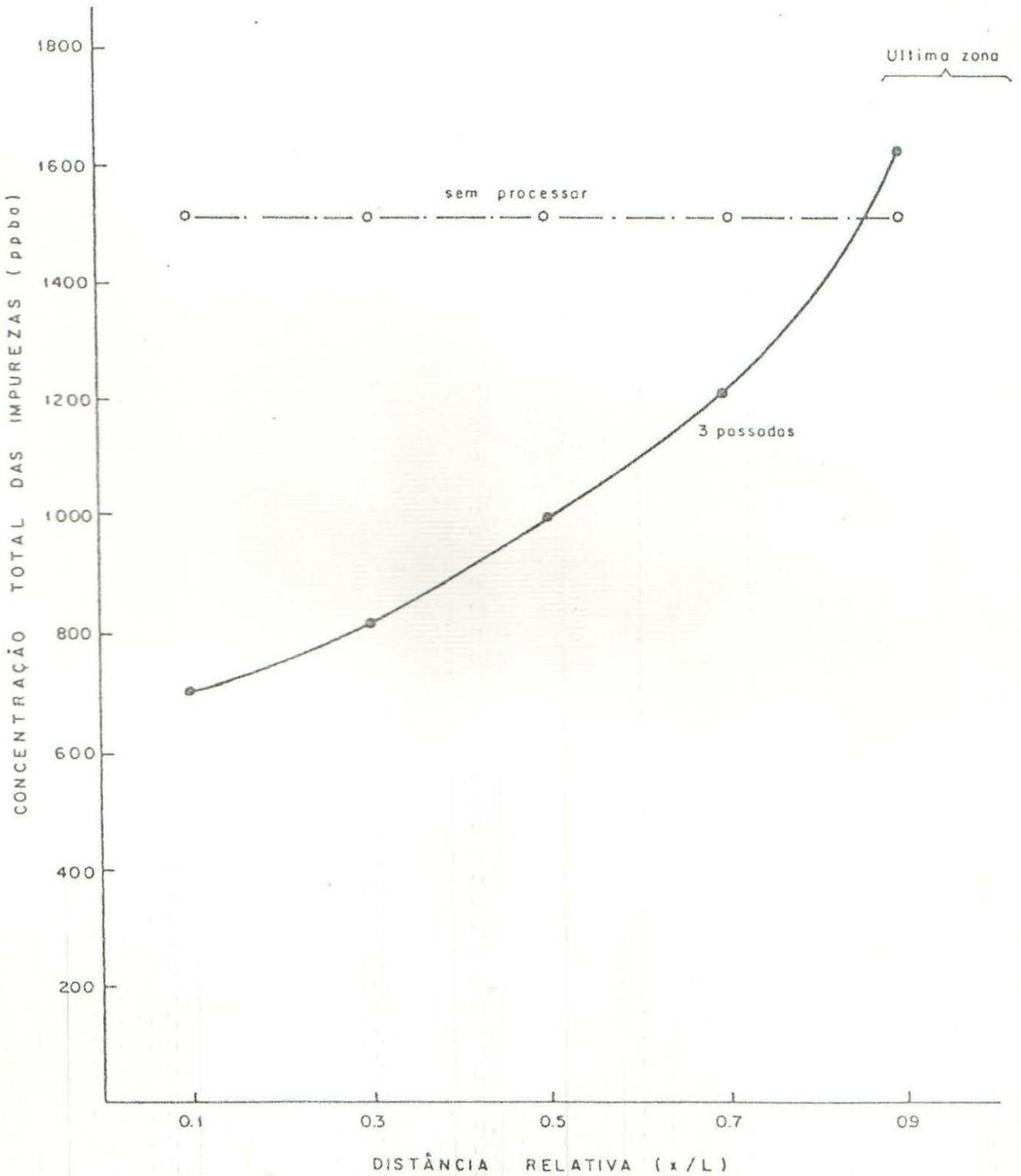


Figura IV.32(f) - Concentrações totais das impurezas (a exceção do C e N) em função da distância relativa (x/L).

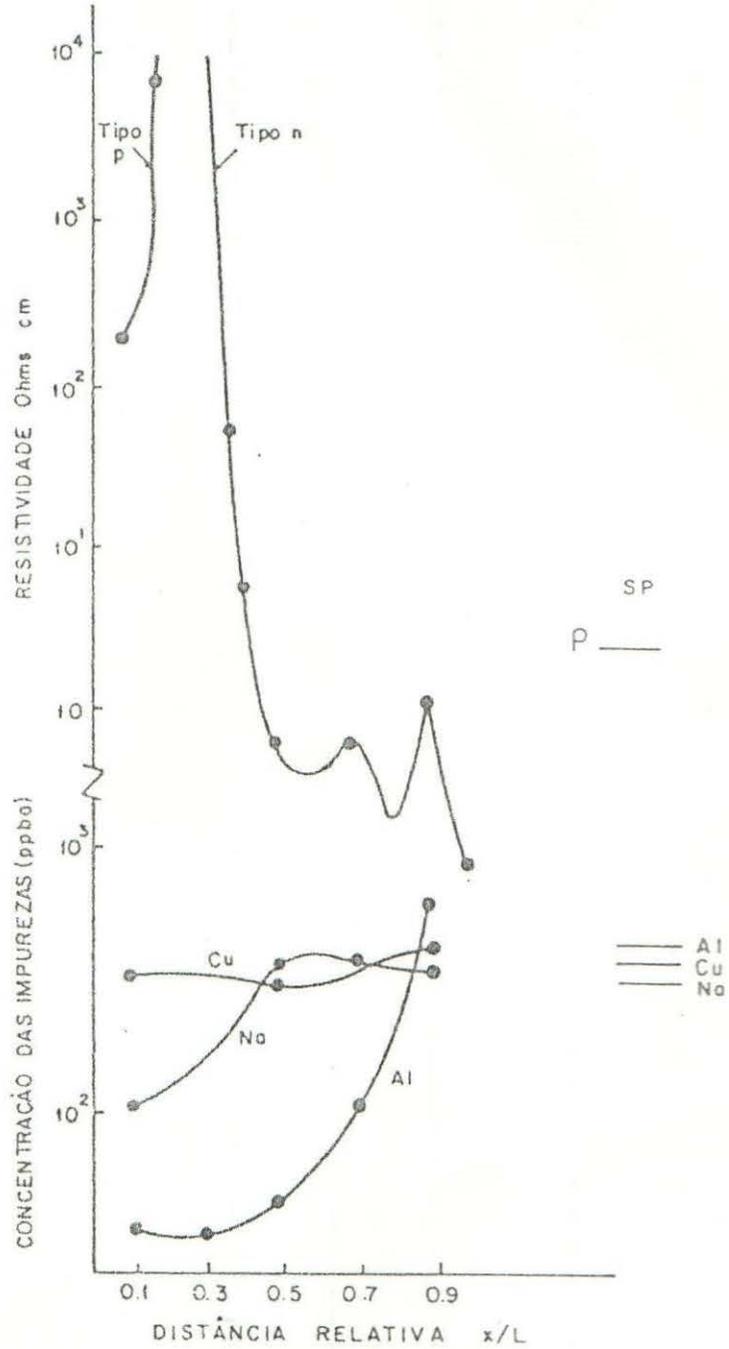


Figura IV.33 - Perfis de resistividade (superior) e perfis de concentração (inferior) de uma barra processada com três passadas da zona fundida a velocidade de 4,0 cm/hora em atmosfera de argônio.

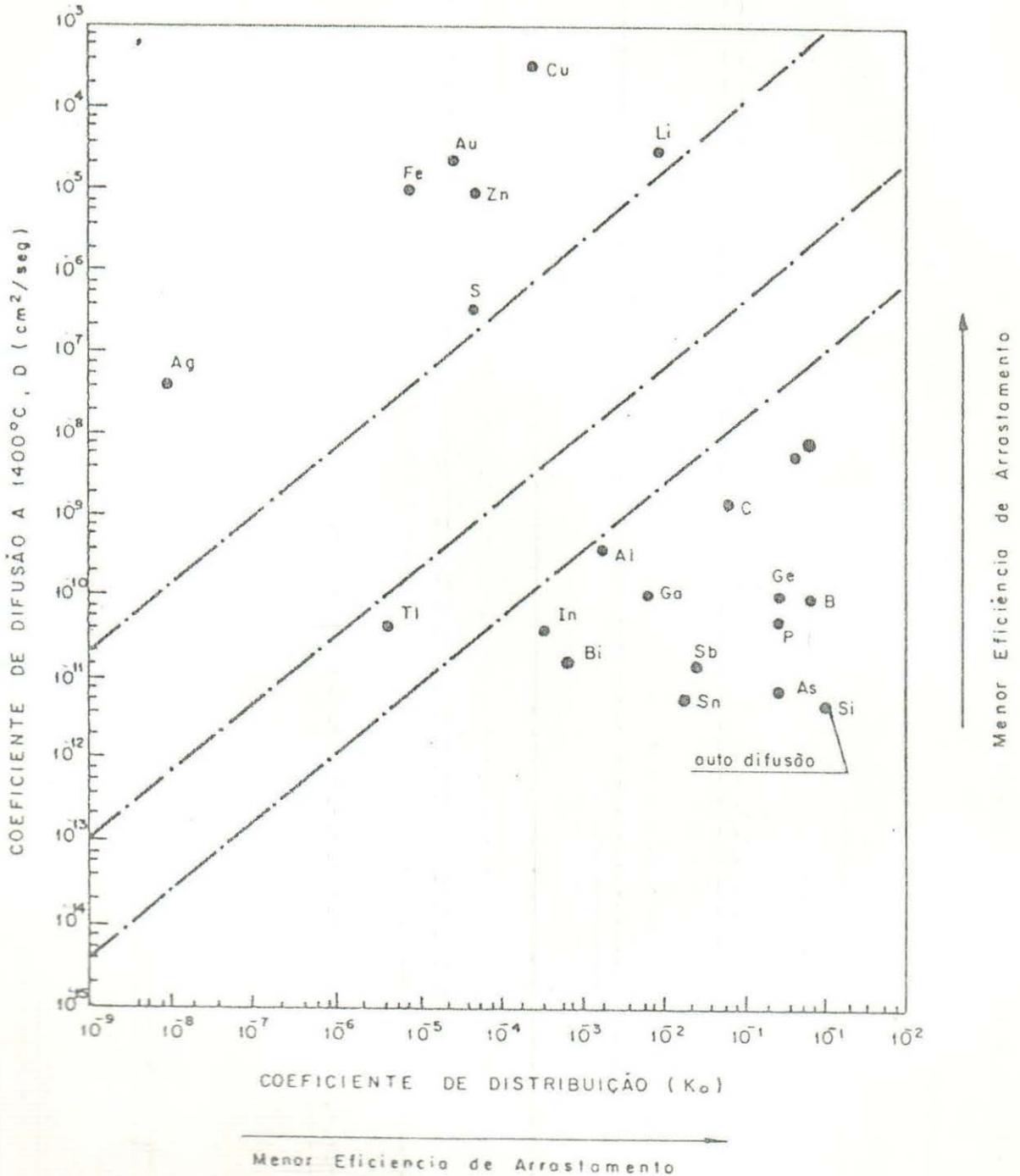


Figura IV.34 - Relação entre o coeficiente de difusão a 1400°C e o coeficiente de distribuição das impurezas no silício mostrando as regiões de menor eficiência de purificação destas impurezas.

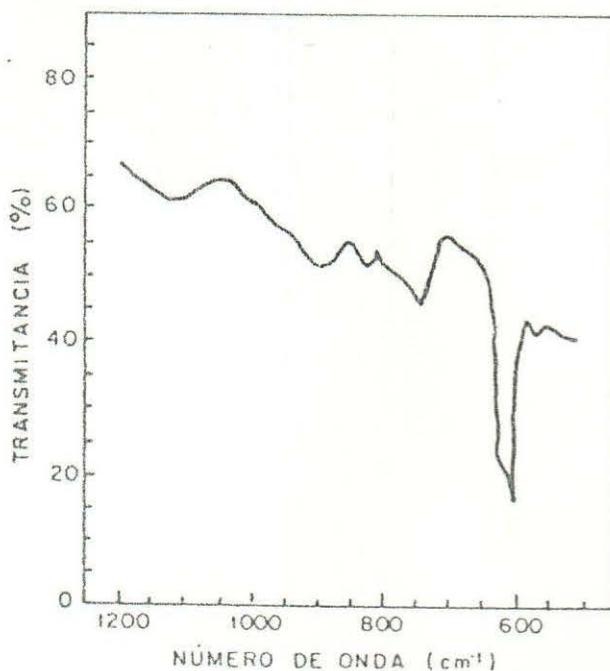


Figura IV.35(a) - Espectro infravermelho da amostra da porção inicial da barra depositada na região de 1200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Observa-se em 1100 cm^{-1} o pico de absorção do oxigênio e a 600 cm^{-1} o pico de carbono.

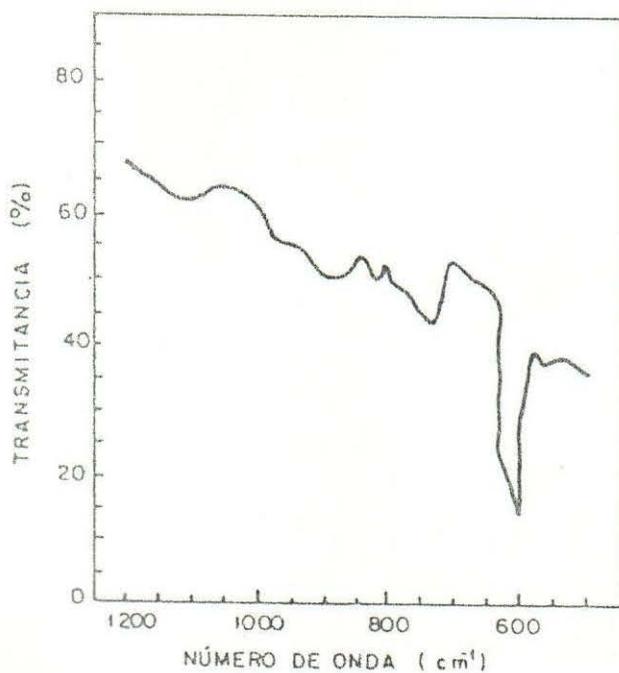


Figura IV.35(b) - Espectro de absorção infravermelho da amostra no final da barra depositada após processamento por fusão zonal flutuante na região de 1200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

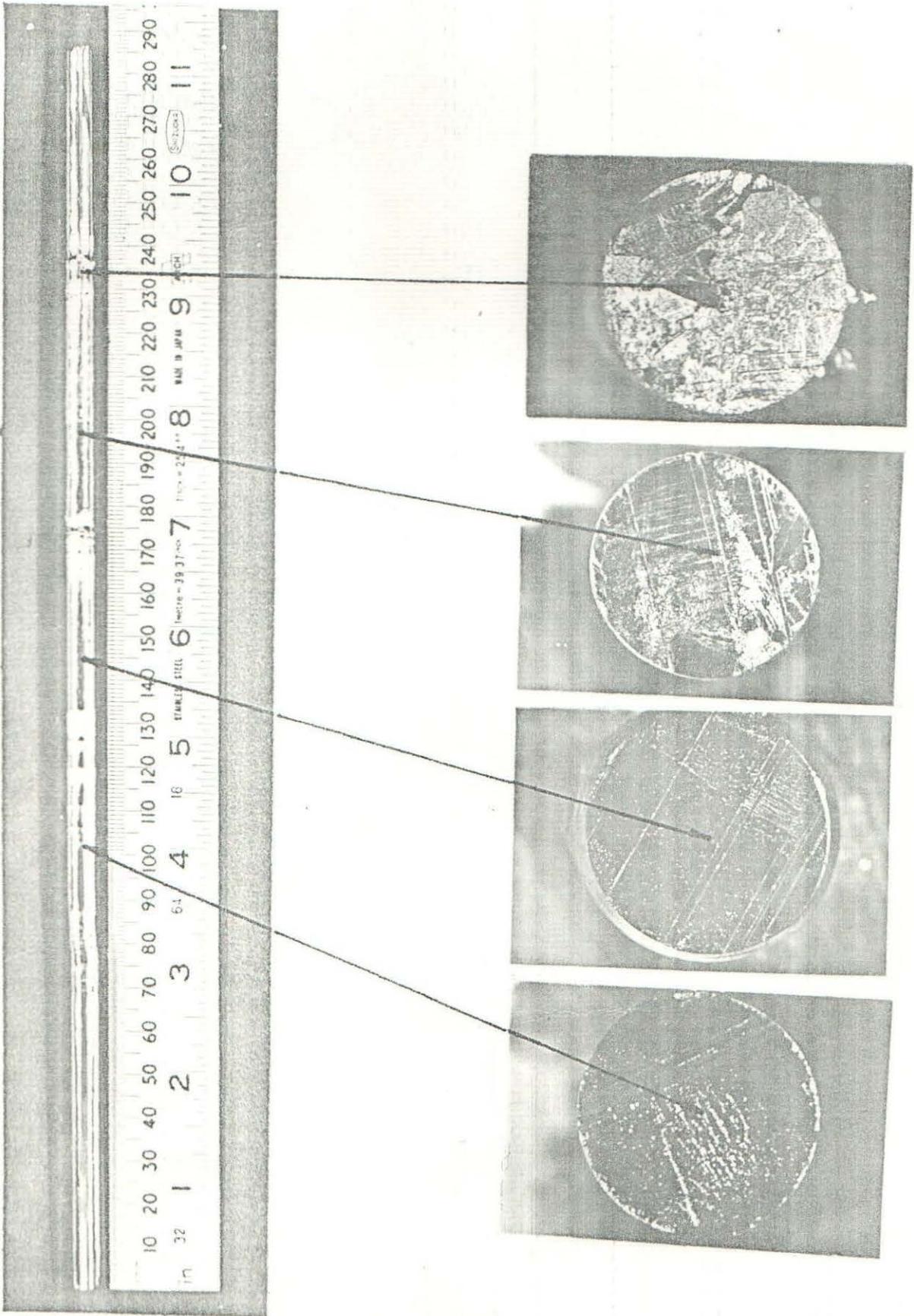


Figura IV.36(a) - Barra de silício processada por fusão zonal flutuante após 6 passadas. Barra com alta pureza inicial.

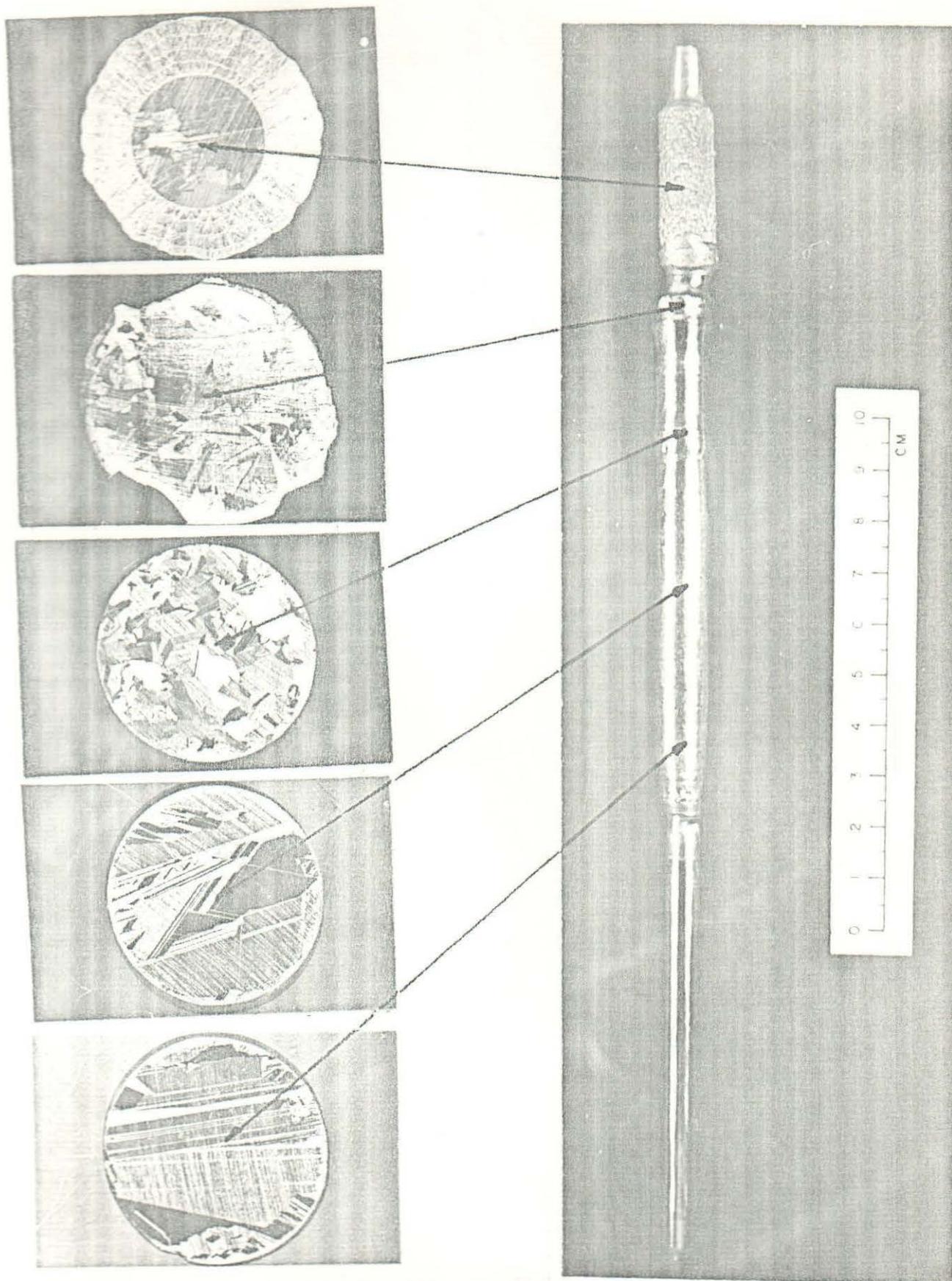
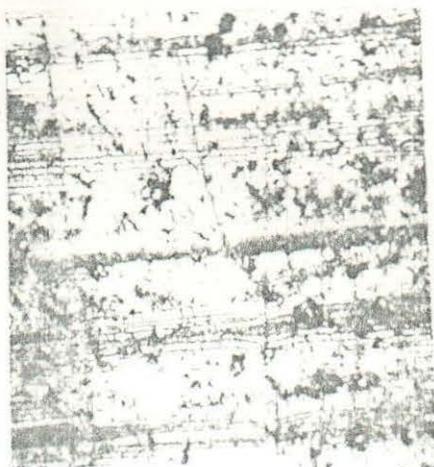
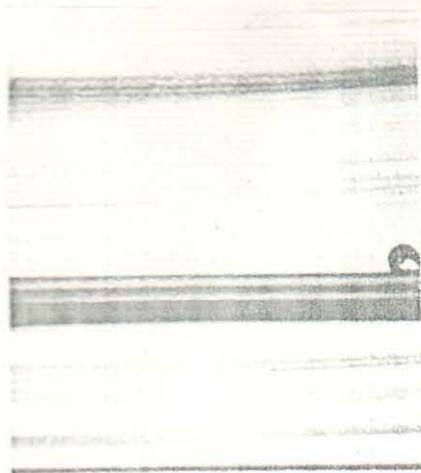
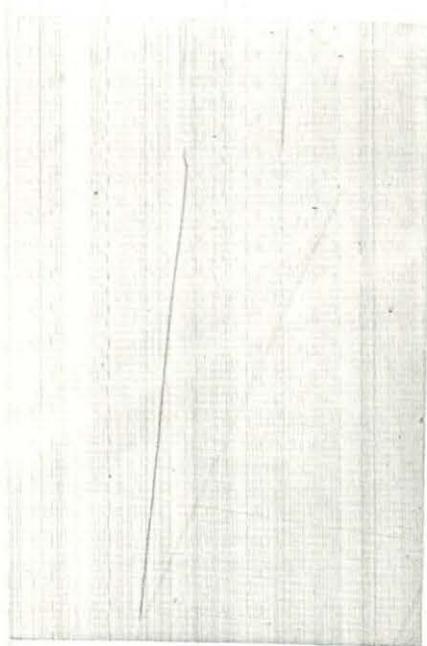
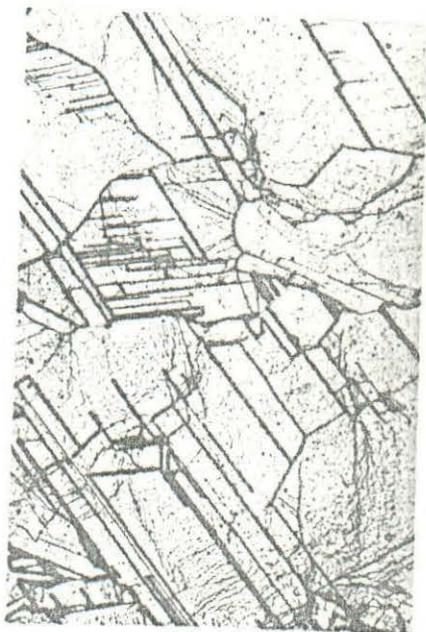


Figura IV.36(b) - Barra de silício processada por fusão zonal flutuante após 3 passadas. Barra com baixa pureza inicial (2,0 ohms.cm).



(a) (b)
 Figura IV.37 - Micrografia da superfície das barras após processamento. (a) barra de alta pureza inicial; (b) barra de baixa pureza inicial. (100X).



(a) (b)
 Figura IV.38 - Micrografia do silício de alta pureza inicial (importado) antes do processamento. (b) após processamento com seis passadas da zona (500X).

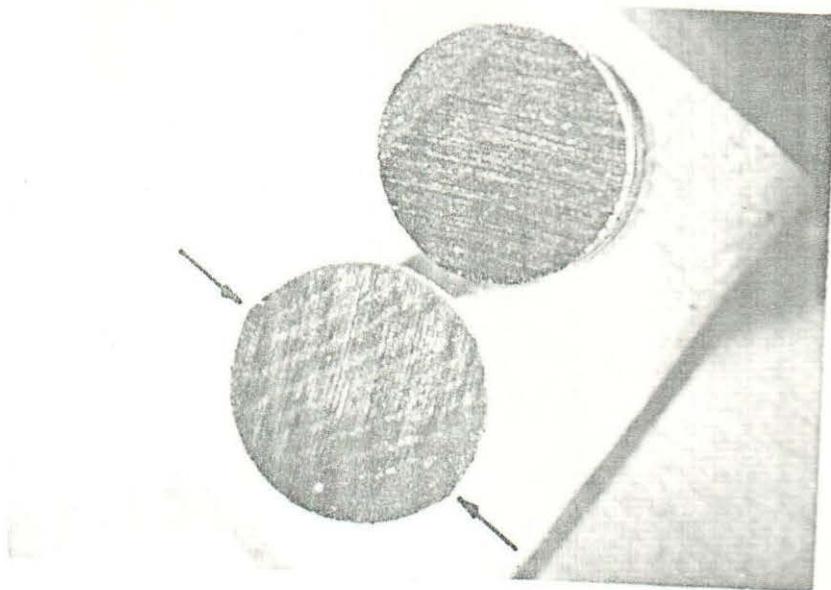
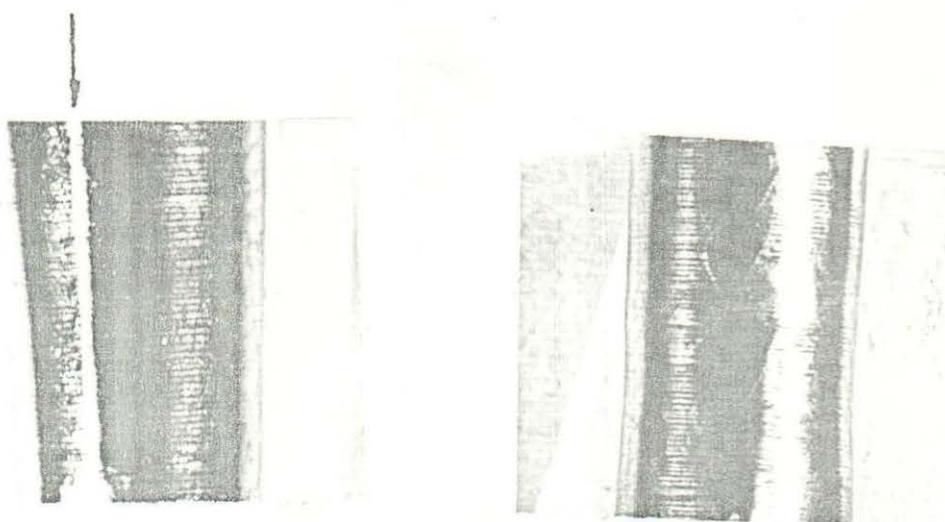


Figura IV.39(a) - Vista de topo de duas amostras retiradas da barra processada da figura IV.36(a).



(b)

(c)

Figura IV.39(b) e (c) - Vista lateral das duas amostras da barra da figura anterior.

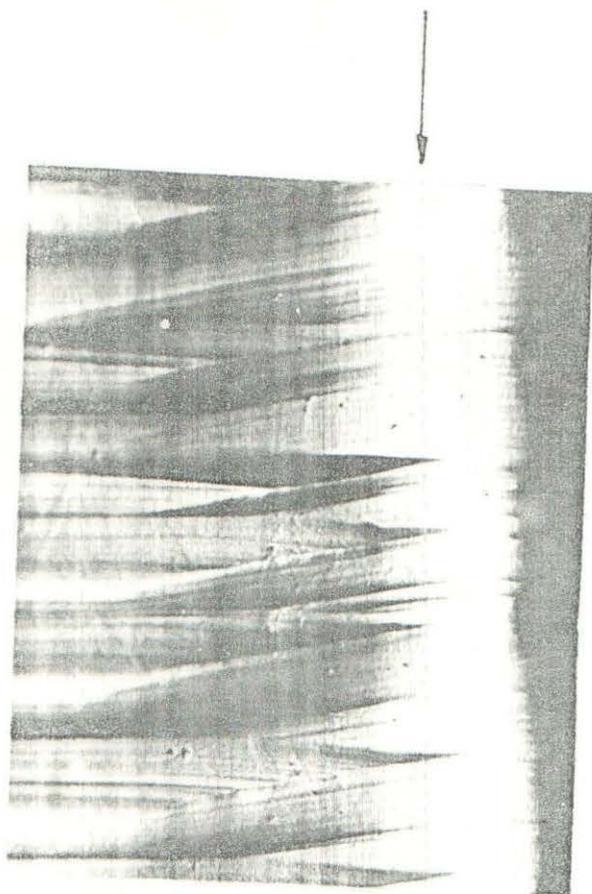


Figura IV.40 - Faceta lateral e estrias de crescimento para barras processadas com rotação inferior de 7 rpm e superior de 30 rpm (contra-rotação) indicativo da produção do crescimento monocristalino. (100X).

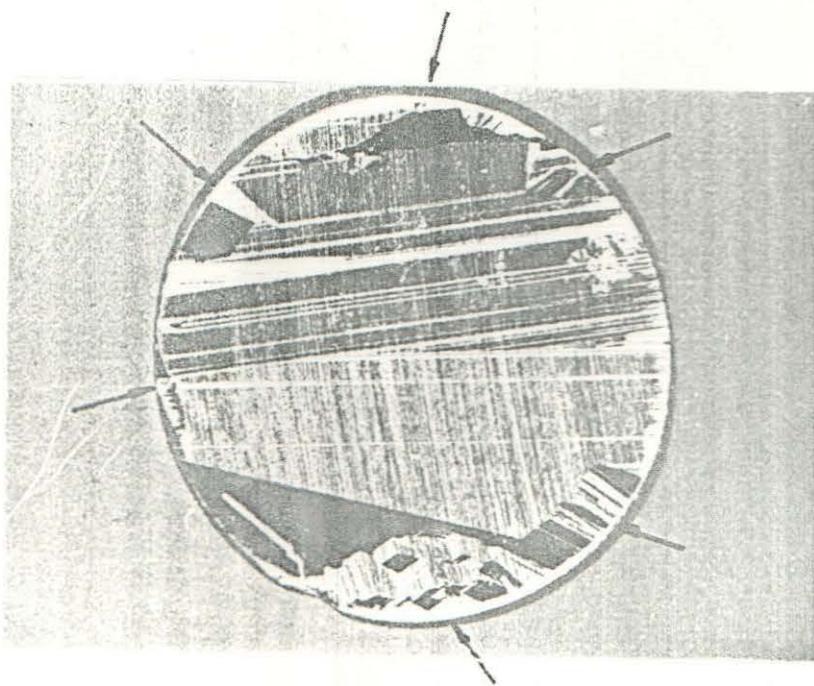


Figura IV.41 - Macrografia da amostra da barra nacional após processamento de fusão zonal, ilustrando a nucleação de grãos superficiais, locais de crescimento policrostalino (7X).

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos do processamento de purificação do silício, com os equipamentos de fusão zonal flutuante e processos de caracterização utilizados, permite-se apresentar os seguintes agrupamentos de conclusões:

a) Equipamentos

Os equipamentos e dispositivos construídos apresentaram ótimo desempenho e grande versatilidade, uma vez que possibilitaram o processamento de barras de vários diâmetros, com diferentes velocidades de rotação e de avanço, para diversas condições de atmosfera permitindo a manutenção da estabilidade da zona fundida. O fator limitante de maior importância foi a impossibilidade de se obter alto vácuo (10^{-7} Torr) na câmara de fusão.

b) Parâmetros experimentais

No processamento de barras de silício com diâmetros de 6,0mm, a atmosfera mais eficiente foi argônio a pressão reduzida (10^{-1} Torr). Entretanto, para barras com maiores diâmetros (10mm) ocorreu a ionização do argônio, não produzindo a fusão da mesma.

A atmosfera de maior eficiência para barras com diâmetros de 10mm, foi argônio purificado com cavacos de titânio aquecidos a 850°C , eliminando assim os problemas relacionados com a formação de composto volátil polimérico SiO no concentrador RF.

A utilização de médio vácuo (10^{-3} Torr) não foi eficiente para o processamento da fusão zonal flutuante, devido a ocorrência de descargas elétricas, num valor crítico da relação entre a pressão na câmara de fusão e a distância entre a barra de silício e concentrador RF.

Para os equipamentos utilizados, a forma da espira de indução tem grande influência com relação a produção de uma zona fundida flutuante, sendo que a configuração que obteve maior sucesso foi a cilíndrica acoplada a um concentrador RF. Quanto menor a distância entre este concentrador e a barra de silício, melhor o acoplamento.

A ocorrência de facetas na parte central da interface de solidificação, está relacionada com o comprimento externo da zona fundida flutuante. Sendo que comprimentos de zona inferiores a 6mm possibilitaram a eliminação de tais facetas.

A utilização de movimento de contra-rotação entre a interface de fusão e a de solidificação, possibilitou um melhor manutenção da cilindragem das barras processadas, bem como maior homogeneidade radial. Para barras com diâmetros de até 10mm, a velocidade de rotação ótima para a interface de fusão foi de 11 rpm e para a interface de solidificação foi de 22 rpm.

Constatou-se que a velocidade de avanço da zona fundida flutuante não deve superar 4,0 cm/hora, para as dimensões das barras processadas.

c) Caracterização - Métodos não específicos

As medidas de resistividade elétrica pelo método das quatro pontas em barras que sofreram fusão zonal flutuante, indicaram a necessidade de se utilizar técnicas de descargas elétricas antes da realização destas medidas. Pois, somente com a aplicação de uma voltagem de 500 V através de um capacitor, foi possível quebrar a barreira de energia produzida pela resistência de contato, obtendo-se o perfil de resistividade do interior ("bulk") do material.

A produção de um melhor contato ohmico tornou-se possível utilizando pontas de prova de bronze fosforoso para silício tipo n e duralumínio para silício tipo p. Obtendo-se deste modo características lineares na relação voltagem-corrente destes contatos.

A resistência dispersa demonstrou ser uma ferramenta

de grande eficiência no levantamento do perfil radial de resistividade das barras processadas. Evidenciando a invalidade dos modelos de fluxo induzidos tanto pela rotação como pela convecção livre, conforme postulou E. Chang (movimento ascendente ou descendente de uma camada estagnante), para as condições experimentais deste trabalho.

As medidas por resistência dispersa também evidenciaram que a variação horizontal de composição bem como a origem das estrias de crescimento não sofreram influências significativas do fluxo termocapilar, contrariando as previsões de Swabo et col.

A origem destas estrias de crescimento está vinculada com a não concordância entre o eixo de rotação do cristal e o centro de simetria térmico do sistema concentrador-espira de indução.

Estas estrias de crescimento são bandas paralelas de variações de concentração das impurezas eletricamente ativas na forma de uma rampa em espiral que se formam nas barras de silício durante o processamento pela fusão zonal flutuante. Constatou-se que as distâncias inter bandas são inversamente proporcionais à rotação da porção inferior da barra e diretamente proporcionais a velocidade de avanço da zona fundida.

A eliminação destas variações de composição ou mesmo estrias de crescimento (prejudiciais as propriedades elétricas dos componentes eletrônicos), pode ser efetuada pela rotação excentrica entre as duas interfaces da zona fundida ou então a utilização do método das rotações aceleradas de Scheel.

Constatou-se a validade das soluções exatas das equações da hidrodinâmica por Cochran com relação as linhas de fluxo, que ocorrem na interface sólido-líquido, com a presença de rotação.

Os desenvolvimentos teóricos postulados tanto por Bartlett, Ciszewski como por W. Keller apresentaram uma validade restrita para o caso de rotação das porções inferiores das barras e manutenção das superiores estáticas. Em tais condições as barras perderam sua cilindragem.

Os perfis de resistividade obtidos através das técnicas

das quatro pontas tanto superficial quanto transversal são bastante similares e anômalos. A preferência por métodos superficiais advém da não destruição da barra a qual poderá ainda ser submetida a métodos específicos.

d) Caracterização - métodos específicos

As técnicas de espectrometria de massa de íons secundários são de grande importância, quando o silício processado ainda não atingiu grau eletrônico, ajudando a explicar os perfis anômalos de resistividade, encontrados ao longo das barras.

No presente trabalho, o Cu foi o responsável pelo alto valor da resistividade encontrada no início das barras (100 ohms.cm). O Cu compensado pelo Na, provocou o aparecimento de picos de resistividade nas porções intermediárias das barras (40.000 ohms.cm). Enquanto que o Al altamente segregado, juntamente com o Na e o Cu, provocaram um baixo valor de resistividade nas porções finais das barras (0,1 ohms.cm).

Por este método foram também detectadas e caracterizadas as seguintes impurezas: K, Ca, Mg, Zn, Mn, C e N, além do Al, Na e Cu. Não se detectou a presença do boro e do fósforo.

De todas as impurezas caracterizadas, somente o alumínio apresentou um perfil de concentração ao longo da barra con^o dizente com os perfis teóricos previstos pela fusão zonal flutuante. As impurezas que não sofreram arrastamento, foram aquelas que apresentam altos coeficientes de difusão no silício sólido, provocando o "back diffusion", confirmando as hipóteses levantadas no capítulo II deste trabalho. Dentre estas pode-se destacar em ordem decrescente o Cu, o Zn, o Mn, o Mg e em menor extensão o Na, o K e o Ca.

A detecção do carbono e do oxigênio por espectrometria infravermelha tem importância significativa. Pois somente as barras isentas de carbono e oxigênio possibilitaram a obtenção de monocristais.

e) Considerações finais

A fusão zonal flutuante do silício tem sua eficiência ótima, quando os métodos de pré-purificação (destilação fracionada e deposição química a vapor) possibilitaram atingir grau eletrônico. Neste caso as impurezas principais serão as dos grupos IIIA e VA, devido as suas maiores solubilidades sólidas, as quais são removidas pelo processo do presente trabalho, a exceção do boro.

O processo de fusão zonal flutuante juntamente com as técnicas de medida da resistividade elétrica formam uma importante ferramenta analítica para a detecção do boro e do fósforo em barras de silício monocristalino de grau eletrônico.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre as linhas de pesquisa que decorrem deste trabalho pode-se citar:

- (a) Desenvolvimento de um forno de fusão zonal flutuante à vácuo, com espira interna e câmara de fusão de aço inoxidável com dupla refrigeração e sistema de controle da zona fundida.
- (b) Desenvolvimento de um puxador de barra fina, pelo método pedestal da fusão zonal modificada, com sistema automático de controle da zona fundida flutuante.
- (c) Sistema óptico de controle da forma da zona fundida flutuante.
- (d) Desenvolvimento de processos de dopagem gasosa pela fusão zonal flutuante.
- (e) Desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos métodos de caracterização do silício de grau eletrônico após fusão zonal flutuante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FARADAY, M. - "Experimental Research in Eletricity". Ed. Bernard Quaritch, London, vol. I, pp. 122 - 24, 1839.
- [2] BECQUEREL, A.E. - "On Electric Effects under the Influence of Solar Radiation".
Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, 9, 711 - 14, 1839.
- [3] SMITH, W. - "The Action of Light on Selenium"
Journ. of the Soc. Telegraph Engineers, 2(1), 31 - 33, 1873.
- [4] GRAUN, F. - "Ueber Die Stromleitung Durch Schwefelementalle".
Annalen der Physik und Chimie, 153(4), 556 - 63, 1874.
- [5] SCHUSTER, A. - "On Unilateral Conduitivity"
Phylosophical Magazine, 48(10), 251 - 57, 1874.
- [6] ADAMS, W.G. and DAY, R.E. - "The Action of light on Selenium".
Proceedings of The Royal Society of London, 25(6), 113 - 17, 1876.
- [7] FRITZ, C.E. - "A New Form of Selenium Cell".
American Journal of Science, 26(12), 465 - 72, 1883.
- [8] BOSE, J.C. - "US Patent 755840, 1904".
- [9] DUNWOODY, H.H.C. - US Patent 837616, 1906.
- [10] AUSTIN, L.W. - "A High Resistance Thermo-Electric Detector for Electric Waves."
Physical Review, 24(6), 508 - 10, 1907.

- [11] PIERCE, G.W. - "Crystal Rectifiers for Electric Currents and Electrical Oscillators".
Physical Review, 25(7), 31-60, 1907.
- [12] GRONDAHL, L.O. and GEIGER, P.H. - "A New Electrical Rectifier"
Trans. Amer. Inst. Electr. Eng., 46(6), 357-66, 1927.
- [13] LANGE, B. - "Die Photoelemente und Ihre Anwendung". Ed.
Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1936.
- [14] HALL, E.H. - "On a New Action of the Magnetic on Electrical Currents".
American Journal of Mathematics, 2(11), 287-91, 1878.
- [15] VOGT, W. - "Elektrisches und Optisches Verhalten von Halbleitern" III
Annalen der Physik, 7(10), 183-204, 1930.
- [16] ENGLEHARD, E. - "Elektrisches und Optisches Verhalten von Halbleitern" IV
Annalen der Physik, 17(7), 501-42, 1933.
- [17] SCHOTTKY, W. and WAIBEL, F. - "Die Elektronenleitung der Kupferoxydyls".
Physikalische Zeitschrift, 34(12), 858-64, 1933.
- [18] SOMMERFELD, A. - "Zur Elektronentheorie der Metalle auf Zeitschrift der Fermischen Statistik".
Zeitschrift für Physik, 47(2), 1-32, 1928.
- [19] WILSON, A.H. - "The Theory of Electronic Semiconductors"
Proceedings of the Royal Society of London, A133(10), 458-91, 1931.
- [20] SCHOTTKY, W. - "Zur Halbleitertheorie der Sperrschichttrichter und Spitzengleichrichter".
Zeitschrift für Physik, 113(7), 367-414, 1939.

- [21] MOTT, N.F. - "The Theory of Crystal Rectifier".
Proceedings of the Royal Society of London, 171(5), 27-38,
1939.
- [22] DAVYDOV, B. - "On the Contact Resistance of Semiconductors"
Journal of Physics (USSR), 1(2), 167-74, 1939.
- [23] DAVYDOV, B. - "On the Photo-Electromotive Force in Semiconductors"
Technical Physics of the USSR, 5(2), 79-86, 1938.
- [24] SCAFF, J.H.; THEURER, H.C. and SCHUMACHER, E.E. - "p Type and
n - Type Silicon and the Formation of the Photovoltaic
Barrier in Silicon Ingots".
Transactions of the American Inst. of Min. and Metal.
Eng., 185(6), 383-88, 1949. - Embora a maior parte deste
trabalho desta referência foi realizado antes da segunda
guerra mundial, sua publicação foi mantida em segredo por
razões de segurança.
- [25] OHL, R.S. - US Patent 2.402.662, May 27, 1941.
- [26] MERRIT, E. - "On Contacts Rectification by Metallic Germanium"
Proceedings of the National Academy of Sciences, 11(12)
743-48, 1925.
- [27] BLEANEY, B; RYDE, J.W .; and KIMHAN, T.H. - "Crystals Valves"
Journal of the Institution of Electrical Engineers, IIIA
93(5), 847-54, 1946.
- [28] SIEMENS and HALSKI - "On Contact Rectification by Metallic
Germanium".
Proc. Nat. Acad. Sciences, 11(12), 743-48, 1925.
- [29] BARDEEN, J. - "Surfaces States and Rectification at a Metal
to Semiconductor Constacts".
Physical Review, 71(5), 717-27, 1947.

- [30] SCHOCKLEY, W., SPARK, M. and TEAL, G.K. - "Junction Transistor"
Physical Review, 83(7), 151-62, 1951.
- [31] BARDEEN, J. and BRATTAIN, W.H. - "The Transistor a Semiconductor triode".
Physical Review, 74(4), 230-31, 1949.
- [32] BARDEEN, J. and BRATTAIN, W.H. - "Physical Principles involved in Transistor Action".
Physical Review, 75(7), 203-31, 1949.
- [33] TEAL, G.K. and LITTLE, J.B. - "Growth of Germanium Single Crystals"
Physical Review, 77(6), 647, 1950.
- [34] TEAL, G.K. and BUEHLER, E. - "Growth of Silicon Single Crystals and of Single Crystal Silicon p - n Junctions"
Physical Review, 87(7), 190, 1952.
- [35] PFANN, W.G. - "Principles of Zone Refining"
Trans. Amer. Inst. Min. Metal. Eng. 194(7), 740-53, 1952.
- [36] BURTON, J.A. - "Impurity Centers in Ge and Si".
Physica, 20(11), 845-53, 1954.
- [37] KECK, P.H. and GOLAY, M.I.E.
Physical Review, 89, 1297, 1953.
- [38] HOFFMANN, A. and HERLET, A.
Internal Pretzfeld Report Nr, 104, 17, 1954.
- [39] KYON, D.W.
Journal of Electrochemical Soc. 96, 356, 1949.
- [40] PERRSON, G.L. and BRATTAIN, W.H. - "Hystory of Semiconductor Research".
Proceedings of the IRE, 12, 1794-1806, 1955.

- [41] NAKANUMA, S.
Journ. of Electroch. Soc. 111, 1199, 1964.
- [42] SIRTIL, G. - "Festkörperprobleme VI. Ed. O. Madelung (Braunschweig) Friedrich Vieweg und Sohn, 19, 1967.
- [43] SPENKE, E. - "History and Future Needs in Silicon Technology"
In: Silicon Semiconductor. Eds, Haberecht and E. Kern. The
Electrochemical Soc. 1969.
- [44] STOCK, A. and SOMIESKI, C.
Ber. Deutsch. Chem. Ges. 49, 111, 1916.
- [45] PFANN, W.G. and THEUERER, H.C. - "Application of Zone Melting
to Analytical Chemistry".
Analytical Chemistry, 32(12), 1574-78, 1960.
- [46] HERMANN, H.; HERZEN, H. and SIRTIL, E. - "Modern Silicon
Technology".
Festkörperprobleme, XV, 279-315, 1975.
- [47] SPENKE, E. - "Silicon Technology"
Z. Werkstofftech, 10, 262-75, 1979.
- [48] ZOUTENDYK, J.A. - "Development of Low Cost Silicon Crystal
Growth Techniques for Terrestrial Photovoltaic Solar
Energy Conversion"
Solar Energy, 20, 249-57, 1978.
- [49] JAVETSKI, J. - "A burst of Energy in Photovoltaics Special
Reports"
Electronica, 7, 105-22, 1979.
- [50] ROSENBLAT, A.I. - "Energy Crisis Spurs Development of Photo-
voltaic Power Sources"
Electronica, 4, 99-111, 1974.

- [51] DOSAJ, V.D.; HUNT, L.P. and SCHEI, A. - "High - purity Silicon for Solar Cell Application"
Journal of Metals, 6, 8-13, 1978.
- [52] COUTTS, T.J. - "Solar Cells"
Phys. Technol. 9, 255-61, 1978.
- [53] RAVI, K.V. - "The Growth of EFC Ribbons"
Journ. of Crystals Growth, 39, 1-22, 1977.
- [54] STEPANOV, A.V.
Zh. Tekh. Fiz. 29, 381, 1959.
- [55] SEIDENSTICKER, R.G. - "Dendritic WEB Silicon For Solar Cell Application"
Journ. of Crystal Growth, 39, 17-22, 1977.
- [56] SCHMID, F. - "A New Method Squares off Silicon Ingots"
Electronica, 7, 44-6, 1978.
- [57] WOLF, M. - "Outlook for Si Photovoltaic Devices for Terrestrial Solar - Energy Utilization"
Journ. Vac. Sci. Technol. 12(5), 984-99, 1975.
- [58] CHU, T.L.; LIEN, J.C.; MOLLENKOLF, H.C.; CHU, S.C. and HEILER, K.W. - "Polycrystalline Silicon Solar Cells on Low Cost Foreign Substrates"
Solar Energy, 17, 229-35, 1975.
- [59] GRAHAN, C.D.; KULKARNI, S.; NOEL, C.T.; POPE, R.P.; PRATT, B.A. and WOLF, M. - "Hot Forming of Silicon"
ERDA/JPL 954506 - 76/1, Q. Report, 1, 1970.
- [60] GARFINKEL, H. and HALL, R.N. - "Floating Substrate Process"
ERDA/JPL 954350 - 76/1, 1 st. Q. Progress Report, 1976.

- [61] GURTLER, R.W. and BAGHDADI, A. - "Lazer Zone Growth in a Ribbon to Ribbon (RTR) Process"
ERDA/JPL 954376 - 76/2, Technical Q. Report nº 1, 1976.
- [62] HOLDEN, S.C. - "Slicing of Silicon into Sheet"
ERDA/JPL 954374 - 76/2, 2nd Q. Report, 1976.
- [63] FISCHER, H. and PSCHUNDER, W. - "Low Cost Solar Cells based on Large - area Unconventional Silicon"
IEEE Trans. Elect. Dev. ED 24(4), 431-42, 1977.
- [64] PRATES, M. - "No Grau Eletronico, a base Estratégica dos Componentes"
Dados e Idéias, 6, 25-32, 1978.
- [65] DAVIS, R.J. Jr.; RÓMATLI, A; HOPKINS, H. R.; BLAIS, P.D.;
MOLLENKOFF, H.L. - "Impurities in Silicon Solar Cells"
IEEE Trans. Elect. Dev. ED 27(4), 677-87, 1980.
- [66] PFANN, W.G. - "Zone Melting"
Bell Laboratories Record, 33(6), 310, 1955.
- [67] TAFT, E.A. and HORN, F.H. - "Zone Purification of Silicon
Journ. Electr. Soc., 105(2), 110, 1958
- [68] HEYWANG, W.; ZIEGLER, G. - "Zur Stabilit Senkrechter Schmelzonen"
Z. Naturforschng, 92, 561-62, 1954.
- [69] HEYWANG, W.
Z. Naturforsch, 9a. 561, 1954.
- [70] CORIELL, S.R. and CORDES, M.R. - "Theory of Molten Zone Shape and Stability"
Journ. of Crystal Growth, 42, 466-72, 1977.
- [71] CHANG, C.E. and WILCOX, W.R. - "Analysis of Surface Tension Driven Flow in Floating zone Melting"
Inter. Journ. Heat Transfer, 19, 355-66, 1976.

- [72] SCHWABO, E. and SHARMANN, A. - "Some Evidence for the Existence and Magnitude of a Crystal Marangoni Number for the Onset of Oscillatory Flow in Crystal Growth Melt"
Journ. of Crystal Growth, 46, 125-31, 1979.
- [73] CHANG, C.E. - "Computer Simulation of Convection in Floating Zone Melting, I-II."
Journ. of Crystal Growth, 44, 168-86, 1978.
- [74] CARRUTHERS, J.R. and GRASSO, M.
Journ. Appli. Phys. 43, 436, 1972.
- [75] FRANK, F.C.
Disc. of the Faraday Soc. 5, 48-67, 1949.
- [76] BURTON, W. K.; CABRERA, N. and FRANK, F.C.
Phylos. Trans. of the Royal Soc. of London, 243A, 209, 1951.
- [77] JACKSON, K.A. - "Mechanism of Growth. In: Liquid-Metals and Solidification. Ed. ASM Chevelland, 174, 1958.
- [78] TRAINOR, A. and BARTLETT, B.E. - "A possible Mechanism of Crystal Growth from the Melt and its Application to the Problem of Anomalous Segregation at Crystal Facets"
Solid State Electronics, 2, 106-14, 1961.
- [79] CISZEC, T.F. - "Solid-Liquid Morphology of Float Zoned Silicon Crystals. In: Semiconductor Silicon. H.R., Huff and R.R. Burgess, Ed. The Electrochemical Soc. Princeton. N.J., 156-58, 1969.
- [80] KELLER, W. - "Experimental Influence of Some Parameters Upon the Shape of the Melt Interface and the Radial Phosphorus Distribution During Float Zone Growth of Silicon Single Crystals"
Journ. of Crystal Growth, 36, 355-66, 1976.

- [81] TILLER, W.A. & JACKSON, K. & RUTTER, J.W. and CHALMERS, B. -
"The Redistribution of Solute Atoms During the Solidification of Metals"
Acta Metallurgica, 1(7), 428-37, 1953.
- [82] BURTON, J.A. & PRIM, R.C. and SLICHTER, W.D.
Journ. Chem. Phys. 21, 1987, 1953
- [83] PFANN, W.G. - "Zone Melting". 2ed. N.Y., Wiley, 1966.
- [84] THURMOND, D.C. and STRUTHERS, J.D. - "Equilibrium Thermochemistry of Solid and Liquid Alloys of Germanium and of Silicon. The Retrograde Solid Solubilities of Sb in Ge, Cu in Ge and Cu in Si."
Journ. Phys. Chem., 57, 831-34, 1953.
- [85] FULLER, R. and STRUTHERS, J.D.
Phys. Review, 87, 526, 1952.
- [86] FISCHLER, S. - "Correlation between Maximum Solid Solubility and Distribution Coefficient for Impurities in Ge and Si".
Journ. Appl. Phys., 33, 1615, 1962.
- [87] WILCOX, W.R. and LaCHAPPELLE, J.T.
Journ. Appl. Phys., 35, 240, 1964.
- [88] HALL, R.N. and RACETTE, J.
Journ. Appl. Phys., 35, 379, 1964.
- [89] WEISER, K. - "Theory of Diffusion and Equilibrium Position of Interstitial Impurities in the Diamond Lattice"
Phys. Review, 126(4), 1427-36, 1962.
- [90] HU, S.M. - "Diffusion in Silicon and Germanium. In: Atomic Diffusion in Semiconductors. Ed. Shaw, Plenum Press, New York, 217-50, 1973.

- [91] LORD, N.W. - "Analysis of Molten Zone Refining"
Trans. AIME, 11, 1531-33, 1953
- [92] BIRMAN, J.L.
Journ. Appl. Phys., 26, 1195, 1955
- [93] REISS, H. - "Mathematical Methods for Zone - Melting Processes"
Trans. AIME, 8, 1053-59, 1954.
- [94] SLATER, J.C. and FRANK, N.K. - "Introduction to Theoretical
Physics", Ed. McGraw-Hill Book Co. New York, 186, 1933.
- [95] SHERMAN, J. and EWELL, R.B. - "A Six Place Table of The
Einstein Functions"
Journ. Phys. Chem. 641-62, 1939.
- [96] DAVIES, L.W. - "The Ultimate Distribution in the Zone Melting
Process"
Phys. Magaz., 3, 159, 1958.
- [97] METZ, E.J. - "Poisoning and Gettering Effects in Silicon
Junctions"
Journal of Electrochemical Soc. 112(4), 420-21, 1965.
- [98] BARBOSA, L.C. e ARRUDA. A.C.F. - "Purificação do Silício pelo
Método da Fusão Zonal Flutuante"
XXXV Congresso Anual da ABM, V.3, pg. 375-90, 1980.
- [99] BARBOSA, L.C. - Patente de Invenção 8007576 - Dispositivo pa-
ra pré-aquecimento inicial do silício na fusão zonal flu-
tuante.
- [100] BARBOSA, L.C. e MENEZES, C. - Patente de Invenção 8006888 -
Dispositivo de Controle da Forma da Zona Fundida em Fornos
de Fusão Zonal Flutuante.
- [101] PAYNE, R.T. - "The Purification of Inert Gases to High Purity"
Separata de R.D. Mathis Co. USA, 1969.

- [102] MALLET, N.W. - "Purification of Argon"
Ind. Eng. Chem., 42, 2096, 1950.
- [103] BUEHLER, E. - "Contribution to the Floating Zone Refining of Silicon"
The Review of Scientific Inst. 28(6), 453-60, 1957.
- [104] MEI, P.R. - "Desenvolvimento do Processo de Purificação por Fusão Zonal Horizontal para Metais de Baixo Ponto de Fusão e sua Aplicação ao Estanho".
Tese - UNICAMP - 1979.
- [105] BENSON, K.E. - "Silicon Crystal for Microelectronic Applications"
Chem. Eng. Progress, 64(4), 93-101, 1968.
- [106] McKEVEY, J.P. - "Uniform Electronic Semiconductors". In: Solid State and Semiconductor Physics. Ed. Harper & Row
New York, 256-319, 1966.
- [107] IRVIN, J.C. - "Resistivity of Bulk Silicon and of Diffused Layers in Silicon"
The Bell Systems Techn. Journ. 26(2), 387-410, 1962.
- [108] MILNES, A.G. - "Deep Impurity Levels in Silicon and Germanium"
In: Deep Impurities in Semiconductors. John Wiley & Sons,
New York, 11-74, 1973.
- [109] SCHOCKLEY, W. and READ, W.T. Jr. - "Statistics of Recombination of Holes and Electrons"
Phys. Review, 87, 835-42, 1952.
- [110] SCHOCKLEY, W. - "Electrons, Holes and Traps"
Trans. IRE, 6, 973-90, 1958.
- [111] BENSKI, G. - "Recombination in Semiconductors"
Trans. IRE, 6, 973, 1958.

- [112] SCLAR, N. - "Effect of Deep Impurity in Irvin'Curve"
Electron Device, Ed. 23(8), 900-905, 1975.
- [113] RUNYAN, W.R. - "Resistivity and Carrier - Concentration Measurements". In: Semiconductor Measurements and Instrumentation". Ed. McGraw-Hill, Kogakusha, Tokyo, 65-103, 1975.
- [114] EARLEYWINE, E. HILTON, L.P. and TOWNLEY, D. - "Measurement the Properties of Semiconductors Grade Materials"
Semiconductor Products, 8, 17-28, 1965.
- [115] MURASHIMA, S. and ISHIBASHI, F. - "Correction Devisors for the four - Point Probe Resistivity Measurement on Cylindrical Semiconductors".
Japan Jour. Appl. Phys., 9(11), 1340-42, 1970.
- [116] YU, A.Y.C. - Eletron Tunneling and Contact Resistance of Metal - Silicon Contact Barriers
Solid State Electronics, 13, 239-47, 1970.
- [117] LLEWLLYN, J.F. - "Physics of Electrical Contacts" - Oxford University Press, 1958.
- [118] MAZUR, R.G. and D.H. DICKEY - "A Spreading Resistance Techni que for Resistivity Measurement in Silicon"
Journ. Electroch. Soc. 113, 3, 258, 1966.
- [119] HENISCH, H.K. - "Rectifyng Semiconductor Contacts", 6, 125, Clarendon Press, Oxford 1950.
- [120] SCHUMANN, P.A.J. - "Current Problems in the Electrical Characterization of Semiconductor Materials, TR. 22.760 April, 7, 1969.
- [121] BUCK, T.M. and MEEK, R.L. - "Crystallographic damage to Si licon by Typical Slicing, Lapping and polishing operation"

NBS Special Publication 337 U.S. Department of Commerce
National Bureau of Standards, Nov. 1970, pg. 424.

- [122] ANDERSEN, C.A. and HINTHORNE, J.R. - "Ion Microprobe Analyser"
Science, 175, 853-60, 1972.
- [123] WHATLEY, T.A. & SLACK, C.B. and DAVIDSON, E. - Performance
Evaluation of an Ion Microprobe"
Intern. Meeting on Chemical Analysis by Charged Particle
Bombardment held in Namur, 1971.
- [124] BAKER, S.A. - "Oxygen in Silicon"
Silicon Report, E-521, 7, 1971
Separate Dow Corning
- [125] KAISER, W. and KERC, P.A. - "Oxygen Content of Silicon Single
Crystals"
Journ. of Appl. Physic., 28(8), 882-87, 1957.
- [126] DRYUESTEYN, M.J. and PENNING, F.M. - "Mechanical and Electrical
Discharging in Gases of Low Pressure"
Rev. Modern. Physics, 12(4), 67-174, 1940.
- [127] RHODES, R.G. - "The Chemical and Physical Behavior of the
Impurity Elements". In: Imperfections and Active Centers
in Semiconductors". Ed. Pergamon Press, Oxford, 204-258,
1964.
- [128] COCHRAN, C.
Phylos. Mag., 350, 1940.
- [129] SBOV, L. - "Solubility and Diffusion Coefficient of Sodium and
Potassium in Silicon"
Solid State Electronics, 10, 991-96, 1967.
- [130] ABE, T. and KIKICHI, K. - "Oxygen Striation in Silicon Crystals"
In: Semiconductor Silicon. H.R. Hulf and R.R. Burgers, Ed.
The Elec. Soc. Princeton, N.J. 95-104, 1977.

- [131] NOZAKI, T. - "Concentration and Behavior of Carbon in Semiconductor Silicon"
Journ. Elect. Soc., 117(12), 1500-68, 1970.
- [132] VOLTMER, F.W. and PADOVANI, F.A. - "The Carbon Silicon Phase Diagram for dilute Carbon Concentration and the Influence of Carbon on Czochralski growth of Silicon". In: Semiconductor Silicon. H.R. Hulf and R.R. Burgers, Ed. The Elect. Soc. Princeton N.J., 75-82, 1977.

APÊNDICE A

PROGRAMA DE COMPUTADOR

PURI.F40

```

        DIMENSION C(0/3,0/100)
        INTEGER DX, Z, X
        REAL K
        NMAX=3
        DX=1
        Z=10
15      DO 10 X=0,100
        C(0,X)=1
10      CONTINUE
        READ(20,100,END=200)K
100     FORMAT(G)
        DO 40 N=1, NMAX
TYPE 900,K
900    FORMAT(1X,G)
        SOMA=0
        DO 20 X=0,Z
        SOMA=SOMA+C(N-1,X)
20     CONTINUE
        C(N,0)=SOMA*K*(FLOAT(DX)/FLOAT(Z+DX))
        DO 30 X=1,90
        C(N,X)=C(N,X-DX)+K/FLOAT(Z)*FLOAT(DX)*(C(N-1,X-DX+Z)-C(N,X
30     CONTINUE
        DO 35 X=91,99
        C(N,X)=C(N,X-DX)*(100.+(1.-K)/(100.-FLOAT(X)*FLOAT(DX)))
35     CONTINUE
40     CONTINUE
        TYPE 991
991    FORMAT (' LUIZ')
        WRITE (21,50)K
50     FORMAT(1H1,/,/,42K,'COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO = ',G)
        DO 5 N=1,NMAX
        WRITE(21,1000)N
1000   FORMAT(/,/.57X,I1,' PASSADA',/,/,48,'DISTANCIA',7X,
* 'CONCENTRAÇÃO',/)
        DO 5 X=0,99,10
        XAUX=FLOAT(X)*(FLOAT(DX)/100.)
        WRITE (21,1010)XAUX,C(N,X)
1010   FORMAT(42X,E20.10,1X,E20.10)
5      CONTINUE
6      CONTINUE
        TYPE 993
993    FORMAT(' VOLTA')
        GO TO 15
200    STOP
        END

```

SUBPROGRAMAS CALLED

FLOAT.

SCALARS AND ARRAYS ["*" NO EXPLICIT DEFINITION - "% NOT REFERENCE

APÊNDICE BCONTATOS ELÉTRICOS EM SEMICONDUTORESINTRODUÇÃO

A figura B.1 ilustra em forma esquemática um contato metal-semicondutor. O parâmetro crítico mais importante desta figura vem a ser a barreira R_c , denominada na literatura de resistência de contato [116], pois esta é um efeito superficial, responsável pela retificação. A direção do fluxo de corrente injetada em tal contato é tal que a mesma flui mais facilmente quando o contato metálico for positivo com respeito ao semicondutor; por outro lado, muito pouca corrente flui se o metal for negativo. A figura B.2(a) ilustra de maneira esquemática a situação de uma interface metal-semicondutor, indicando a dificuldade da injeção de elétrons do metal no semicondutor. Esta figura é melhor compreendida pela utilização do diagrama de banda de energia entre o contato metal-semicondutor.

A interface metal-semicondutor não é a única na qual tais fenômenos ocorrem. O vácuo é conhecido ser um bom isolante. Então os elétrons tem grande dificuldade de deixar o metal e penetrar no vácuo. Há uma barreira de energia entre os elétrons com maiores energias e os de menores energias no vácuo onde um elétron pode existir. Esta diferença de energia está ilustrada na figura B.2(b) e é denominada de função trabalho do metal. Uma barreira de energia semelhante desenvolve-se quando um metal e um semicondutor são colocados em contato. Os elétrons no metal estão distribuídos sob uma ampla faixa de energia, sendo a maior a energia de Fermi. Por outro lado, elétrons no semicondutor estão todos aglomerados em uma faixa de energia muito estreita, próximas da borda da banda de condução. Quando o metal e o semicondutor entram em contato, em muitos casos a banda de condução do semicondutor situa-se em um nível de energia maior do que o nível de Fermi do metal. Elétrons então fluem momentaneamente

da banda de condução do semicondutor para o mar de elétrons de "Fermi" no metal, até que (a distâncias longas da interface) as duas energias tornam-se quase iguais, como ilustra a figura B.2(b). A diferença de energia na interface entre o nível de Fermi do metal e a borda da banda de condução é conhecido como energia de barreira da interface metal-semicondutor particular. Esta barreira de energia ou barreira de potencial ϕ_B é uma constante que depende dos dois materiais em contato. Para os materiais semicondutores covalentes (Si, Ge, GaAs e compostos do grupo III-V) a altura da barreira é aproximadamente $2/3$ da banda proibida para tipo n e $1/3$ para tipo p, ou seja, a altura da barreira praticamente independe do metal utilizado. Entretanto, esta depende da concentração das impurezas (tipo n ou tipo p) no semicondutor.

Num contato metal-semicondutor ocorrem basicamente três tipos de mecanismos de transporte: a emissão termiônica, a emissão termiônica e campo e a emissão por campo.

EMISSÃO TERMIÔNICA EM CONTATOS ELÉTRICOS NO SILÍCIO

Na figura B.3 é apresentado o comportamento de um contato metal-semicondutor do tipo N sob três regimes de polarização.

Neste modelo, assume-se que os elétrons portadores majoritários no semicondutor são emitidos termiõnicamente sobre a barreira. Na polarização direta a barreira E_B para os portadores de semicondutor é abaixada, o que facilita a condução no sentido direto. Na polarização reversa, a barreira para os portadores injetados é essencialmente constante e igual a ϕ_B . Isto ocorre em semicondutores dopados.

EMISSÃO TERMIÔNICA E DE CAMPO EM CONTATOS ELÉTRICOS NO SILÍCIO

Os dois mecanismos de transporte de cargas que serão descritos a seguir, emissão termiônica e de campo, e emissão por campo envolvem tunelamento mecânico quântico.

A medida que se aumenta a concentração no semicondutor,

a região de depleção diminui e inicialmente a barreira se torna suficientemente fina de maneira que os portadores excitados termicamente podem tunelar próximo do topo da barreira. Este modo de transportar é dependente do semiconductor e é também denominado de tunelamento térmico.

Existe um parâmetro que caracteriza a importância da emissão termiônica relativa a emissão termiônica e campo kT/E_{00} , sendo que:

$$E_{00} = \frac{qh}{2\pi} \left(\frac{N}{m^* \epsilon_s \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (\text{B.1})$$

onde m^* é a massa efetiva dos portadores de carga majoritária e a dopagem do semiconductor. E_{00} é definido como a constante de proporcionalidade entre o logaritmo do coeficiente de transmissão da barreira, na aproximação WKB, pela sua largura, $\tau_{\text{WKB}}(E=0)$.

Sendo kT/E_{00} proporcional a T/\sqrt{N} a medida que a temperatura aumenta a fração de corrente transportada por emissão termiônica aumenta. Por outro lado, à medida que a dopagem aumenta, a largura da barreira é diminuída e o tunelamento ou emissão termiônica e campo aumenta. Para qualquer temperatura de operação, a faixa de dopagens na qual a emissão termiônica e campo domina é bastante estreita.

EMISSÃO POR CAMPO EM CONTATOS ELÉTRICOS NO SILÍCIO

A medida que a concentração do semiconductor aumenta, o modo de condução dominante passa de emissão termiônica para emissão termiônica e campo e finalmente para emissão de campo. A dependência exponencial da corrente com a polarização passa de qV/kT para qV/E_{00} . Como E_{00} é proporcional a \sqrt{N} a característica direta para a condução domina por emissão por campo é fortemente dependente da dopagem.

Na figura B.3(a) ilustra-se a situação quando o semiconductor é levemente dopado, o mecanismo de condução é por emissão

termiônica, a figura B.3(b) ilustra o diagrama de banda de um contato metal-semicondutor em um semicondutor fortemente dopado. Neste caso, os processos termiônicos e por tunelamento são comparáveis ($KT/E_{00} \approx 1$). Quando o semicondutor for muito dopado ($KT/E_{00} \ll 1$), a corrente é transportada pelo tunelamento dos elétrons ao nível de Fermi no semicondutor para o metal. Este processo é o de emissão por campo ilustrado na figura B.3(c).

RESISTÊNCIA DE CONTATO

Na região da emissão de campo, a resistência de contato específica R_C (ohms.cm²) é facilmente calculada das características V-I do contato teórico (aproximação WKB) o resultado é:

$$R_C = \left. \frac{dV}{dJ} \right|_{V \rightarrow 0} = \left[\frac{A\pi q}{KT \operatorname{sen}(\pi c_i KT)} \right] \exp\left(-\frac{\phi_B}{E_{00}}\right) - \frac{Ac_1 q}{(c_i KT)^2} \cdot \exp\left(-\frac{\phi_B}{E_{00}} - c_i H_F\right) \Big|^{-1} \quad (\text{B.2})$$

onde

$$A = \frac{4\pi m^* q (KT)^2}{h^3} \quad c_i = \frac{1}{2E_{00}} \ln \left[\frac{4\phi_B}{H_F} \right] \quad (\text{B.3})$$

$$f_1 = \frac{1}{4E_{00} H_F} \quad (\text{B.4})$$

Para barreiras ($> 0,5$ eV) em silício tipo n, esta equação é válida a temperatura ambiente se $N_D > 10^{20}$ cm⁻³. Abaixo destas concentrações a emissão termiônica e campo é importante. Analogamente, a resistência de contato específica na faixa de emissão termiônica e campo pode ser calculada e é dada por:

$$R_C = \frac{dV}{dJ} \Big|_{V \rightarrow 0} = \left| \frac{kT}{qA} \frac{kT}{\sqrt{\pi} (\phi_B + H_F) E_{00}} \cosh\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \right| \sqrt{\coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)} \exp\left|\frac{\phi_B + H_F}{E_0} = \frac{H_F}{kT}\right| \quad (B.5)$$

onde

$$E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \quad (B.6)$$

que é uma medida da probabilidade de tunelamento na região de emissão termiônica e campo.

Na região de emissão termiônica quando $kT/E_{00} \gg 1$, a resistência de contato específica é dada por:

$$R_C = \frac{dV}{dJ} \Big|_{V \rightarrow 0} = \frac{kT}{qA} \exp\left(\frac{\phi_B}{kT}\right) \quad (B.7)$$

A dependência funcional da resistência de contato com o nível de dopagem do semiconductor pode então ser escrita como:

$$\exp \frac{\phi_B}{\sqrt{N_D}} \quad \text{na região de emissão por campo}$$

$$\exp \frac{\phi_B}{\sqrt{N_D} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right)} \quad \text{na região de emissão termiônica e campo}$$

$$\exp \frac{kT}{\phi_B} \quad \text{na região de emissão termiônica}$$

A figura B.4 ilustra a forma funcional esperada de $\ln R_C$ em função de $1/\sqrt{N_D}$. Na região da emissão por campo, $\ln R_C$ de-

pende linearmente de $1/\sqrt{N_D}$. Na região de emissão termiônica R_C independe da dopagem. A região de emissão termiônica e campo situa-se entre ambas.

A figura B.5 ilustra o gráfico de R_C em função de $1/\sqrt{N_D}$ para contatos de Al em silício tipo n à temperatura ambiente [116]. Examinando esta figura, observa-se que na faixa de altas dopagens ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) R_C é uma função sensível de N_D , então $\ln R_C$ em função de $1/\sqrt{N_D}$ é quase uma linha reta.

A importância das discussões acima derivam do fato de que o silício processado pela fusão zonal flutuante frequentemente apresenta altas purezas ou então compensação, apresentando altas resistividades, então a resistência de contato é muito alta.

Necessita-se então quebrar esta resistência de contato, de tal modo que o contato elétrico entre o silício e a ponta de prova metálica do medidor de quatro pontas seja um contato ohmico.

As características elétricas principais dos contatos ohmicos são que estes não ofereçam resistência significativa à passagem da corrente nos dois sentidos de condução.

Para se obter um bom contato ohmico, existem dois procedimentos básicos.

O primeiro é a escolha do metal, tendo como critério a relação entre as funções de trabalho e do semiconductor. Para semicondutores do tipo N, se $\phi_s > \phi_m$, o contato é ohmico (caso contrário é retificador). Para semiconductor tipo p, a condição para a obtenção do contato ohmico é $\phi_s < \phi_m$.

O segundo procedimento para se obter o contato ohmico é dopar fortemente a região do contato no semiconductor. O objetivo é obter uma condução onde predomina a emissão por campo (tunelamento) como foi descrito acima.

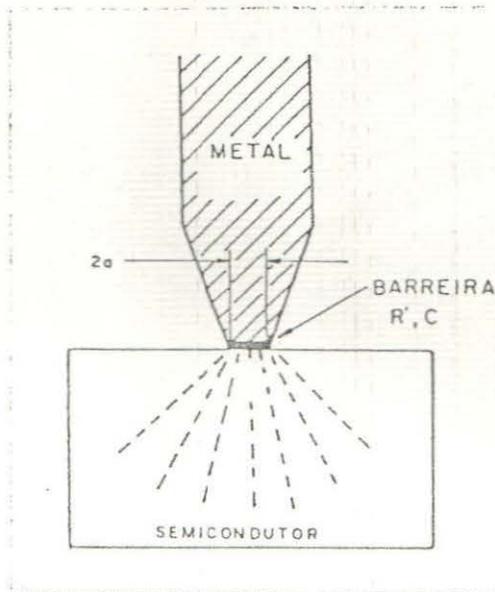
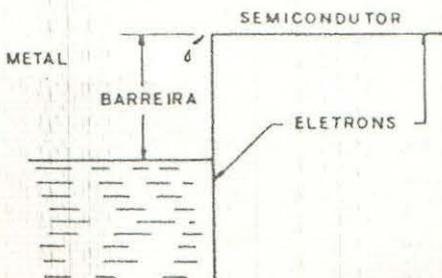
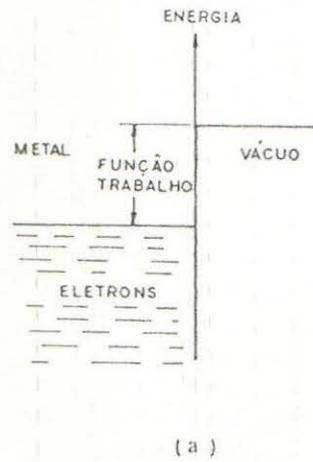
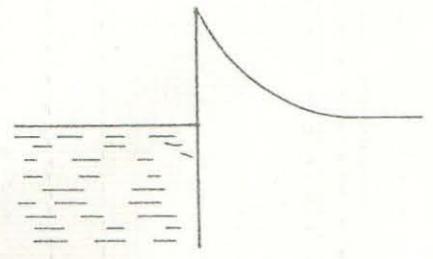


Figura B.1 - Contato metálico na superfície de um semicondutor.



(b)



(c)

Figura B.2 - Diagrama de energia de um contato metal-semicondutor. (a) metal-vácuo; (b) no momento do contato; (c) após equilíbrio ser alcançado.

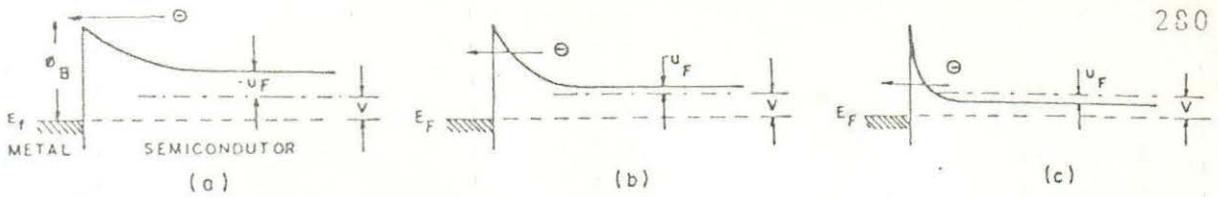


Figura B.3 - Diagramas de bandas de energia de um contato metal-semicondutor tipo n com polarização direta (a) semicondutor levemente dopado, $kT/E_{00} \gg 1$; (b) alta dopagem $kT/E_{00} \sim 1$; (c) muito dopado (degenerado $kT/E_{00} \ll 1$).

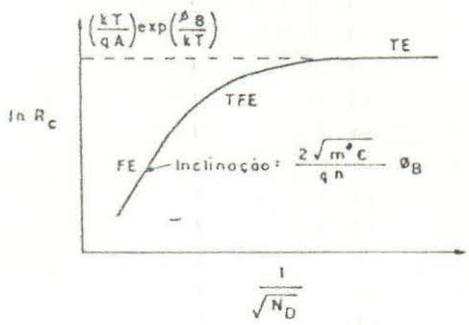


Figura B.4 - Dependência teórica da resistência específica de contato com a concentração dos dopantes (impurezas)

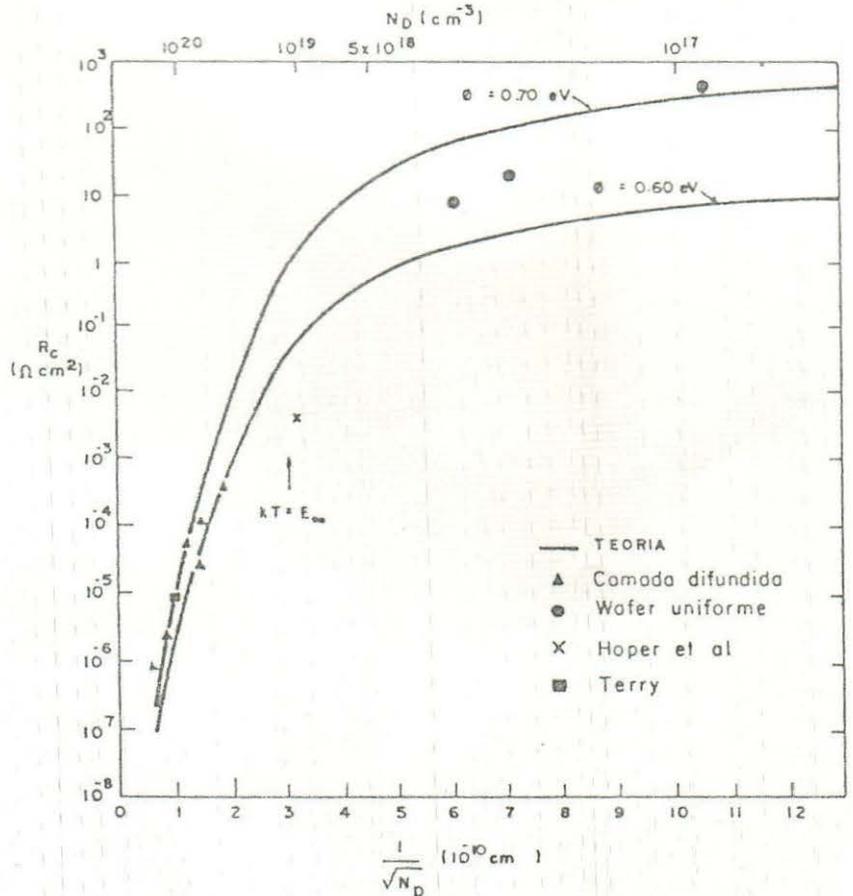


Figura B.5 - Gráfico da resistência de contato em função de $1/\sqrt{N_D}$ para contatos de Al em silício tipo n a

APÊNDICE CPRODUÇÃO DE BARRAS FINAS (SLIN RODS)INTRODUÇÃO

Conforme mencionado no capítulo I, para a deposição química a vapor do silício pela decomposição térmica do triclorosilano, este deve ser processado em um reator, onde a deposição do silício de grau eletrônico deve ser provocada em um substrato de silício aquecido na forma de uma barra fina de 4-5 mm de diâmetro.

Como esta barra fina deve apresentar alta pureza (grau eletrônico), a mesma deve ser produzida nos fornos de fusão zonal flutuante, pelo método do puxamento pedestal, onde uma barra grossa de alimentação de 20mm de diâmetro é convertida pelo puxamento, em uma barra fina de 4 a 5 mm de diâmetro, conforme ilustra a figura C.1. Existe uma relação entre a velocidade de puxamento da barra fina, seu diâmetro, a velocidade de alimentação da barra grossa e sua velocidade, conforme ilustra a figura C.2. Desta figura, pode-se notar dois fatos interessantes, quanto maior o diâmetro da barra de alimentação, maior será a velocidade de puxamento da barra fina e que se ocorrer variações na velocidade tanto de puxamento, quanto na velocidade de alimentação, a cilindragem das barras finas será perdida. Por isto, deve-se processar com controles automáticos as duas porções das barras com movimentação independentes, controle este via realimentação dos motores do forno.

Entretanto, as forças de tensão superficial que mantêm a zona fundida entre a barra fina e a barra de alimentação também afetam o diâmetro final da barra fina. A figura C.3 ilustra quatro esquemas de uma barra a ser processada com uma zona fundida flutuante em diferentes posições em uma barra cujo diâmetro não é uniforme. O esquema da figura C.3(a) ilustra a zona na secção inferior (normal). Se o comprimento desta zona for ótimo, a barra nestas condições manterá seu diâmetro uniforme. O esquema da

figura C.3(b) ilustra o que acontece quando a zona estiver na região de transição inferior. Neste caso, a área da interface sólido-líquido superior é menor do que a área da interface sólido-líquido inferior (caso das barras finas). Assim, as forças interfaciais atuando para cima são reduzidas e se o comprimento de zona permanecer constante, a fase líquida decai, conforme ilustra esta figura. Este decaimento provocará um aumento do diâmetro da interface sólido-líquido inferior e um decréscimo do diâmetro da interface sólido-líquido superior. O esquema apresentado na figura C.3(c) mostra a zona fundida na região fina e uniforme (normal). O esquema na figura C.3(d) ilustra como a forma da zona fundida aparecerá na região de transição superior. Aqui a área da interface sólido-líquido superior é maior e assim a tensão superficial puxa o líquido para cima, afinando a região inferior. Esta condição não é tão crítica quanto aquela da figura C.3(b), pois atua contra as forças gravitacionais, entretanto, provocará variações de diâmetro menos pronunciado do que o esquema da figura C.3(b).

Para produzir uma barra fina por este método é necessário que os problemas enunciados acima sejam eliminados, isto é, deve-se produzir uma zona fundida de tal forma que a tensão superficial não succione a interface com maior área, a fase líquida.

DISPOSITIVO DE PUXAMENTO DE BARRAS FINAS

Para conseguir tal objetivo, projetou-se e construiu-se um dispositivo de puxamento que foi adaptado na parte superior do sistema de fusão zonal flutuante, objetivando a produção de movimentos das porções inferiores e superiores das barras independentes. Tal dispositivo está ilustrado na figura C.4, tendo a finalidade de girar e ao mesmo tempo puxar as barras finas. A rotação é produzida por intermédio da rotação de um eixo dentado que produz a rotação de uma engrenagem presa ao eixo de sustentação de puxamento. O puxamento é produzido por intermédio de um fuso de rosca quadrada.

O procedimento experimental para a produção de barras

finas com tal dispositivo é o seguinte: prende-se na extremidade inferior do eixo central por intermédio de um mandril apropriado uma pequena porção de uma barra fina, a seguir após a produção de uma poça líquida da barra inferior de alimentação, toca-se a superfície da mesma com esta barra fina, iniciando-se movimentos de rotação pelo eixo dentado. A seguir, inicia-se movimento linear ascendente pela rotação do fuso. A velocidade de avanço da barra de alimentação foi de 1mm/min para todas as experiências enquanto que a velocidade de puxamento das barras finas foram aquelas indicadas na figura C.2, conforme diâmetro desejado.

Para tal procedimento, não se utilizou concentrador de campo RF, e sim espira cilíndrica de três voltas externamente a um tubo de quartzo de 25mm de diâmetro (câmara de fusão). A atmosfera utilizada foi argônio purificado pelo titânio.

RESULTADOS OBTIDOS

Inicialmente não se obteve sucesso no processamento, de vido que a zona fundida flutuante sofria rapidamente um decaimento, provocando o seu derramamento. Para tentar vencer tal problema dois métodos foram utilizados:

- (i) Decréscimo da potência do gerador;
- (ii) Movimentos de compressão e estiramento da zona fundida.

A figura C.5 ilustra uma barra fina produzida pelo primeiro método, suas dimensões nunca ultrapassaram 4 cm de comprimento, onde após atingir tal dimensão, a zona fundida escorria. Observa-se que a barra fina sempre teve a tendência a aumentar de diâmetro devido ao decréscimo da potência da fonte de aquecimento.

A figura C.6 ilustra uma barra fina produzida pelo segundo método, suas dimensões ultrapassaram sempre 150mm de comprimento, não produzindo o escorrimento da zona fundida. Entretanto, como pode ser observado a cilindragem da barra é péssima. Necessita-se de um sinal de realimentação automático para o motor de pu-

xamento para que este acelere ou desacelere produzindo movimentos de contração e estiramento da zona fundida em um ponto pré-fixado ("set point"). Inicialmente tentou-se utilizar o sinal do pirômetro infravermelho IRCON 2230, entretanto isto foi abandonado devido a que a emissividade do silício cai com o aumento da temperatura do mesmo, não podendo ser utilizado como sinal de realimentação.

Para isto, pode-se utilizar como sinal de realimentação, dispositivos ópticos eletrônicos através de um feixe de luz e fotodetectores ou então trabalhar com gerador com frequência variável, diferente do gerador do presente trabalho que opera a frequência fixa de 4 MHz.

Para o caso de aplicar dispositivos ópticos eletrônicos um feixe de luz é interceptado pela zona fundida flutuante com uma determinada forma, e então este feixe de luz é interceptado por um conjunto de foto diodos em frente desta zona. Quando a mesma variar seu diâmetro tentando a decair, os foto diodos enviarão um sinal para o motor de puxamento acelerar; quando a zona fundida diminuir de diâmetro, tendendo a provocar o desacoplamento com o concentrador RF, maior quantidade de luz interceptará os foto diodos provocando um sinal de realimentação ao motor de puxamento desacelerando-o, de tal maneira que todo este conjunto de movimentos trabalhem em um valor pré-fixado, que será o valor do diâmetro desejado da barra fina.

Em vista da complexidade tanto a nível de projeto como a nível de equipamento, a produção de barras por este método será objetivo de outro trabalho de tese.

Para a produção de barras finas, este trabalho utilizou um método alternativo, que foi o de produção de barras finas de secção reta quadrada.

MÉTODO ALTERNATIVO PARA A PRODUÇÃO DE BARRAS FINAS

O método alternativo que produziu com sucesso as barras finas no presente trabalho, foi pelo corte com uma serra a base de

diamante das barras que sofreram deposição química a vapor do silício de grau eletrônico.

A figura C.7 ilustra de maneira esquemática o dispositivo para a produção destas barras finas. A barra de silício que sofreu deposição química a vapor do triclorosilano (4) é posicionada em uma mesa (1) que é acionada por intermédio de um fuso por um moto redutor, que promove o deslocamento desta a uma velocidade de 1 mm/min, arrastando esta barra de encontro às duas serras (3) à base de diamante, de espessuras iguais de 1mm, com rotações de 300 rpm e separadas entre si de 6mm, produzindo assim as barras finas de secção reta quadrada.

De grande importância vem a ser a refrigeração da barra e da serra por intermédio de um fluido de grau eletrônico, evitando ao máximo, possíveis contaminações.

A mesa (1) tem um curso de aproximadamente 100mm para a produção de barras finas com este comprimento, O alinhamento desta com relação as duas serras é de grande importância. De cada barra grossa de 20mm de diâmetro é possível retirar seis barras finas com dimensões de 6mm de lado.

A figura C.8(a) ilustra a barra grossa proveniente da deposição química a vapor, antes do corte, a figura C.8(b) sequências das barras durante as operações de corte, mostrando as secções retas possíveis de serem obtidas com este método, enquanto que na figura C.8(c) ilustra-se as barras finas de secções retas quadradas de 6x6mm após o término do processamento.

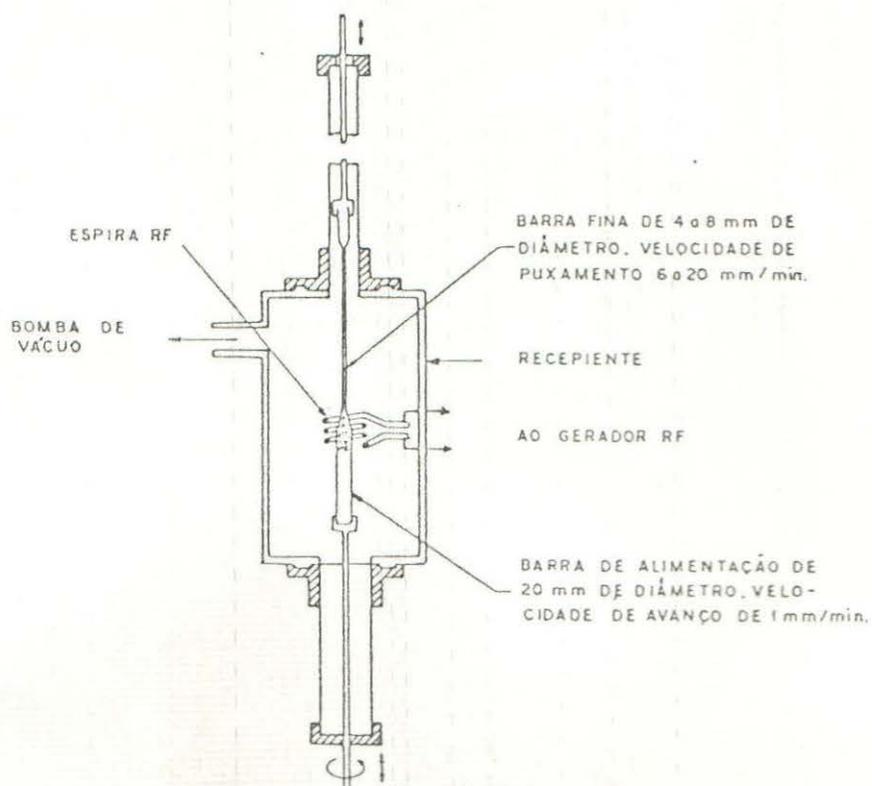


Figura C.1 - Puxamento de barra fina

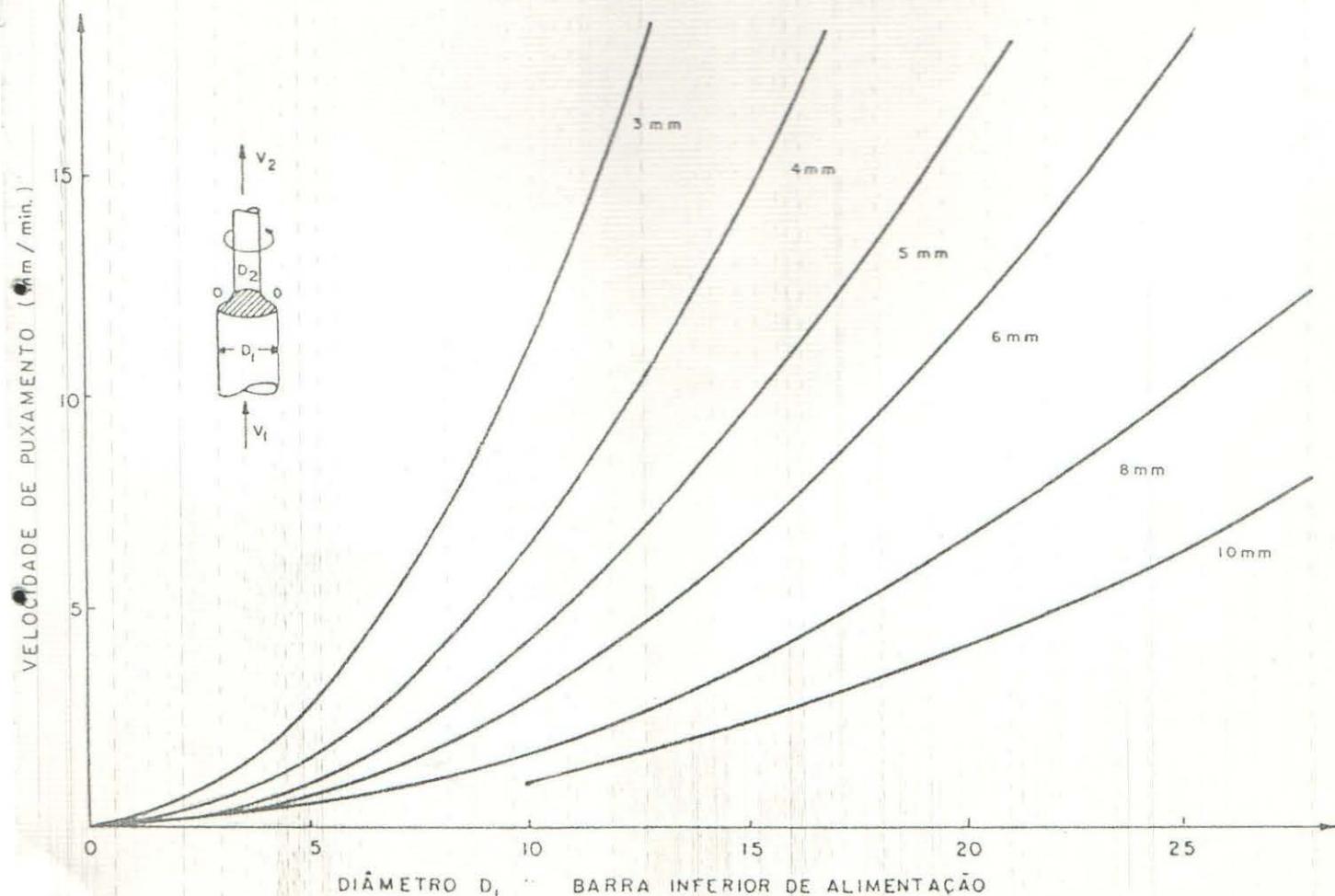


Figura C.2 - Gráfico velocidade de puxamento (V_2) em função do diâmetro da barra de alimentação (D_1).

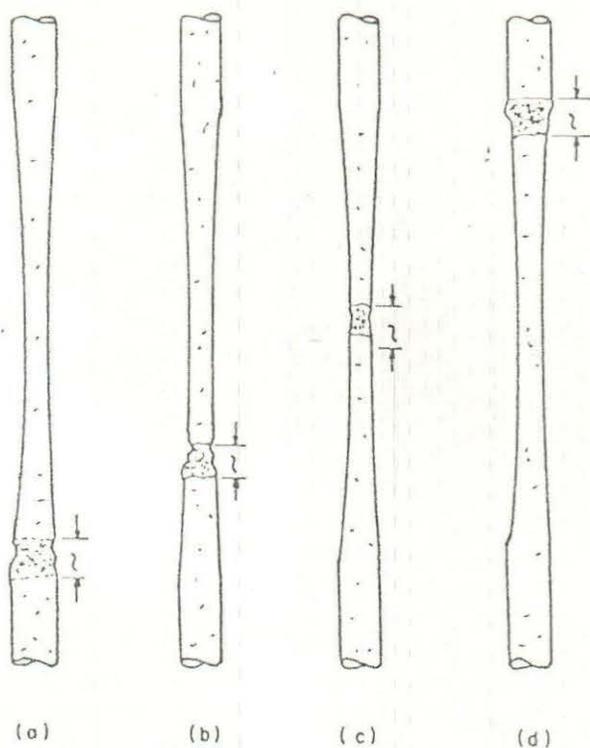


Figura C.3 - Formas da zona líquida durante passadas através de variações de diâmetros.

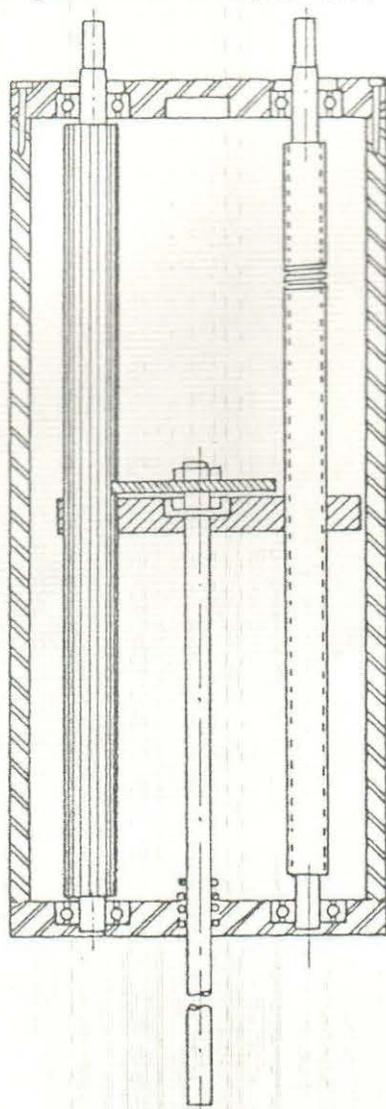


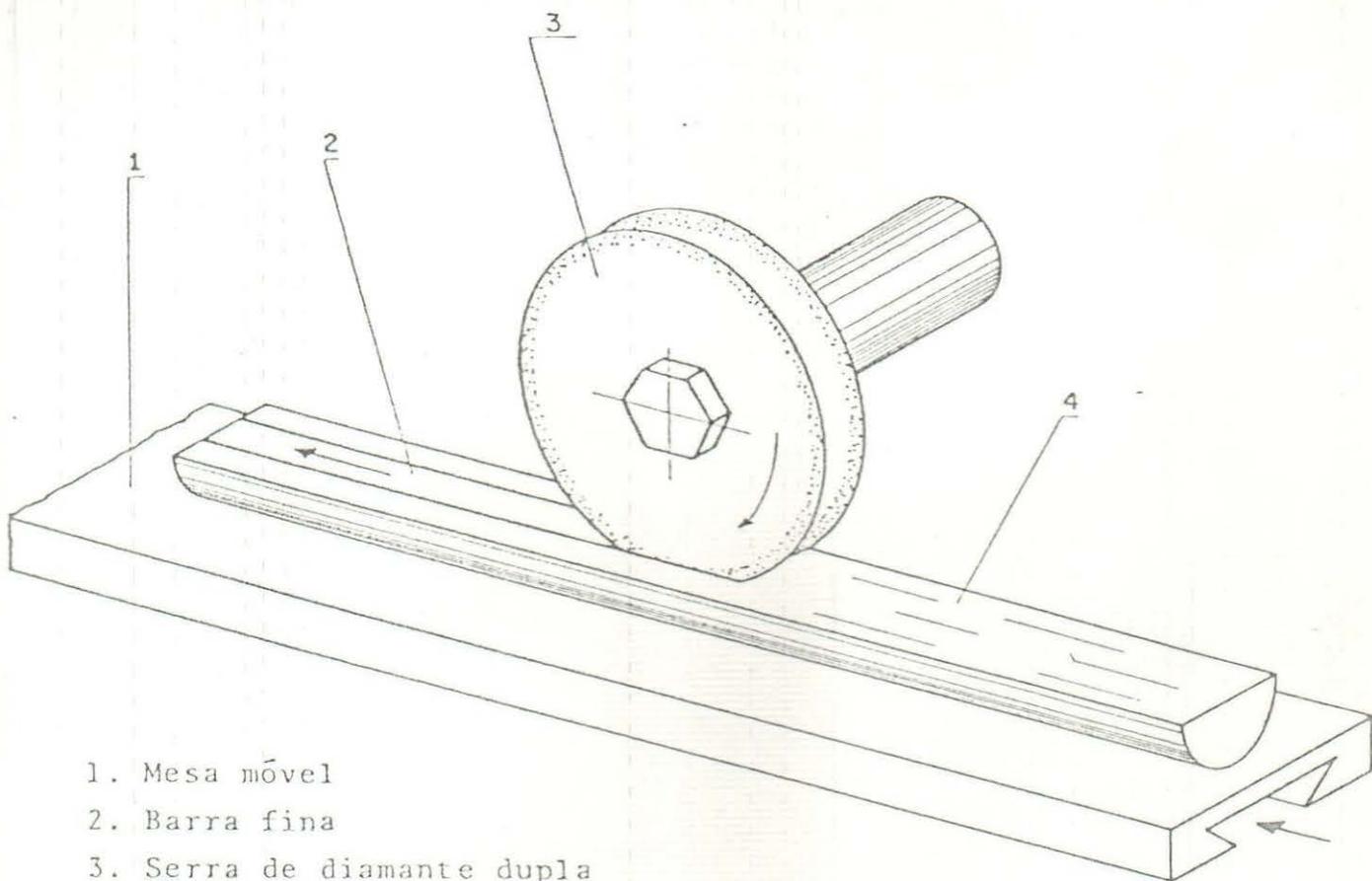
Figura C.4 - Dispositivo de puxamento de barras finas



Figura C-5 - Barra fina processada com controle de potência.

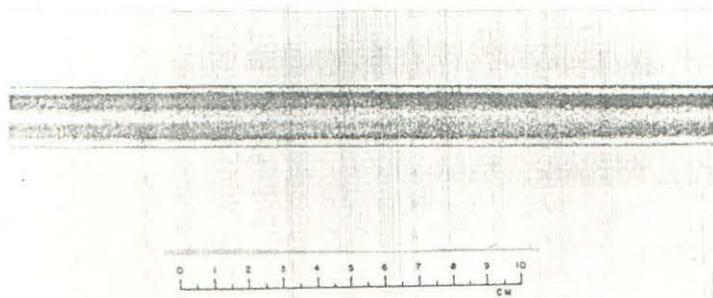


Figura C.6 - Barra fina processada com controle de velocidade de puxamento (produção da contração e do estiramento da zona fundida flutuante) por métodos manuais.

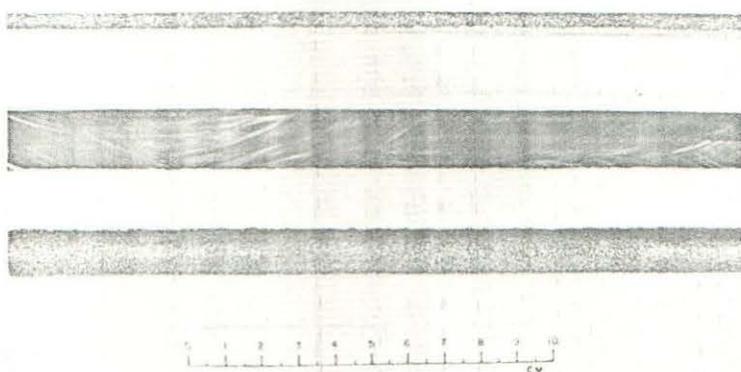


1. Mesa móvel
2. Barra fina
3. Serra de diamante dupla
4. Barra depositada com Silício

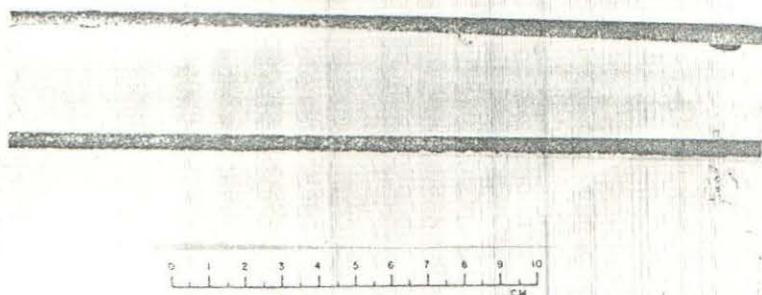
Figura C.7 - Dispositivo esquemático para produção de barra fina de Silício por intermédio de serra de diamante.



(a)



(b)



(c)

Figura C.8 - Sequência de porcessamentos para a produção de barras finas de secções retas quadradas. (a) barra CVD (b) seqüências de cortes, (c) barras finas produzidas.

APÊNDICE DA ESPECTROSCOPIA DE TRANSITÓRIO DOS NÍVEIS PROFUNDOS DLTS
E A INFLUÊNCIA DAS IMPUREZAS PROFUNDAS NO SILÍCIOINTRODUÇÃO

A luminescência foi amplamente utilizada no estudo dos centros rasos. Entretanto, as técnicas de capacitância-voltagem de junções atualmente estão suplantando todos estes antigos métodos de caracterização.

Atualmente a técnica que está amplamente sendo utilizada, e com sucesso é a espectroscopia de transitório dos níveis profundos (DLTS), que é uma técnica nova de capacitância de junções de alta frequência (faixa MHz), tendo várias vantagens sobre as demais em vista de apresentar maior imunidade aos ruídos e correntes de fuga superficiais e sua facilidade de distinguir traps maioritários e minoritários, tendo alta sensibilidade, alcançando para certos traps faixas de 10^{-5} ppm.

O sistema de medida DLTS consiste de um dispositivo de medidas sensível a capacitância e com boa resposta a transientes, um ou dois geradores de pulso realizam variações na polarização de diodos um integrador de sinal, um registrador x-y e um criostato de temperatura variável. A presença de cada "trap" é indicada por um pico positivo ou negativo em uma linha de base no registrador em função da temperatura. As alturas destes picos são proporcionais as respectivas concentrações dos traps, o sinal de cada pico indica se é devido a traps maioritários ou minoritários e a posição dos picos são determinadas pela emissão térmica dos "traps". Escolhendo os parâmetros experimentais é possível medir a velocidade de emissão térmica, energia de ativação, perfil de concentração e velocidade de captura de cada trap, conforme a seguinte relação:

$$n_1 = \left(\frac{e_2}{e_1 + e_2} \right) N_{TT} \quad (D.1)$$

Para demonstrar a importância dos traps no silício de grau eletrônico e qual a sua importância, pode-se valer da teoria de Schockley - Read - Hall com relação aos tempos de vida destes traps. Conforme a estatística desenvolvida pelos autores acima, o tempo de vida dos portadores de carga em excesso em um semicondutor com uma impureza com um nível simples é dado por:

$$\tau = \frac{c_p(p_0 + p_1) \cdot c_n(n_0 + n_1)}{c_n c_p N_{TT}(n_0 + p_0)} \quad (D.2)$$

onde N_{TT} é o número de centros profundos por unidade de volume, e deve ser considerado pequeno quando comparado com todas as outras quantidades da equação acima n_0 e p_0 são as concentrações dos elétrons e dos buracos em equilíbrio térmico, n_1 e p_1 são as concentrações dos elétrons na banda de condução e dos buracos na banda de valência, respectivamente, para o caso no qual o nível de Fermi E_F cai em E_T , a posição do nível de energia das impurezas.

Como exemplo ilustrativo, pode-se considerar silício tipo - n ($E_T > E_{iF}$, onde E_{iF} é o nível de Fermi intrínseco), com um nível de impureza acima do nível de Fermi ($E_T > E_F$). Tem-se que:

$$n_1 \gg n_0 \gg p_0 \gg p_1 \quad (D.3)$$

uma condição frequentemente encontrada na região de carga espacial de qualquer junção p - n ou barreira Schottky. Dentro destas condições a equação D.2. reduz-se a:

$$\tau = \frac{n_1}{N_{TT} c_p n_0} \quad (D.4)$$

Quando n_1 depende da posição dos níveis de energia das

impurezas, o tempo de vida dos portadores de carga livres varia exponencialmente com E_T . Quão significativo é a posição do nível de energia para o tempo de vida dos portadores de carga livres é facilmente demonstrado para uma dopagem de fundo (background), considerando dois níveis de impurezas tendo diferentes posições. Denotando os tempos de vida resultante de cada centro por $\tau(1)$ e $\tau(2)$, a razão dos tempos de vida é dada então por:

$$\frac{\tau(1)}{\tau(2)} = \frac{c_p(2) \cdot N_{TT}(2)}{c_p(1) \cdot N_{TT}(1)} \exp\left(\frac{E_T(1) - E_T(2)}{kT}\right) \quad (D.5)$$

Tomando o mesmo valor para as constantes de captura de ambos os níveis e $E_T(1) > E_T(2)$ a razão é sempre muito maior que a unidade, contanto que $n_1(1) \cdot N_{TT}(2) \gg n_1(2) \cdot N_{TT}(2)$. Isto significa que a temperatura ambiente, uma diferença de energia de 0,4 eV e a 77 K de somente 0,1 eV entre os dois níveis de energia é suficiente para que o tempo de vida dos portadores de carga em excesso sejam determinados pelas impurezas com níveis profundos, mesmo se a concentração das impurezas profundas for 10^6 vezes menores do que a concentração das impurezas rasas. Se uma impureza tem uma energia de ligação suficientemente grande, afetará o tempo de vida dos portadores, mesmo quando presentes em uma concentração tão pequena que as experiências para a sua identificação tenham pouca chance de sucesso. Assim, uma razão negativa (importante) para o grande interesse nas impurezas profundas é a necessidade de se precaver e assim ser capaz de evitar consequências indesejáveis das impurezas inadvertidamente presentes. Por isto, um dos principais objetivos do processamento do silício de grau eletrônico, conforme mencionado no capítulo I, vem a ser a remoção de todas estas impurezas a níveis extremamente baixos, objetivando a eliminação de sua permanência no silício, onde provocaria efeitos extremamente nocivos nos processamentos posteriores (fabricação dos componentes propriamente dito).

A figura D.1, ilustra de maneira simplificada o efeito que sofre um elétron denominado de "trap". O elétron pode ser

"trapped" nos níveis E_t e liberados na banda da condução várias vezes antes que ocorra a sua recombinação em E_r . O tempo médio dispendido na banda de condução é definido como o tempo de vida do elétron. Na figura D.1, o elétron da banda de condução foi "preso" no nível E_t , após o qual pode ou retornar a banda de condução 2, ou sofre a recombinação com um buraco 7. Se a reemissão 2 ocorrer, o elétron continua seu caminho e pode ser preso em 3 várias vezes. Eventualmente recombina via o mesmo nível E_t , ou a traves de diferentes níveis E_r 5, 6.

Os processos de "trapping" diferem dos processos de recombinação somente com relação aos diferentes valores das secções retas de captura. Em particular, na figura D.1, a reemissão 2 do elétron ocorrerá antes que a recombinação se a secção reta de captura do buraco for muito baixa. Seria o caso se o nível E_t fosse um doador duplamente ionizado (com duas cargas positivas). Tal nível estaria positivamente ionizado após o estágio 1 e teria uma atração muito pequena para um buraco (baixa secção reta de captura para o estágio).

A figura D.2, ilustra as definições dos termos "trap" de elétrons e centros de recombinação de maneira esquemática, as intensidades relativas das secções retas de captura σ_n e σ_p são indicadas pelas dimensões das setas.

A figura D.3, ilustra a definição dos termos "trap" dos portadores minoritários e "trap" dos portadores majoritários (coluna vertical e trap de elétron e trap de buracos (linha horizontal.) As intensidades relativas das taxas de emissão dos portadores e_n e e_p são indicadas pelas dimensões das setas.

Fisicamente, os mecanismos ilustrados nas figuras anteriores são mais complexos, devido a que não se deve esquecer da conservação da energia nestes processos. Segundo a bibliografia são três os mecanismos físicos para a conservação da energia nestes processos, isto é, processos térmicos, ópticos e impacto - Auger. As transições quânticas estão ilustradas na figura D.4. Nas quatro transições térmicas dos elétrons e dos buracos nos centros de imperfeições, os fonons ou as vibrações de rede fornecem a energia durante a transição. Nas quatro transições ópticas, os

fótons fornecem a conservação de energia requerida. Nas oito transições de impacto Auger, um elétron ou buraco energético é a transição. Esta figura também ilustra as taxas de transição. As secções retas térmicas de captura e as secções retas térmicas de emissão e as secções retas de fotoionização dos elétrons e dos buracos em um centro ativo de uma determinada impureza estão ilustradas na figura D.5. Pode-se notar que a taxa de emissão térmica é fortemente dependente da temperatura e tem grande energia de ativação térmica.

Todos estes fenômenos que ocorrem na rede cristalina do silício ajudam a entender porque as operações para a produção dos dispositivos semicondutores depende da utilização de materiais de grau eletrônico, necessitando portanto de concentrações precisas de impurezas intencionalmente adicionadas, pois impurezas indesejáveis em concentrações extremamente baixas interrompem a operação destes dispositivos.

A faixa típica de resistividade para um transistor varia de 0,5 a 10 ohms.cm; isto corresponde a uma faixa de 1 ppm a 10 ppb das impurezas adicionadas no coletor de tal dispositivo. Na base de tal dispositivo, a concentração das impurezas situa-se na faixa de 100 ppm e no emissor a concentração das impurezas situa-se na faixa de 10^4 ppm ou cerca de 1%. Portanto, variações de concentração destas impurezas na faixa de partes por milhão e principalmente a presença de impurezas profundas em certas regiões do transistor podem provocar variações drásticas na resistividade de tal região. Isto provocará variações significativas nas características do dispositivo, tais como a "breakdown" da junção e o ganho.

A figura D.6 ilustra a estrutura básica dos três mais proeminentes dispositivos semicondutores: diodos, transistores e transistores de efeito de campo. O diodo é essencialmente uma junção de silício tipo p e silício tipo n. Tal estrutura, quando polarizada com a voltagem positiva conectada na região tipo p e a região tipo n conectada na voltagem negativa, conduz facilmente a corrente, quando as conexões são invertidas, a estrutura não conduz facilmente a corrente e o dispositivo é assim um retificador. Uma curva típica das características voltagem corrente é dada na figura D.6(b). Quando tal dispositivo tem uma falha ou não funciona, apresenta suas curvas características conforme indica a figu-

ra D.6(c), onde observa-se que em condições de polarização reversa a corrente aumenta e a corrente direta diminui.

A figura D.6(d) ilustra um transistor bipolar npn. Nas condições normais de operação, a junção base-coletor é polarizada reversamente, enquanto que a junção base-emissor é polarizada diretamente. O emissor, que é silício tipo n, injeta elétrons na base, e estes passam através da base, com algumas perdas, para o coletor. Os elétrons que são perdidos na base, e assim não alcançam o coletor, constituem a corrente de base. A corrente da base é da ordem de 1/10 a 1/100 da corrente do coletor, objetivando produzir aumentos na corrente do coletor da ordem de 10 a 100 vezes. Esta habilidade de utilizar uma pequena corrente para controlar uma grande corrente é denominada de ganho do transistor. Algumas características típicas de um transistor estão ilustradas nas figuras D.6(e) e D.6(f), onde pode ser observado que quando ocorre a degradação do ganho, as correntes de base caem a valores menores do que as correntes do coletor. A degradação devido a corrente de fuga de um transistor está ilustrado nas figuras D.6(g) e D.6(h), onde pode ser observado que a corrente reversa do coletor aumenta. Isto introduz uma corrente extra que pode alterar o ganho e provoca desequilíbrios no resto do circuito.

Um transistor de efeito de campo de porta isolado (IGFET) que é um dispositivo de efeito superficial, é mostrado na figura D.6(i). Neste tipo de transistor duas regiões difundidas, a fonte e o dreno, são separados por uma região denominada de canal. A condutividade do canal pode ser controlada pela voltagem aplicada a porta, que é um eletrodo separado do canal por uma fina camada isolante. As características elétricas típicas para um dispositivo normal e outro com degradação estão ilustradas nas figuras D.6(j) e D.6(k). No dispositivo com degradação, a curva para voltagem de porta nula é maior e o controle da corrente do dreno pela porta é reduzido. A degradação da corrente de fuga da junção pode também ocorrer com tal dispositivo.

Estas degradações destes dispositivos ocorrem principalmente pelas impurezas. Os metais pesados, por exemplo, difundem rapidamente a temperaturas da ordem de 500 a 700°C no silício e prendem-se nas discontinuidades, tais como interfaces silí

cio-dióxido de silício, danos provocados pelo polimento, nas discordâncias, nas falhas de empilhamento e mesmo nas junções p/n dos transistores. Cobre, ouro e ferro, são propensos a produzirem estes tipos de contaminações e facilmente precipitam. Os precipitados constituem regiões de altas taxas de recombinação e pequenos tempos de vida. Os precipitados de cobre, especialmente, provocam microplasmas e outros problemas idênticos aqueles da figura D.6(c).

Outro efeito de uma pequena concentração de impurezas nos dispositivos eletrônicos a base de silício é o efeito da carga superficial na camada oxidada de um transistor planar. A carga superficial, que é um excesso de carga elétrica, ou positiva ou negativa, localizada na camada superficial, induz uma camada de carga oposta. Uma carga positiva no óxido superficial pode induzir uma carga negativa no silício tipo p invertendo-o ao tipo n em uma fina camada adjacente a interface óxido-silício.

Existem também cargas móveis nas camadas SiO_2 nos diodos MOS que são dispositivos semelhantes aos transistores de efeito de campo de porta isolada. Estas cargas móveis caminham distâncias da ordem de 1000Å neste óxido em um tempo da ordem de 10 minutos com uma diferença de potencial da ordem de 10 volts. O aumento da temperatura do dispositivo por outro lado, diminui ainda mais este tempo. Conseguiu-se detectar que a impureza móvel que provocava sempre estes fenômenos era o sódio e outros elementos alcalinos. Tais migrações provocam significativas degradações nas características do dispositivo, tais como aumentos das correntes de fuga e reduções do ganho, provocando além disto, a diminuições da vida destes dispositivos.

Todos estes fenômenos ajudam a entender o porque das necessidades de purezas com relação ao silício de grau eletrônico conforme ilustrou a Tabela I.2, pois a presença de 10^{12} átomos/cm² na superfície externa dos óxidos provocam a degradação dos dispositivos eletrônicos, pois uma apreciável fração destes átomos migram para a interface dióxido de silício-silício.

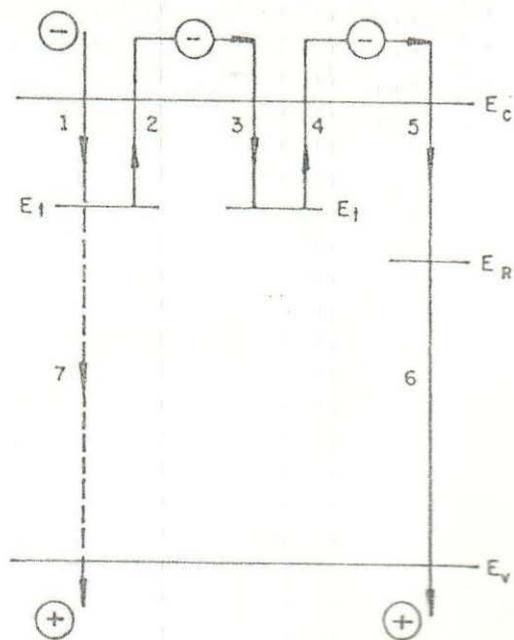
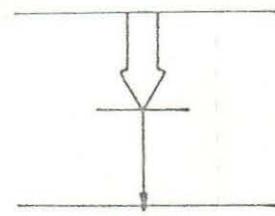
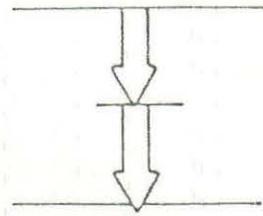


Figura D.1 - Efeitos "trapping" (armadilha). O elétron na rede cristalina de silício pode ser presa U "trapped" nos níveis E_T e liberado para a banda de condução várias vezes antes de recombinar em E_R . O tempo médio distendido na banda de condução é definido como tempo de vida do elétron.



TRAP DE
ELETRON



CENTRO DE
RECOMBINAÇÃO

$$C_n = \sigma_n \langle V_n \rangle n$$

$$C_p = \sigma_p \langle V_p \rangle p$$

$$\langle V_n \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_e}}$$

$$C_n = \sigma_n \sqrt{\frac{3kT}{m_e}} \cdot n$$

$$C_p = \sigma_p \sqrt{\frac{3kT}{m_p}} \cdot p$$

$$e_n = \frac{\sigma_n \langle V_p \rangle N_c}{g} \exp(-\Delta E / kT)$$

$$e_p = \frac{\sigma_p \langle V_n \rangle N_c}{g} \exp(-\Delta E / kT)$$

Figura D.2

Definição dos termos "Trap" de Eletrons e centro de recombinação por meio das intensidades relativas das secções reta de captura σ_n e σ_p indicadas pelas dimensões das setas.

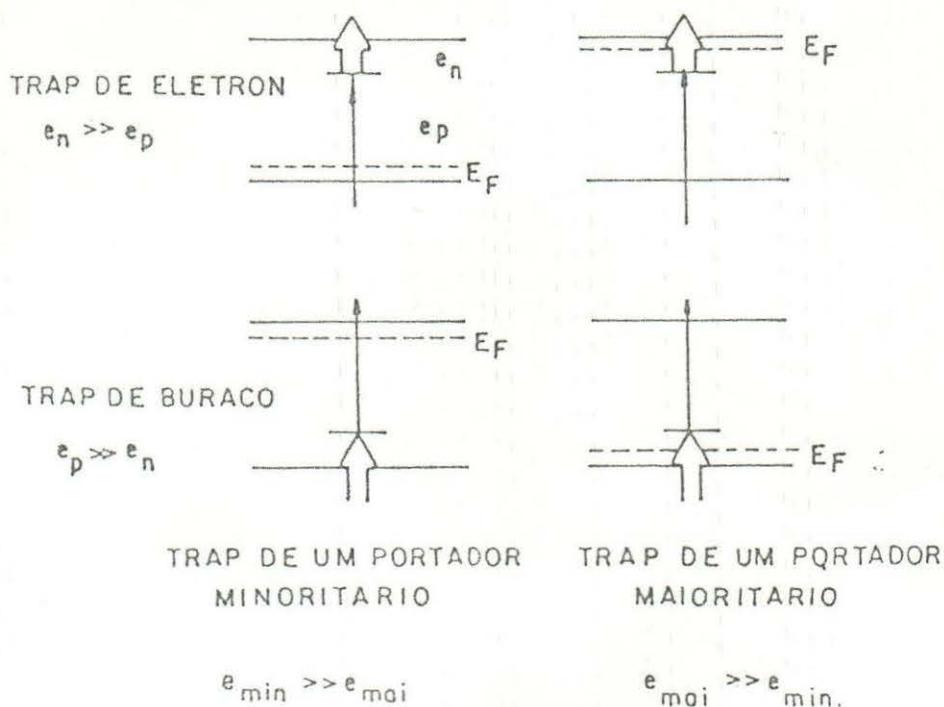


Figura D.3

Definição dos termos "Trap" dos portadores majoritarios e Trap dos portadores minoritarios (coluna vertical) e Trap de eletron e Trap dos buracos (linha horizontal) As intensidades relativas das taxa de emissão dos portadores e_n e e_p são indicadas pela dimensões de setas.

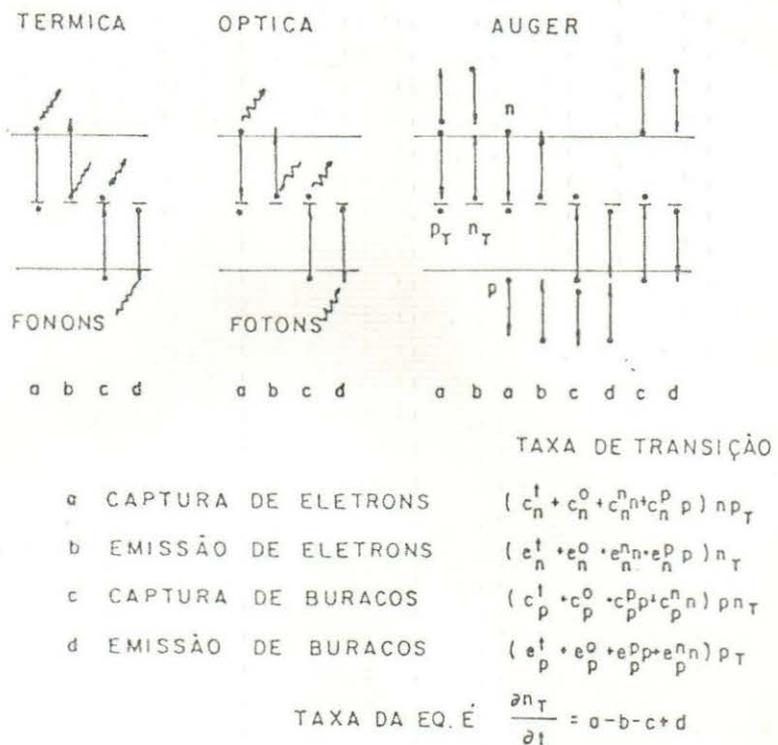


Figura D.4 - Transições devido a emissão e a captura de elétrons e buracos e taxas de transições dos processos térmicos, ópticos e Impact-Auger em um centro de uma impureza profunda.

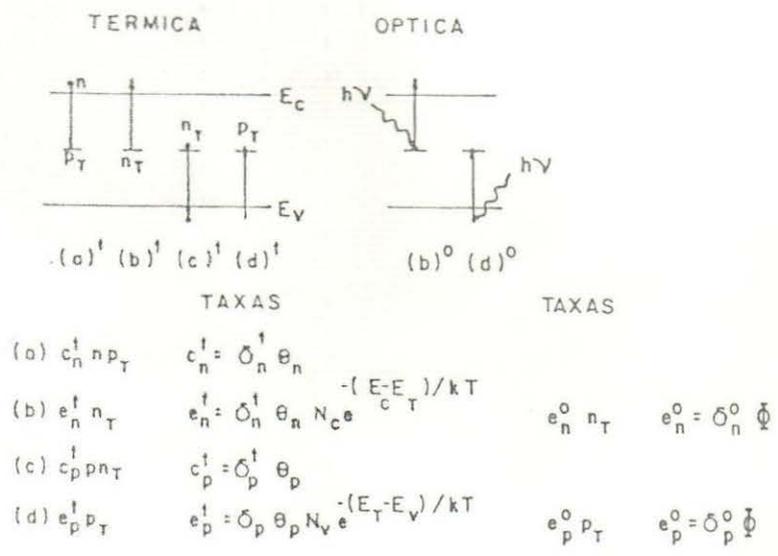


Figura D.5 - Seções retas de captura e de emissão térmica e dos buracos em um centro de uma impureza profunda.

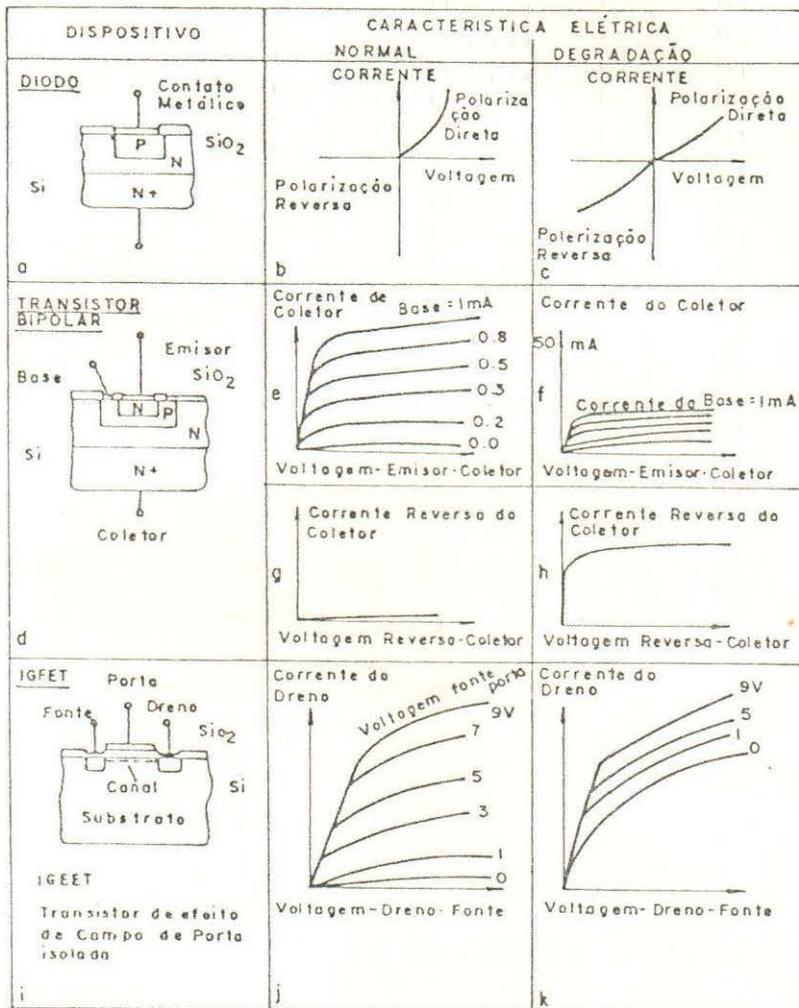


Figura D.6 - DISPOSITIVO MICROELETRONICOS BÁSICOS

NOMENCLATURA

Raio da zona fundida (cm)

Calor específico do fundido (Cal/g^oK)

Coefficiente de difusão molecular binário (cm²/s)

aceleração (cm/seg²)

Número de Grashof para a transferência de calor
(gβ(T_o-T_m)a³/γ²)

Número de Grashof para a transferência de massa
(gaw_oa³/γ²)

condutividade térmica do fundido (cal/cm.seg.^oC)

coeficiente de distribuição interfacial (w_o/w) na interface de solidificação (z = -ℓ)

Número de Marangoni (∂γ/∂T)qa²ρ_fC_p/K²μ

Pressão no fundido

Número de Prandtl, μC_p/K

Transferência de calor da zona aquecida

Coordenada radial, medida do centro da zona (cm)

Coordenada radial adimensional, r/a

Número de Schmidt, μ/ρ_fD

Temperatura (^oK)

Temperatura das vizinhanças (^oK)

Temperatura em r=a, z=0 (^oK)

Temperatura interfacial (ponto de fusão)(^oK)

(T_o - T_m)

Velocidade de avanço da zona fundida (positiva na direção z) (cm/seg).

v_r	Componente da velocidade radial no fundido (cm/seg)
v_z	Componente da velocidade axial do fundido (cm/seg)
V_c	Velocidade de zona adimensional, $v_c a/v$
V_r	Componente da velocidade radial adimensional do fundido $v_r a/v$
V_z	Componente da velocidade axial adimensional do fundido $v_z a/v$
w	fração em peso da impureza no fundido em z e r
w_o	fração em peso da impureza na alimentação
w_c	fração em peso da impureza no produto em r
z	coordenada axial, medida do centro da zona (cm)
Z	coordenada axial, adimensional z/a
α	$(\partial \rho_f / \partial w) / \rho_f$
β	$(\partial \rho_f / \partial T) / \rho_f$
γ	Tensão superficial entre o fundido e o vapor (dina/cm)
ϵ_s	emissividade da radiação térmica
θ	temperatura adimensional $(T - T_m) / \Delta T$
θ_c	Temperatura adimensional da circunvizinhança $(T_c - T_m) / \Delta T$
μ	viscosidade do fundido (g/cm.seg)
ν	viscosidade cinemática ν / ρ_f (cm^2/seg)
ρ_c	densidade do cristal (g/cm^3)
ρ_f	densidade do fundido (g/cm^3)
σ	constante de Boltzmann - Stefan, $5,668 \times 10^{-5}$ ($\text{erg}/\text{cm}^2 \text{ s}^0 \text{K}$)
ϕ	concentração adimensional das impurezas, w/w_o
ψ	função de fluxo adimensional, definido de tal modo que

$$V_r = \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial Z} \quad \text{e} \quad V_z = - \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial R}$$

w vorticidade adimensional

$$\frac{\partial V_r}{\partial Z} - \frac{\partial V_z}{\partial R} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} - \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial R} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} \right)$$