UNIVERSIDADE DE SAO PAULO
INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FISICA E CIENCIA DOS MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE UM EQUIPAMENTO
PARA CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS
METALICOS E SEMICONDUTORES POR
FUSAO: APLICACAO EM ANTIMONETO DE
INDIO

ANTONIO CARLOS DE CASTRO

Dissertacao apresentada ao
Instituto de Fisica e Qui-
mica de Sao Carlos, Univer-
sidade de Sao Paulo, para a
obtencao do titulo de Mes-
tre em Ciencias "Fisica A
plicada"

Orientador: Prof. Dr. Jose Pedro Andreeta

Sao Carlos - Sao Paulo
1993

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FISICA

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANTONIO CARLOS DE CASTRO APRESENTADA POR Carlos Botelho, 1465
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 15/09/90 Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Pedro Andreeta

Prof. Dr. José Antonio Elias

Profa. Dra. Ana Regina Blay

SERVIÇO DE BIBLIOTECARIA E ARQUIVAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

À Lúcia e ao Leonardo,
com carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr.José Pedro Andreeta pela orientação, incentivo, paciência e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos colegas Antônio C. Hernandez, Cláudio J. de Lima, Jesiel Carvalho, Peter W. de Oliveira e Valdenir A. Botura pela amizade e discussões.

Ao engenheiro Luiz Francisco de Matteo Ferraz pelas valiosas discussões durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico João Frigo pela colaboração na montagem de diversos equipamentos e no crescimento de cristais.

Ao técnico Elderson Cássio Dominicucci pelo auxílio no crescimento de cristais, confecção e montagem de equipamentos, corte, lapidação e polimento de cristais.

À técnica Mirian de Cássia B.S. Franzin pelo carinho e dedicação na confecção dos elementos sensíveis dos detetores.

Ao técnico Sr. Trombella pelas fotografias Laue.

Aos técnicos da oficina mecânica do IFQSC pela construção do forno de crescimento de cristais.

Às professores, técnicos e funcionários do IFQSC que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À Lúcia pelo carinho, apoio, incentivo e pela correção final do texto.

Ao CNPQ e à FAPESP pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

LISTA DAS FIGURAS	vii
LISTA DAS TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 PROPRIEDADES DO ANTIMONETO DE ÍNDIO	4
2.1 Introdução	4
2.2 Cristalografia	5
2.2.1 Maclas e discordâncias	8
2.3 Estrutura de bandas	10
2.3.1 Impurezas	11
2.3.2 Propriedades elétricas	12
2.3.3 Coeficiente de absorção ótica e eficiência quântica	17
2.4 Diagrama de fases e termodinâmica	18
2.4.1 Impurezas e coeficientes de distribuição	20
3 CRESCIMENTO DE CRISTAIS PELO MÉTODO DE FUSÃO	22
3.1 Métodos de crescimento de cristais	22
3.2 Solidificação e equilíbrio	23
3.3 Nucleação	25
3.4 Cinética de crescimento	28
3.4.1 Modelos de interface cristal-líquido	30
3.4.2 Modelos de crescimento	33
3.5 Transporte de calor e de massa na solidificação	35
3.5.1 Transporte de calor na solidificação	36
3.5.2 Transporte de massa na solidificação	37
3.5.2.1 Coeficientes de distribuição	37
3.5.3 Estabilidade da interface de crescimento (Super-resfriamento constitucional)	39
4 A TÉCNICA DE PUXAMENTO	43
4.1 A técnica de puxamento	43
4.2 Limitações impostas aos materiais	44
4.3 Estabilidade	45
4.3.1 Estabilidade estática	46
4.3.2 Estabilidade dinâmica	48
4.3.3 Estabilidade convectiva	49
4.4 Velocidade de crescimento e diâmetro do cristal	52

5 FOTODETETORES FOTOCONDUTORES DE INFRAVERMELHO . .	54
5.1 Fotodetetores de Infravermelho (IV)	54
5.2 Base física da fotocondução.	56
5.3 O detetor fotocondutivo	59
5.4 Ruído	61
5.4.1 Radiação de fundo	62
5.4.2 Ruído térmico ou Johnson	62
5.4.3 Ruído de geração-combinação (G-R)	63
5.5 Parâmetros de eficiência de um detetor de IV	63
5.6 Resposta à radiação de corpo negro	65
5.7 A responsividade do fotodetetor de InSb	66
 6 O FORNO PARA CRESCIMENTO CZOCHRALSKI	 71
6.1 Introdução	71
6.2 Descrição geral do forno	72
6.3 Sistemas de controle	75
6.3.1 Controle de temperatura	76
6.3.2 Puxamento e rotação	77
 7 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS	 79
7.1 Materiais	79
7.2 Crescimento dos cristais	79
7.2.1 Manutenção e montagem do forno	79
7.2.2 Preparação dos cadinhos	80
7.2.3 Preparação das sementes	81
7.2.4 Preparação do material e síntese do InSb	81
7.2.5 Procedimento no crescimento	82
7.3 Caracterização	83
7.3.1 Limpeza, corte, lapidação e polimento	83
7.3.2 Caracterização elétrica	84
7.3.2.1 O método van der Pauw	84
7.3.2.2 Contatos e montagem da amostra	85
7.3.2.3 Caracterização por corrente contínua	86
7.3.2.4 Caracterização por corrente alternada	87
7.4 Detetor de infravermelho	90
7.4.1 Construção e montagem do elemento sensível	90
7.4.2 Caracterização	90
 8 RESULTADOS E CONCLUSÕES	 93
8.1 Caracterização dos cristais	93
8.1.1 Aparência e orientação dos cristais	93
8.1.2 Ataque químico e microestruturas	95
8.1.3 Resistividade e coeficiente Hall	100
8.2 Responsividade do fotodetetor	102
8.3 Conclusões	104
8.4 Sugestões para o próximo trabalho	105
 9 REFERÊNCIAS	 106
APÊNDICE	A-1

LISTA DAS FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura da blenda (esfalerita)	5
Figura 2.2 - Plano (100) da estrutura da blenda	6
Figura 2.3 - Plano (110) da estrutura da blenda	6
Figura 2.4 - Plano (111) da estrutura da blenda	7
Figura 2.5 - Modelos atômicos para as superfícies (a) $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ e (b) $\langle 111 \rangle$ do InSb	8
Figura 2.6 - Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada	10
Figura 2.7 - Estrutura de bandas do InSb	11
Figura 2.8 - Concentração de portadores intrínsecos em função da temperatura	13
Figura 2.9 - Mobilidade de elétrons e buracos em função da temperatura e da concentração de impurezas	14
Figura 2.10 - Mobilidade dos elétrons à temperatura ambiente em função da concentração de impurezas	15
Figura 2.11 - Mobilidade dos buracos à temperatura ambiente em função da concentração de impurezas aceitadoras (InSb tipo-p)	15
Figura 2.12 - Resistividade em função da concentração de impurezas à temperatura ambiente [Kruse]	16
Figura 2.13 - Razão entre a mobilidade de deriva e a mobilidade Hall em função da concentração de portadores	16
Figura 2.14 - Coeficiente de absorção (α) em função do comprimento de onda (λ)	17
Figura 2.15 - Eficiência quântica no InSb como função da energia dos fótons.	18
Figura 2.16 - Diagrama de fases do sistema In-Sb	19
Figura 3.1 - Variação da energia livre de Gibbs em uma transformação de primeira ordem	24

Figura 3.2 - Variação da energia com o tamanho dos aglomerados e núcleos	26
Figura 3.3 - Taxa de formação de núcleos estáveis em função do super-resfriamento	27
Figura 3.4 - Formação de um núcleo sobre um substrato	27
Figura 3.5 - Superfície de um cristal cúbico parcialmente completa	29
Figura 3.6 - Energia livre em função da ocupação para diversos valores do fator de Jackson	32
Figura 3.7 - Interface cristal-líquido e suas representações. a)Empilhamento dos átomos em uma interface difusa, b) representação dessa interface e c) representação da interface plana.	32
Figura 3.8 - Super-resfriamento crítico.	33
Figura 3.9 - Estágios consecutivos da formação de um degrau em espiral.	34
Figura 3.10 - Taxa de crescimento em função do super-resfriamento para (a) crescimento normal (b) por discordâncias em espiral e (c) por nucleação bidimensional.	35
Figura 3.11 - Transporte de calor por difusão na região da interface no processo de crescimento.	36
Figura 3.12 - Diagramas de fase para o equilíbrio sólido-líquido na presença de um soluto.	38
Figura 3.13 - Concentração de soluto na camada de contorno de um cristal em crescimento para $k < 1$	38
Figura 3.14 - Distribuição de soluto e da temperatura de equilíbrio próximo à interface para $k_0 < 1$	40
Figura 3.15 - Seqüência de estruturas que acompanham a perda de estabilidade de uma interface plana.	41
Figura 4.1 - Sistema para crescimento por puxamento	43
Figura 4.2 - O menisco no crescimento por puxamento	46
Figura 4.3 - Ângulo mínimo entre o sólido e o menisco em função do raio do cristal	48

Figura 4.4 - Altura do menisco em função do raio do cristal para três valores do ângulo de contato	49
Figura 4.5 - Velocidade de crescimento em função razão entre os diâmetros do cristal e do cadinho para várias razões entre as densidades do líquido e do sólido	52
Figura 5.1 - Energia emitida por um corpo negro e a sensibilidade espectral de dois sensores em função do comprimento de onda	54
Figura 5.2 - Processos de fotocondutividade: a) intrínstico, b) extrínstico	57
Figura 5.3 - Dependência dos tempos médios de vida em função da temperatura para uma amostra tipo p de InSb com concentração de $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ aceitadores em excesso . . .	59
Figura 5.4 - Geometria e circuito para um fotocondutor . . .	60
Figura 5.5 - A função G para um fotodetector ideal submetido à radiação de um corpo negro à temperatura de 500K em função do comprimento de onda de corte	67
Figura 5.6 - Responsividade espectral para o detetor de InSb em função da concentração de portadores	68
Figura 5.7 - Detetividade espectral para o detetor de InSb em função da temperatura	69
Figura 6.1 - Esquema geral do forno para crescimento de cristais	73
Figura 6.2 - Montagem da resistência	74
Figura 6.3 - Sistemas de controle no crescimento de cristais por puxamento	76
Figura 6.4 - Controlador para motores de puxamento e rotação	77
Figura 7.1 - Fixação da semente ao dedo frio	81
Figura 7.2 - Geometria dos contatos na técnica de van der Pauw.	84
Figura 7.3 - Placa de circuito impresso e capa de nylon utilizados como porta-amostra para as medidas elétricas	86
Figura 7.4 - Circuito para caracterização elétrica com excitação por corrente contínua	86

Figura 7.5 - Princípio do funcionamento do "lock-in" aplicado à caracterização elétrica pelo método van der Pauw	88
Figura 7.6 - Circuito para caracterização elétrica por corrente alternada	89
Figura 7.7 - Sistema de caracterização do detetor de infravermelho	91
Figura 7.8 - Intensidade da radiação em função da temperatura lida no centro da placa aquecida e da distância, para a montagem de caracterização do detetor	92
Figura 8.1 - Fotografias dos cristais 3, 4, 4a, 4b e 5	94
Figura 8.2 - Fotografias dos cristais 7, 8 e 9	95
Figura 8.3 - Reproduções dos pontos e linhas de simetria dos diagramas Laue para os cristais 4, 6, 8 e 9	96
Figura 8.4 - Seção transversal do cristal 4a após ataque químico	97
Figura 8.5 - "Pits" na face de crescimento do cristal 7	97
Figura 8.6 - "Twins" na face oposta à de crescimento do cristal 7	98
Figura 8.7 - Várias orientações na face de crescimento do cristal 8, próximo à semente	98
Figura 8.8 - Região com baixa concentração de "etch pits" no cristal 9	99
Figura 8.9 - Região com alta concentração de "etch pits" no cristal 9	99
Figura 8.10 - Responsividade do protótipo à radiação total incidente, em função da frequência de modulação	103

LISTA DAS TABELAS

Tabela 2.1 - Alguns compostos III-V	4
Tabela 2.2 - Energias de ionização de impurezas em InSb	12
Tabela 2.3 - Capacidade calorífica média do InSb	20
Tabela 2.4 - Coeficientes de distribuição de solutos em InSb . .	21
Tabela 3.1 - Características dos métodos de crescimento de cristais	23
Tabela 4.1 - Ângulo de molhamento para algumas substâncias .	47
Tabela 4.2 - Parâmetros que influenciam a estabilidade de um fluido	50
Tabela 4.3 - Oscilação da temperatura para o InSb em um cadinho circular com diâmetro de 1,33cm	51
Tabela 5.1 - "Gaps" e comprimentos de onda de corte para alguns semicondutores	56
Tabela 5.2 - A função $G(x_0)$	70
Tabela 8.1 - Caracterização elétrica com corrente contínua .	100
Tabela 8.2 - Caracterização elétrica com corrente alternada .	101
Tabela 8.3 - Responsividade do protótipo de detetor	104

RESUMO

Construímos um forno para preparação de cristais metálicos e semicondutores, com ponto de fusão de até 600°C, pela técnica de puxamento. O sistema foi testado com o crescimento de cristais de antimoneto de índio de alta pureza com diâmetros de até 17 mm. Esse material foi caracterizado e utilizado na construção de um protótipo de detetor fotocondutor de infravermelho que apresentou responsividade compatível com a calculada teoricamente.

Apresentamos uma revisão das propriedades do antimoneto de índio, da teoria de crescimento por puxamento e da teoria dos detetores fotocondutores. O equipamento, os sistemas de controle e os procedimentos são descritos em detalhes permitindo sua reprodução. Descrevemos, também, os sistemas montados para a caracterização elétrica dos cristais e de medida da responsividade do detetor.

ABSTRACT

We have constructed a Czochralski growth furnace for metals and semiconductors with melting point up to 600°C. The system was tested with the growth of indium antimonide single crystals of high purity and diameters up to 17mm. A infrared fotoconductive detector was built with this material and his performance was found to be in agreement with theory.

We present a review of the indium antimonide proprieties, of the melt growth theory and of the fotoconductive detectors theory. Equipment, control systems and procedures are described in details allowing their reproduction. The systems for electrical characterization of the crystals and detectors are described too.

1 INTRODUÇÃO

As últimas décadas podem ser caracterizadas por um intenso aproveitamento tecnológico das propriedades dos cristais. Um excelente exemplo é o impacto tecnológico, econômico e social resultante do desenvolvimento da eletrônica baseada nos cristais de silício. Além do silício, muitos materiais cristalinos são produzidos para aplicações em componentes, sensores, lasers, ferramentas, etc.; aproveitando propriedades que dependem da estrutura cristalina, da composição química e da concentração e distribuição de defeitos.

As aplicações tecnológicas e a pesquisa científica exigem cristais com estrutura e distribuição de defeitos uniformes sobre um volume raramente disponível nos cristais encontrados na natureza. Essas características são determinadas durante a formação da fase cristalina, isto é, durante o crescimento do cristal. O cristal só será homogêneo se crescer em um ambiente estável, com os diversos campos macroscópicos (temperatura, potenciais termodinâmicos, etc.) permanecendo dentro de limites que permitam a ordenação gradual e correta dos átomos e moléculas.

Centenas de técnicas diferentes foram desenvolvidas visando satisfazer as condições de estabilidade necessárias para crescer os mais diversos cristais. Todas essas técnicas baseiam-se na possibilidade de se obter uma situação de equilíbrio entre a fase cristalina desejada e uma outra fase, o nutriente. De alguma maneira produz-se e controla-se um desvio nesse equilíbrio que leve ao deslocamento da interface cristal-nutriente na direção do nutriente. Existe um compromisso entre a velocidade de crescimento e a perfeição do cristal. O objetivo é sempre crescer o cristal mais perfeito no menor tempo possível. As características do material também impõem restrições às técnicas que podem ser empregadas. Por exemplo, não se pode crescer um cristal a partir da fase líquida quando o material se decompõe antes ou muito próximo da temperatura de fusão.

A maior parte dos cristais produzidos comercialmente resulta da condição de quase equilíbrio entre as fases cristalina e líquida do mesmo material, chamado de "método de fusão" ("melt growth"). São técnicas que permitem um rápido crescimento de cristais grandes e com excelente perfeição estrutural para alguns elementos e compostos. Podem ser usadas no crescimento de muitos metais, semicondutores, óxidos, gemas e alguns materiais orgânicos. Permitem que pequenas quantidades de impurezas (dopantes) dissolvidas na fase líquida sejam uniformemente incorporadas em grande parte do cristal, característica especialmente valiosa na produção de semicondutores.

No início da década de 50 o interesse nos compostos binários

formados pelos elementos das colunas III e V da tabela periódica (compostos III-V) foi despertado pela descoberta de suas propriedades semicondutoras. A tecnologia existente na época para a produção de germânio pôde ser facilmente adaptada para os antimonetos de índio e gálio, cujos cristais puderam ser produzidos com grande perfeição estrutural e pureza química. Outros compostos importantes como os arsenetos e fosfetos possuem alta pressão de dissociação na temperatura de fusão. A solução para a preparação de monocristais desses compostos só foi desenvolvida décadas depois.

A disponibilidade de monocristais de InSb de excelente qualidade fez com que esse material fosse intensamente estudado nos anos que se seguiram. Logo vieram as aplicações tecnológicas. Descobriu-se que o antimoneto de índio é um semicondutor de "gap" direto com largura de apenas 0,17eV à temperatura ambiente, prestando-se para a construção de fotodetetores com limite de comprimento de onda próximo a $7\mu\text{m}$; muito além do que era permitido por outros semicondutores disponíveis na época ($1,7\mu\text{m}$ para o Ge e $1,2\mu\text{m}$ para o Si).

O objetivo deste trabalho foi estudar a produção de monocristais de InSb com qualidade estrutural e química que permitam sua aplicação em dispositivos para a detecção de radiação infravermelha.

A produção de monocristais de InSb geralmente obedece às seguintes etapas:

- 1- Purificação dos componentes In e Sb em separado. Estes componentes podem ser obtidos, com alto grau de pureza, no mercado de elementos químicos;
- 2- Síntese do composto. Geralmente obtida por aquecimento dos elementos purificados em ambiente controlado;
- 3- Purificação do composto. Algumas impurezas podem ter suas concentrações reduzidas mais facilmente no composto. Alguns elementos voláteis podem ter sua concentração reduzida em um processo de aquecimento por tempo relativamente longo. A seguir o refinamento por zona permite a eliminação de boa parte dos elementos eletricamente ativos;
- 4- Crescimento do monocristal. As técnicas mais empregadas são a do refinamento por zona e a de puxamento.

Neste trabalho descrevemos o projeto e a construção de um forno de puxamento, executados no laboratório do Grupo de Crescimento de Cristais do DFCM-IFQSC-USP, para o crescimento de metais e semicondutores de baixo ponto de fusão ($<800^\circ\text{C}$). Neste

forno sintetizamos InSb a partir de elementos de alta pureza e em seguida efetuamos o crescimento pela técnica Czochralski. Os cristais obtidos foram caracterizados pelas técnicas usuais e utilizados na preparação de protótipos de detetores de radiação infravermelha.

Os capítulos de dois a cinco contêm a teoria básica que justifica e norteia o trabalho experimental apresentado nos capítulos seguintes. São apresentados apenas os elementos essenciais para a compreensão do crescimento e caracterização de monocristais de InSb e de detetores de radiação fotocondutores. O capítulo dois é praticamente uma tabela com informações a respeito do composto InSb, que são utilizadas nos capítulos seguintes. O capítulo três apresenta os aspectos da teoria de crescimento de cristais relacionados com o crescimento pelo método de fusão e o seguinte apresenta a técnica de crescimento por puxamento. A teoria de crescimento de cristais é um campo amplo e tem merecido muita atenção dos pesquisadores devido à sua grande importância tecnológica, no entanto, permanece sendo de nível fenomenológico. Nestes capítulos não procuramos um tratamento completo nem rigoroso, servindo mais como um esboço que justifica, e em parte explica, o procedimento experimental. O capítulo cinco apresenta a teoria básica dos detetores fotocondutores e os parâmetros de sua caracterização. O forno construído é descrito no capítulo seis enquanto os procedimentos experimentais e os materiais empregados no crescimento e na caracterização dos cristais e na confecção e caracterização do fotodetector são apresentados no capítulo seguinte. No capítulo oito encontram-se os resultados e sua discussão.

2 PROPRIEDADES DO ANTIMONETO DE ÍNDIO

2.1 Introdução

O InSb pertence ao grupo de compostos binários formados entre elementos da coluna III e da coluna V da tabela periódica, chamados de compostos III-V. Boa parte dessas substâncias cristalizam na forma da blenda (esfalerita), são semicondutores e apresentam crescente importância tecnológica; em especial aqueles formados pelos elementos Al, Ga e In com P, As e Sb. Monocristais desses compostos são extensivamente utilizados como substratos para componentes eletrônicos. A tabela 2.1 reúne alguns parâmetros importantes desses compostos.

Tabela 2.1
Alguns compostos III-V.

Composto	Parâmetro de rede (Å)	"gap" (eV)	fusão (°C)	Pressão de Vapor (atm)
AlP	5,45	2,42	>2000	Alta
GaP	5,45	2,23	1467	35
InP	5,87	1,25	1060	25
AlAs	5,62	2,16	>1700	Alta
GaAs	5,65	1,40	1238	0,9
InAs	6,04	0,33	943	0,33
AlSb	6,13	1,74	1050	>0,02
GaSb	6,12	0,70	706	>4X10 ⁻⁴
InSb	6,48	0,17	525	<10 ⁻⁵

Comparado aos outros compostos III-V, o InSb é o que tem o menor "gap" de energia, o mais baixo ponto de fusão e a menor pressão de vapor de dissociação. Isso o torna o composto III-V de crescimento mais simples e cuja tecnologia é dominada a mais tempo. Além disso, suas propriedades elétricas e óticas o fazem especialmente importante na fabricação de detetores de infravermelho para comprimentos de onda de até 7 μ m. É, assim, o composto ideal para um estudo inicial da produção de compostos semicondutores.

Neste capítulo descrevemos as propriedades do antimoneto de índio que são significativas para o crescimento de monocristais e sua aplicação em fotodetetores.

2.2 Cristalografia

As ligações entre os átomos de índio e antimônio são covalentes com orbital híbrido sp^3 [1], cada átomo no centro de um tetraedro com átomos do outro elemento nos vértices. Como os átomos são diferentes há transferência de carga elétrica tornando os átomos de índio mais negativos que os de antimônio. Attard e Azaroff, a partir de experimentos de difração de raios X, calcularam a carga nos átomos de índio como $-0,45e$ [2].

A forma mais comum de cristalização é na estrutura da blenda (ou esfalerita) que pode ser descrita como duas redes cúbicas de face centrada interpenetradas, cada uma consistindo de átomos de um elemento e deslocadas de modo que a origem de uma encontra-se na posição $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ da outra (figura 2.1). Para InSb de alta pureza Giesecke e Pfister determinaram a constante da rede como $a = 6,47877 \pm 0,00005$ Å a 18°C [3,4]. Usando esse valor podemos calcular a densidade de raio X

$$\rho_x = \frac{\sum A}{N_A a^3} \quad (2.1)$$

onde $\sum A$ é a soma dos pesos atômicos por célula unitária. Cada cubo contém quatro pares In-Sb, cujos pesos atômicos são 114,82 e 121,75 respectivamente, resultando $\rho_x = 5,777$ g/cm³. A densidade medida a 300K é $5,7751 \pm 0,0003$ g/cm³. [5]

Devido à assimetria da célula primitiva, a estrutura da blenda não possui centro de inversão e assim direções opostas não

Figura 2.1 - Estrutura da blenda (esfalerita).

Figura 2.2 - Plano (100) da estrutura da blenda.

são necessariamente equivalentes [6]. Isto, associado à polarização das ligações, introduz interessantes e importantes propriedades de assimetria aos planos do cristal.

Os planos (100) são compostos por camadas alternadas e igualmente espaçadas de átomos do elemento do grupo III ou do grupo V (figura 2.2). As ligações ficam dispostas duas a duas em cada lado do plano de modo que criar uma interface nessa direção implica em quebrar duas ligações para cada átomo.

Encontramos os dois tipos de átomos em igual número nos planos (110) (figura 2.3), que, assim, são eletricamente neutros. Cada átomo tem duas ligações no plano e uma de cada lado do plano

Figura 2.3 - Plano (110) da estrutura da blenda.

formando $35^{\circ}16'$ com relação à normal. Para separar dois planos adjacentes, rompe-se apenas uma ligação por átomo e as diferenças de carga são compensadas dentro de cada face. Essa configuração faz com que estes sejam os planos de clivagem do cristal. Quando visto da direção $[110]$, este plano tem um lado direito e um esquerdo.

Os planos (111) são especialmente importantes nas técnicas de crescimento. São compostos por camadas alternadas de átomos do grupo III ou V com três ligações de um lado e apenas uma do outro (figura 2.4). Na preparação de uma superfície (111) é muito mais provável que sejam rompidas as ligações únicas do que as ligações triplas. Assim, estas superfícies terminam em átomos do grupo III ou V dependendo da direção. A convenção mais usual (introduzida por Dewald [7] identifica a superfície terminada em átomos do grupo III como $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ e a terminada em átomos do grupo V como (111) . Alguns autores utilizam, entretanto, a convenção oposta.

As assimetrias da rede tipo esfalerita e a polaridade da ligação In-Sb são responsáveis por diferenças de reatividade química entre as superfícies (hkl) e $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Dewald [7] observou que quando submetidas a oxidação anódica, as superfícies (111) , compostas por átomos de antimônio, oxidam mais rapidamente do que as superfícies opostas. Lavine, Rosenberg e Gatos observaram a seguinte sequência de velocidade de oxidação anódica: $\{111\} > \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\} > \{110\} > \{100\}$ [8].

Essa polarização tem um papel importante no crescimento de cristais. Para cristais crescidos pela técnica Czochralski na direção $[111]$, observa-se que facilmente se obtém monocristais. Porém, quando a direção de crescimento é $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, logo no início do crescimento ocorre a formação "twins" ou grande densidade de

Figura 2.4 - Plano (111) da estrutura da blenda.

Figura 2.5 - Modelos atômicos para as superfícies (a) $\langle 111 \rangle$ e (b) $\langle 111 \rangle$ do InSb.

contornos de grãos. Gatos, Moody e Lavine [9] propuseram uma explicação simples para isso em termos das diferenças entre as formas dos orbitais dos átomos superficiais de índio e de antimônio (figura 2.5). Como apenas três dos orbitais s - p estão ocupados nas superfícies terminadas em átomos de índio, a configuração eletrônica desses átomos é uma distorção da simetria tetraédrica. No crescimento, quando um átomo de antimônio fixa-se à superfície é necessário que o átomo de índio adquira a configuração sp^3 . Os átomos de antimônio são rapidamente seguidos por átomos de índio, cada um compartilhando seus três elétrons de valência com três átomos de antimônio. Como o estado trivalente normal dos átomos de índio não é tetraédrico, esta configuração cria tensões idênticas às da superfície original. Os reajustes na configuração eletrônica, relaxamento com adição de Sb e tensão com adição de In, seriam os responsáveis pela tendência do cristal de adquirir novas orientações, gerando os defeitos observados. Na direção oposta, os átomos de índio são adicionados compartilhando o orbital completo do átomo de antimônio da superfície, adquirindo a configuração tetraédrica para a combinação com mais três átomos de antimônio. Assim não são criadas distorções na superfície e o crescimento ocorre sem mudanças de direção.

2.2.1 Maclas e discordâncias

Importantes, tanto no crescimento como nas aplicações, são as deformações na estrutura do cristal. Maclas e discordâncias em hélice, lateral e de 60° são comuns na estrutura da blenda.

As maclas ocorrem quando o cristal tem duas partes com orientações diferentes porém relacionadas por uma operação de simetria [10,11]. No caso da estrutura FCC as duas partes estão relacionadas por uma rotação de 60° em torno do eixo [1,1,1] de modo que o plano entre elas (plano de composição) é o plano (1,1,1). Essas maclas são consequência das condições de crescimento do cristal e podem ser explicadas como resultado de falha no empilhamento de camadas ("stacking fault"). A estrutura FCC consiste, quando vista na direção [1,1,1] de uma sequência de camadas compactas empilhadas nas três posições possíveis alternadamente. O cristal perfeito pode ser representado assim:

A B C A B C A B C A B C A B C

Quando ocorre uma mudança nessa ordem temos a formação das maclas:

A B C A B C A B C B A C B A C B A

↑

A seta indica o plano comum aos dois cristais. Este plano está associado a pequenas deformações nas ligações tetraédricas.

As discordâncias são geradas durante o crescimento do cristal como consequência de deformação plástica devido a campos de tensão em escala macroscópica. Além das discordâncias em hélice e lateral, as estruturas da esfalerita e do diamante apresentam com frequência a discordância de 60° [12,13]. Seu vetor de Burger é $b=a/2[110]$ formando 60° com a linha da discordância, que também está em uma direção (110). O plano de escorregamento é (111). O centro dessas discordâncias pode conter átomos de índio ou de antimônio, sendo chamadas, então, de discordâncias tipo-In ou tipo-Sb.

As diferenças de reatividade das superfícies também determinam o modo como os defeitos são revelados por ataque químico ("etching"). Os reagentes do tipo CP-4 (soluções de HNO_3 , HF , CH_3COOH e H_2O) produzem "etch pits" em superfícies ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) ou próximas, mas não os produzem nas superfícies opostas. Essa característica permite um modo bastante prático de determinar a polaridade de um cristal. Gatos, Finn e Lavine [14] mostraram que estes "pits" são produzidos preferencialmente em discordâncias do tipo-In e que, com a adição de um inibidor ao reagente, revelam-se também as discordâncias do tipo-Sb. Nesse caso surgem "pits" nas superfícies (111).

Recentemente foi relatada a presença de um outro tipo de defeito, caracterizado por uma desordem local dos átomos [15].

2.3 Estrutura de bandas

As propriedades óticas e elétricas de um semiconductor podem ser precisamente derivadas da sua estrutura de bandas [16]. Infelizmente o cálculo direto a partir da estrutura cristalina é praticamente impossível. Recorre-se, então, a métodos que combinam aproximações teóricas com informações obtidas experimentalmente. O InSb é um composto que pode ser obtido com grande pureza e perfeição há bastante tempo, permitindo a realização de vários experimentos significativos. Medidas de reflectância, espectro de absorção ótica, magnetoabsorção, condutividade elétrica, efeito Hall e outras, fornecem os valores dos mínimos e máximos das bandas de condução e valência e informações sobre a forma das superfícies de energia constante. Com esses dados e o conhecimento da simetria da rede pode-se calcular a estrutura de bandas [16-20].

A rede recíproca da rede cúbica de face centrada é a rede cúbica de corpo centrado. Assim a primeira zona de Brillouin é o octaedro truncado representado na figura 2.6, onde estão indicados os principais pontos (Γ , X, L, K e W) e linhas (Δ , Σ e A) de simetria. A estrutura de bandas é normalmente apresentada na forma de diagramas do tipo $E(\vec{k})$, ao longo dessas linhas de simetria.

A figura 2.7 apresenta a estrutura de bandas do antimoneto de índio calculada por Chelikowski e Cohen pelo método do pseudopotencial não-local [17].

Figura 2.6 - Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada.

O mínimo da banda de condução (Γ_{ec}) ocorre para $\vec{k}=0$. A simetria do InSb não exige que o máximo da banda de valência ocorra no mesmo ponto. Kane [18], utilizando o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ estimou que o deslocamento do máximo no espaço $\vec{k}$ é de 0,3% em direção à borda da zona e que no centro o valor é apenas 10^{-4} eV menor do que no extremo. Para fins práticos o InSb é um semiconductor de "gap" direto, ou seja, as transições entre a banda de valência e a de condução não dependem de alteração no momento dos elétrons; espera-se uma alta eficiência na absorção de fótons, com excitação de elétrons através da zona proibida. A energia mínima que um fóton deve ter para produzir excitação é exatamente igual à diferença entre as energias de Γ_{ec} e Γ_{ev} .

forma de se estimar a pureza é medindo-se a quantidade de portadores. Na temperatura ambiente a alta concentração de portadores intrínsecos mascara os portadores devidos às impurezas. Reduzindo a temperatura para 77K, a concentração de impurezas pode ser avaliada quando for maior que a concentração intrínseca que é de 10^{10} cm^{-3} . É evidente que essa estimativa refere-se somente aos portadores não compensados.

Tabela 2.2

Energias de ionização de impurezas em InSb. Valores indicados na mesma linha referem-se a resultados obtidos por técnicas diferentes.

Elemento	Tipo	Separação (eV)
Na	Doador	
Cu	Aceitador	0,023 eV, 0,026 eV
	Aceitador	0,056 eV
Ag	Aceitador	0,023 eV, 0,028 eV
	Aceitador	0,039 eV
Au	Aceitador	0,032 eV, 0,043 eV
	Aceitador	0,066 e V
Mg, Zn, Cd, Hg	Aceitadores	
Al	Aceitador	
Ga	Neutro	
Si	Aceitador	
Ge	Aceitador	0,01 eV
Sn	Doador	
Pb	Doador ou neutro?	
		Normalmente mergulhados na banda de condução sob campos magnéticos fracos
S, Se, Te	Doadores	
Mn	Aceitador	

2.3.2 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas são extremamente dependentes da temperatura e das impurezas e suas concentrações.

O pequeno "gap" faz com que a concentração de portadores intrínsecos seja muito alta. À temperatura ambiente ela é

Figura 2.8 - Concentração de portadores intrínsecos em função da temperatura.

$n_i = 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (cinco ordens de grandeza maior do que no silício). A 77K n_i é da ordem 10^{10} cm^{-3} . A figura 2.8 mostra a variação da concentração de portadores intrínsecos para temperaturas acima de 200K.

Para um cristal com impurezas podemos distinguir três regiões de concentração de portadores em função da temperatura. Para temperaturas altas temos a região intrínseca, na qual os portadores são gerados pela excitação térmica de elétrons através da banda proibida. Nessa região os números de elétrons e buracos são aproximadamente iguais. Reduzindo-se a temperatura, o número de elétrons que conseguem atravessar a zona proibida diminui até que atingimos uma região em que os portadores são gerados, essencialmente, pela excitação dos níveis devidos às

impurezas. Essa é a região de saturação. A concentração não depende da temperatura e é igual à diferença entre a concentração de aceitadores e de doadores. Em temperaturas muito baixas encontramos a região de deionização em que, até os níveis de impurezas deixam de estar ionizados. A concentração novamente depende da temperatura.

As temperaturas de transição entre as regiões dependem da concentração de impurezas. Para concentrações da ordem de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ de impurezas não compensadas, a região intrínseca ocorre acima de 250K, a região de saturação abaixo de 200K para doadores e abaixo de 80K para aceitadores e a região de deionização entre 50 e 20K para aceitadores e 2K para doadores (sem a aplicação de campo magnético) [23]. Assim, a medida da concentração de portadores a 77K é um meio de se determinar a concentração de impurezas não compensadas.

Na região entre 180K e 300K a concentração intrínseca é

$$n_i = 4,7 \times 10^{14} T^{3/2} \exp\left(\frac{-0,125}{kT}\right) \text{ cm}^{-3} \quad (2.2)$$

onde kT está em elétron-volts, com uma precisão de $\pm 10\%$ [23].

Figura 2.9 - Mobilidade de elétrons e buracos em função da temperatura e da concentração de impurezas. (1) $n=2 \times 10^{14}$, (2) $n=10^{15}$, (3) $n=10^{16}$, (4) $p=3 \times 10^{14}$, (5) $p=4 \times 10^{15}$ e (6) $p=3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

A pequena massa efetiva dos elétrons faz com que a sua mobilidade seja muito grande. Os principais limitadores da mobilidade são os processos de espalhamento resultantes da natureza polar da ligação In-Sb. A presença de impurezas introduz novos modos de espalhamento e afeta a mobilidade, como indicado na figura 2.9. A região de mobilidade máxima ocorre entre 50K e 100K. Em temperatura ambiente a mobilidade dos elétrons (μ_n) chega a $78.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e a dos buracos (μ_p) $750 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [24]. A 77K μ_n e μ_p podem ser de até $650.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $10.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

As figuras 2.10 e 2.11 mostram a dependência das mobilidades dos elétrons e buracos em função da concentração de portadores na temperatura ambiente. Devido à grande diferença entre a mobilidade dos elétrons e dos buracos, a condutividade e o coeficiente Hall são dominados pelos elétrons no material puro e a resistividade máxima não ocorre para o semiconductor intrínseco mas para o tipo p. A figura 2.12 mostra a resistividade em função da concentração de impurezas aceitadoras na temperatura ambiente [25].

O coeficiente Hall é função do número de portadores n :

Figura 2.10 - Mobilidade dos elétrons à temperatura ambiente em função da concentração de impurezas.

$$R_H = \frac{\alpha}{n e} \tag{2.3}$$

onde α é uma constante que depende dos processos de espalhamento. Para semicondutores simples, quando o espalhamento ocorre principalmente com a interação de fônons acústicos, este fator vale $3\pi/8$. Para elétrons no antimoneto de índio puro o espalhamento de elétrons envolve principalmente fônons óticos e as interações entre elétrons [26,27]. Para pequenos campos magnéticos α vale 1,0 a 1,1 para elétrons, ficando muito próximo da unidade para a temperatura de 300K ou para grandes campos magnéticos. Em amostras impuras o espalhamento por impurezas também é importante como mostra a figura 2.13 [28].

Figura 2.11 - Mobilidade dos buracos à temperatura ambiente em função da concentração de impurezas aceitadoras (InSb tipo-p).

Figura 2.12 - Resistividade em função da concentração de impurezas à temperatura ambiente [Kruse].

O coeficiente Hall do InSb puro depende pouco do campo magnético na temperatura ambiente. Porém, em material tipo p ou na presença de gradientes de concentração de impurezas, o coeficiente Hall pode variar dramaticamente com o campo magnético[23].

Figura 2.13 - Razão entre a mobilidade de deriva e a mobilidade Hall em função da concentração de portadores. (1) InSb tipo-p. (2) InSb tipo-n.

2.3.3 Coeficiente de absorção ótica e eficiência quântica

O coeficiente de absorção ótica é muito alto na região do ultravioleta próximo e no visível. No infravermelho a absorção é dominada pelos processos de transição entre bandas. No InSb puro à temperatura ambiente, o coeficiente de absorção vale 10^4 cm^{-1} para comprimentos de $2 \mu\text{m}$ caindo para 10^3 cm^{-1} em $6 \mu\text{m}$ [23]. A figura 2.14 mostra a dependência do coeficiente de absorção ótica para várias temperaturas na região em que as transições entre bandas deixam de ser possíveis [25].

Figura 2.14 - Coeficiente de absorção (α) em função do comprimento de onda (λ).

Se a concentração de elétrons for da ordem ou maior que $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ o nível de Fermi cai dentro da banda de condução, devido à pequena densidade de estados nessa banda. Nesse semiconductor degenerado um fóton precisa ter energia suficiente para excitar um elétron até acima do nível de Fermi para poder ser absorvido. Assim, ocorre um deslocamento das curvas de absorção para comprimentos de onda menores com o aumento da concentração de elétrons [25].

A eficiência quântica é definida como o número de pares elétron-buracos criados para cada fóton absorvido. Para uma amostra com $6,4 \times 10^{15}$ aceitadores por cm^{-3} a eficiência quântica em função da energia dos fótons está indicada na figura 2.15. O aumento na eficiência para energias maiores que 0,5 eV é atribuída principalmente à ionização por impacto (efeito Auger). Isto é, os portadores criados têm energia suficiente para criar novos pares em seus impactos com a rede [29].

O tempo de vida médio dos portadores depende dos processos de recombinação dominantes. Zitter, Strauss e Attard [30] mostraram que na temperatura ambiente, em amostras de pureza razoável (3×10^{14} portadores/ cm^{-3} a 77K), o processo de recombinação dominante é o de Auger direto, em que a energia da recombinação é transferida para um terceiro portador. Acima de 250K os tempos de vida são iguais para elétrons e buracos e da ordem de $3 \times 10^{-8} \text{ s}$ em 300K. Para temperaturas mais baixas as impurezas servem como centros de aprisionamento e recombinação e os tempos de vida de elétrons e buracos deixam de ser iguais.

Figura 2.15 - Eficiência quântica no InSb como função da energia dos fótons.

2.4 Diagrama de fases e termodinâmica

O sistema In-Sb forma apenas um composto, o InSb, com estreita região de homogeneidade. A figura 2.16 mostra o diagrama de fases desse sistema. A solubilidade dos componentes no InSb é muito pequena, devendo ser menor que $10^{-6}\%$ [23]. O ponto de fusão do composto foi determinado por vários autores (citados por Sirota [1]) como 536°C , 525°C e 540°C . Da análise da forma da curva liquidus, Sirota estima o melhor valor do ponto de fusão como 533°C . O ponto eutético In-InSb é praticamente degenerado e contém aproximadamente 0,66% at. de Sb. O ponto de fusão é da ordem de 1°C abaixo do ponto de fusão do índio. O eutético InSb-Sb tem 68,3% at. de Sb e funde a 500°C .

Sirota, analisando os resultados de vários autores sugere os seguintes valores para o calor, entropia e energia livre de formação do InSb:

$$\Delta H_{298} = -8,0 \pm 1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{298} = 4,0 \pm 0,5 \text{ kcal/k.mol}$$

$$\Delta G_{298} = -6 \pm 1 \text{ kcal/mol}$$

Segundo o mesmo autor a pressão de vapor do antimônio sobre o InSb é

$$\log_{10} P = -\frac{20519}{T} + 23,559$$

com P em atm e T em K, para temperaturas de até 450°C . Perto do ponto de fusão a pressão sobe muito mais rapidamente do que o previsto por esta fórmula.

O calor latente de fusão foi determinado pelo método calori-

Figura 2.16 - Diagrama de fases do sistema In-Sb.

métrico por Nachtrieb e Clement [31] dando $\Delta H_f = 11,2 \pm 0,4$ kcal/mol. Simultaneamente determinaram a capacidade calorífica média para diversos intervalos de temperatura conforme a tabela 2.3. Em temperaturas mais baixas podemos utilizar a aproximação de Debye sabendo que $\Theta_D = 200\text{K}$ [23].

O líquido na temperatura de fusão é consideravelmente mais denso do que o sólido. A densidade varia de $5,74 \text{ g.cm}^{-3}$ no sólido para $6,48 \text{ g.cm}^{-3}$ no líquido. A justificativa está na mudança do número de coordenação que ocorre na transformação de fase [32]. Na fusão as ligações covalentes são desfeitas e o líquido tem um comportamento metálico. A distância interatômica muda de $2,8\text{\AA}$ no sólido para $3,15\text{\AA}$ no líquido, mas o número de coordenação, isto é, de vizinhos mais próximos, passa de 4 para 6, resultando em um aumento da densidade. A viscosidade dinâmica do líquido a 550°C é da ordem de $2,2 \text{ cP}$ [32].

A condutividade térmica do sólido foi medida por Stuckes [33] variando de $0,04$ a $0,02 \text{ cal.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para temperaturas de 40°C a 425°C .

Tabela 2.3
Capacidade calorífica média do InSb.

Temperatura (°C)	Capacidade calorífica (cal/g.K)
20 → 90	0,052
90 → 170	0,056
170 → 350	0,062
350 → 500	0,062

2.4.1 Impurezas e coeficientes de distribuição

A tabela 2.4 contém os valores dos coeficientes de distribuição para algumas impurezas compilados por Hulme [23]. Como salientado por aquele autor, estes valores devem ser considerados com alguma cautela, porque em sua maioria foram determinados antes do descobrimento da influência da orientação e das facetas. Porém, servem para justificar os procedimentos de purificação: quase todas as impurezas são fortemente rejeitadas pelo cristal na solidificação.

Em geral os coeficientes são bastante dependentes da orientação. As facetas {111}, que facilmente aparecem no crescimento por fusão, em geral têm coeficientes bastante diferentes dos valores obtidos em superfícies curvas. A segunda coluna da tabela apresenta esses valores, enquanto a terceira refere-se aos valores obtidos nas facetas {111}.

O coeficiente de distribuição também pode ser função da concentração. Para o zinco observa-se que o coeficiente de distribuição cai de 3,0 para 0,2 quando a concentração no sólido sobe de 10^{19} para 3×10^{20} átomos por cm^3 .

Tabela 2.4
 Coeficientes de distribuição de solutos em InSb

Impureza	k*	k* em {111}
Na	0,0025	-
Cu	0,00066	~0,00086
Ag	0,000049	-
Au	0,0000019	-
Zn	2,3 - 3,5	2,8 - 4,9
Cd	0,26	0,86
Ga	2,4	-
Tl	0,00052	-
Si	0,1	~0,17
Ge	0,012	0,017-0,022
Sn	0,057	0,21-0,23
P	0,16	0,64
As	5,4	-
S	0,1	0,3-0,33
Se	0,17-0,35	1,9
Te	0,47	4,2
Fe	0,040	-
Ni	0,000060	-

3 CRESCIMENTO DE CRISTAIS PELO MÉTODO DE FUSÃO

3.1 Métodos de crescimento de cristais

As propriedades físicas dos cristais estão intimamente relacionadas com a sua composição (estequiometria, impurezas e dopantes) e defeitos estruturais (discordâncias, falhas de empilhamento, maclas, estrias, inclusões, etc.). A aplicação determina os valores máximos para as concentrações de defeitos e desvios de composição. Determina, também, se a composição deve ser constante em todo o volume do cristal ou se deve obedecer a variações cuidadosamente estabelecidas.

Forma e tamanho são fatores importantes. Algumas aplicações exigem cristais de volume considerável, como as barras para lasers. Outras vezes deseja-se o crescimento de finas camadas de cristal sobre um substrato (epitaxia), por exemplo na fabricação de circuitos integrados. O processamento industrial também define o formato ideal para o cristal. Os pequenos chips de circuitos eletrônicos são economicamente viáveis quando obtidos de enormes cristais com formato cilíndrico.

Em alguns casos é possível reduzir o número de defeitos estruturais ou mudar a composição mas, em geral, as distribuições definidas durante a formação do cristal não podem sofrer grandes alterações. Assim, a determinação da melhor técnica na preparação de cristais é de importância vital para sua utilização.

A preparação de um cristal é quase sempre resultado de uma transformação de fase de primeira ordem cuidadosamente controlada. Costuma-se classificar as técnicas de crescimento de acordo com a fase de origem do cristal. As três categorias ou métodos principais são:

- fusão (fase líquida com mesma composição do cristal),
- solução e
- vapor.

A tabela 3.1 resume algumas características desses métodos [34]. O método que utiliza a transformação sólido-sólido também é possível mas com resultados pouco satisfatórios comparado com os outros métodos [35].

Para se escolher um método de crescimento deve-se considerar:

- as restrições impostas pelas propriedades termodinâmicas e químicas do material;
- as propriedades do cristal que são mais relevantes para a aplicação a que se destina e
- a viabilidade técnica e econômica do processo.

Quando não existem outras restrições, razões econômicas

levam a uma preferência pelo método de fusão que, em geral, é o mais rápido. Alguns materiais podem ser crescidos com altíssimo grau de pureza e perfeição estrutural por esse método. A presença de restrições, como a fusão incongruente, altas pressões de dissociação, ou a impossibilidade de se crescer cristais suficientemente perfeitos pelo método da fusão, geralmente conduz ao método de solução como melhor escolha. O método do vapor é empregado, principalmente, quando se deseja a produção de camadas finas e com alto controle da perfeição estrutural e da pureza.

Tabela 3.1
Características dos métodos de crescimento de cristais

Método	FUSÃO	SOLUÇÃO	VAPOR
Temperatura de crescimento	temperatura de fusão	menor que a temperatura de fusão	menor que a temperatura de fusão
composição entre as fases	similar	diferente	similar ou diferente
velocidade de crescimento	alta (cm/h ou mm/h)	baixa ($\mu\text{m/h}$)	baixa ($\mu\text{m/h}$)
forma	determinada pelo processo	faces naturais	faces naturais
mecanismo predominante	transporte de massa e calor	cinética de adsorção	cinética de adsorção
pureza x perfeição estrutural	alta pureza	alta perfeição	alta pureza e alta perfeição

Embora vários métodos possam ser empregados na produção de monocristais de InSb, as técnicas de puxamento e fusão por zona horizontal são as mais utilizadas. Ambas são relacionadas com o método de fusão.

Os problemas relativos à melhoria da qualidade dos cristais podem ser melhor compreendidos quando se leva em consideração os mecanismos de crescimento. Por isso este capítulo apresenta uma breve introdução aos aspectos teóricos básicos do crescimento de cristais, com ênfase no crescimento por solidificação.

3.2 Solidificação e equilíbrio

A diferença fundamental entre um sólido e o líquido de mesma composição é a simetria existente na fase sólida [36]. Cada átomo do cristal "vê" um ambiente com algum tipo de simetria, o que não ocorre no líquido. A transição entre estas fases, solidificação

Figura 3.1 - Variação da energia livre de Gibbs em uma transformação de primeira ordem.

ou fusão, é uma transição entre um estado com simetria e um estado sem simetria. Não existem situações intermediárias possíveis e a transição ocorre de modo descontínuo, através de uma superfície de separação que se movimenta pelo sistema. A presença dessa interface caracteriza uma transformação de primeira ordem, exigindo adição ou remoção de uma quantidade finita de calor para uma variação infinitesimal de temperatura. Esse tipo de transformação é associada a descontinuidades na entropia, na entalpia e na derivada primeira da energia livre de Gibbs; como representado na figura 3.1.

Consideremos um sistema formado por uma substância que sofre fusão congruente, isto é, em que o líquido e o sólido coexistam com a mesma composição em uma temperatura T_e . O equilíbrio ocorre somente quando a energia livre de Gibbs da fase líquida for igual à da fase sólida. A variação na energia livre quando há mudança de fase na temperatura de equilíbrio é nula:

$$\Delta G = \Delta H - T_e \Delta S = 0 \quad (3.1)$$

onde ΔS e ΔH são as variações na entropia e na entalpia na mudança de fase. O sistema libera calor (redução na entalpia) e passa para um estado mais organizado (redução na entropia) na solidificação.

Se um sistema totalmente isolado contiver as fases líquida e sólida em equilíbrio, permanecerá indefinidamente com as mesmas proporções de líquido e sólido. Para que ocorra a mudança de fase é necessário que o calor flua para dentro ou para fora do

sistema. Ou seja, é necessário que se crie uma situação de desequilíbrio que o sistema compensa com solidificação ou fusão até que as energias livres nas duas fases sejam novamente iguais. Para pequenas variações na temperatura em torno do equilíbrio (supondo ΔS e ΔH constantes) podemos fazer

$$\Delta G = \Delta S(T_0 - T) = \Delta S \Delta T = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0} \quad (3.2)$$

Esta diferença na energia livre pode ser entendida como a energia propulsora para a mudança de fase. Assim, devemos esperar que a velocidade de crescimento da fase sólida esteja relacionada com o super-resfriamento ΔT do líquido. Nas próximas seções serão apresentados alguns modelos de crescimento e as relações que estes modelos fazem esperar entre a velocidade de crescimento de um cristal e o super-resfriamento do líquido.

Partindo de um sistema que contém apenas a fase líquida, estudamos a formação do cristal em duas etapas. Na primeira, chamada nucleação, ocorre a criação da interface sólido-líquido; na segunda, esta interface se movimenta pelo sistema à medida que o cristal cresce.

3.3 Nucleação

Abaixo da temperatura de equilíbrio apenas a fase sólida é termodinamicamente estável. Porém, a existência de uma superfície de separação entre as fases representa um acréscimo na energia livre total do sistema, energia que pode exigir grandes super-resfriamentos do líquido para que a solidificação tenha início.

Quando um volume V de líquido passa para a fase cristalina criando uma superfície S , a mudança na energia livre é

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (3.3)$$

a soma das variações da energia devida à mudança de fase do volume ΔG_v e da formação da superfície ΔG_s . Desprezando a variação de densidade entre as fases, temos

$$\Delta G_v = V\rho(g_s - g_l) \quad (3.4)$$

$$\Delta G_s = \sigma S \quad (3.5)$$

onde ρ é a densidade, g_s e g_l as energias livres por unidade de massa nas fases e σ a energia livre por unidade de superfície. Em um líquido super-resfriado ΔG_v é negativa enquanto ΔG_s é

positiva em qualquer situação.

Consideremos o caso da formação de um aglomerado sólido e esférico com raio r . A variação na energia total será dominada pela energia de superfície em aglomerados pequenos ($\propto r^2$) e pela energia do volume para aglomerados grandes ($\propto r^3$). Como indicado na figura 3.2, existe um "raio crítico" r^* a partir do qual o aglomerado é estável e tende a crescer ($d\Delta G/dr < 0$). Para raios menores ele se dissolve ($d\Delta G/dr > 0$). É fácil ver que

$$r^* = \frac{2\sigma}{\rho(g_l - g_s)} \quad (3.6)$$

Um aglomerado estável é chamado de núcleo e representa o estágio inicial na formação da fase sólida.

A formação de aglomerados é um processo que depende de flutuações na distribuição da energia dentro do líquido. Na criação de um núcleo com raio crítico o meio deve fornecer energia ($\Delta G^* = \Delta G(r^*)$). A taxa de formação desses núcleos será da forma:

$$I \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (3.7)$$

Em função do super-resfriamento do líquido, a taxa de nucleação comporta-se como indicado na figura 3.3 (a). Quando consideramos o efeito do aumento da viscosidade com o resfriamento o resultado é a curva representada na figura 3.3 (b) [37].

Figura 3.2 - Variação da energia com o tamanho dos aglomerados e núcleos.

Figura 3.3 - Taxa de formação de núcleos estáveis em função do super-resfriamento. (a) Líquidos não viscosos. (b) Líquidos viscosos.

Esse tipo de nucleação ocorre apenas em líquidos extremamente puros e é chamada de *nucleação homogênea*. Normalmente o líquido contém partículas ou superfícies sobre as quais a fase sólida pode se formar, é a *nucleação heterogênea*. Um exemplo é a formação da fase sólida sobre uma superfície plana ou substrato.

Quando um aglomerado estiver em equilíbrio sobre o substrato terá a forma de uma calota esférica definida pelo ângulo θ (veja a figura 3.4), determinado pelas energias superficiais

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SC} + \sigma_{LC} \cos \theta \quad (3.8)$$

Figura 3.4 - Formação de um núcleo sobre um substrato.

Com um raciocínio idêntico ao utilizado para a nucleação homogênea podemos calcular o raio crítico da calota esférica. Verificamos que é igual ao da esfera no caso homogêneo. Porém, o volume e a superfície geradas são menores. A energia crítica do caso heterogêneo comparada com a do caso homogêneo é

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \quad (3.9)$$

Essa redução na energia crítica implica numa taxa muito

maior de nucleação para o mesmo super-resfriamento. Por essa razão é muito difícil observar experimentalmente a nucleação homogênea. A presença de qualquer superfície para a qual a equação 3.8 possa ser satisfeita levará à formação de núcleos que crescerão rapidamente, impedindo o super-resfriamento que provocaria a nucleação homogênea.

O ângulo θ é uma medida da afinidade entre o cristal e o substrato. Quanto maior essa afinidade menor será o ângulo e menor a energia necessária para a nucleação. No caso de grande afinidade, como a que se deve esperar se o substrato for feito pelo próprio cristal, a calota tende a ser uma camada muito fina. Esta é a base para o crescimento epitaxial.

No crescimento de monocristais estamos, geralmente, interessados no desenvolvimento de apenas um núcleo. A formação aleatória de várias unidades de crescimento leva à policristalinidade. Uma exigência de qualquer técnica de crescimento é o controle da taxa de nucleação. Em algumas técnicas a nucleação inicial pode ser evitada pelo uso de uma "semente". Em outras, geometrias especiais favorecem o desenvolvimento de apenas um núcleo. Em quase todas as técnicas, a nucleação de novos cristais deve ser evitada durante a fase de crescimento. Os campos de temperatura, a presença e a distribuição de impurezas, as superfícies que podem estar em contato com o cristal são parâmetros que, se não forem adequadamente controlados, podem levar à nucleação expúria com o comprometimento da qualidade do cristal.

3.4 Cinética de crescimento

Consideraremos agora o movimento da interface sólido-líquido no processo de solidificação. As unidades de crescimento, átomos, íons ou moléculas, dependendo da composição, devem aproximar-se da interface e formar as ligações necessárias assumindo uma posição coerente com a simetria do cristal. A velocidade da interface dependerá de:

- a) transporte das unidades de crescimento até a interface;
- b) adesão em posições de simetria do cristal;
- c) liberação do calor latente.

O transporte de massa não é um fator limitante na cristalização de substâncias puras, embora possa ser importante para a qualidade do cristal devido à presença inevitável de impurezas, como será visto adiante. A liberação de calor dependerá da estrutura do campo térmico que é o principal elemento de controle nas técnicas de fusão. Esses dois mecanismos de transporte podem ser tratados macroscopicamente e são os únicos que podem ser controlados. Mas o fenômeno de adesão das unidades no cristal é um mecanismo essencialmente microscópico, dependente de intera-

ções a nível atômico e molecular.

A fixação das unidades de crescimento no cristal é o próprio crescimento do cristal. Para uma unidade passar a fazer parte do cristal deverá romper com as ligações formadas com as outras unidades do líquido e formar ligações com os elementos do cristal. Isso não ocorre necessariamente de uma vez e nem de maneira irreversível. Uma unidade que forme parte das ligações com as unidades do cristal, poderá se movimentar sobre a superfície ou mesmo se desprender e retornar ao líquido.

A figura 3.5 representa a superfície de um cristal em que cada unidade esta representada por um cubo. No interior do cristal, cada unidade tem seis primeiros vizinhos, com os quais forma ligações através das faces dos cubos. Um plano de unidades parcialmente completo forma um *degrau* ("step") e um degrau incompleto forma um *canto* ("kink" ou "jog"). Quando uma unidade de crescimento atinge a superfície do cristal, pode formar ligações com as unidades vizinhas liberando a energia correspondente. Quanto maior a quantidade de ligações, menor a probabilidade de retorno ao líquido ou de deslocamento sobre a superfície (difusão). Quando uma unidade atinge um canto (1) forma três ligações com os vizinhos mais próximos, fixando-se muito mais fortemente do que unidades em degraus (2) ou sobre a superfície (3, 4 e 5). Quanto mais forte for a ligação, maior o tempo que esta unidade deve permanecer nessa posição e maior a probabilidade de que uma outra unidade ocupe uma posição ao seu lado reforçando ainda mais a estabilidade da primeira.

Quanto maior o número de cantos disponíveis, mais rapidamente as unidades podem atingir posições estáveis e o cristal

Figura 3.5 - Superfície de um cristal cúbico parcialmente completa. ABCD define um degrau. ABCDEFGH define um canto. As unidades de (1) a (5) ocupam posições de estabilidade decrescente.

crece com maior velocidade. Interfaces planas podem tornar o crescimento bastante lento porque as unidades adsorvidas têm grande probabilidade de retornar ao líquido. A estrutura da interface cristal-líquido é fator decisivo no processo de crescimento.

3.4.1 Modelos de interface cristal-líquido

A forma da interface durante um processo de crescimento é muito difícil de ser calculada. Uma abordagem mais simplificada procura descrever a interface na situação de equilíbrio utilizando as conclusões daí decorrentes para compreender melhor o processo de desequilíbrio inerente ao crescimento.

No equilíbrio termodinâmico a interface não é necessariamente estática. As unidades vibram em torno de suas posições de equilíbrio e estão sempre sujeitas a adquirirem novas posições, produzindo vacâncias e sendo adsorvidas na superfície, em degraus ou em cantos. Novos planos podem ser nucleados ou dissolvidos. Os degraus também podem se movimentar pela formação e dissolução de novas fileiras.

O modelo mais simples para a interface é o de uma única camada incompleta. Imaginemos uma superfície de cristal perfeita com N posições sobre as quais novas unidades podem aderir passando a fazer parte do cristal. O fato da camada não estar completa representa um aumento na superfície do cristal. O número N_1 de equilíbrio das unidades dessa camada pode ser calculado minimizando-se a energia livre da superfície. Como o número de ligações incompletas fora do plano da superfície não se altera pela adsorção das unidades, precisamos considerar apenas as ligações incompletas "horizontais". (Nesse modelo não consideramos a possibilidade de que os átomos ou as moléculas da superfície tenham uma configuração eletrônica diferente dos que estão no interior do cristal).

A energia livre (de Helmholtz) nessa superfície é

$$\Delta F = U - T_0 S \quad (3.10)$$

onde U é a energia total das ligações incompletas, T_0 é a temperatura de equilíbrio e S é a entropia da distribuição das N_1 unidades. Sendo $x = N_1/N$ a fração de posições ocupadas e Z_1 o número de ligações por unidade paralelas à superfície, cada unidade terá, em média, xZ_1 vizinhos nessa camada e $Z_1(x-1)$ ligações incompletas. Se a energia por ligação for w a energia em excesso na camada incompleta será

$$U = N_1 Z_1 (1 - x) w \quad (3.11)$$

Como a entropia pode ser calculada por¹

$$S = k \ln \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} = -k N_1 \ln x - k (N - N_1) \ln (1 - x) \quad (3.12)$$

obtemos

$$\frac{\Delta F}{N k T_0} = \alpha x (1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \quad (3.13)$$

onde $\alpha = \frac{Z_1 w}{k T_0}$ é conhecido como o fator de Jackson. Sendo L_f o calor latente liberado na fusão e definindo ξ como a razão entre o número de primeiros vizinhos na superfície e no interior do cristal, podemos escrever

$$\alpha = \xi \frac{L_f}{R T_0} \quad (3.14)$$

A figura 3.6 descreve o comportamento da energia livre em função da ocupação para diversos valores do fator de Jackson. Para $\alpha < 2$ a energia será mínima quando 50% da camada estiver ocupada. Como supomos que as unidades estão aleatoriamente distribuídas a superfície é rugosa, isto é, com grande quantidade de posições onde outras unidades possam se fixar mais fortemente do que sobre uma superfície lisa. Quando $\alpha > 2$ ocorre um máximo da energia livre em 50% e dois mínimos para valores de x próximos de 0% ou 100%, correspondendo a uma interface lisa (ou singular).

O parâmetro ξ depende da estrutura do cristal e da orientação da interface. É sempre menor que um, sendo mais próximo da unidade para as faces com maior compactação, reduzindo-se progressivamente para as faces menos compactas. Para a face (111) da estrutura cúbica de face centrada $\xi = 0,5$ enquanto para a face (100) $\xi = 0,33$. Assim, num mesmo cristal podemos ter grandes diferenças no comportamento das faces em equilíbrio.

Um modelo mais completo necessita considerar não apenas a rugosidade de uma camada mas a possibilidade de que várias camadas incompletas estejam superpostas, ou seja, considerar a possibilidade de uma interface difusa, como indicado na fig. 3.7.

¹Aqui utilizamos a aproximação de Stirling:
 $\ln(x!) = x \ln(x) - x \quad (x \gg 1)$

Figura 3.6 - Energia livre em função da ocupação para diversos valores do fator de Jackson.

Uma característica importante da interface difusa é que as propriedades termodinâmicas das camadas variam continuamente do líquido para o sólido.

O modelo de Temkin considera uma estrutura de interface sem nenhuma limitação no número de níveis. Apresentaremos os resultados da solução de Bennema e Gilmer para esse modelo [38]. Chamando de C_n à fração de unidades que pertencem à fase sólida na camada n , impondo as condições:

$$C_n \geq C_{n+1},$$

$$C_{-\infty} = 1 \quad (\text{cristal})$$

e

$$C_{+\infty} = 0 \quad (\text{líquido});$$

e considerando-se apenas as interações entre primeiros vizinhos, pode-se calcular a energia livre:

$$\frac{\Delta G}{NkT} = \beta \left[\sum_{n=-\infty}^0 (1-C_n) - \sum_{n=1}^{+\infty} C_n \right] + \gamma \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_n (1-C_n) + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (C_n - C_{n+1}) \ln(C_n - C_{n+1}) \quad (3.15)$$

Figura 3.7 - Interface cristal-líquido e suas representações. a) Empilhamento dos átomos em uma interface difusa, b) representação dessa interface e c) representação da interface plana.

onde $\beta \approx \frac{\Delta H \Delta T}{k T_0^2}$ e $\gamma \approx \frac{2}{3} \frac{\Delta H}{k T}$ [39].

Os mínimos da energia livre podem ser encontrados numericamente. No equilíbrio, β é nulo e a interface composta por poucas camadas, três ou menos, se $\gamma > 3$. Para valores menores de γ o número de camadas cresce rapidamente. Comparando os valores de α e γ vemos que a interface se torna difusa quando o modelo da camada única prevê rugosidade. Isso explica porque o modelo da camada única, apesar de fisicamente incompleto, consegue boa concordância com os dados experimentais.

A vantagem desse modelo é que permite considerar o comportamento da interface em caso de super-resfriamento. A figura 3.8 mostra outro resultado importante. Para os valores de γ e β da região A é possível encontrar um mínimo para a energia livre. Nessa região a interface tem um número estável de camadas. Na região B não existe mínimo para a energia livre e a interface é instável, não encontrando nenhuma barreira de energia para um deslocamento uniforme. A linha que separa essas duas regiões define um "super-resfriamento crítico".

Figura 3.8 -Super-resfriamento crítico. A interface é estável na região A e instável na região B.

3.4.2 Modelos de crescimento

Para interfaces rugosas o número de posições estáveis que as unidades de crescimento podem atingir é grande. À medida que se aproximam da interface, as unidades podem rapidamente atingir uma dessas posições permanecendo ligadas ao cristal. A agregação de matéria e o crescimento são contínuos. Geralmente é um tipo de crescimento muito rápido, típico dos materiais com entropia de fusão pequena. O desenvolvimento macroscópico e microscópico do cristal ocorrem na mesma direção, normal à interface. Esse tipo de crescimento pode ser tratado apenas comparando-se as taxas de adsorção e dissolução, que por sua vez dependem da energia necessária para que uma unidade de crescimento fixe-se em um canto. Para pequenos super-resfriamentos a relação entre velocidade V e super-resfriamento ΔT é linear:

$$V = K_1 \Delta T \quad (3.16)$$

onde K_1 é chamado de coeficiente cinético para solidificação. Seu valor depende de propriedades do material, da quantidade de cantos disponíveis na interface e da temperatura, variando entre 1 e 100 cm.s⁻¹.K⁻¹.

Em interfaces planas as unidades de crescimento que são adsorvidas devem se deslocar, por difusão, até degraus e cantos. O cristal cresce pelo desenvolvimento desses degraus, uns sobre os outros. Esse crescimento por camadas, ou lateral, é determinado pelos mecanismos de formação de degraus. Os dois principais mecanismos de formação de degraus são: a nucleação bidimensional e as discordâncias em espiral.

Quando a superfície é essencialmente plana e livre de defeitos, a única forma possível de crescimento é por nucleação bidimensional. Esse é um caso de nucleação heterogênea, em que forma-se um núcleo de uma camada sobre a interface plana. A taxa de formação desses núcleos é idêntica à da formação de núcleos heterogêneos descritos acima. O super-resfriamento exigido para a formação do núcleo é relativamente grande e, uma vez formado, o núcleo se expande rapidamente sobre a interface. A velocidade de crescimento da face é do tipo

$$v = K_2 e^{-\left(\frac{K_3}{T\Delta T}\right)} \quad (3.17)$$

Quando ΔT é pequeno a taxa de formação de núcleos é pequena e o crescimento muito lento. Porém, o aumento exponencial da taxa de nucleação também provoca um aumento exponencial na velocidade de crescimento.

Alguns defeitos presentes no cristal podem servir como fontes contínuas de degraus. O caso da discordância em espiral é um dos mais bem estudados. Quando esse tipo de discordância intercepta a superfície do cristal cria um degrau que não pode desaparecer devido ao crescimento, porque um cristal com uma

Figura 3.9 -Estágios consecutivos da formação de um degrau em espiral.

discordância em espiral é formado por uma única camada enrolada em um helicóide. A figura 3.9 esquematiza o desenvolvimento de uma espiral a partir do degrau, inicialmente linear, gerado pela discordância que emerge no ponto 0. O degrau adquire a forma espiral porque sua velocidade de crescimento linear deve ser a mesma em todos os pontos, fazendo com que a velocidade rotacional em torno de 0 diminua linearmente com a distância. Para pequenos super-resfriamentos a velocidade de crescimento é da forma:

$$V = K_1 (\Delta T)^2 \quad (3.18)$$

Quanto maior o super-resfriamento mais rápido é o avanço dos degraus diminuindo a distância entre os braços da espiral. Quando a concentração de discordâncias for muito grande ou quando a distância entre os braços for muito pequena, a quantidade de degraus pode ser tão grande que o crescimento adquire características de crescimento normal (figura 3.10).

Discordâncias com vetor de Burgers paralelo à interface não geram degraus, mas podem adsorver impurezas que facilitam a nucleação bidimensional, aumentando a velocidade de crescimento. Falhas

de empilhamento também podem atuar como fontes contínuas de degraus em certas faces [40,41]. Uma falha de empilhamento produz na superfície um semi-degrau, com altura menor que a de um degrau, mas que facilita a nucleação de uma nova camada, que por sua vez gera outro semi-degrau e assim por diante.

Figura 3.10 -Taxa de crescimento em função do super-resfriamento. (a) Normal. (b) Discordâncias em espiral. (c) Nucleação bidimensional.

3.5 Transporte de calor e de massa na solidificação

Os fenômenos de transporte de calor e de massa têm um papel fundamental na determinação do mecanismo de crescimento, da natureza e concentração de defeitos e na distribuição de impurezas. Definem o modo como os componentes químicos se aproximam da frente de cristalização e como o calor latente é removido, isto é, são os fatores macroscópicos de controle da solidificação.

A convecção é importante no transporte de massa e de calor nos líquidos. Porém, sempre existe uma camada de líquido adjacente à superfície do sólido onde a movimentação é relativamente pequena. Dentro dessa camada de contorno o transporte de massa e

calor ocorrem principalmente por difusão. No sólido este também é o principal modo de transporte de calor. A radiação só é importante em meios transparentes e para temperaturas altas ($>800^{\circ}\text{C}$), não precisando ser considerada aqui.

3.5.1 Transporte de calor na solidificação

Consideremos uma interface cristal-líquido plana que se movimenta na direção do líquido devido ao crescimento do cristal como esquematizado na figura 3.11. Consideremos, também, que a velocidade de crescimento é suficientemente baixa para que as situações dos dois lados da interface sejam estacionárias. O calor será introduzido no sistema através do líquido, fluirá através da interface e será removido pelo sólido. Na interface há também a liberação do calor latente. A equação que descreve esse processo em função das temperaturas é

$$\kappa_s \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{s,i} = \kappa_l \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{l,i} + v \rho_s \Delta H \quad (3.19)$$

onde κ_s e κ_l são as condutividades térmicas, ρ_s é a densidade do sólido e ΔH é o calor latente por unidade de massa solidificada. O lado esquerdo é o calor que flui para o sólido a partir da interface, o primeiro termo do lado direito é o calor que atinge a interface pelo líquido e o último termo é o calor gerado na solidificação.

Os parâmetros de controle da velocidade são os gradientes de temperatura, que podem ser controlados variando-se a temperatura dos reservatórios a que as fases estão ligadas. A situação de equilíbrio, com a interface parada, ocorre quando o fluxo de

Figura 3.11 - Transporte de calor por difusão na região da interface no processo de crescimento.

calor for igual dos dois lados. Diminuindo o gradiente no líquido ou aumentando no sólido, a velocidade cresce. Porém, existem restrições. Se o gradiente na fase líquida for negativo o super-resfriamento provocará uma solidificação descontrolada degradando o cristal. A presença de impurezas faz com que esse super-resfriamento possa ocorrer mesmo para gradientes positivos do lado do líquido, impondo um gradiente mínimo para o crescimento controlado, como será visto adiante. As tensões provocadas no cristal por um gradiente de temperatura muito alto impõe limites máximos desse lado.

3.5.2 Transporte de massa na solidificação

Na maioria dos casos a densidade do líquido é comparável à densidade do sólido, assim o transporte de massa não é um fator limitante no crescimento por solidificação. Porém, as impurezas presentes no líquido comportam-se como fases pouco condensadas e sua incorporação no cristal depende de processos de difusão na camada de contorno quando existem gradientes de concentração no líquido. O processo de crescimento, portanto, pode gerar gradientes devido às diferenças de concentração das impurezas no equilíbrio termodinâmico.

Os gradientes de concentração podem, em conjunto com o gradiente de temperatura, produzir situações de crescimento em que a estabilidade da interface, e a qualidade do cristal, ficam comprometidas. Esses efeitos são importantes mesmo para concentrações de impurezas muito baixas.

3.5.2.1 Coeficientes de distribuição

Se um sistema contém duas fases de uma solução, as concentrações de equilíbrio não são, em geral, iguais. A figura 3.12 ilustra duas situações possíveis para o equilíbrio sólido-líquido na presença de um soluto pouco concentrado. Define-se o coeficiente de distribuição de equilíbrio:

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l} \quad (3.20)$$

onde C_s é a concentração de equilíbrio no sólido e C_l é a concentração de equilíbrio no líquido.

Quando o cristal cresce, o soluto é rejeitado para o líquido se $k_0 < 1$ ou absorvido pelo sólido se $k_0 > 1$. Na vizinhança imediata da interface aparece um excesso ou uma falta de soluto. Surge assim um gradiente de concentração forçando a difusão através da

Figura 3.12 -Diagramas de fase para o equilíbrio sólido-líquido na presença de um soluto. a) $k_0 < 1$, b) $k_0 > 1$.

camada de contorno. É interessante definir um coeficiente de distribuição efetivo k como a razão entre a concentração no sólido e a concentração no líquido fora da camada de contorno. Utilizando a simbologia adotada na figura 3.13 temos:

$$k = \frac{C_s}{C_L} \quad (3.21)$$

onde $C_L = C(x \geq \delta)$.

Se fora da camada de contorno as condições de mistura garantirem a homogeneidade, então k é o valor medido experimentalmente. Este coeficiente não é um valor de equilíbrio, mas

Figura 3.13 -Concentração de soluto na camada de contorno de um cristal em crescimento para $k < 1$.

depende da velocidade de crescimento. No referencial fixo à interface, a equação de difusão dentro da camada de contorno, desprezando-se a variação de densidade entre líquido e sólido e a difusão no sólido, é²

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + v_c \frac{dC}{dx} = 0 \quad (3.22)$$

onde D é o coeficiente de difusão e v_c é a velocidade de crescimento. As condições de contorno são:

1) na interface o fluxo de soluto é $C_{li}(1-k_0)v_c$ (supondo-se que o crescimento seja suficientemente lento para que possamos utilizar o coeficiente de distribuição de equilíbrio) e

2) no limite da camada de contorno a concentração é a mesma do líquido ($C(x=\delta) = C_L$). Resolvendo para essas condições

$$C_l(x) = C_L \frac{k_0 + (1-k_0) \exp(-v_c x/D)}{k_0 + (1-k_0) \exp(-v_c \delta/D)} \quad (3.23)$$

Aplicando a definição 3.21 obtemos:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0) e^{-v_c \delta/D}} \quad (3.24)$$

Se $v_c \delta/D$ for grande, $k \approx 1$, se for pequeno, $k \approx k_0$. Assim o controle do parâmetro $v_c \delta/D$ permite variar k entre k_0 e 1. A quantidade δ/D pode ser experimentalmente determinada a partir da equação 3.23 e de uma série de medidas de k ; variando-se a velocidade de crescimento sem alterar as condições de agitação do líquido. Em geral δ depende pouco da velocidade de crescimento mas é fortemente dependente das condições de agitação.

3.5.3 Estabilidade da interface de crescimento (Super-resfriamento constitucional)

Como pode ser inferido da figura 3.12, a presença de um soluto envolve uma variação na temperatura de equilíbrio. Para soluções ideais a temperatura de equilíbrio T_0 deve satisfazer a condição

$$\mu_s^* + RT_0 \ln(1-C_s) = \mu_l^* + RT_0 \ln(1-C_l) \quad (3.25)$$

onde C_s e C_l são as concentrações de soluto no sólido e no líquido e μ_s^* e μ_l^* os potenciais químicos para o solvente puro.

²A análise que se segue é unidimensional e só é válida para uma superfície plana e infinita.

Lembrando que a energia livre de Gibbs associada à fusão é $\Delta G^* = \mu_1^* - \mu_2^*$ e usando a equação 3.2, obtemos

$$T_0 = T_0^* \left(\frac{\Delta H^*}{\Delta H^* + R T_0^* \ln \left(\frac{1-C_2}{1-C_1} \right)} \right) \quad (3.26)$$

onde ΔH^* é a entalpia de fusão para o solvente puro. Para pequenas concentrações e pequenos desvios na temperatura podemos aproximar a equação 3.26 e obter

$$\Delta T_0 = T_0^* - T_0 = C_1(1-k_0) \frac{R T_0^{*2}}{\Delta H^*} \quad (3.27)$$

indicando que o desvio na temperatura é aproximadamente linear com a concentração.

Consideremos a distribuição de temperaturas quando uma interface plana se desenvolve na presença de uma impureza com $k_0 < 1$. No líquido, a concentração da impureza, de acordo com a equação 3.23, apresentará o aspecto mostrado na parte superior da figura 3.14. Esse excesso de soluto reduz a temperatura de solidificação conforme mostrado na parte inferior da figura. A temperatura na interface é sempre muito próxima da temperatura de equilíbrio. Se o gradiente de temperatura for bastante intenso, como no caso da distribuição 1, em todos os pontos do líquido a temperatura será maior que a temperatura de solidificação.

Gradientes menos acentuados poderão criar situações semelhantes à da distribuição 2. Embora o gradiente de temperatura seja positivo, existe uma região (sombreada) onde a temperatura do líquido está abaixo da temperatura de equilíbrio. Esta situação é chamada de super-resfriamento constitucional. Se os processos que ocorrem na superfície forem muito mais rápidos que os processos de difusão, o super-resfriamento constitucional ocorrerá quando

Figura 3.14 - Distribuição de soluto e da temperatura de equilíbrio próxima à interface para $k_0 < 1$. A área sombreada é a região de super-resfriamento constitucional presente quando a distribuição de temperatura for a 2.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_i < \left(\frac{\partial T_e}{\partial C_i}\right)_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x}\right)_i \quad (3.28)$$

Derivando a equação 3.23 e calculando para $x=0$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_u < \left(\frac{\partial T_e}{\partial C_i}\right)_i v_c \frac{C_u(1 - k_0)}{D} \quad (3.29)$$

A derivada do lado direito dessa desigualdade é a inclinação da linha liquidus do diagrama de fases e pode ser calculada a partir da equação 3.27.

A presença de uma região de super-resfriamento constitucional torna a interface plana instável. Qualquer projeção que se forme atingirá uma região super-resfriada, na qual o crescimento será mais rápido, segregando soluto lateralmente e super-resfriando ainda mais as regiões vizinhas. De acordo com a equação 3.29, dado um gradiente de temperatura e uma concentração de impureza existe uma velocidade máxima de crescimento além da qual a interface torna-se instável, perdendo a forma plana. A interface adquire, então, a forma de projeções separadas por canais de líquido rico em soluto. A figura 3.15 mostra a seqüência de perda da estabilidade com o aumento do super-resfriamento. No início, quando o gradiente de temperatura é suficientemente alto, a interface apresenta depressões isoladas, das quais filamentos com estrutura defeituosa estendem-se para o interior do cristal (a). Com a redução do gradiente ou o aumento da velocidade de crescimento, aparecem ranhuras que unem as depressões e que deixam faixas com defeitos no cristal (a). O próximo estágio consiste na formação de um sistema de linhas paralelas (b). Quando a desestabilização é intensa forma-se uma rede de estruturas hexagonais, chamada de estrutura celular (c) [42].

Figura 3.15 -Seqüência de estruturas que acompanham a perda de estabilidade de uma interface plana. (a) pontos e ranhuras na superfície, filamentos e faixas no interior; (b) estrutura de linhas e (c) estrutura celular.

A homogeneidade estrutural e química do cristal é destruída pela estrutura celular. O acúmulo de soluto nas regiões entre as células resulta na formação de longos canais de líquido rico em soluto, cuja solidificação é retardada pelo calor latente liberado no crescimento das células. Na base desses canais a solidificação irá ocorrer na temperatura eutética, com a formação de uma nova fase. Se a temperatura eutética for muito menor que a temperatura de solidificação, então uma instabilidade capilar fará com que os canais quebrem-se periodicamente, produzindo uma infinidade de gotículas de líquido rico em soluto no interior do cristal. Estas gotículas irão migrar devido ao gradiente de temperatura em direção à interface (porém com velocidade menor que a de crescimento) deixando atrás de si trilhas ricas em soluto. As tensões geradas no cristal por essas variações de composição leva à criação massiva de redes de discordâncias.

A estrutura celular torna-se evidente por formar um conjunto de nervuras nas superfícies livres do cristal.

4 A TÉCNICA DE PUXAMENTO

4.1 A técnica de puxamento

A técnica de crescimento por puxamento foi desenvolvida por Czochralski [43,44] para estudar a taxa de crescimento de fibras de metais elementares. Desenvolvimentos posteriores tornaram-na o processo dominante de produção industrial de monocristais semicondutores e óxidos tais como Si, Ge, GaP, InP, GaAs, Al_2O_3 , $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, LiNbO_3 e muitos outros, utilizados na indústria eletrônica principalmente como substratos para dispositivos.

A figura 4.1 esquematiza os elementos básicos da técnica de puxamento. O material a ser crescido é fundido em um cadinho e a temperatura é ajustada de modo que o centro da superfície livre do líquido esteja próximo do ponto de solidificação. Uma semente do cristal é mergulhada no líquido e o processo de crescimento ocorre quando a semente é lentamente elevada e a temperatura ajustada para que a interface cristal-líquido fique próxima à superfície do líquido. Com o ajuste adequado da temperatura e da velocidade de puxamento controla-se o diâmetro e a taxa de crescimento do cristal. A simetria térmica e a homogeneidade da fase líquida podem ser melhoradas se o cristal, o cadinho ou ambos forem mantidos em rotação. Em alguns sistemas o cadinho também é elevado durante o crescimento com o objetivo de manter a superfície do líquido fixa com relação aos elementos de aquecimento e assim garantir uma temperatura constante.

Figura 4.1 - Sistema para crescimento por puxamento. (1) "dedo frio", (2) semente, (3) cristal e (4) líquido.

O sucesso dessa técnica justifica-se pelas dimensões e velocidade com que se pode crescer cristais de excelente qualidade. O material crescido em maior quantidade é o silício utilizado na indústria de semicondutores. Comercialmente produz-se monocristais com diâmetros superiores a 15 cm e comprimento da ordem de 1m, praticamente livres de discordâncias e com baixíssima concentração de impurezas [45].

Outras vantagens da técnica incluem a possibilidade de crescer cristais com diversas orientações determinadas pela orientação da semente, a não necessidade de separação do cristal

do cadinho ou do nutriente, processo que pode prejudicar a qualidade dos cristais nas técnicas em que se faz necessário, e a possibilidade de controlar e variar a inclusão de dopantes no cristal durante o crescimento.

O crescimento por puxamento possui algumas desvantagens com relação a outros métodos, que podem limitar a sua utilização. O controle da pureza pode ser complicado uma vez que tanto o cadinho como a atmosfera podem atuar como fontes de contaminação. Como o crescimento ocorre à temperatura de fusão, esta contaminação é especialmente importante para materiais que se fundem em temperaturas elevadas. O controle do diâmetro e o controle das condições da atmosfera, essenciais para preservar a pureza e a homogeneidade, exigem que o processo seja integralmente acompanhado por um operador de cuja experiência depende o sucesso do crescimento. A partir da década de setenta desenvolveram-se equipamentos com controle automático do diâmetro do cristal que, dentro de certas limitações, podem substituir o operador.

Outra limitação bastante importante da técnica de puxamento é o custo do equipamento e dos cadinhos. O forno deve ser capaz de manter o acoplamento mecânico com os sistemas de puxamento e rotação da semente e do cadinho, sem introduzir vibrações e sem comprometer a pureza da atmosfera interna, além de permitir o acompanhamento visual do crescimento. O cadinho deve permanecer inerte e mecanicamente resistente na temperatura de crescimento. Os sistemas mecânicos e de aquecimento devem ser muito estáveis e facilmente controláveis. Todos esses requisitos implicam em um elevado custo do equipamento.

4.2 Limitações impostas aos materiais

Para que um material possa ser crescido pela técnica de puxamento deve satisfazer a quatro condições. A primeira é comum a todas as técnicas de crescimento por fusão: é fundamental que o material funda congruentemente, ou seja, o líquido não deve sofrer decomposição na fusão ou acima dela, porque o crescimento ocorre próximo ao equilíbrio entre as fases líquida e sólida.

A segunda restrição é a de que, na temperatura de fusão, a pressão de vapor deve ser pequena. Quando a pressão de vapor for grande, principalmente quando a taxa de vaporização não for igual para todos os componentes, as perdas de material e o afastamento da estequiometria impedirão o crescimento de cristais homogêneos. Nos semicondutores binários III-V e II-VI em que um dos componentes apresenta uma grande pressão de vapor, como os arsenetos e os fosfetos, o crescimento pode ser efetuado segundo técnicas especiais em que se consegue manter uma grande pressão sobre a superfície do líquido, mas com considerável aumento no custo do

equipamento.

Alguns materiais sofrem transição de primeira ordem na fase sólida entre as temperaturas de fusão e ambiente. Esses materiais não podem ser crescidos pela técnica de puxamento ou por qualquer outra técnica que utilize a fusão; apenas os métodos de crescimento em baixas temperaturas podem ser empregados nesses casos.

Uma última restrição refere-se à necessidade de existir um cadinho capaz de manter o material fundido sem se dissolver ou reagir. Qualquer reação entre o líquido e o cadinho contaminaria o líquido, comprometendo a homogeneidade do cristal.

Além dessas restrições gerais, cada material pode apresentar características que limitem a aplicabilidade da técnica de puxamento. Por exemplo, as diferenças de reatividade das faces de um cristal podem introduzir limitações nas orientações possíveis para o crescimento.

4.3 Estabilidade

As condições de crescimento vão se alterando com o aumento do volume do cristal e a redução no volume do nutriente para qualquer técnica de crescimento. No crescimento por puxamento estas variações têm efeito muito pronunciado. Mesmo quando uma situação inicial estável é conseguida, com a solidificação se processando de maneira constante e uniforme em uma interface quase plana, a variação das condições pode alterar totalmente esta situação. Por exemplo, o acúmulo de impurezas na interface pode provocar o resfriamento superconstitucional com degradação na homogeneidade química e estrutural do cristal; os gradientes de temperatura se alteram devido à diferença nas condutividades térmicas das fases, alterando a taxa de crescimento e a configuração do menisco; a redução no volume do líquido pode alterar o padrão de fluxo convectivo levando a situações de fluxo não estável, produzindo taxas de cristalização variáveis. Tudo isso exige o controle constante das condições de crescimento com a variação dos parâmetros de controle.

Seguindo uma classificação sugerida por Hurle [46], a estabilidade dos processos de crescimento pode ser estudada sob quatro aspectos:

- **estática:** as condições sob as quais o menisco se mantém;
- **dinâmica:** a resposta do sistema a perturbações na temperatura e na velocidade de puxamento impostas externamente;
- **morfológica:** a forma microscópica da interface cristal-

líquido na presença de segregação de soluto;

- **convectiva:** as súbitas transições de fluxo convectivo e a formação de fluxos periódicos ou turbulentos.

Essas formas de instabilidade, já complexas em separado, interagem entre si tornando o tratamento teórico bastante complicado. No que segue, tentamos apenas apresentar os aspectos físicos essenciais para uma compreensão desses processos, uma vez que podem auxiliar o operador a compreender as decisões a serem tomadas no planejamento e execução de um crescimento. Um modelo analítico para o crescimento por puxamento pode ser encontrado em [47]. A estabilidade morfológica foi discutida no parágrafo 3.5.3.

4.3.1 Estabilidade estática

No crescimento Czochralski a região líquida próxima à interface sofre uma distorção em direção ao cristal, conforme mostrado na figura 4.2, formando um menisco em função das forças capilares definidas pelo campo térmico, pelas propriedades do material e pela taxa de puxamento. Se a altura desse menisco excede um certo valor pode ocorrer a quebra do menisco com a separação entre o líquido e o cristal e conseqüente encerramento do crescimento.

O ângulo de contato (θ_L^0) entre o cristal e o líquido depende do material e da orientação. Para alguns metais esse ângulo vale 0° , indicando que o líquido "molha" totalmente o cristal, enquanto para semicondutores com estrutura do diamante ou da esfalerita esse ângulo é substancialmente diferente de zero, indicando que o "molhamento" não é completo. A tabela 4.1 mostra esse ângulo para alguns materiais.

Figura 4.2 - O menisco no crescimento por puxamento.

Tabela 4.1
 Ângulo de molhamento para algumas substâncias.

Substância	θ_L^0	Referência
Cu	0°	[48]
Ga	0°	[49]
Si	11° ± 1°	[50]
Ge	13° ± 1°	[50]
InSb	25° ± 1°	[51]
InP	48°	[49]
Al ₂ O ₃	12° ± 2°	[51]

Uma maneira simples de verificar se o ângulo de contato é diferente de zero é retirando o cristal rapidamente do contato com o líquido e observando a gota que se forma no centro da interface. Quando o "molhamento" não for completo ($\theta_L^0 \neq 0^\circ$) a gota será bem definida e com ângulo de contato também não nulo [46,51].

Se o cristal não estiver crescendo com diâmetro constante, mas formando o ângulo θ_c com a vertical (positivo para diâmetro crescente), o ângulo do menisco no ponto de contato com o cristal será:

$$\theta_L = \theta_L^0 + \theta_c \tag{4.1}$$

Tsivinskii [52,53] deduziu uma aproximação relacionando a altura do menisco (h) com ângulo (θ_L) que o líquido faz com a vertical no ponto de contato com cristal

$$\frac{h}{a} = \sqrt{1 - \sin\theta_L + \left(\frac{a}{4r} \cos\theta_L\right)^2} - \frac{a}{4r} \cos\theta_L \tag{4.2}$$

onde a é o comprimento capilar, definido como

$$a = \sqrt{\frac{2\sigma_{LG}}{\rho_L g}} \tag{4.3}$$

onde σ_{LG} é a tensão superficial entre o líquido e o gás, ρ_L é a densidade do líquido e g é a aceleração da gravidade. Esta aproximação é freqüentemente utilizada nos estudos teóricos e projetos de sistema de controle.

Estudando a estabilidade do menisco por métodos numéricos, MiKa e Uelhoff [53] concluíram que o menisco é instável para ângulos menores que um certo valor $\alpha_{\min} < 0^\circ$ dependente do diâmetro do cristal, conforme indicado na figura 4.3. Esse resultado é importante nos processos de formação do "pescoço" do cristal quando se deseja o menor diâmetro possível, situação que pode levar à instabilidade e quebra do menisco.

4.3.2 Estabilidade dinâmica

O raio do cristal e sua variação dependem da altura do menisco que por sua vez é determinada pela posição das isotermas. A figura 4.4 mostra a relação entre a altura do menisco e o raio do cristal para três valores do ângulo de contato [54]. Se o cristal estiver crescendo com diâmetro constante r_A , o ângulo de contato será θ_L^0 . Uma perturbação no campo térmico que aumente a altura do menisco levará a uma redução no diâmetro do cristal. Mas isso provocará um novo aumento no ângulo de contato e mais redução no diâmetro (direção B' na figura), gerando uma situação de instabilidade. O efeito é análogo no caso de uma perturbação que reduza a altura do menisco. Portanto, o crescimento por puxamento é instável com relação a esse efeito capilar.

Como a altura do menisco é determinada pela isoterma da temperatura de solidificação, suas mudanças estão fortemente acopladas a mudanças no campo térmico. Nesse acoplamento interfere o calor latente liberado na solidificação que, por sua vez, depende da velocidade de crescimento e do raio do cristal. Esse acoplamento possui características que possibilita a estabilização do diâmetro pela manipulação do campo de radiação térmica,

Figura 4.3 - Ângulo mínimo entre o sólido e o menisco em função do raio do cristal (em unidades de comprimento capilar).

Figura 4.4 - Altura do menisco em função do raio do cristal para três valores do ângulo de contato. A curva central corresponde ao crescimento de um cristal cilíndrico.

apesar da instabilidade capilar. Porém, se isso é praticamente possível ainda está por ser estabelecido [46].

4.3.3 Estabilidade convectiva

O líquido no cadinho está sujeito dois tipos de fluxo. A convecção natural que resulta dos gradientes de temperatura e de densidade e a convecção forçada por agentes mecânicos como a rotação do cristal, do cadinho ou de ambos. Quando a convecção é estacionária, isto é, não depende do tempo, ajuda a remover o soluto rejeitado na interface e a homogeneizar o líquido. Porém, se a convecção for dependente do tempo, ou turbulenta, as variações de temperatura associadas às variações no fluxo do líquido produzem variações na velocidade de crescimento, enquanto as variações de velocidade do líquido produzem variações na espessura da camada de contorno de difusão. Estes fenômenos produzem variações nas concentrações dos componentes e impurezas do cristal, revelando-se como estrias de composição paralelas à interface de crescimento.

O fluxo pode apresentar três tipos diferentes de comportamento: estável, oscilatório e turbulento. A transição entre um tipo de fluxo e outro é muitas vezes associada ao número de Rayleigh, R , definido para um líquido em um cadinho como na configuração da técnica Czochralski por [55]

$$R = g \frac{\alpha h^4 (\nabla_z T)}{\nu \kappa} \quad (4.4)$$

onde g é a aceleração da gravidade, α é o coeficiente de

expansão volumétrica, h é a altura do líquido, ν é a viscosidade cinemática, κ é a condutividade térmica e $\nabla_z T$ é o gradiente vertical da temperatura. Com o aumento do gradiente vertical, e portanto, do número de Rayleigh, o fluxo sofre transições de estável para oscilatório a partir de um certo valor crítico que depende de vários parâmetros do material e do sistema. A tabela 4.2 sumariza o efeito de vários parâmetros no número de Rayleigh crítico [56]. Uma compreensão detalhada da influência de todos esses fatores sobre o fluxo convectivo ultrapassa os objetivos desse trabalho.

Tabela 4.2

Parâmetros que influenciam a estabilidade de um fluido. Os sinais indicam o efeito de um incremento no parâmetro sobre o número de Rayleigh crítico, a partir do qual o fluxo é variável no tempo.

(1) Configuração do fluido	
confinamento	
- forma (placas → cilindro)	+
- razão entre altura e largura	+
fluxo de calor bidimensional	
- orientação a partir da vertical	+
- desalinhamento das fontes de calor	+
(2) Propriedades do fluido e dos contornos	
número de Prandtl	+
razão das condutividades κ_i/κ_s	-
gradientes de densidade do soluto	+/-
variações de viscosidade	+
superfície livre	-
variações na tensão superficial	+/-
vibrações	+/-
flutuações na temperatura (alta frequência)	+
(3) Outros modos de transporte de calor	
transporte radioativo interno	+
convecção forçada	+
(4) Outras forças	
campo magnético	
- uniforme (condutores)	+
- não uniforme (paramagnéticos)	+/-
campo centrífugo	+
campo elétrico	
- uniforme - variações de condutividade	+/-
- uniforme - variações dielétricas	-
- não uniformes (líquidos dielétricos, ferroelétricos e eletrolíticos)	+/-

Com o fim de reduzir os efeitos da convecção térmica sobre o cristal introduziu-se a rotação do cristal como meio de controlar a velocidade do líquido e o campo térmico na interface de cresci-

mento [57]. A rotação gera um fluxo convectivo forçado que tende a "isolar" a interface de crescimento da convecção térmica no líquido. Além disso, melhora a uniformidade da espessura da camada de contorno de difusão e torna a isoterma de solidificação mais plana. Um efeito negativo da rotação do cristal aparece quando o eixo de rotação não coincide com o eixo de simetria térmica do líquido ou quando o campo térmico não for radialmente simétrico. A interface de crescimento estará sujeita a um campo de temperaturas continuamente variável em cada volta. Conseqüentemente a taxa de crescimento instantâneo deverá variar continuamente produzindo heterogeneidades de composição com período igual à quantidade de cristal crescida em cada revolução.

Em sistemas grandes, como os usados industrialmente, as assimetrias tendem a ser mais pronunciadas. Essas assimetrias podem ser reduzidas com a rotação do cadinho juntamente com a rotação do cristal. Esse procedimento, embora reduzindo os efeitos da segregação rotacional, tende a aumentar os gradientes radiais de composição.

Outro fator importante a ser considerado é o efeito da razão entre a altura e o diâmetro do cadinho (razão de aspecto). O número de Rayleigh depende fortemente da altura do líquido mas o valor crítico depende da razão de aspecto com a qual é crescente. Previsões teóricas e observações [56] experimentais indicam que, com o aumento da razão de aspecto, torna-se maior a possibilidade de fluxo instável, com oscilações de temperatura com maior amplitude. Assim, durante um crescimento, o consumo do líquido torna o fluxo cada vez mais estável. A quantidade inicial de líquido é a que tem maior probabilidade de causar instabilidade. Uma regra geralmente aceita é a de que a razão de aspecto inicial deve ser igual ou menor que 1, ou seja o diâmetro do cadinho deve ser igual ou maior que a altura do líquido. A tabela 4.3 mostra os resultados de Kim, Witt e Gatos para o antimoneto de índio em cadinho cilíndrico.

Tabela 4.3

Oscilação da temperatura para o InSb em um cadinho circular com diâmetro de 1,33cm.

Altura (cm)	Razão de Aspecto	Número de Rayleigh	Número de Rayleigh crítico	Período de oscilação	Amplitude (°C)
1,1	0,83	$1,8 \times 10^3$	$3,6 \times 10^3$	2,63 s	0,04
1,2	0,90	$4,0 \times 10^3$	$4,4 \times 10^3$	3,45 s	0,60
1,5	1,13	$7,9 \times 10^3$	$7,4 \times 10^3$	7,90 s	0,60
3,0	2,25	$2,0 \times 10^4$	$1,1 \times 10^5$	2-4 min	12,4

4.4 Velocidade de crescimento e diâmetro do cristal

A velocidade linear média de crescimento do cristal, independente das variações instantâneas devido às condições locais, não é igual à velocidade de puxamento da semente porque, à medida que o cristal cresce, diminui a altura do líquido no cadinho. Se o nível do líquido no cadinho de raio R abaixar com velocidade L enquanto um cristal cilíndrico com raio r_c é puxado com velocidade P , a velocidade de crescimento será $h = P + L$. Como a massa que deixa o líquido é igual à massa incorporada ao cristal, temos

$$\pi R^2 L \rho_l = \pi r_c^2 (P + L) \rho_s \quad (4.5)$$

Eliminando L e fazendo $\kappa = \rho_l / \rho_s$ e $D = r_c / R$ obtemos

$$\frac{h}{P} = \frac{\kappa}{\kappa - D^2} \quad (4.6)$$

Assim, a velocidade de crescimento é função da razão entre as densidades do líquido e do sólido e da razão entre os diâmetros do cristal e do cadinho, além da velocidade de puxamento. A figura 4.5 ilustra a relação entre D e h/P para diversos valores de κ . Pode ser observado nessa figura que

Figura 4.5 - Velocidade de crescimento em função da razão entre os diâmetros do cristal e do cadinho para várias razões entre as densidades do líquido e do sólido.

quando $D \geq 0,5$, pequenas variações no diâmetro do cristal resultam em grandes variações na taxa de crescimento. Como o parâmetro de realimentação para o controle do crescimento, principalmente nos sistemas não automatizados, é o diâmetro do cristal, a razão entre os diâmetros nunca deve exceder 0,5 ou 0,6 para que os problemas associados a variações na taxa de crescimento possam ser minimizados.

5 FOTODETETORES FOTOCONDUCTORES DE INFRAVERMELHO

5.1 Fotodetetores de Infravermelho (IV)

O desenvolvimento de sensores na região do infravermelho permitiu um grande número de aplicações, quase sempre baseadas na forte dependência entre a radiação emitida por um corpo e sua temperatura. A fig 5.1 ilustra essa dependência. Os corpos com temperaturas inferiores a 1000K emitem, quase que exclusivamente, na região do infravermelho, cujo espectro engloba os comprimentos de onda entre 0,8 μm e 1 mm. Para grandes comprimentos de onda a absorção excessiva da atmosfera e a baixa intensidade das fontes limitam as aplicações, que, na prática, restringem-se à faixa de 0,8 μm a 30 μm .

Além de aplicações militares os detetores de IV encontram aplicações em diversas áreas como:

- termografia médica para a pesquisa de tumores;
- sensoriamento remoto da superfície e da atmosfera terrestres para pesquisa de recursos, monitoração da biosfera, meteorologia, etc.;
- aplicações industriais como na pesquisa de pontos de máxima perda de calor em sistemas de aquecimento e refrigeração;
- aplicações em equipamentos e componentes eletrônicos como

Figura 5.1 - Energia emitida por um corpo negro e a sensibilidade espectral de dois sensores em função do comprimento de onda.

os populares controles remotos para uso doméstico.

O desenvolvimento de detetores depende do desenvolvimento de materiais que respondam de maneira específica à radiação. Dependendo do efeito da radiação sobre o elemento sensível, os fotodetetores podem pertencer a duas classes:

- **Detetores Térmicos:** quando monitora-se a variação da temperatura decorrente da absorção da radiação. O elemento sensível deve possuir alguma propriedade que permita essa monitoração. A resposta depende da energia absorvida;

- **Detetores de Fótons:** quando a interação dos fótons com os elétrons provoca alterações no estado elétrico do material. A resposta depende do número de fótons absorvidos.

Os detetores de fótons, ao contrário dos detetores térmicos, são extremamente sensíveis à energia dos fótons incidentes. A curva típica de sensibilidade é mostrada na figura 5.1. Para fótons com energia abaixo de um certo valor, típico do material, não há excitação eletrônica e o efeito não é observado. A resposta máxima ocorre para comprimentos de onda próximos a esse valor de corte.

Os semicondutores prestam-se muito bem como detetores de fótons, uma vez que a excitação eletrônica provoca grandes alterações nas suas propriedades elétricas. Outra vantagem inerente a esses detetores é a relativa facilidade com que podem ser acoplados a circuitos eletrônicos. Em equipamentos para a formação de imagens, por exemplo, é interessante que os detetores e o circuito eletrônico associado possam ser construídos sobre o mesmo substrato. A tabela 5.1 mostra a frequência de corte para alguns semicondutores intrínsecos. Além desses, os semicondutores dopados (extrínsecos) e as ligas permitem a preparação de materiais para qualquer intervalo do espectro.

No detetor fotocondutivo, variações no número de fótons incidentes são percebidas como variações na condutividade do material. São de construção simples e podem ser facilmente acoplados ao circuito de medição. No restante desse capítulo estudamos esse tipo de detetor.

Tabela 5.1

"Gaps" e comprimentos de onda de corte para alguns semicondutores

Semicondutor	"Gap" (eV)	Comprimento de onda de corte (μm)
Se	2,0	0,62
Si	1,12	1,1
Ge	0,67	1,8
Te	0,33	3,7
Sn	0,08	16
ZnS	3,6	0,34
CdS	2,4	0,52
CdSe	1,8	0,69
AlSb	1,6	0,78
CdTe	1,5	0,83
GaAs	1,45	0,86
InP	1,25	1,0
GaSb	0,80	1,6
PbS	0,37	3,4
InAs	0,35	3,5
Mg ₂ Sn	0,33	3,8
PbTe	0,30	4,1
PbSe	0,27	4,6
InSb	0,18	6,9
SnTe	0,17	7,3

5.2 Base física da fotocondução.

Em um semicondutor a condução de carga elétrica ocorre pela movimentação de elétrons na banda de condução e dos espaços deixados por esses elétrons na banda de valência (buracos). Qualquer processo que altere as concentrações desses portadores provoca uma alteração na condutividade do material.

A fotocondutividade é um processo de excitação ótica de elétrons com produção de portadores. Um elétron da banda de valência pode, ao absorver a energia de um fóton, passar para um estado de elétron condutor, deixando no nível que ocupava um

buraco que também contribuirá para a condução de carga. Quando tanto o elétron excitado quanto o buraco têm mobilidade, dizemos que o processo é de fotocondução intrínseca. Quando a excitação envolve um estado intermediário dentro da banda proibida, gerando apenas um portador, dizemos que o processo é extrínseco. A figura 5.2 representa esses processos. Notamos que um material dopado, do tipo n ou p, pode servir de base tanto para a fotocondução intrínseca como extrínseca.

Para que um elétron da banda de valência possa sofrer excitação intrínseca, a energia do fóton deve ser igual ou maior que a diferença entre as energias do mínimo da banda de condução e do máximo da banda de valência. Então, o maior comprimento de onda que o fóton pode ter é

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_g} = \frac{1,24}{E_g} \quad (5.1)$$

onde h é a constante de Plank, c é a velocidade da luz e E_g a largura da banda proibida. A constante da última expressão é válida para o comprimento de onda em μm e a largura de banda em eV.

Mesmo que seja possível produzir excitação ótica para qualquer comprimento de onda menor que λ_0 , a eficiência será maior para comprimentos de onda próximos de λ_0 . Isso acontece porque quando a igualdade da equação 5.1 for satisfeita o detetor trabalhará em máxima temperatura e com menor interferência da radiação de fundo ("background").

Figura 5.2 -Processos de fotocondutividade: a) intrínseco, b) extrínseco.

Na temperatura ambiente quase todas as impurezas estão ionizadas no InSb, sendo muito pequena a sua contribuição para a fotocondução. Por isso a fotocondutividade do InSb nessa temperatura pode ser considerada exclusivamente intrínseca.

Uma vez criados, os portadores passam a se movimentar sob a influência dos campos elétricos e magnéticos aplicados à amostra, contribuindo para a corrente total. Depois de um tempo de vida estes portadores retornam ao estado original liberando a energia recebida do fóton.

Na recombinação direta o elétron retorna para a banda de valência eliminando um buraco e liberando energia. Se a energia for liberada na forma de um fóton dizemos que houve recombinação radioativa. Se for transferida para um terceiro portador é chamada de recombinação Auger. A recombinação radioativa é importante nos semicondutores, como o InSb, em que o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorrem no ponto Γ . Esses semicondutores podem ser usados como lasers de injeção.

Outro modo de recombinação ocorre quando da presença de imperfeições que podem aprisionar os portadores. Se o portador sai da imperfeição retornando ao estado de portador, o centro é chamado de centro de aprisionamento. Quando a probabilidade de que o portador seja mantido preso até que sofra recombinação for grande, temos um centro de recombinação e a recombinação é dita indireta. Durante o tempo em que o portador está aprisionado não contribui para a condução elétrica. O resultado é uma redução na vida média desse portador. Cada centro atua sobre um tipo de portador e a sua presença em quantidade considerável faz com que as vidas médias dos portadores não sejam iguais. Como um dos modos de medição da vida média dos portadores é a análise da resposta a um pulso de radiação, define-se o tempo de vida médio fotocondutivo τ_f em que são considerados todos os portadores presentes. Quando consideramos apenas dois tipos de portadores o tempo de vida médio fotocondutivo é

$$\tau_f = \frac{\tau_n + (\tau_p/b)}{1 + (1/b)} \quad (5.2)$$

onde $b = \mu_n/\mu_p$ é a razão entre a mobilidade dos elétrons e a dos buracos [58].

A figura 5.3 mostra os dados de Zitter, Strauss e Attard [59] para os tempos de vida dos elétrons, dos buracos e o tempo de vida fotocondutivo em função da temperatura para uma amostra de InSb tipo p. Observa-se que para temperaturas acima de 130K estes três tempos são idênticos. Isso ocorre também para amostras dos tipo n. Zitter ainda mostrou que para amostras puras na

Figura 5.3 -Dependência dos tempos médios de vida em função da temperatura para uma amostra tipo p de InSb com concentração de $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ aceitadores em excesso.

temperatura ambiente a recombinação acontece principalmente pelo processo Auger. Para temperaturas próximas de 77K os processos de recombinação indireta e de aprisionamento são muito importantes, fazendo com que haja uma grande diferença entre os tempos de vida. Na temperatura ambiente o tempo de vida diminui com o aumento na concentração de buracos. Os mesmos pesquisadores determinaram que para o InSb tipo-p com concentração de até 10^{18} buracos/ cm^3 observa-se aproximadamente a relação

$$\tau_p = 5 \times 10^{-8} \text{ s.cm}^{-3} \quad (5.3)$$

em que $\tau = \tau_n = \tau_p = \tau_f$ [60].

5.3 O detector fotocondutivo

Para detetar as variações na condutividade a amostra semicondutora é ligada a um circuito elétrico como na figura 5.4. Supondo que:

- 1) toda radiação incidente é absorvida em uma região próxima à superfície de incidência;
- 2) cada fóton incidente produz um par de portadores;
- 3) a recombinação ocorre no interior da amostra, isto é, as velocidades de recombinação na superfícies podem ser desprezadas;

Figura 5.4 -Geometria e circuito para um fotocondutor.

a corrente de curto circuito devida à absorção de N fótons com comprimento de onda λ por unidade de tempo é

$$i_{r,\lambda} = eN_{\lambda} \left(\frac{\tau_n}{T_n} + \frac{\tau_p}{T_p} \right) \quad (5.4)$$

onde e é a carga do elétron, T_n e T_p os tempos necessários para que cada portador percorra a distância l entre os contatos. Quando a diferença de potencial V_A é aplicada entre os contatos temos:

$$T_n = \frac{l^2}{\mu_n V_A} \quad , \quad T_p = \frac{l^2}{\mu_p V_A} \quad (5.5)$$

A taxa de absorção de fótons está associada à potência monocromática incidente P_{λ} por

$$N_{\lambda} = \frac{P_{\lambda} \lambda}{hc} \quad (5.6)$$

Considerando o tempo de vida fotocondutivo definido na equação 5.2 obtemos

$$i_{r,\lambda} = e \frac{\lambda P_{\lambda}}{hc} \left[\left(1 + \frac{1}{b} \right) \left(\frac{\mu_n \tau_f V_A}{l^2} \right) \right] \quad (5.7)$$

O termo entre colchetes é chamado de ganho fotocondutivo g . Examinando fisicamente, representa a soma das razões entre as vidas dos portadores e o tempo necessário para que percorram o espaço entre os dois contatos. Em outras palavras, o ganho fotocondutivo é o número de elétrons que circulam pelo circuito externo ao elemento sensível para cada fóton absorvido. Se a taxa

de absorção de fótons for N_λ a equação 5.7 pode ser reescrita:

$$i_f = eN_\lambda g \quad (5.8)$$

A tensão de circuito aberto, isto é, a tensão no detetor quando a resistência do detetor é muito menor que a resistência de carga ($R_d \ll R_L$) é

$$v_f = i_f R_d \quad (5.9)$$

Sendo l , w e d o comprimento a largura e a espessura do detetor, e ρ_0 a resistividade, obtemos

$$v_{f,\lambda} = \frac{e\lambda\mu_n\tau_f\rho_0}{hc} \left(1 + \frac{1}{b}\right) \frac{V_\lambda}{lwd} P_\lambda \quad (5.10)$$

Como geralmente o número de portadores gerados óticamente é muito menor que os portadores gerados térmicamente, a resistividade pode ser considerada constante e dependente das concentrações intrínsecas n_0 e p_0

$$\rho_0 = \frac{b}{e\mu_n(n_0b + p_0)} \quad (5.11)$$

A variação de tensão medida no resistor de carga é igual, em magnitude, à observada no detetor.

5.4 Ruído

O sinal na saída de um detetor está sempre contaminado por ruídos que mascararam o sinal gerado pela radiação, impondo um limite mínimo de sensibilidade ao detetor. Para que a radiação seja percebida, deve gerar um sinal de magnitude comparável à magnitude do ruído. Uma fonte de ruído fundamental é a própria natureza corpuscular da radiação. A energia é absorvida na forma de pulsos discretos (fótons) cuja distribuição irregular no tempo é responsável por oscilações na saída do detetor. Outras fontes de ruído têm origem no próprio detetor ou no circuito eletrônico.

No que segue, apresentamos as principais formas de ruído no detetor fotocondutor: o ruído térmico (Johnson) e o de geração combinação. Além desses, uma série de fatores podem atuar como novas fontes de ruído como os contatos e as superfícies. Como esses ruídos são extremamente dependentes da tecnologia de construção do elemento sensível não serão tratados aqui.

As expressões dadas referem-se à corrente de curto-circuito

observada para cada tipo de ruído. A tensão de circuito aberto pode ser obtida multiplicando a corrente de curto-circuito pela resistência do detetor ($V_N = i_N R$).

5.4.1 Radiação de fundo

Os detetores de IV estão sempre sujeitos a uma grande quantidade de radiação de fundo. Na região da temperatura ambiente o número de fótons emitidos por intervalo de tempo obedece à distribuição de Poisson [61,62].

Sendo r o número de fótons que atingem o detetor no intervalo de tempo τ , o ruído quadrático médio observado na corrente será (veja equação 5.8)

$$\overline{i_N^2} = \overline{(i - \bar{I})^2} = \frac{e^2 g^2 \overline{(r - \bar{r})^2}}{\tau^2} \quad (5.12)$$

Aplicando a propriedade da distribuição de Poisson $\overline{(r - \bar{r})^2} = \bar{r}$ e considerando a relação entre o intervalo de integração e a largura da banda $B = 1/2\tau$ obtemos

$$\overline{i_N^2} = \frac{e^2 g^2 \bar{r}}{\tau^2} = \frac{e g \bar{I}}{\tau} = 2 e g B \bar{I} \quad (5.13)$$

A potência total que incide sobre o detetor é a soma da radiação proveniente do objeto em estudo P_s e da radiação de fundo P_B . Se todas as outras fontes de ruído forem desprezadas, isto é, se o detetor for ideal, o sinal será portador do ruído cuja corrente quadrática média é

$$\overline{i_N^2} = 2 e^2 g^2 \frac{\lambda}{h c} (P_s + P_B) B \quad (5.14)$$

Esta expressão permite avaliar qual a intensidade mínima da fonte que pode ser percebida pelo detetor.

5.4.2 Ruído térmico ou Johnson

O ruído térmico aparece em todos os materiais resistivos mesmo quando não há aplicação de potencial externo. É uma consequência da agitação térmica dos portadores no material. Quando os portadores estão em equilíbrio térmico com a rede cristalina, isto é, quando a temperatura dos portadores é igual à temperatura do cristal, a potência quadrática média do ruído térmico é função apenas da temperatura e da largura da banda de medição. A corrente de curto-circuito é [61,p.38]

$$i_n = \sqrt{\frac{4kTB}{R}} \quad (5.15)$$

onde k é a constante de Boltzman, T a temperatura e B a largura da banda de medição.

Esta equação só é válida quando o tempo entre as "colisões" dos portadores com a rede for muito menor que o seu tempo de vida, condição satisfeita para a maioria dos semicondutores.

5.4.3 Ruído de geração-combinação (G-R)

As variações nas taxas de geração e recombinação de portadores produzem flutuações na quantidade de portadores presentes. Assim há uma flutuação na resistividade do material e no sinal observado na saída do fotocondutor.

Para um semiconductor quase intrínstico esse ruído gera uma corrente de curto-circuito dada por [61,p.39]

$$i_{g-r} = 2 I_B \left(\frac{b+1}{bN+P} \right) \left[\left(\frac{NP}{N+P} \right) \frac{\tau B}{1+\omega^2 \tau^2} \right]^{1/2} \quad (5.16)$$

onde N é o número total de elétrons livres na amostra, P o número total de buracos livres e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular.

Como o ruído da radiação de fundo também é percebido como flutuações na taxa de geração de portadores, algumas vezes, tanto as flutuações na concentração de portadores devido à radiação como as de origem térmica são descritas como ruído de geração-recombinação.

5.5 Parâmetros de eficiência de um detetor de IV

As características básicas de um detetor são: o espectro de radiação ao qual ele responde, a velocidade com que responde e a menor quantidade de radiação que pode ser detectada. Para descrever e comparar a eficiência de detetores existem certos parâmetros que descrevem o sinal e a razão entre o sinal e o ruído em função das características da radiação incidente. Para fotodetetores a resposta depende do espectro da radiação incidente de uma maneira bastante acentuada e sua especificação é fundamental. Utiliza-se dois tipos principais de fonte de radiação: a monocromática com comprimento de onda λ ou um corpo negro à temperatura T . Para detetores com resposta para comprimentos de onda maiores que $2\mu\text{m}$ é comum a temperatura de

500K. Quando o feixe que atinge o detetor sofre algum tipo de modulação esta também deve ser especificada.

Nos parâmetros que tratam do ruído presente na saída do detetor, além das características da fonte de radiação, deve ser especificada a largura de banda B utilizada na medição do ruído. Na maioria dos casos utiliza-se uma largura de 1Hz.

O parâmetro mais imediato é a **responsividade** que é a razão entre o sinal obtido na saída do detetor e a potência rms da radiação incidente. Para um fotocondutor a saída é expressa em tensão ou em corrente conforme a montagem e a responsividade é dada em volts/watt ou amperes/watt. A notação usual para a responsividade é $R(T, f)$ ou $R(\lambda, f)$ conforme a fonte seja um corpo negro ou uma fonte monocromática; f é a frequência de modulação. Se um detetor de área A fornece uma tensão rms V_s medida na frequência f quando submetido a uma radiação de potência rms P e radiância H modulada na frequência f proveniente de um corpo negro à temperatura T , sua responsividade será

$$R(T, f) = \frac{V_s}{P} = \frac{V_s}{HA} \quad (5.17)$$

A quantidade de ruído presente no sinal pode ser especificada através da **potência equivalente de ruído** (noise equivalent power, NEP) que é a potência rms de radiação que, ao incidir no detetor, produz um sinal rms igual ao ruído, ou seja, é a potência mínima que pode ser detectada. É simbolizada por $P_N(\lambda, f, B)$ ou $P_N(T, f, B)$.

A **detetividade** é definida por

$$D^* = \frac{(AB)^{1/2}}{P} \left(\frac{V_s}{V_N} \right) \quad (5.18)$$

onde A é a área do detetor. É sempre assumido que o ângulo de visão do detetor é semi-esférico (2π esferorradianos). Quando isso não ocorrer deve ser especificado. Esse parâmetro é independente da área do elemento sensível e da largura de banda do amplificador (assumida igual a 1Hz) o que o torna especialmente valioso na comparação de detetores de materiais e construção diferentes. As unidades de D^* são $\text{cm.Hz}^{1/2}.\text{watt}^{-1}$. Em termos da responsividade ainda temos

$$D^* = \frac{(AB)^{1/2} R}{V_N} \quad (5.19)$$

Da definição da NEP ($v_s = v_N$) temos a relação

$$P_N = \frac{(AB)^{1/2}}{D^*} \quad (5.20)$$

5.6 Resposta à radiação de corpo negro

As equações desenvolvidas na seção 5.3 permitem obter a resposta do fotocondutor a uma fonte monocromática de radiação. Porém, como foi dito acima, é comum empregar-se fontes com espectro de corpo negro para caracterizar o detetor. Desse modo é necessário determinar a relação entre a resposta do detetor à radiação de corpo negro e a resposta à radiação monocromática, em geral, com comprimento de onda igual ao comprimento de onda de corte do detetor.

A saída no fotocondutor é proporcional ao número de fótons absorvidos por unidade de tempo, tornando-se necessário avaliar o número de fótons que são absorvidos em cada situação. No caso da radiação monocromática a razão entre o número de fótons e a potência é simplesmente

$$\frac{N_\lambda}{P_\lambda} = \frac{\lambda}{hc} \quad (5.21)$$

Quando a fonte é um corpo negro a potência emitida por unidade de área por intervalo de comprimento de onda é descrita por:

$$M(\lambda, T) d\lambda = 2\pi hc^2 \frac{\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} d\lambda \quad (5.22)$$

A potência total emitida por unidade de superfície é

$$P_T = \int_0^\infty M(\lambda, T) d\lambda \quad (5.23)$$

O número de fótons que são emitidos por unidade de tempo e por unidade de superfície com comprimentos de onda maiores que λ_0 é

$$N_T = \int_{\lambda_0}^\infty \frac{\lambda}{hc} M(\lambda, T) d\lambda \quad (5.24)$$

Fazendo a substituição

$$x = \frac{hc}{\lambda kT}$$

obtemos:

$$\frac{N_T}{P_T} = \frac{1}{kT} \frac{\int_{x_0}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx}{\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx} \quad (5.25)$$

A integral no denominador vale $\pi^4/15$ e a do numerador pode ser avaliada numericamente.

Considerando-se as equações 5.21 e 5.25 e que a constante de proporcionalidade entre a resposta e o número de fótons absorvidos é a mesma nos dois casos, podemos definir uma função $G(\lambda_0, T)$ como a razão entre as responsividades do detetor para uma fonte monocromática no limite de corte e para a radiação de corpo negro:

$$G(\lambda_0, T) = \frac{R_{\lambda_0}}{R_T} = \frac{\pi^4}{15} \left(x_0 \int_{x_0}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \right)^{-1} \quad (5.26)$$

onde

$$x_0 = \frac{hc}{\lambda_0 kT}$$

A equação 5.19 permite concluir que também vale

$$\frac{D_{\lambda_0}^*}{D_T^*} = G(\lambda_0, T) \quad (5.27)$$

A figura 5.5 mostra essa função para um corpo negro a 500K e a tabela 5.2 lista os valores de $G(x_0)$ no intervalo de 3,00 a 6,98.

5.7 A responsividade do fotodetetor de InSb

Consideraremos um detetor de IV operando à temperatura ambiente. A partir da equação 5.10 podemos escrever a responsividade espectral como

$$R(\lambda) = \frac{V_S}{P_\lambda} = \left(\frac{e\lambda}{hc} \right) \left(\mu_n \tau_F \rho_0 \left(1 + \frac{1}{b} \right) \right) \left(\frac{V_\lambda}{lwd} \right) \quad (5.28)$$

O primeiro fator depende apenas de constantes fundamentais e da natureza da fonte de radiação. O segundo depende das características do material utilizado na confecção do elemento sensível. As figuras 2.10, 2.11 e 2.12 apresentam os valores das

Figura 5.5 - A função G para fotodetetores ideais submetidos à radiação de corpo negro à temperatura de 500K em função do comprimento de onda de corte.

mobilidades e da resistividade em função da concentração de portadores para a temperatura ambiente e a equação 5.3 fornece o tempo de vida médio. Computando-se esse fator conclui-se que a responsividade máxima ocorre para o InSb tipo-p com concentração de buracos da ordem de 10^{17} por cm^3 .

O terceiro fator depende apenas de parâmetros construtivos. Vemos que a responsividade é proporcional à tensão V_A , ou melhor dizendo, ao campo elétrico no elemento sensível V_A/l , e inversamente proporcional à área da seção transversal do elemento. A espessura deve ser suficiente para que a radiação incidente seja absorvida. Como o coeficiente de absorção é da ordem de $2 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ próximo à frequência de corte, espessuras de $5 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$ garantem a absorção de praticamente toda a radiação incidente. O produto lw determina a área de absorção e, portanto, a potência incidente e o sinal obtido para uma certa irradiância. A tensão aplicada é limitada pela capacidade do elemento de dissipar o calor gerado por efeito Joule. O valor máximo recomendado por Kruse [25] é de 5W por cm^2 de área para um detetor com espessura de $10 \mu\text{m}$.

Para o cálculo da detetividade é necessário considerar a forma de ruído que limita a sensibilidade do detetor. No caso de fotocondutores de InSb à temperatura ambiente o ruído térmico é o principal limitante [25]. Utilizando o valor do ruído térmico expresso na equação 5.14 na forma 5.19 da detetividade temos:

$$D^*(\lambda) = \frac{wR(\lambda)}{2} \sqrt{\frac{d}{kT\rho_0}} \quad (5.29)$$

Utilizando as equações 5.28 e 5.29, Kruse calculou a responsividade e detetividade na frequência de corte ($\lambda = \lambda_0 = 6,6 \mu m$) para o detetor de InSb operando à temperatura ambiente em função da concentração de impurezas. As figuras 5.6 e 5.7 apresentam os seus resultados para o detetor com largura de 1mm e espessura de $10 \mu m$ e comprimento e tensão de polarização tais que a dissipação de potência seja de 5W por cm^2 de área. Como dispunha de informação sobre a variação no tempo de vida fotocondutivo (τ_f) em função da concentração de impurezas apenas para o material tipo-p, considerou que a dependência era similar para o material tipo-n.

A derivação da fórmula da responsividade considera que toda a radiação é absorvida e que a velocidade de recombinação na superfície é zero. Nos detetores reais isso não é verificado e os valores calculados representam limites teóricos superiores. Os valores medidos em detetores reais são substancialmente menores.

Figura 5.6 - Responsividade espectral para o detetor de InSb em função da concentração de portadores sob as condições indicadas no texto.

Figura 5.7 - Detetividade espectral para o detetor de InSb em função da temperatura sob as condições indicadas no texto.

Tabela 5.2

x	G(x)	x	G(x)	x	G(x)	x	G(x)
3.00	2.51017	4.00	3.38449	5.00	5.19517	6.00	8.72360
3.02	2.52101	4.02	3.40987	5.02	5.24520	6.02	8.82098
3.04	2.53210	4.04	3.43562	5.04	5.29590	6.04	8.91967
3.06	2.54343	4.06	3.46173	5.06	5.34729	6.06	9.01970
3.08	2.55502	4.08	3.48821	5.08	5.39935	6.08	9.12108
3.10	2.56685	4.10	3.51508	5.10	5.45211	6.10	9.22384
3.12	2.57893	4.12	3.54232	5.12	5.50558	6.12	9.32799
3.14	2.59127	4.14	3.56994	5.14	5.55976	6.14	9.43356
3.16	2.60385	4.16	3.59796	5.16	5.61466	6.16	9.54056
3.18	2.61669	4.18	3.62636	5.18	5.67030	6.18	9.64901
3.20	2.62978	4.20	3.65517	5.20	5.72668	6.20	9.75894
3.22	2.64314	4.22	3.68437	5.22	5.78381	6.22	9.87037
3.24	2.65674	4.24	3.71398	5.24	5.84170	6.24	9.98331
3.26	2.67061	4.26	3.74401	5.26	5.90037	6.26	10.09779
3.28	2.68474	4.28	3.77445	5.28	5.95982	6.28	10.21383
3.30	2.69912	4.30	3.80531	5.30	6.02006	6.30	10.33145
3.32	2.71378	4.32	3.83660	5.32	6.08111	6.32	10.45068
3.34	2.72870	4.34	3.86831	5.34	6.14297	6.34	10.57154
3.36	2.74388	4.36	3.90047	5.36	6.20566	6.36	10.69404
3.38	2.75933	4.38	3.93306	5.38	6.26919	6.38	10.81823
3.40	2.77506	4.40	3.96611	5.40	6.33356	6.40	10.94411
3.42	2.79105	4.42	3.99960	5.42	6.39880	6.42	11.07171
3.44	2.80733	4.44	4.03355	5.44	6.46491	6.44	11.20106
3.46	2.82387	4.46	4.06797	5.46	6.53190	6.46	11.33219
3.48	2.84070	4.48	4.10285	5.48	6.59979	6.48	11.46511
3.50	2.85781	4.50	4.13821	5.50	6.66859	6.50	11.59985
3.52	2.87520	4.52	4.17405	5.52	6.73831	6.52	11.73645
3.54	2.89288	4.54	4.21037	5.54	6.80896	6.54	11.87492
3.56	2.91084	4.56	4.24719	5.56	6.88056	6.56	12.01530
3.58	2.92910	4.58	4.28451	5.58	6.95312	6.58	12.15761
3.60	2.94765	4.60	4.32233	5.60	7.02665	6.60	12.30187
3.62	2.96649	4.62	4.36066	5.62	7.10116	6.62	12.44813
3.64	2.98563	4.64	4.39951	5.64	7.17668	6.64	12.59640
3.66	3.00507	4.66	4.43888	5.66	7.25320	6.66	12.74671
3.68	3.02482	4.68	4.47878	5.68	7.33076	6.68	12.89910
3.70	3.04487	4.70	4.51922	5.70	7.40936	6.70	13.05360
3.72	3.06523	4.72	4.56021	5.72	7.48901	6.72	13.21022
3.74	3.08591	4.74	4.60174	5.74	7.56973	6.74	13.36902
3.76	3.10689	4.76	4.64383	5.76	7.65154	6.76	13.53001
3.78	3.12820	4.78	4.68649	5.78	7.73445	6.78	13.69323
3.80	3.14983	4.80	4.72972	5.80	7.81847	6.80	13.85871
3.82	3.17178	4.82	4.77353	5.82	7.90363	6.82	14.02649
3.84	3.19406	4.84	4.81793	5.84	7.98993	6.84	14.19659
3.86	3.21667	4.86	4.86292	5.86	8.07739	6.86	14.36906
3.88	3.23961	4.88	4.90851	5.88	8.16604	6.88	14.54392
3.90	3.26289	4.90	4.95471	5.90	8.25588	6.90	14.72121
3.92	3.28651	4.92	5.00154	5.92	8.34693	6.92	14.90096
3.94	3.31048	4.94	5.04898	5.94	8.43921	6.94	15.08322
3.96	3.33480	4.96	5.09707	5.96	8.53274	6.96	15.26802
3.98	3.35946	4.98	5.14579	5.98	8.62753	6.98	15.45539

6 O FORNO PARA CRESCIMENTO CZOCHRALSKI

6.1 Introdução

Como vimos nos capítulos 2 e 3, um cristal de alta qualidade só pode crescer sob condições muito especiais. No caso de crescimento pela técnica de puxamento é necessário construir-se fornos em que seja possível criar e manter o gradiente térmico e o ambiente adequados além de sustentar e movimentar o cristal.

O material é aquecido até a fusão e mantido nesse estado durante todo o tempo de crescimento. Em temperaturas elevadas as reatividades químicas, em geral, são bastante altas de modo que o problema da contaminação deve ser cuidadosamente considerado. As principais fontes de material contaminante são o cadinho e a atmosfera circundante. Mesmo os componentes do forno que não entram em contato diretamente com o líquido ou o cristal, e, em especial, aqueles sujeitos a aquecimento como resistências, suportes e paredes internas, liberam substâncias que, misturando-se ao gás, podem se dissolver no líquido e contaminar o cristal. Esta fonte de contaminação pode ser minimizada se o gás no interior do forno for constantemente renovado, carregando para fora as impurezas.

A estabilidade dos componentes térmicos, responsáveis pelo aquecimento e pelo fluxo de calor, e dos componentes mecânicos, responsáveis pelo puxamento e pela rotação, são fundamentais para a qualidade do cristal. Pequenas variações ou oscilações têm efeito imediato sobre a taxa de crescimento e sobre a concentração de impurezas e defeitos. Além disso, esses são os elementos de controle do crescimento, exigindo monitoração constante.

Os materiais e cadinhos utilizados, em geral, são de custo elevado sendo interessante o seu reaproveitamento em mais de uma operação de crescimento. Durante o crescimento o fluxo de calor ocorre de baixo para cima dentro do cadinho. Se o material sofre expansão na solidificação e o mesmo tipo de fluxo for mantido no resfriamento, as camadas superiores ao se solidificarem aprisionam o líquido abaixo. Com a continuação da solidificação e expansão do material a pressão sobe no interior do cadinho e, freqüentemente, acaba por quebrá-lo, com perda do líquido para o interior do forno. Esta desagradável situação pode ser evitada se o fluxo de calor for invertido, fazendo com que a solidificação ocorra de baixo para cima, evitando a quebra do cadinho e a perda do material. Por isso uma capacidade desejável em fornos para crescer materiais que, como o antimônio de índio, sofrem expansão na solidificação é a de se inverter a direção do fluxo de calor no cadinho na fase de resfriamento.

Neste capítulo descrevemos o forno por nós projetado e construído no laboratório do GCC-DFCM-IFQSC para o crescimento de metais e semicondutores que fundem congruentemente e com baixa pressão de vapor. O forno deve satisfazer às seguintes condições:

- gerar um campo térmico simétrico e estável com temperaturas ajustáveis até 600°C na região da interface cristal-líquido;
- manter alto vácuo ou atmosfera redutora com pressão de até 760 torr, estática ou em fluxo, em toda a faixa de temperaturas;
- reduzir ao mínimo a contaminação devida aos elementos que entram em contato com a atmosfera interna;
- manter o líquido e o cristal livres de vibrações;
- proporcionar velocidades de puxamento e rotação do cristal estáveis e com eixo coincidente com o eixo de simetria térmico.

6.2 Descrição geral do forno

A figura 6.1 apresenta o esquema geral do forno que construímos. O corpo central é um tubo de quartzo com diâmetro interno de 81,5mm e paredes com espessura de 2mm. Este tubo é fixado em uma estrutura de aço inox por meio de o-rings comprimidos em sua parede externa. Quatro barras, com porcas ajustáveis em suas extremidades superiores, sustentam a estrutura de modo a garantir que nenhuma tensão seja aplicada ao tubo em sua montagem. Uma chapa de alumínio mantém as barras em sua posição durante a abertura do forno, que é feita com a retirada da tampa superior. As partes dessa estrutura que estão em contato com a atmosfera interna do forno são resfriadas com água.

O elemento de aquecimento é uma resistência (monofásica) de grafite sustentada por dois suportes também de grafite. A resistência é posicionada de modo que seu topo fique próximo ao centro do tubo de quartzo. A ligação da resistência aos suportes é feita por braçadeiras e parafusos de grafite. O diâmetro dos suportes é o maior possível já que a corrente passa através deles. O grafite utilizado em todas as peças é o de tipo 1040 fabricado pela Ringscarbon. Os suportes são conectados aos eletrodos por meio de chapas de aço inox. Dois eletrodos refrigerados com água atravessam os furos existentes na base, da qual estão isolados por buchas de nylon, folhas de mica na parte superior (chapa de aço sob a base dos suportes de grafite) e o-rings de borracha na parte externa. A compressão desses o-rings é feita com o aperto das porcas que fixam os eletrodos e são eles que garantem a vedação dos eletrodos. Uma segunda porca fixa o suporte da resistência ao eletrodo. Esse sistema garante um perfeito contato elétrico entre os eletrodos e os suportes, ótima vedação entre os ambientes interno e externo e estabilidade mecânica para a resistência. Detalhes da fixação são dados na figura 6.2.

Figura 6.1 - Esquema geral do forno para crescimento de cristais.

Figura 6.2 - Montagem da resistência.

Na operação normal do forno o cadinho é colocado em um suporte de grafite apoiado em um tubo de quartzo que desce entre os suportes da resistência e que, por sua vez, apoia-se em uma barra metálica que desce através da abertura inferior do forno onde passa por um anel de borracha que mantém a vedação. Movimentando esta barra podemos ajustar a altura do cadinho sem desligar ou abrir o forno. Outra possibilidade é que esta barra seja apoiada sobre uma célula de carga em uma câmara fixada no fundo do forno como indicado na figura 6.1. Esta última construção permite o controle automático do diâmetro mas não será tratada nesta dissertação.

Os o-rings que fazem a vedação do tubo de quartzo são de borracha comum. A refrigeração da tampa superior e do suporte vai além da posição normal do o-ring e é suficiente para manter os o-rings em bom estado mesmo quando o forno é mantido a 650°C durante várias horas.

O dedo frio entra pela tampa superior onde a vedação é feita por um o-ring de "Viton". Como não usamos nenhuma forma de refrigeração no dedo frio, esse o-ring é o que está sujeito às maiores temperaturas. Uma bucha de nylon auxilia na centralização e orientação do dedo frio.

A tampa superior e a base são providas de furos passantes que permitem a colocação de conectores para passagem de fios de termopar e entrada e saída de gás. Duas válvulas para gás permitem o controle da pressão e do fluxo de gás através do forno. Em todos os crescimentos realizados até o momento o fluxo é dirigido de baixo para cima. O suporte do tubo de quartzo possui a entrada para ligação às bombas de vácuo. Nessa entrada há uma válvula que permite manter o forno sob vácuo quando não está em uso mesmo com a bomba desligada.

O forno é fixado à base onde estão os sistemas de puxamento e rotação. A rotação do dedo frio é feita por um motor de corrente contínua e pode ser ajustada para velocidades entre 10 e 60 rpm. O puxamento é feito por um fuso acionado por motor com ajuste eletrônico da velocidade. Um tacômetro fornece a realimentação usada pelo circuito eletrônico. A velocidade de puxamento pode ser variada continuamente de 15 mm/h a 150 mm/h com estabilidade melhor que 5%.

O apêndice contém os desenhos com os detalhes e dimensões reais dos componentes do forno.

6.3 Sistemas de controle

Os principais parâmetros de controle do crescimento são a temperatura da resistência e a velocidade de puxamento do

Figura 6.3 - Sistemas de controle no crescimento de cristais por puxamento.

cristal. Geralmente a velocidade de rotação é fixada no início do crescimento e mantida constante até o fim. A figura 6.3 esquematiza as interações que ocorrem nos sistemas de controle desses parâmetros. O operador atua sobre os "set-points" baseado na observação visual do diâmetro do cristal e do menisco. Torna-se necessário que os sistemas de controle da temperatura e da velocidade de puxamento sejam estáveis

6.3.1 Controle de temperatura

A resistência do elemento de grafite é muito baixa e exige correntes altas. A temperatura de 600°C exige uma corrente de aproximadamente 65 A com uma tensão de pouco mais que 10 V. Por isso a alimentação é feita por um transformador abaixador de tensão cujo primário é conectado à rede através de um controlador de temperatura por tiristores. A realimentação é fornecida por um termopar de cromel-alumel colocado entre os elementos da resistência na altura da região central.

O controlador é do tipo proporcional+integral+diferencial e permite o ajuste da temperatura com oscilação menor que $0,5^{\circ}\text{C}$ para qualquer temperatura dentro da faixa de operação do forno. Estas oscilações são medidas no termopar de controle. A inércia térmica da resistência é pequena. A alteração rápida do set-point

em várias dezenas de graus é transferida e estabilizada em poucos segundos. Durante um crescimento uma variação de um grau no "set-point" da temperatura demora de 10 a 15 min para ser sentida como variação no diâmetro do cristal. Isso indica que as oscilações de controle que ocorrem na resistência não são sentidas pelo sistema cadinho-líquido-cristal cuja inércia é consideravelmente maior.

6.3.2 Puxamento e rotação

O puxamento e a rotação são acionados por motores de corrente contínua modelo MT-5010-048A procedente da Torque Systems Inc., Waltham, MA, USA. Esses motores possuem, acoplado ao seu eixo, um tacômetro que fornece uma tensão proporcional à velocidade de rotação. O acoplamento entre os motores e o dedo frio é feito por reduções de engrenagens e polias com correia dentada, de modo que a saída do tacômetro é uma indicação da velocidade real do dedo frio.

Construímos dois controladores do tipo proporcional esquematizados na figura 6.4. Cada controlador utiliza os quatro amplificadores operacionais do integrado CA324E. O sinal do tacômetro passa primeiro por um filtro do tipo passa-baixas e depois é comparado com a tensão determinada pelo potenciômetro de ajuste. O erro é amplificado e enviado ao motor. A velocidade é monitorada por voltômetros ligados diretamente às saídas dos tacômetros. Apesar da simplicidade esses controladores se mostraram bastante eficientes com variação de rotação menor que 5% em toda a faixa de utilização.

Figura 6.4 - Controlador para motores de puxamento e rotação.

Os dois controladores e uma fonte de alimentação regulada foram montados em uma mesma placa de circuito impresso, exceto o transformador de alimentação, os transistores de potência e os potenciômetros de ajuste do "set-point" que foram montados à parte. Um sistema de relés inseridos no circuito de alimentação do motor de puxamento e no respectivo tacômetro permitem a inversão do sentido de rotação. Assim a velocidade da semente pode ser controlada no puxamento do cristal e na aproximação inicial.

7 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Neste capítulo descrevemos os materiais e os procedimentos empregados no crescimento dos cristais de antimoneto de índio, na sua caracterização e na construção e caracterização do detector fotocondutor.

7.1 Materiais

O nutriente para os cristais foi sintetizado a partir de índio e de antimônio de alta pureza (99,9999%) fornecidos pela Alfa Products (Ward Hill, MA, USA). O índio em esferas com diâmetro variando de 2 a 6mm e o antimônio policristalino em pedaços de tamanhos variáveis. Apesar da alta pureza esses materiais não exigem cuidados especiais na estocagem.

O gás utilizado no crescimento foi uma mistura de 5% de H_2 e 95% de N_2 fornecido pela White Martins em cilindro tipo "D" (7,6 m³) padrão calibração. Esse gás passa por uma coluna de sílica-gel e, em alguns dos crescimentos, por um tubo de aço inox com 80 cm de comprimento mergulhado em nitrogênio líquido. Permanecendo resfriado durante todo o tempo de fluxo de gás, esse tubo funciona como uma armadilha ("trap") para resíduos de água.

Os reagentes utilizados nos processos de limpeza de cristais e cadinhos e nos ataques químicos para revelar defeitos foram do tipo P.A. (99,9%), fornecidos pela Merck. A água utilizada em soluções e nos processos de limpeza após ataque químico foi sempre destilada e deionizada, exceto na lapidação e no polimento quando foi utilizada água apenas destilada.

7.2 Crescimento dos cristais

7.2.1 Manutenção e montagem do forno

A carga do material é feita retirando-se a tampa superior e o tubo de quartzo. Isso expõe a resistência e o suporte do cadinho. As partes inferiores só ficam expostas quando retiramos o suporte do tubo, mas isso só precisa ser feito quando for necessário limpar ou executar a manutenção dessas partes, o que raramente acontece. Todos os componentes internos de aço ou quartzo são cuidadosamente limpos com acetona e remontados em seus lugares. Deve-se evitar o contato direto com as peças de grafite porque a contaminação com gordura é muito difícil de ser removida. A parede externa do tubo de quartzo também deve ser desengordurada antes que o forno seja aquecido.

O forno deve ser mantido fechado e sob vácuo sempre que não estiver em uso. Os elementos de grafite absorvem muitas moléculas presentes na atmosfera e podem se tornar fonte de futura contaminação. Uma maneira de reduzir esse efeito é aquecendo o forno durante algumas horas, sob vácuo, antes de carregar o nutriente. Sempre que o forno ficou aberto mais que o necessário para a carga do nutriente, ou sem ser utilizado por mais de uma semana, realizamos uma descontaminação mantendo uma temperatura de pelo menos 500°C durante quatro horas ou mais. Essa descontaminação pode ser associada à secagem final do cadinho como será descrito na próxima seção.

7.2.2 Preparação dos cadinhos

Para o crescimento de InSb utiliza-se cadinhos de grafite [63], quartzo jateado e recoberto com sílica coloidal [64], quartzo tratado com grafite [65,66] ou quartzo jateado e tratado com ácido [67]. O objetivo é fazer com que o nutriente não molhe o cadinho. Isso reduz a probabilidade de contaminação e no caso de crescimento por refinamento por zona ou Bridgman, melhora a qualidade do cristal [68]. Nos crescimentos por puxamento a adesão do material ao cadinho geralmente leva à quebra do mesmo durante o resfriamento.

Os nossos cadinhos foram feitos de quartzo, com diâmetro interno de 30 mm e 40 mm de profundidade. O tratamento de superfície interna constou de:

1. jateamento com areia da superfície interna até que se torne opaca e uniforme;
2. limpeza com metanol para eliminação de resíduos de gordura;
3. ataque com ácido fluorídrico 48% diluído em água na proporção 1:4 durante quinze minutos;
4. lavagem em água destilada e deionizada;
5. secagem em vácuo a 600°C durante pelo menos duas horas (usamos o próprio forno de crescimento).

Esse tratamento permite que todo o material restante no fundo do cadinho seja facilmente retirado, desde que o resfriamento ocorra de baixo para cima. Se ocorrer de cima para baixo a parte solidificada aprisiona o líquido no interior do cadinho. A solidificação do restante aumenta a pressão até que o fundo se rompa. Mantendo o fundo do cadinho na altura da região central da resistência durante o crescimento, o gradiente térmico aponta para baixo e promove a convecção. É necessário inverter o gradiente térmico no resfriamento. Para isso deslocamos o cadinho de modo que a superfície líquida esteja mais próxima da região mais quente da resistência, fazendo com que a solidificação

ocorra de baixo para cima. Por esse processo cada cadinho pode ser reaproveitado várias vezes.

7.2.3 Preparação das sementes

As sementes foram cortadas do corpo central de cristais crescidos anteriormente. As primeiras foram obtidas de material policristalino e eram de formato irregular com apenas duas faces cortadas paralelas e espessura de aproximadamente 3mm. À medida que os cristais foram sendo aprimorados as sementes puderam ser de qualidade melhor.

Figura 7.1 - Fixação da semente ao dedo frio.

Em sua forma final foram usadas barras monocristalinas cortadas no sentido do crescimento dos cristais, com seção transversal quadrada, lado de 3mm e comprimento variando de 1,5 a 3 cm. Estas sementes são submetidas ao processo de limpeza descrito por Murray [64]. Elas são colocadas em um recipiente, apoiadas em pedaços de quartzo ou vidro e atacadas durante alguns segundos por ácido nítrico com uma pequena mistura de ácido clorídrico. A reação é interrompida pela adição de mais ácido clorídrico. Depois, o cristal é lavado com água. Este processo é bastante eficiente na eliminação de impurezas superficiais.

A fixação da semente ao dedo frio é feita por meio de um pequeno parafuso e, quando sentido como necessário, reforçada por um fio de platina, conforme ilustrado na figura 7.1

7.2.4 Preparação do material e síntese do InSb

Nos primeiros crescimentos, mesmo tomando todas as precauções quanto à possível contaminação do material, o InSb líquido apresentava uma camada de impurezas em sua superfície que dificultava bastante o início do crescimento. Ao mergulhar a semente, essas impurezas formavam uma película que se dobrava para o interior do líquido impedindo a germinação. Em várias ocasiões ocorria uma falsa germinação, com uma camada de impurezas entre a semente e o cristal. Essa camada de impurezas era uma ligação bastante frágil e freqüentemente o cristal caía no líquido. Mesmo quando a camada de impurezas podia ser rompida e havia germinação, o material flutuante adería à superfície do cristal, algumas vezes na forma de pequenas esferas que giravam na região do menisco criando estrias horizontais.

Uma provável fonte para essas impurezas era o óxido de índio sempre presente na superfície desse metal. Como o material foi fornecido na forma de pequenas esferas, a superfície total era considerável. Para reduzir a superfície e eliminar o óxido excedente procedemos da seguinte maneira:

1. As esferas de índio foram colocadas em uma barquinha de quartzo cuja superfície interna foi tratada da mesma forma que a dos cadinhos para crescimento;
2. A barquinha foi colocada em um forno para crescimento por zona e o material foi totalmente fundido e aquecido até 900°C, isto é, acima da temperatura de decomposição do óxido de índio;
3. Depois de resfriada e retirada do forno, a barra foi limpa pela imersão em ácido nítrico a 65% e lavada com água deionizada.

Esse procedimento permite a obtenção de barras com aproximadamente 70g, que foram utilizadas na síntese do material. O antimônio foi utilizado sem nenhuma preparação.

A síntese do composto é feita imediatamente antes do crescimento. O cadinho tratado pelo procedimento descrito na seção 7.2.2 é mantido no forno evacuado até o momento da carga do material. Os dois elementos são colocados na proporção estequiométrica, com um acréscimo de menos de 0,5% de antimônio para compensar as perdas por evaporação. O forno é fechado, o dedo frio e a semente são introduzidos mas mantidos afastados do cadinho e o vácuo é reestabelecido. Depois que a pressão atinge novamente o equilíbrio, a válvula para o sistema de vácuo é fechada e estabelece-se o fluxo de gás entrando pelo fundo do forno e saindo pela tampa superior. Então, o controle de temperatura é acionado e o forno aquecido até 600°C. Todas as temperaturas indicadas referem-se à leitura no termopar colocado próximo à resistência. Vinte minutos depois que todo o material estiver fundido pode-se iniciar o crescimento.

7.2.5 Procedimento no crescimento

Depois da síntese abaixa-se a temperatura até aproximar-se da temperatura de crescimento (em torno de 560°C para o cadinho cheio) e aproxima-se a semente lentamente, com motor de rotação ligado, até alguns milímetros acima do líquido. Depois de mais alguns minutos mergulha-se um ou dois milímetros da semente e ajusta-se a temperatura até conseguir-se uma situação de equilíbrio.

O crescimento realiza-se com o ajuste adequado da temperatura e da velocidade de puxamento. Aumento da temperatura ou da

velocidade de puxamento diminuem o diâmetro do cristal e vice-versa. Embora variações na velocidade de puxamento sejam sentidas mais rapidamente pelo diâmetro do cristal, preferimos fazer o controle pelo ajuste na temperatura sempre que possível, porque assim manteríamos a velocidade linear de crescimento constante, o que preserva a homogeneidade da fase sólida. No início crescemos uma região de diâmetro pequeno (sempre menor que 3 mm) e aproximadamente um centímetro de comprimento, chamado de "pescoço". Depois fazemos com que o diâmetro aumente para o valor desejado.

Encerramos o crescimento de duas maneiras diferentes. Na primeira, aumentamos a velocidade de puxamento e a temperatura provocando uma diminuição no diâmetro do cristal até que se separe do líquido. Na outra, abaixamos rapidamente o cadinho criando uma superfície plana no fim do cristal.

Para resfriar o forno abaixamos o cadinho até o fundo da resistência e reduzimos lentamente a temperatura até que todo o material restante se solidifique. Depois reduzimos a temperatura até a ambiente em aproximadamente duas horas. Durante todo o tempo em que forno está acima de 200°C, mantemos o fluxo de gás constante. Abaixo dessa temperatura o forno é evacuado e o cristal só é retirado quando o forno estiver totalmente frio.

7.3 Caracterização

7.3.1 Limpeza, corte, lapidação e polimento

Os primeiros cristais apresentavam uma superfície externa bastante contaminada e precisavam ser limpos pelo processo descrito na seção 7.2.3 antes de qualquer processamento. Os cristais crescidos a partir de índio em barras dispensam esse tipo de limpeza.

Os cristais foram colados com cera em base de madeira e cortados com serra adiamantada circular sob fluxo de óleo. Cortamos pelo menos duas lâminas de cada cristal na direção perpendicular à do crescimento; uma próxima à semente e outra próxima à outra extremidade, com espessura em torno de 1 mm. Essas lâminas foram submetidas a lapidação, polimento e ataque químico para revelar a estrutura e os defeitos dos cristais e depois foram utilizadas na caracterização elétrica.

Cada lâmina foi lapidada manualmente sobre uma matriz de latão usando água como lubrificante e abrasivos do tipo carborundo na seqüência 1000, 1500 e 2000. Em outras peças utilizamos alumina de 15µm, 9µm e 3µm. Devido à baixa dureza do

InSb ($\approx 3,5$ na escala de Mohs) a lapidação é um processo relativamente rápido, cada fase necessitando de 10 a 15 min.

O polimento foi feito sobre matriz de pano usando alumina de $1\mu\text{m}$ e $0,3\mu\text{m}$ em suspensão em água. Aproximadamente 20 min são suficientes com cada abrasivo desde que não se produzam riscos na superfície. A possibilidade de riscos é reduzida se a superfície a ser polida for chanfrada em sua borda de modo a não apresentar cantos vivos. Esse chanfro é feito antes do processo de lapidação utilizando lixa d'água.

7.3.2 Caracterização elétrica

Em materiais semicondutores as propriedades elétricas são extremamente dependentes da presença de impurezas. A resistividade e o coeficiente Hall permitem o cálculo da concentração e da mobilidade dos portadores. Embora na presença de vários tipos de portadores a interpretação dessas medidas não seja simples, podem ajudar a determinar a qualidade do material.

7.3.2.1 O método van der Pauw

Utilizamos o método proposto por van der Pauw em 1958 [69] e que aplica-se a lâminas de formato arbitrário, espessura constante e sem furos isolados (superfície simplesmente conectada). Quatro contatos pontuais são feitos em posições arbitrárias na periferia das lâminas (figura 7.2). A resistência $R_{AB,CD}$ é definida como a razão entre a tensão entre os contatos D e C e a corrente que passa pelos contatos A e B. Prova-se que a resistividade do material é dada por

Figura 7.2 - Geometria dos contatos na técnica de Van der Pauw.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (7.1)$$

onde d é a espessura da lâmina e f é uma função apenas de $\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$. Quando as resistências forem aproximadamente iguais essa função pode ser aproximada por:

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^4 \left(\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right) \quad (7.2)$$

A mobilidade Hall μ_H pode ser determinada medindo-se a variação na resistência $R_{AC,BD}$ quando um campo magnético B , perpendicular à amostra, é aplicado:

$$\mu_H = \frac{d}{B} \frac{\Delta R_{AC,BD}}{\rho} \quad (7.3)$$

Então, podemos calcular (ver seção 2.3.2) o coeficiente Hall

$$R_H = \rho \mu_H \quad (7.4)$$

e a concentração de portadores

$$n = \frac{1}{R_H e} \quad (7.5)$$

7.3.2.2 Contatos e montagem da amostra

Os contatos nas amostras de InSb foram feitos com amálgama de índio e mercúrio. Esses contatos são feitos mergulhando-se um fio de índio em mercúrio e usando-se esse fio para aplicar o amálgama sobre a superfície do antimoneto de índio. Desde que a superfície seja regular e limpa esse tipo de contato quase sempre é ôhmico em semicondutores IV, II-VI e III-V para temperaturas de 77K a 300K [70]. Na gota formada mergulhamos um fio de cobre completando a ligação com o circuito.

A amostra foi colada com fita adesiva de face dupla em uma placa de circuito impresso. Soldados a essa placa, quatro fios de cobre são mergulhados nas gotas de amálgama formadas na periferia da amostra. A placa e a amostra são protegidas por duas peças de nylon mostradas na figura 7.3.

Para medidas a baixa temperatura o conjunto foi mergulhado em nitrogênio líquido. Essa solução para o resfriamento foi escolhida porque o conjunto e o recipiente para o nitrogênio podiam ser mantidos entre os polos do eletroímã nas medidas de efeito Hall. A resistência medida entre dois fios quaisquer na saída da placa nunca foi superior a 0.6Ω à temperatura ambiente e da ordem de 2Ω a 77K.

Figura 7.3 - Placa circuito impresso e capa de nylon utilizados como porta-amostra para as medidas elétricas.

7.3.2.3 Caracterização por corrente contínua

A caracterização dos primeiros cristais foi feita utilizando-se a montagem da figura 7.4. A alimentação é fornecida por uma fonte de corrente constante (Lake Shore Cryotronics). A corrente foi medida por um multímetro Fluke modelo 8050A e a tensão medida pelo microvoltímetro 150B da Keithley cuja impedância de entrada pode ser fixada em 100K Ω . O microvoltímetro é do tipo de zero central e permite o ajuste de um "offset" que é

Figura 7.4 - Circuito para caracterização elétrica com excitação por corrente contínua. As blindagens não estão indicadas.

adicionado à tensão de entrada.

Para cada medida é necessário ajustar-se o zero do microvoltímetro para corrente nula. Depois realizam-se medições para corrente nos dois sentidos e considera-se a média dos resultados.

O ajuste de zero é necessário porque os vários contatos entre materiais diferentes que existem no circuito são responsáveis pelo aparecimento de tensões devidas a gradientes de temperatura. A tensão resultante no microvoltímetro pode ser compensada pelo ajuste adequado da tensão de "offset".

Pelo mesmo motivo a corrente de excitação também deve ser a menor possível já que o aquecimento por efeito Joule pode alterar esses gradientes. Para correntes da ordem de dezenas de miliamperes esse efeito pode ser observado como uma lenta variação na tensão durante vários minutos. Em contrapartida correntes muito pequenas geram tensões também pequenas, comparáveis às flutuações devidas aos gradientes térmicos, fazendo com que esses efeitos tornem-se ainda mais importantes. Em nossos experimentos a corrente foi próxima a $500\mu\text{A}$.

A inversão no sentido da corrente tende a reduzir a possível influência de junções retificadoras.

7.3.2.4 Caracterização por corrente alternada

Grande parte dos problemas associados à estabilidade térmica do circuito de medição, encontrados na montagem descrita acima, pode ser eliminada empregando-se a técnica do "lock-in". O "lock-in" é um voltímetro de corrente alternada sintonizado para uma faixa estreita de frequência. Este é capaz de realizar medidas precisas de pequenos sinais, mesmo quando mascarados por ruídos até mil vezes mais fortes. A componente de corrente contínua e as componentes de frequências diferentes da frequência de sintonia são eliminadas. Desse modo podemos eliminar, pela escolha apropriada da frequência de excitação, os problemas envolvendo gradientes de temperatura descritos no parágrafo anterior.

O funcionamento do lock-in pode ser observado na figura 7.5. Um oscilador fornece a tensão, com frequência angular ω_R , aplicada à amostra através da resistência R e que serve como referência para o oscilador do lock-in (PLL). Este oscilador gera um sinal com frequência igual à da referência e com fase deslocada um ângulo ϕ , ajustado pelo operador. O sinal de frequência angular ω_s é amplificado e multiplicado pela referência. Na saída do circuito multiplicador encontramos, para

Figura 7.5 - Princípio do funcionamento do "lock-in" aplicado à caracterização elétrica pelo método van der Pauw.

cada componente ω_s do sinal, o resultado do deslocamento pela frequência de referência:

$$\cos(\omega_R t + \phi) \cos(\omega_s t) = \frac{1}{2} \cos[(\omega_R + \omega_s) t + \phi] + \frac{1}{2} \cos[(\omega_R - \omega_s) t + \phi]$$

O filtro de passa-baixas atenua todas as somas $(\omega_R + \omega_s)$ e as diferenças $(\omega_R - \omega_s)$ de todas as componentes do sinal cujas frequências não sejam muito próximas da frequência de referência. Como o filtro de passa-baixas pode ter constantes de tempo de até 100s, o "lock-in" pode rejeitar ruídos cuja frequência esteja afastada apenas 0,0025Hz da frequência de referência. A saída do filtro é amplificada e vai para o voltímetro de corrente contínua para leitura.

Quando o sinal gerado pelo oscilador PLL estiver em fase com o sinal de entrada, a leitura será máxima. Somando-se ou subtraindo-se 90° na defasagem anula-se a saída. O "lock-in" é calibrado de modo a fornecer o valor rms do sinal quando houver coincidência de fases.

A figura 7.6 mostra o circuito montado utilizando o "lock-in" mod. SR510 da Stanford Research Systems. A excitação é fornecida pelo oscilador interno do "lock-in" (OSC). A resistência R em série com a amostra limita a corrente que pode ser calculada a partir da tensão lida no voltímetro V. A leitura da tensão na amostra é realizada no modo diferencial entre as entradas A e B do "lock-in". A chave de onda permite a seleção do modo de ligação do oscilador e do "lock-in" à amostra, nas três posições necessárias para as medidas de resistividade e

Figura 7.6 -Circuito para caracterização elétrica por corrente alternada.

mobilidade Hall.

Os cabos que ligam o oscilador e o "lock-in" à caixa onde se encontra a chave de seleção são do tipo coaxial (70Ω) e da caixa ao porta-amostra utilizamos um cabo blindado com quatro fios. Como trabalhamos com corrente alternada as várias capacitâncias e indutâncias do circuito podem ter influência sobre o sinal medido. Para testar a influência da frequência na montagem, substituímos a amostra por uma ponte de quatro resistores de 1Ω cada, soldados à placa suporte entre contatos consecutivos: A-B, B-C, C-D e D-A. O valor esperado para as resistências $R_{AB,CD}$ e $R_{BC,DA}$ é, nesse caso, de $0,25\Omega$. Para frequências abaixo de 10KHz obtivemos valores bem próximos do esperado e independentes da frequência ($<3\%$ de variação). Para frequências maiores a resistência cresce de modo acentuado ($+10\%$ em 50KHz). Desse modo escolhemos frequências próximas a 5KHz para efetuar as medidas, desprezando possíveis efeitos do circuito.

Depois de atingidas as condições de temperatura e campo necessárias para cada medida, o procedimento seguido foi:

1. Aplicação da tensão de excitação;
2. Ajuste do ângulo de defasagem entre o sinal e a referência de modo que a leitura seja máxima. (Isto pode ser obtido de maneira mais eficiente acrescentando-se ou subtraindo-se 90° do ângulo para o qual a leitura é nula);

3. Leitura da tensão na resistência R;
4. Leitura da tensão no "lock-in".

7.4 Detetor de infravermelho

7.4.1 Construção e montagem do elemento sensível

Como foi descrito no capítulo 5 o elemento sensível fotocondutor é uma lâmina do material em um substrato isolante. Uma vez escolhido o material para o detetor, cortamos uma lâmina com aproximadamente 1mm de espessura. Esta lâmina foi colada com cera de abelha sobre uma matriz de latão e cercada por lâminas com mesma espessura também de antimoneto de índio. O conjunto é submetido a lapidação e polimento como descrito no parágrafo 7.3.1, acrescido de uma fase final de polimento sobre tecido, usando uma suspensão de sílica, ou de alumina de $0,05\mu\text{m}$, em uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 5%. Esse polimento permite a obtenção de uma superfície livre de imperfeições mesmo quando observada ao microscópio com aumento de 50 vezes.

As lâminas polidas são retiradas da matriz de latão e coladas sobre uma matriz de vidro com cola de epoxy (Cascopox). Inicia-se a lapidação com alumina até que a espessura seja menor que $0,1\text{mm}$. Segue-se a lapidação e o polimento descritos acima. A espessura final é da ordem de $25\mu\text{m}$.

O substrato é então cortado em barras com 1mm de largura e 1 cm de comprimento, cada uma sendo um elemento sensível. O elemento é colado sobre uma base de circuito integrado de 16 pinos de onde partem os fios para os contatos sobre o InSb que foram feitos com amálgama de índio e mercúrio, como descrito no parágrafo 7.3.2.2. Na confecção de detectores comerciais esses contatos normalmente são feitos com fios de platina soldados por termocompressão sobre uma camada de índio evaporada sobre o InSb. Na nossa montagem experimental, os contatos com amálgama mostraram-se satisfatórios, além de mais fáceis de fazer.

7.4.2 Caracterização

Para a caracterização do detetor montamos o sistema esquematizado na figura 7.7.

Como fonte de radiação utilizamos uma placa de alumínio enegrecida com fuligem de vela e aquecida por uma resistência. Um chopper modula a radiação que atinge o detetor e fornece a referência para o "lock-in".

Figura 7.7 - Sistema de caracterização do detetor de infravermelho.

O detetor foi montado sobre um soquete para circuito integrado "dual-in-line" de 16 pinos fixada no fundo de um tubo de metal com 3 cm de comprimento e 1,9 cm de diâmetro. As ligações ao circuito e à resistência de carga são montadas em uma placa de circuito impresso fixado ao soquete.

A intensidade da radiação na posição do detetor foi medida utilizando-se uma termopilha com sensibilidade de 0,16mV/mW (mod.557 36 fabricada pela Leybold-Heraeus, GMBH) colocada na posição do detetor. O gráfico apresentado na figura 7.8 mostra a intensidade em função da temperatura no termopar, fixado ao centro da placa enegrecida, para diversas distâncias entre a placa e a abertura da termopilha. A maior fonte de erro nessas medidas é a imprecisão na calibração da termopilha (0,16mV/W) e resulta em um erro de 6% em torno de cada ponto.

Figura 7.8 - Intensidade da radiação em função da temperatura lida no centro da placa aquecida e da distância, para a montagem de caracterização do detetor.

8 RESULTADOS E CONCLUSÕES

Nesse capítulo apresentamos o resultado de diversos experimentos de crescimento de cristais de antimoneto de índio efetuados no forno descrito no capítulo 6. A caracterização completa de um monocristal é um campo complexo e extenso tendo sido objeto de pesquisas intensivas em todo mundo, resultando em inúmeras técnicas que visam, a partir das medidas das propriedades do cristal, determinar a sua qualidade estrutural e química. Neste trabalho, concentramo-nos nas propriedades que mais diretamente associam-se à aplicação em detetores fotocondutores.

O cristal com propriedades mais adequadas, como maior resistividade e homogeneidade, preparado em nossos experimentos, foi escolhido para a fabricação de um protótipo de detetor fotocondutivo. A caracterização completa de um detetor de radiação também é uma tarefa complexa que exige técnicas e equipamentos bastante sofisticados. Neste trabalho objetivamos determinar a responsividade à radiação emitida por um corpo negro e comparar com os resultados esperados pela teoria apresentada no capítulo 5.

8.1 Caracterização dos cristais

8.1.1 Aparência e orientação dos cristais

Oito dos cristais crescidos são apresentados na figuras 8.1 e 8.2. Os cristais 3, 4, 4a, 4b e 5 foram crescidos a partir de índio sem o tratamento descrito na seção 7.2.4 e tiveram suas superfícies limpas com ácido antes de fotografadas (7.2.3). Os cristais mostrados na figura 8.2 foram crescidos com índio previamente tratado, dispensando a limpeza da superfície.

As massas e os diâmetros são bastante variados atingindo os valores máximos de 93g e 17.3mm no cristal 7. Os cristais 4, 4a e 7 tiveram o crescimento interrompido pelo aumento da velocidade de puxamento e da temperatura, resultando na forma final cônica. Os demais experimentos foram encerrados com o abaixamento repentino do cadinho, revelando sempre uma interface plana, ou, como pode ser observado nos cristais de diâmetro maior, ligeiramente convexa, isto é, com centro de curvatura no interior do cristal.

O cadinho utilizado pode conter até 150 g de material e, em geral, era apenas parcialmente aproveitado. Assim, os cristais 4, 4a e 4b foram crescidos a partir da mesma carga; o cristal 5

Figura 8.1 - Fotografias dos cristais 3, 4, 4a, 4b e 5.

utilizou o que sobrou dos crescimentos 3 e 4b; e o que sobrou dos crescimento 6 (que não aparece nas fotos) e 8 foi utilizado nos experimentos 7 e 9, respectivamente.

O pescoço que liga a semente ao cristal é extremamente frágil e, geralmente, quebra-se. Por isso não aparece na maioria das fotos.

O cristal 4b apresenta um pequeno achatamento que prolonga-se por todo o seu comprimento, sem definir propriamente uma faceta. Os demais têm seção transversal circular. Em todos eles pequenas estrias percorrem a face externa no sentido do comprimento.

Os cristais foram orientados pelo método Laue por reflexão com distância de 30 mm entre o cristal e o filme. A figura 8.3 apresenta as linhas de simetria que permitiram a orientação dos cristais 4, 6, 8 e 9 [71]. Em todos os casos a direção de

Figura 8.2 - Fotografias dos cristais 7, 8 e 9.

crescimento foi próxima de $[1,1,1]$. Isso, aliás, corresponde ao esperado, porque as sementes para os crescimentos 6 e seguintes foram obtidas através de cortes longitudinais do cristal 4.

8.1.2 Ataque químico e microestruturas

Seções transversais dos cristais foram polidas e atacadas por uma solução do tipo CP4 ($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{Ac}:\text{Acético}:\text{H}_2\text{O}$ 1,7:1:1:3,7) durante tempos que variaram de 20s a 1 mim.

A velocidade de dissolução depende da orientação. Assim, o risco mostrado na figura 8.4 adquire aparência diferente dependendo da orientação da face por onde passa. Além disso, a textura das faces também é diferente.

A figura 8.5 mostra "pits" observados na face de crescimento do cristal 7. É interessante observar que esses "pits" apresentam um ponto mais profundo bem definido. A face oposta, que aparece na figura 8.6, é formada predominantemente por orientações onde esses "pits" não são notados, mesmo em regiões com "twins". Situação semelhante é mostrada na figura 8.7, para a face de crescimento do cristal 8 em uma região próxima à semente. Esta face foi indentificada como $(1,1,1)$, e a falta de "pits" indica que trata-se de uma face terminada em átomos de antimônio [23]. Nas regiões do final do crescimento deste cristal existe uma grande face na orientação $(1,1,1)$ com poucas indicações de mudança de orientação na periferia. Como exposto no capítulo dois

Figura 8.3 - Reproduções dos pontos e linhas de simetria dos diagramas Laue para os cristais 4, 6, 8 e 9. Em todos a direção do eixo do cristal é $[1,1,1]$.

essa é uma das direções de crescimento mais simples.

As figuras 8.8 e 8.9, mostram duas regiões com "etch pits" na face oposta à de crescimento, próxima à semente do cristal 9, com baixa e alta concentração, respectivamente. Nota-se que surgem dois tipos de formação, a primeira idêntica à mostrada na figura 8.5 são "etch pits" que revelam discordâncias, a segunda são formações planas, de contorno irregular e que parecem ser mais altas que o fundo do cristal.

Figura 8.4 - Seção transversal do cristal 4a após ataque químico.

Figura 8.5 - "Pits" na face de crescimento do cristal 7.

Figura 8.6 - "Twins" na face oposta à de crescimento do cristal 7.

Figura 8.7 - Várias orientações na face de crescimento do cristal 8, próximo à semente.

Figura 8.8 - Região com baixa concentração de "pits" no cristal 9.

Figura 8.9 - Região com alta concentração de "pits" no cristal 9.

8.1.3 Resistividade e coeficiente Hall

As medidas de resistividade e coeficiente Hall foram feitas em discos cortados transversalmente dos cristais, com espessuras que variam de 0,64mm (9-F) a 1,24mm (8-S). A tabela 8.1 contém os resultados das medidas realizadas com corrente contínua e a tabela 8.2 os resultados obtidos com corrente alternada.

Os dois métodos que foram aplicados à amostra 5-S apresentam boa concordância em seus resultados, exceto para a resistividade a 77K. Foram justamente essas medidas que nos fizeram optar pelo método de corrente alternada, devido, principalmente, aos problemas com flutuações descritos na seção 7.3.2, e à concordância dos resultados para as demais situações. Estes fatores justificaram plenamente o emprego deste método.

Tabela 8.1

Caracterização elétrica com corrente contínua.

O sufixo S indica amostra próxima à semente e F próxima ao fim.

O campo magnético é de 5,4 KG.

Amostra	ρ (m Ω .cm)	R_H (cm ³ /C)	μ_H (cm ² /V.s)	n (cm ⁻³)	Temp.
3-S	5.0				ambi- ente
3-F	5.0				
4-S	4.4	316	7.3x10 ⁴	2.0x10 ¹⁶	
4-F	4.2	296	7.1x10 ⁴	2.1x10 ¹⁶	
4a-F	4.1	293	7.1x10 ⁴	2.1x10 ¹⁶	
4b-S	4.0	290	7.2x10 ⁴	2.2x10 ¹⁶	
4b-F	3.7	273	7.4x10 ⁴	2.3x10 ¹⁶	
5-S	4.7	317	6.7x10 ⁴	2.0x10 ¹⁶	
5-F	4.3	274	6.4x10 ⁴	2.3x10 ¹⁶	
3-S	26				N ₂ liq.
3-F	12.5				
4-S	8.2	945	1.2x10 ⁵	6.6x10 ¹⁵	
4-F	6.5	706	1.1x10 ⁵	8.8x10 ¹⁵	
4a-F	6.5	790	1.2x10 ⁵	7.9x10 ¹⁵	
4b-S	6.4	768	1.2x10 ⁵	8.1x10 ¹⁵	
4b-F	4.7	552	1.2x10 ⁵	1.1x10 ¹⁶	
5-S	11.6	1053	9.5x10 ⁴	5.9x10 ¹⁵	
5-F	5.5	513	9.3x10 ⁴	1.2x10 ¹⁶	

Tabela 8.2

Caracterização elétrica com corrente alternada.

O sufixo S indica amostra próxima à semente e F próxima ao fim.

O campo magnético é de 6,4 KG.

Amostra	ρ (m Ω .cm)	R_H (cm ³ /C)	μ_H (cm ² /V.s)	n (cm ³)	Temp.
5-S	4.8	305	6.3x10 ⁴	2.0x10 ¹⁶	ambi- ente
7-S	3.8	245	6.4x10 ⁴	2.5x10 ¹⁶	
7-F	2.9	168	5.8x10 ⁴	3.7x10 ¹⁶	
8-S	4.9	340	6.9x10 ⁴	1.8x10 ¹⁶	
8-F	4.6	314	6.9x10 ⁴	2.0x10 ¹⁶	
9-S	4.4	310	7.0x10 ⁴	2.0x10 ¹⁶	
9-F	3.9	256	6.5x10 ⁴	2.4x10 ¹⁶	
5-S	14.1	1052	7.5x10 ⁴	5.9x10 ¹⁵	N ₂ liq.
7-S	5.4	600	1.1x10 ⁵	1.0x10 ¹⁶	
7-F	2.6	216	8.3x10 ⁴	2.9x10 ¹⁶	
8-S	14.2	2548	1.8x10 ⁵	2.4x10 ¹⁶	
8-F	9.0	1509	1.7x10 ⁵	4.1x10 ¹⁵	
9-S	7.8	1106	1.4x10 ⁵	5.6x10 ¹⁵	
9-F	5.7	740	1.3x10 ⁵	8.4x10 ¹⁵	

É bastante difícil avaliar os erros envolvidos nessas medidas. Considerando-se a precisão dos aparelhos e as oscilações que ocorriam durante as medidas, esse erro é menor que 5% para as medidas de resistividade à temperatura ambiente e para a temperatura do nitrogênio líquido com corrente alternada. Entretanto, para a temperatura do nitrogênio líquido, o erro nas medidas com corrente contínua pode atingir até 12%. Nas medidas do coeficiente Hall a imprecisão no campo magnético é da ordem de 5%, mas os valores maiores nas tensões reduzem consideravelmente o erro nas medidas de tensão de modo que essas medidas podem conter um erro sistemático da ordem de 5%. Os erros devidos aos contatos também podem ser significativos, mas medidas com montagens diferentes não revelaram variações maiores que 6% o que está dentro da faixa de imprecisão definida anteriormente.

Os valores de resistividade e coeficiente Hall obtidos estão em boa concordância com os valores indicados na literatura [25] para concentração de impurezas da ordem de 10¹⁶cm⁻³.

A alta mobilidade encontrada a 77K para todas as amostras indica que todos os cristais são do tipo n, porém as concentrações devem ser tratadas com cuidado porque tratam-se de concentrações de portadores; a concentração total de impurezas pode ser maior. Como o material de partida é de pureza N6, se não houvesse contaminação durante o crescimento a concentração final de impurezas deveria ser da ordem de 10^{18}cm^{-3} . Devemos, ainda, considerar que nem todas impurezas são eletricamente ativas.

Para todos os cristais podemos observar um aumento na concentração de portadores entre a região próxima à semente e o fim do cristal. Isto era esperado, uma vez que os coeficientes de distribuição são muito menores que a unidade para uma grande quantidade de impurezas (tabela 2.4). Durante o crescimento há um acúmulo dessas impurezas no líquido, fazendo com que aumentem as concentrações no sólido.

8.2 Responsividade do fotodetetor

As medidas elétricas permitiram selecionar o cristal 8 como o mais adequado para a confecção do fotodetetor. O elemento sensível produzido apresenta as seguintes características:

comprimento entre contatos: 8,8 mm,
largura: 1,0 mm,
espessura: 25 μm ,
resistência entre contatos: 10 Ω .

A figura 8.10 mostra a responsividade do detetor à energia incidente total emitida por um corpo negro com temperatura próxima de 500K em função da frequência de modulação. Essas medidas foram efetuadas com resistência de carga de 10 Ω e corrente de 60mA. Esses pontos sugerem uma rápida queda com a frequência, o que é característico de detetores térmicos. Os detetores fotocondutivos de InSb têm responsividade constante até frequências superiores a 500KHz [25]. A justificativa é que, como o elemento sensível está montado sobre uma placa de vidro com 3mm de espessura, a energia incidente não é dissipada satisfatoriamente e provoca um aumento na temperatura e na concentração intrínseca de portadores. Assim, surge um sinal "térmico" que se sobrepõe e ultrapassa o sinal fotocondutivo para frequências baixas. Para frequências altas o sinal térmico deve se cancelar, restando apenas o fotocondutivo.

A tabela 8.3 contém as medidas realizadas para frequências maiores que 300Hz. A temperatura indicada é a medida no termopar colocado no centro da placa aquecida. A coluna R_A apresenta a responsividade que o detetor ideal teria à radiação monocromática com comprimento de onda igual ao comprimento de onda de corte,

Figura 8.10 - Responsividade do protótipo à radiação total incidente em função da frequência de modulação.

quando apresentasse a responsividade indicada na coluna R_T à radiação de corpo negro. A relação entre essas duas responsividades foi desenvolvida no capítulo 5 (equação 5.26). Apesar do grande número de suposições envolvidas nessa transformação, ela nos permite comparar os valores medidos com os valores calculados pela equação 5.8. Utilizando-se a mobilidade medida para o cristal 8, e aceitando-se o tempo médio de vida como de 2×10^{-7} s, a responsividade do detector ideal em circuito aberto seria $2,6 \times 10^{-2}$ V/W. Para resistência de carga igual à do detector esse valor deve ser dividido por dois, dando $1,3 \times 10^{-2}$ V/W. Este valor é cerca de 4 vezes maior que os valores medidos, porém, levando-se em conta todas as aproximações feitas, esse resultado é consistente. Resta observar que a responsividade dos detectores comerciais também é de cerca de um terço da calculada por Kruse [25].

Tabela 8.3
 Responsividade do protótipo de detetor.
 R_{λ} foi calculado para $\lambda = 6,6\mu\text{m}$.

f (Hz)	T (K)	R_T (10^{-4}V/W)	R_{λ} (10^{-3}V/W)
377	549	10.4	3.5
382	549	10.0	3.4
389	549	9.5	3.2
395	549	9.8	3.3
396	549	9.5	3.2
398	549	9.1	3.1
398	548	9.9	3.3
399	548	9.7	3.2
401	548	9.2	3.1
407	548	9.3	3.1
408	548	9.4	3.2
411	549	9.0	3.0

8.3 Conclusões

Neste trabalho projetamos, construímos e testamos um forno para crescimento de cristais pela técnica de puxamento. O material escolhido e sua aplicação em detetor fotocondutor são bastante exigentes quanto aos índices de contaminação devida a agentes externos, embora não seja exigente quanto à manutenção de estequiometria. Os resultados obtidos com os cristais indicam que o equipamento desenvolvido neste trabalho é bastante eficiente na produção de cristais metálicos e semicondutores com baixo ponto de fusão e que pode ser utilizado para uma grande quantidade de materiais com níveis de contaminação bastante baixos.

Os resultados obtidos na preparação dos monocristais semicondutores mostram que estes são homogêneos e de boa qualidade estrutural. Entretanto, o método de preparação pode ser otimizado se o material inicial sintetizado passar por um tratamento prévio como refinamento por zona e se as sementes forem cuidadosamente selecionadas e orientadas.

O detetor construído visa apenas comprovar a qualidade do material crescido. A comparação da responsividade medida com a prevista teoricamente indica que, dopando-se o material para torná-lo do tipo p (a dopagem com gérmanio é a mais usual) e

melhorando a eficiência da dissipação de calor, traria um considerável aumento da responsividade. A produção de detetores para operar à temperatura do nitrogênio líquido também é factível, utilizando como elemento ativo os monocristais preparados e caracterizados neste trabalho.

8.4 Sugestões para o próximo trabalho

O equipamento construído e a experiência adquirida na realização deste trabalho poderão ser bem aproveitados em vários trabalhos futuros. De realização imediata podemos sugerir:

1. **Aprimoramento dos monocristais de InSb.** Os monocristais de InSb poderão ser de qualidade ainda melhor se o nutriente passar por um processo de pré-purificação (pré-evaporação de contaminantes mais voláteis e refinamento por zona). A utilização de atmosfera de hidrogênio puro também reduziria a contaminação por óxidos.
2. **Crescimento de monocristais de InSb dopados.** A aplicação em detetores fotocondutores é muito mais eficiente em material do tipo-p, que pode ser facilmente conseguido pela dopagem com germânio. Outros materiais dopados também podem ser facilmente obtidos.
3. **Novos materiais.** O equipamento construído pode ser utilizado na produção de monocristais de metais e semicondutores. Seria bastante interessante o crescimento de GaSb e das ligas $Ga_xIn_{1-x}Sb$, $Al_xIn_{1-x}Sb$ e $Al_xGa_{1-x}Sb$, também para aplicações em fotodetetores.
4. **Otimização dos detetores fotocondutores.** Um problema a ser resolvido é o aumento da eficiência da dissipação térmica dos detetores. Isso pode ser conseguido com a redução da espessura do substrato de vidro ou pela utilização de outros materiais como germânio de alta resistividade. Essa última modificação também permitiria a construção de detetores para trabalhar à temperatura do nitrogênio líquido.

9 REFERÊNCIAS

- [1] Sirota, N.N. - *Heats of formation and temperatures and heats of fusion of compounds AIIIBV*.
In: "Semiconductors and Semimetals", vol.4, ed. Willardson, R.K. e Beer, A.C. (New York, Academic Press, 1968).
- [2] Attard, A.E. e Azároff, L. V. - J.Appl.Phys. **34** (1963), 774.
- [3] Giesecke, G. e Pfister, H. - Acta Cryst. **11** (1958), 369.
- [4] Giesecke, G. - *Lattice constants*.
In: "Semiconductors and Semimetals", vol.2, ed. Willardson, R. K. e Beer, A. C. (New York, Academic Press, 1966).
- [5] Potter, R.F. - Phys.Rev. **103** (1956), 47.
- [6] Mac Rae, A. U. e Gobeli - *Low energy electron diffraction studies*.
In: "Semiconductors and Semimetals", vol.2, ed. Willardson, R. K. e Beer, A. C. (New York, Academic Press, 1966).
- [7] Dewald, F.J., J.Electrochemical Soc., **104** (1957), 244.
- [8] Lavine, M.C., Rosenberg, A.J. e Gatos, H.C., - J.Appl.Phys., **29** (1958), 1131.
- [9] Gatos, H.C., Moody, P.L. e Lavine, M.C. - J.Appl.Phys., **31** (1960), 212.
- [10] Cullity, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction" (Reading, Addison-Wesley Publishing Co., 1978).
- [11] Mullin, J. B. - *Characterization of III-V compounds*.
In: "Crystal Growth of Electronic Materials", ed. Kaldis, E. (Amsterdam, North-Holland, 1985).
- [12] Zulehner, W. e Huber, D. - *Czochralski-grown silicon*.
In: "Crystals Growth, Properties and Applications", vol.8, (Berlin, Springer-Verlag, 1982).
- [13] Holt, D. B. - *Assessment of crystalline perfection*.
In: "Crystal Growth", ed. Pamplin, B. (Oxford, Pergamon Press, 1980).
- [14] Gatos, H.C., Finn, M.C. e Lavine, M.C. - J.Appl.Phys. **32** (1961), 1174.
- [15] Laks, D.B., Magri, R. e Zunger, A. - Solid State Commun. **83** (1992), 21.
- [16] Bassani, F. - *Methods of band calculations applicable to III-V compounds*.
In: "Semiconductors and Semimetals", vol. 1, ed. Willardson, R. K. e Beer, A. C. (New York, Academic Press, 1966).
- [17] Chelikowski, J. R., Cohen, M. L. - Phys.Rev. B **14** (1976), 556.

- [18] Kane, E. O. - J.Phys.Chem.Solids. 1 (1957), 249.
- [19] Parmenter, R. H. - Phys.Rev. 100 (1955), 573.
- [20] Cohen, M. L. e Bergstresser, T. K. - Phys.Rev. 141 (1966), 789.
- [21] Long, D. - *Energy band structures of mixed crystals of III-V compounds*.
In: "Semiconductors and Semimetals", vol.1, ed. Willardson, R. K. e Beer, A. C. (New York, Academic Press, 1966).
- [22] Camassel, J. e Auvergne, D. - Phys.Rev. B 12 (1975), 3258.
- [23] Hulme, K.F. - *Indium antimonide*.
In: "Materials Used in Semiconductor Devices", ed. Hogarth, C.A. (New York, Interscience Publishers, 1965).
- [24] Hilsum, C. - *Some key features of III-V compounds*.
In: "Semiconductors and Semimetals", vol.1, ed. Willardson, R. K. e Beer, A. C. (New York, Academic Press, 1966).
- [25] Kruse, P. W. - *Indium antimonide photoconductive and photoelectromagnetic detectors*.
In: "Semiconductors and Semimetals", vol.5, ed. Willardson, R. K. e Beer, A. C. (New York, Academic Press, 1970).
- [26] Ehrenreich, H. - J.Phys.Chem.Solids, 9 (1959), 129.
- [27] Ehrenreich, H. - J.Appl.Phys. 32 (1961), 2155.
- [28] Baranskii, P.I., Gorodnockk, O.P. - Phys.Status Solidi 35 (1969) K123.
- [29] Antoncik, E. e Tauc J. - *Quantum efficiency of the internal photoelectric effect in InSb*.
In: "Semiconductors and Semimetals", vol.2, ed. Willardson, R. K. e Beer, A. C. (New York, Academic Press, 1966).
- [30] Zitter, R.N., Strauss, A.J. e Attard. A.E. - Phys.Rev. 115 (1959), 266.
- [31] Nachtrieb, N. H. e Clement, N. - J. Phys. Chem. Solids 17 (1960), 1.
- [32] Glazov, V.M., Chizhevskaja, S.N. e Glagoleva, N.N., "Liquid Semiconductors" (New York, Plenum Press, 1969).
- [33] Stuckes, A.D. - Phys.Rev. 107 (1957), 427.
- [34] Andreeta, J.P. - Livre Docência, em preparação.
- [35] Pamplin, B.R. - *Introduction to crystal growth methods*.
In: "Crystal Growth", ed. Pamplin, B.R. (Oxford, Pergamon Press, 1980).
- [36] Jackson, K.A. - *Theory of melt growth*.
In: "Crystal Growth and Characterization", ed. Ueda, R. e Mullin, J.B. (Amsterdam, North-Holland Publishing Co., 1975).

- [37] Flemings, M.C., "Solidification Processing" (New York, McGraw-Hill Book Co., 1974).
- [38] Bennema, P. e Gilmer, G.H. - *Kinetics of crystal growth*.
In: "Crystal Growth: An Introduction", ed. Hartman, P.
(Amsterdam, North-Holland Publishing Co., 1973).
- [39] Ookawa, A. - *Physical interpretation of nucleation and growth theories*.
In: "Crystal Growth and Characterization", ed. Ueda, R. e Mullin, J.B. (Amsterdam, North-Holland Publishing Co., 1975).
- [40] Ming, N., Tsukamoto, K., Sunagawa, I. e Chernov, A.A. - *J.Crystal Growth* **91** (1988), 11.
- [41] Jin, J., Ming, N. e Chernov A.A. - *J.Crystal Growth* **98** (1989), 341.
- [42] Chernov, A.A., "Modern Crystallography III - Crystal Growth" (Berlin, Springer-Verlag, 1984).
- [43] Czochralski, J. - *Z.Phys.Chem.* **92** (1917), 219.
- [44] Czochralski, J. - *Z.anorg.Chem.* **144** (1925), 131.
- [45] T.F.Ciszek - *Silicon for Solar Cells*.
In: "Crystal Growth of Electronic Materials", ed. E.Kaldis (Amsterdam, North-Holland, 1985).
- [46] Hurle, D.T.J. - *Stability of melt growth processes*.
In: "Crystal Growth of Electronic Materials", ed. E.Kaldis (Amsterdam, North-Holland, 1985).
- [47] Hurle, D.T.J., Joyce, G.C., Ghassempoory, M., Crowley, A.B. e Stern, E.J. - *J.Crystal Growth* **100** (1990), 11.
- [48] Wenzl, H., Fattah, A. e Uelhoff, W. - *J.Crystal Growth* **36** (1976), 319.
- [49] Wenzl, H., Fattah, A., Gustin, D., Mihelcic, M. e Uelhoff, W. - *J.Crystal Growth* **43** (1978), 607.
- [50] Surek, T. - *Scripta Met.* **10** (1976), 425.
- [51] Satunkin, G.A., Tatarchenko, V.A. e Shaitanov, V.I. - *J.Crystal Growth* **50** (1980), 133.
- [52] Tsivinskii, S.V. - *Inzh.Fizicheski Zhurnal* **5** (1962), 59.
- [53] Mika, K. e Uelhoff, W. - *J.Crystal Growth* **30** (1975), 9.
- [54] Surek, T. - *J.Appl.Phys.*, **47** (1976), 4384.
- [55] Kim, K.M., Witt, A.F. e Gatos, H.C. - *J.Electrochemical Soc.*, **119** (1972), 1218.
- [56] Carruthers, J.R. - *J.Crystal Growth* **32** (1976), 13.

- [57] Carruthers, J.R. e Witt, A.F. - *Transiente segregation effects in Czochralski growth*.
In: "Crystal Growth and Characterization", ed. Ueda, R. e Mullin, J.B. (Amsterdam, North-Holland, 1975).
- [58] Zitter, R.N. - *Phys.Rev.* 112 (1958), 852.
- [59] Zitter, R.N., Strauss, A.J. e Attard, A.E. - *Phys.Rev.* 115 (1959), 266.
- [60] Moss, T.S. - *Photoconduction in III-V compounds*.
In: "Semiconductors and Semimetals", vol.2, ed. Willardson, R.K. e Beer, A.C. (New York, Academic Press, 1966).
- [61] Kruse, P.W. - *The photon detection process*.
In: "Optical and Infrared Detectors", ed. Keyes, R.J. (Berlin, Springer-Verlag, 1977).
- [62] Kingston, R.H., "Detection of Optical and Infrared Radiation" (Berlin, Springer-Verlag, 1978).
- [63] Tarján, I. e Mátrai, M., "Laboratory Manual on Crystal Growth" (Budapest, Akadémiai Kiadó, 1972).
- [64] Murray, A. R. - *Purification of indium antimonide*.
In: "Purification of Organic and Inorganic Materials", ed. Zief, M. (New York, Marcel Dekker, 1969).
- [65] Bagai, R. K., Seth, G. L. e Borle, W. N. - *Indian J.Pure & Appl.Phys.* 21 (1983), 441.
- [66] Ohno, I., Iwasaki, N. e Yoneyama, T. - *Jap.J.Appl.Phys.* 18 (1979), 285.
- [67] Costa, E. M. - *Estudo da Obtenção e Caracterização de Monocristais de InSb pelo Método de Czochralski* - Dissertação de mestrado (Porto Alegre, UFRGS, 1989).
- [68] Duffar, T., Paret-Harter, I. e Dusserre, P. - *J.Crystal Growth* 100 (1990), 171.
- [69] van der Pauw, L.J. - *Philips Res.Rep.* 13 (1958), 1.
- [70] Hill, R., Richardson, D. e Wilson, S. - *J.Phys.D: Appl.Phys.* 5 (1972), 185.
- [71] Wood, E.A., "Crystal Orientation Manual" (New York, Columbia University Press, 1963).

APÊNDICE

Detalhamento do projeto do forno*

* ver figura 6.1

Raspas para O'ring:
2-121 e 2-264 (Parker)

FORNO CZOCHRALSKI
Base

Forno Czochralski GCC-DFCM-IFQSC
Tampa superior

Forno Czochralski GCC-DFCM-IFQSC
Haste e porca de ajuste

Forno Czochralski GCC-DFCM-IFQSC
Compressor de o'ring

FORNO CZOCHRALSKI
Eletrodo

Forno Czochralski GCC-DFCM-IFQSC
Suporte da Resistência

A = 15.3
B = 1.0
C = 4.6
D = 9.7

Forno Czochralski GCC-DFCM-IFQSC
Resistencia

A. Superior

B. Inferior

Forno Czochralski GCC-DFCM-IFQSC
Contatos para suporte da resistência

Forno Czocharalski GCC-DFCM-IFQSC

Flange e bucha inferiores

Forno Czochralski GCC-DFCM-IFQSC
Caixa para balança

Forno Czochralski GCC-DFCM-IFQSC
Dedo frio

Forno Czochralski GCC-DFCM-IFQSC
Eixo e suporte do cadinho