UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

AD 11/10
A

Influência do Campo Elétrico na Segregação
de Dopantes durante o processo de cresci -
mento de cristais pelo método de
Czochralski.

Edson Salvador Octaviano

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São
Carlos, USP, para obtenção do
título de Doutor em Ciências
(Física Aplicada).

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta

São Carlos - São Paulo

1991

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE EDSON SALVADOR OCTAVIANO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14/11/1991

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Pedro Andreeta

Prof. Dr. Michel André Assentien

Prof. Dra. Maria Cristina Terrile

Prof. Dr. Spero Penha Morato

Prof. Dr. Paulo Cesar de Camargo

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Pedro Andreeta , pela sua valiosa orientação neste trabalho.

Ao Cassio e Roberto pelo apoio técnico.

Aos Profs. Julio (UNESP - Araraquara) e Otaciro (IFQSC - Biofísica) pelas medidas de concentração.

Ao Sr. João Frigo pelo grande apoio técnico e amizade.

Ao Gallo, Matteo e Itamar pela amizade e discussões.

Ao Samuel pelos desenhos e a Isabel pela ajuda constante.

Aos professores, colegas, secretárias, bibliotecárias e demais funcionários do Departamento de Física e Ciência do Materiais do IFQSC, que contribuíram para a realização do presente trabalho.

INDICE

Resumo	i
Abstract	ii
Introdução	iii
Capítulo I - Considerações gerais	1
Introdução	1
1 - Velocidades	1
1.1 - Velocidade de Puxamento	1
1.2 - Velocidade de Abaixamento da Fase Fundida	1
1.3 - Velocidade de Crescimento	2
1.4 - Velocidade Adicional	3
2 - A Camada de Contorno	3
3 - A Interface Sólido/Líquido	5
4 - Influência da Taxa de Rotação e da Velocidade de Crescimento na Forma da Interface Sólido/ /Líquido	8
5 - Subresfriamento Constitucional	10
6 - Efeito Peltier	14
7 - Efeito Seebeck	17
8 - Efeito Global	19
Capítulo II - Propriedades e Estrutura do LiNbO_3 e do Si:Al	22

1 - Estrutura e Propriedades do LiNbO_3	22
1.1.a - Propriedades do LiNbO_3	22
1.1.b - Estrutura Cristalina do LiNbO_3	22
1.1.c - Posição dos íons dopantes na estrutura do LiNbO_3	23
1.2 - Propriedades e Estrutura do Si	24
1.2.a - Propriedades do Si	24
1.2.b - Estrutura Cristalina do Si	25
1.2.c - Posição dos íons dopantes na estrutura do Si	26
Capítulo III - O Coeficiente de Segregação e a Incorporação de Dopantes	27
1 - Introdução	27
2 - A Teoria de Burton , Prim e Slichter	28
3 - A Teoria de Trainor e Bartlett	32
Capítulo IV - A Influência do Campo Elétrico na Segregação de Dopantes Durante o Processo de Crescimento de Cristais - Caso I : Materiais óxidos	35
1 - Introdução	35
2 - Um novo Modelo: A Teoria de Burton, Prim e Slichter Modificada pela Ação de um Campo Elétrico	37
3 - Resultados Experimentais	57

4 - Aplicação e Resultados	61
Capítulo V - Influência do Campo Elétrico na Segre- gação de Dopantes Durante o Processo de Crescimento de Cristais - Caso II : Ma- teriais Semicondutores	65
1 - Introdução	65
2 - Mudanças na Velocidade de Crescimento por Efeito Peltier	65
Capítulo VI - Procedimentos Experimentais	73
1- Crescimento de LiNbO ₃	73
2 - Orientação de Domínios em LiNbO ₃	74
3 - Crescimento de Cristais Dopados	78
4 - Resultados Experimentais Obtidos	78
5 - Crescimento de Si	80
6 - Resultados Experimentais Obtidos	82
6.1 - Cristais Puros	82
6.2 - Cristais Dopados	83
7 - Medida da Concentração de Cr em LiNbO ₃	93
8 - Medida da Concentração de Al em Si	97
Capítulo VII - Aplicação dos Modelos Propostos aos Resultados Experimentais Obtidos	100
7.1 - Introdução	100
7.2 - Caso I - Materiais óxidos	100

7.3 - Caso II - Materiais Semicondutores	102
7.4 - Efeito da Velocidade de Crescimento e da Velocidade de Rotação nas Constantes a , b, α e β	103
7.5 - Determinação Experimental da Influência das Velocidades de Crescimento e de Ro- tação nas Constantes a, b, α e β	104
7.5.1 - Caso I - Materiais óxidos	105
7.5.2 - Caso II- Materiais Semicondutores	107
Capítulo VIII - Discussão e Conclusão	108
Apêndice A -	111
Apêndice B -	114
Apêndice C -	118
Bibliografia -	119

RESUMO

Em processos de crescimento de cristais pelo método de Czochralski, é observado que um campo elétrico aplicado ao cristal durante o processo de crescimento, modifica a quantidade de dopante incorporada ao cristal. É desenvolvido um modelo, baseado na teoria de Burton, Prim e Slichter, levando-se em consideração as duas classes de material envolvidas, os óxidos e os semicondutores, e os efeitos produzidos pelo campo elétrico, eletromigração, subresfriamento constitucional, Efeito Peltier e Efeito Seebeck. Resultados experimentais obtidos em crescimentos de $\text{LiNbO}_3\text{:Cr}^{203}$ e Si:Al são usados para aplicação do modelo.

ABSTRACT

In crystal growth processes through the Czochralski method, it is observed that an electrical field applied to the crystal during the growth process modifies the quantity of the dopant incorporated to the crystal. A model is developed based on Burton, Prime and Slichter's theory, taking into consideration two classes of materials, the oxides and the semiconductors, and the effects produced by the electrical field, electromigration, constitutional supercooling, Peltier Effect, Seebeck Effect. Experimental results obtained from the growth of the $\text{LiNbO}_3\text{:Cr}^{2+}$ and Si:Al singlecrystals are used to the model application.

INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é obter através de uma abordagem original, uma explicação quantitativa para a adsorção de dopantes em que um campo elétrico é aplicado aos cristais durante o processo de crescimento.

Este estudo é desenvolvido devido a importância de se conhecer o perfil da concentração de dopantes em uma amostra, e de como alterá-lo corretamente durante o processo de crescimento, pois as propriedades óticas, elétricas, acústicas, etc, estão intimamente relacionadas com as quantidades de dopantes incorporadas, além deste conhecimento ser fundamental para uma otimização das propriedades dos materiais para aplicações tecnológicas.

Trataremos o assunto em duas partes; uma relacionada com os materiais óxidos (tipo LiNbO_3), em que o campo elétrico produz um fluxo de íons dopantes (eletromigração) associado ao fenômeno do Subresfriamento Constitucional que produz mudanças na velocidade de crescimento e na quantidade de dopante adsorvida; e em outra parte com respeito aos materiais semicondutores (tipo Si, Ge), em que o Efeito Peltier produz essas mesmas mudanças.

CAPÍTULO I : CONSIDERAÇÕES GERAIS

INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos alguns tópicos que serão importantes para a compreensão dos fenômenos relacionados a incorporação de dopantes e ao perfil de concentração nos materiais.

1 - VELOCIDADES

Para descrevermos o processo de crescimento de maneira clara, devemos diferenciar as várias velocidades envolvidas no processo.

1.1 - VELOCIDADE DE PUXAMENTO - é a velocidade de subida do dedo frio (em crescimentos por Czochralski, CZ), ou seja, é a velocidade desenvolvida pelo aparelho de crescimento para puxamento do cristal da fase fundida.

1.2 - VELOCIDADE DE ABAIXAMENTO DA FASE FUNDIDA - durante o processo de crescimento do cristal, é retirada uma quantidade de massa da fase fundida (a massa do cristal), o que produz um abaixamento do nível do sistema, com uma velocidade de abaixamento proporcional a velocidade de retirada da massa.

1.3 - VELOCIDADE DE CRESCIMENTO - a velocidade de crescimento é a velocidade com que o cristal efetivamente cresce, ou seja, em termos das velocidades descritas anteriormente, o cristal tem uma velocidade de crescimento igual a velocidade de puxamento mais a velocidade de abaixamento da fase fundida (Pamplin (1)).

Para descrição dos processos de incorporação de dopante, como na teoria de Burton, Prim e Slichter, BPS (2), usam-se os termos taxa de crescimento (growth rate) ou velocidade de crescimento (growth velocity), para descrever efetivamente a velocidade de crescimento do cristal. Entretanto nos processos de crescimento por CZ a velocidade de abaixamento da fase fundida é difícil de ser calculada ou medida em determinado instante, além de ser pequena para processos de crescimento convencionais, pois a quantidade de massa da fase fundida sendo grande, a velocidade de abaixamento em geral é pequena. Aproximamos então a velocidade de crescimento como sendo apenas a velocidade de puxamento. Portanto, no texto, quando nos referirmos a velocidade de crescimento, estaremos tomando-a como sendo a velocidade de puxamento do cristal.

Devemos lembrar que essa descrição é feita macroscopicamente, pois a velocidade de crescimento microscópica é muito difícil de ser calculada ou medida, pois está diretamente

ligada com variações de temperatura local na interface no instante do calculo ou medida (1).

Em alguns processos especiais de crescimento, pode tambem ocorrer uma mudança na velocidade de crescimento por motivos externos, de maneira que a velocidade de crescimento é alterada significativamente, ou seja, a velocidade de crescimento passaria a ser a velocidade de puxamento mais a velocidade devido ao fator externo, como definimos abaixo:

1.4 - VELOCIDADE ADICIONAL - velocidade produzida por um fator externo ao processo de crescimento convencional, por ex. , devido a um campo elétrico ou a um campo magnético.

2- A CAMADA DE CONTORNO

O conceito de camada de contorno para processos de crescimento de cristais, foi desenvolvido por Nernst (3). Para compreensão desse conceito tomemos o crescimento de um material composto , em que tenhamos por exemplo na matriz A um elemento dopante B. Vamos supor que o elemento B tende a ser segregado pela matriz A, e que esse elemento tenha uma difusão lenta na fase líquida. Após um curto espaço de tempo haverá um acúmulo de elemento B na interface de solidificação. Na fig. 1.1 traçamos um perfil de concentração desse sistema.

Fig.1.1- Concentração x Distância. A espessura da camada de contorno é δ .

Segundo Nernst, a distância medida a partir da interface de solidificação até onde a concentração de dopante difere da concentração média de fase líquida, é definida como camada de contorno (δ). Convém ainda ressaltar, que nessa região a difusão é o mecanismo de transporte de massa é predominante, uma vez que o líquido nessa região é considerado em repouso. Esta aproximação

não exclui a possibilidade de existência de convecção, apenas a ocorrência desse fenômeno é reduzida. Existe ainda a possibilidade de outros tipos de mecanismos de transporte de massa ocorrerem, como por exemplo a eletromigração, que será discutida neste trabalho.

3 - A INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

Uma das condições necessárias para o crescimento de cristais com poucas imperfeições, pelo método de Czochralski, é a conservação ao longo de todo processo de crescimento de uma interface sólido/líquido plana. Esta condição é satisfeita quando as isotérmicas do sistema são aproximadamente normais à direção de crescimento, o que implica em um controle ótimo dos fluxos de calor radial e axial no cristal (Laudise(4)).

Existem vários trabalhos (5-8) sobre a instabilidade da interface em função da termodinâmica e da dinâmica do processo de crescimento, inclusive levando em consideração o efeito do campo elétrico (9). Em nosso trabalho vamos tomar as formas das interfaces para os processos de crescimento com sendo estáveis isto é, se para um determinado processo de crescimento, a interface devido a configuração térmica do sistema e a outros fatores como veremos a seguir, tiver uma forma côncava, esta

forma será mantida durante todo o tempo em que as condições que a determinaram forem mantidas, e as oscilações (periódicas ou não) que possam ocorrer não afetarão de maneira significativa a sua forma.

Outros trabalhos tem mostrado que a forma da interface também influencia de maneira significativa na quantidade de dopante que é incorporada ao cristal, tanto em uma distribuição radial como na distribuição axial do dopante (10-15).

No caso de mudanças de distribuição radial, Trainor e Bartlett (10) desenvolveram uma expressão para o coeficiente de segregação levando em consideração o chamado "efeito de facetamento", ou seja, essa expressão mostra uma relação entre o coeficiente de segregação e a forma da interface, estando ela em uma forma facetada ou não-facetada (veremos isto com mais detalhes no capítulo III).

A influência no caso da distribuição axial também existe, pois de acordo com a forma da interface existente no processo de crescimento, haverá ou não o aparecimento de facetas (em geral interfaces planas e convexas apresentam facetas e as côncavas não). No caso de aparecimento de facetas, estas tem uma maior capacidade de adsorção de impurezas (13-15), o que leva a mudanças na quantidade de dopante incorporado.

Em crescimento reais, devemos levar em consideração várias fontes de geração e troca de calor durante o processo que

influenciam as isotérmicas, como por exemplo: calor gerado por resistências ou susceptores de RF, trocas de calor por condução (cristal/dedo frio, etc), convecção gasosa, radiação, etc (4,16-20), e consequentemente afetando a forma da interface.

Existem vários outros fatores que afetam a forma da interface. Esses fatores estão relacionados com a geometria do cadinho (20), o movimento do fluido (12,17,20,21) (devido ao gradiente térmico e a influência da taxa de rotação), a velocidade de crescimento (17,22,23) (em especial a velocidade de rotação), o Efeito Peltier (24-27) e o Subresfriamento Constitucional (4,9,18,20,29).

Na fig. 1.2 vemos tres formas possíveis da interface sólido/líquido em um processo de crescimento por Czochralski.

Fig.1.2 - formas da interface: a - convexa, b - côncava, c - plana.

Em nossos crescimentos tomaremos como fixo o perfil de temperatura no sistema de crescimento; isto é uma suposição razoável, pois todos os crescimentos são feitos dentro do mesmo padrão e no mesmo equipamento. Fixando esses valores poderemos estudar a influência dos outros fatores na forma da interface, ou seja, o Efeito Peltier, o Subresfriamento Constitucional, e a velocidade de crescimento, que são parâmetros variáveis dentro do processo. A influência desses fatores nos processos de crescimento serão estudados em detalhes neste trabalho.

4 - INFLUÊNCIA DA TAXA DE ROTAÇÃO E DA VELOCIDADE DE CRESCIMENTO NA FORMA DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

A influência na forma da interface sólido/líquido é tratada especialmente em termos da influência que a taxa de rotação produz na interface. A agitação provocada pela rotação do cristal sobre a fase fundida modifica o perfil do movimento do fluido (12,17,21-23), e modifica a espessura da camada de contorno e a forma da interface.

Na fig.1.3 temos uma visão do efeito da rotação na forma da interface.

Fig. 1.3 - Efeito da rotação na forma da interface em cristais de LiNbO_3 e LiTaO_3 (Miyazawa (23)).

A influência da velocidade de crescimento é indireta. Como será visto adiante (ítem Subresfriamento Constitucional), a ocorrência do subresfriamento constitucional ocorre quando existe um excesso de dopante na camada de contorno. Esse excesso de dopante difunde-se da camada de contorno para a fase fundida. A rapidez com que este processo ocorre vai depender da velocidade de difusão do dopante na camada de contorno, ou seja do coeficiente de difusão. A influência da velocidade de crescimento é baseada no fato de que para baixas velocidades de

puxamento, esse processo de difusão é favorecido, e para altas velocidades a difusão é mais lenta.

No entanto para baixas concentrações iniciais de dopante na fase fundida, torna-se mais difícil a ocorrência do subresfriamento constitucional, ficando, nesse caso, num papel secundário o efeito da velocidade de crescimento.

5 - SUBRESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL

O termo subresfriamento constitucional foi introduzido por Chalmers et al. (30), sendo que o termo constitucional indica que o subresfriamento provem de uma mudança na composição, e não na temperatura.

Quando um crescimento é feito em um sistema com vários componentes, alguns dos componentes (dopantes ou um dos elementos) podem ter uma tendência a serem rejeitados ou incorporados a fase sólida em maior ou menor grau. No caso em que um dopante tenda a ser segregado da fase sólida para a interface de crescimento do cristal, o dopante segregado tende a se difundir para a fase líquida do sistema. Em alguns casos, o processo de difusão apresenta problemas (baixa velocidade de difusão por ex.), acarretando um acúmulo de dopante na camada de contorno.

Na fig. 1.4 vemos o perfil de um sistema de crescimento em que esse processo ocorre. Denotamos a concentração na fase sólida por C_s , na fase líquida por C_l , e na interface por C_i (Laudise (4)).

Fig. 1.4 - Concentração x Distância (Laudise (4)).

Na fig. 1.5 apresentamos um diagrama de fase desse cristal e do dopante. Pelos dados da fig. 1.4 podemos estimar os valores das temperaturas de fusão da fase líquida (t_l) e da região próxima a interface (t_i).

Fig. 1.5 - Diagrama de fase do sistema cristal-dopante (Laudise (4)).

Podemos agora usando as figuras 1.4 e 1.5, construir um diagrama (fig. 1.6) dos pontos de fusão das respectivas composições em função da distância.

Fig.1.6 - Ponto de fusão x distância. (Laudise (4)).

A fig. 1.6 mostra as linhas AB e A'B , que são dois possíveis perfis de gradientes térmicos que podem ocorrer na interface de crescimento. Para um gradiente térmico descrito pela linha AB, não existe subresfriamento. Por outro lado, para um gradiente de temperatura descrito pela linha A'B, existe uma região (CB) que está constitucionalmente subresfriada.

Nessa região frontal a interface, tende a existir um processo de cristalização do material ali existente (a temperatura local está abaixo do ponto de fusão do material existente nesta região). Consequentemente existe um aumento da quantidade de dopante incorporada ao cristal.

Como veremos a seguir, o efeito Peltier pode levar ou não ao aparecimento do Subresfriamento Constitucional, pois pode produzir mudanças no perfil de temperatura da interface. Além disso a ação de um campo elétrico pode provocar um aumento ou diminuição (dependendo da polarização do sistema) de íons dopantes na camada de contorno.

6 - EFEITO PELTIER

O efeito Peltier é um fenômeno termo-elétrico que ocorre (para nosso caso) na interface sólido/líquido de um processo de crescimento de cristais pelo método de Czochralski, quando aplica-se um campo elétrico durante o crescimento.

O efeito Peltier tem a capacidade de produzir um resfriamento ou aquecimento da interface, alterando a configuração térmica do sistema, e portanto a forma da interface. Tem sido observado que no caso de semicondutores como Si, Ge, InSb, GaAs (24,31-36), o efeito Peltier produz uma mudança na taxa de crescimento, e conseqüentemente influencia a segregação de dopantes. Em outros materiais, como LiNbO₃ (27,37), durante a aplicação de um campo elétrico no processo de crescimento, aparentemente não é observada uma mudança na velocidade de crescimento (Rauber (37)), embora exista uma mudança na quantidade de dopantes segregados ou incorporados. Nesses materiais, tem-se associado essa mudança na quantidade de dopante a processos eletroquímicos e a eletromigração de íons (27-37), que efetivamente, como veremos adiante, produz uma mudança na velocidade de crescimento.

Os processos eletroquímicos que ocorrem durante o crescimento ainda não foram devidamente caracterizados, mas

supõem-se que podem agir por exemplo como fonte geradora de calor, e influir na configuração térmica do sistema.

Em 1822, Saebeck descobriu a **fem termo-elétrica**. Esta descoberta foi suplementada em 1834 pelas observações de Peltier da existência de um calor peculiar desenvolvido a correntes elétricas fluindo através de junções termo-elétricas (38,39).

Tomemos dois condutores diferentes em contato, mantidos a mesma temperatura, como mostrados na fig. 1.7, e vamos supor que exista uma corrente termo-elétrica (representada por I_t) do condutor B para o condutor A.

Quando aplicamos a esses condutores uma corrente de polarização de A para B (fig.1.7.a), representada por I_p , e contrária a I_t , calor é retirado do sistema e jogado para o ambiente, diminuindo assim a temperatura da interface e regiões próximas a ela. Se aplicarmos a esses condutores uma corrente de polarização de B para A (fig. 1.7.b), I_p com mesmo sentido de I_t , calor é cedido a interface, resfriando o ambiente vizinho e aquecendo a interface.

Fig. 1.7 - Configuração das correntes termo-elétricas para um sistema de dois condutores A e B mantidos à mesma temperatura.

Essa quantidade de calor que é cedida ou retirada da interface é dada por:

$$Q = \pi_{AB} J$$

onde π_{AB} é chamado coeficiente de Peltier, e dependendo dos condutores e do sentido da corrente, π_{AB} é positivo quando calor deve ser cedido a interface, ou negativo ($\pi_{AB} = -\pi_{BA}$) quando calor é retirado da interface. A corrente de polarização I_p é representada agora por J , que é a densidade da corrente de polarização na interface dos materiais (39).

7 - EFEITO SEEBECK

Na figura 1.8 dois condutores A e B se acham em contato com dois reservatórios de calor, a temperaturas T e T_R . Devido a densidade de portadores de cargas serem diferentes em cada condutor, e de dependerem da temperatura, quando os condutores A e B são conectados e formam as junções, e estas são postas em contato com os reservatórios a diferentes temperaturas, aparece um movimento líquido de cargas, devido a difusão desses portadores de carga nas junções se processarem a velocidades diferentes (Zemansky(75)).

Fig. 1.8 - Par termoelétrico a temperaturas T e T_R - Efeito Seebeck.

Esse mesmo processo ocorre quando um condutor tem um perfil de temperatura não homogêneo, ou seja, é o mesmo caso mostrado na figura 1.8, sendo que agora, o condutor B faz apenas o papel de um fio (não há a necessidade da junção), e os reservatórios T e T_l são substituídos por um gradiente de temperatura produzido por outra fonte. Este seria o caso típico de um cristal em crescimento, em que temos uma fonte de calor (fase fundida) produzindo um gradiente térmico no cristal, deixando a parte inicial do cristal sempre a uma temperatura mais baixa.

Nesse caso, quando analisamos a figura 1.7, os condutores A e B que representam para um crescimento a fase sólida (cristal) e a fase fundida respectivamente, não estarão a mesma temperatura, surgindo então, além da corrente termoelétrica I_t , uma corrente devido ao Efeito Seebeck I_s . Podemos no entanto imaginar que essa corrente ou é de mesmo sentido ou é de sentido contrário a I_t (dependendo dos materiais envolvidos), e que então ou irá reforçar ou enfraquecer a corrente termoelétrica, fazendo com que ocorra um aumento ou uma diminuição do Efeito Peltier quando da aplicação de um campo externo.

Essas suposições no entanto necessitam de um maior estudo (para o caso de crescimento de cristais) o que não é muito fácil, devido a escassez tanto de dados teóricos como de experimentais.

7 - EFEITO GLOBAL

Os resultados apresentados neste capítulo, mostram que o campo elétrico na interface sólido/líquido de um cristal em crescimento, leva ao aparecimento de alguns fenômenos que modificam parâmetros de crescimento do sistema.

O efeito Peltier causa mudanças nas condições térmicas da interface (resfriamento ou aquecimento) e produz mudanças na forma da mesma, levando a mudanças na velocidade de crescimento e na incorporação de dopantes.

O subresfriamento constitucional é outro importante fenômeno que ocorre na interface de crescimento, produzindo mudanças na velocidade de crescimento, e na incorporação de dopantes, podendo inclusive a presença de um campo elétrico durante o processo de crescimento, induzir seu aparecimento, pois o campo elétrico poderia aumentar ou diminuir a quantidade de dopantes (ou de outro componente do sistema) na região da camada de contorno (podemos imaginar o campo elétrico agindo sobre os íons dopantes, e dependendo da polarização do sistema e da carga dos íons o campo tenderia a mantê-lo ou afastá-lo da interface, modificando então a concentração nessa região), ou mesmo o campo elétrico agindo nessa região produzindo Efeito Peltier, e modificando o perfil de gradiente térmico nessa região, que portanto poderiam

induzir o aparecimento do subresfriamento constitucional.

O subresfriamento constitucional e o efeito Peltier, bem como a interação entre ambos aparecem de maneira relevante no crescimento de monocristais tanto na mudança da velocidade de crescimento como na modificação da incorporação de dopantes.

O processo de eletromigração de íons se dá através de uma corrente de íons na região da camada de contorno, ou seja, a polarização do sistema cristal/fase fundida provoca o aparecimento de uma corrente iônica, que leva a uma maior ou menor incorporação de dopante em função do sentido da corrente. Esse processo será mais discutido no capítulo III.

Podemos então classificar os processos de duas maneiras:

ELETROMIGRAÇÃO: este efeito produz uma mudança na quantidade de dopante na região da camada de contorno, que conseqüentemente leva a uma mudança no perfil de temperatura do sistema, e portanto a uma mudança na velocidade de crescimento; essa seria uma situação em que poderia ocorrer o aparecimento do subresfriamento constitucional induzido pela ação do campo elétrico. Através do diagrama de fase do sistema é também demonstrado que a mudança de concentração do dopante na região da camada de contorno modifica a velocidade de crescimento (Cap. III).

Existem ainda processos eletroquímicos na interface que não foram devidamente caracterizados, mas que poderiam por exemplo

gerar calor na interface e portanto provocar alguma alteração na forma da mesma.

EFEITO PELTIER : este efeito produz uma mudança no perfil de temperatura devido exclusivamente a um fenômeno termoelétrico. Nesse caso a mudança no perfil de temperatura leva diretamente a mudanças na velocidade de crescimento. O efeito Peltier também pode levar ao aparecimento do subresfriamento constitucional, não necessariamente pela acumulação de material dopante na região da camada de contorno por efeito do campo elétrico, mas sim devido a uma mudança no perfil de temperatura na região. A existência de Efeito Seebeck apenas modificaria a intensidade do Efeito Peltier.

Do ponto de vista deste trabalho, em termos dos materiais, podemos classificar como:

materiais óxidos : predomina a eletromigração, com consequente mudança na velocidade de crescimento e ocorrência de subresfriamento constitucional devido ao acúmulo de material na camada de contorno.

materiais semicondutores : predomina o Efeito Peltier, que produz uma alteração no perfil térmico da interface, e consequentemente alterações na velocidade de crescimento. Pode ocorrer o Subresfriamento Constitucional (dependendo da concentração de dopante na camada de contorno) devido a mudança no perfil de temperatura.

CAPÍTULO II - PROPRIEDADES E ESTRUTURA DO LiNbO₃ E DO Si

1 - ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO LiNbO₃

1.1.a - Propriedades do LiNbO₃

O LiNbO₃ apresenta propriedades ferroelétricas, piezoelétricas, eletro-ópticas, acusto-ópticas, fotorrefrativas (40,41), e tem um enorme espectro de aplicações tecnológicas não usuais em outros materiais, que não foram ainda completamente exploradas, entre elas: lasers (40,42), detectores óticos integrados (40,43), dispositivos eletro-ópticos (40,43,44), comunicações óticas (40,44), memórias óticas (40,45), etc.

Deve-se ainda considerar que as soluções sólidas do LiNbO₃ possuem a versatilidade de otimização de suas propriedades para aplicações específicas através do controle de composição e do material dopante.

1.1.b - Estrutura cristalina do LiNbO₃

O LiNbO₃ a temperatura ambiente pertence ao grupo espacial R3c e tem uma estrutura romboédrica com parâmetros dados por (40);

$$a_R = 5,494 \text{ \AA} \quad \alpha_R = 55,87^\circ$$

A estrutura é mostrada na fig. 2.1 :

a- fase paraelétrica

b- fase ferroelétrica

Fig. 2.1 - Estrutura do LiNbO_3 (41).

1.1.c - Posição dos íons dopantes na estrutura do LiNbO_3

De acordo com o trabalho desenvolvido por Glass (46), é encontrado experimentalmente que os íons de Cr^{3+} ocupam os sítios do Nb na estrutura do LiNbO_3 . Usando este resultado e comparando os valores dos raios iônicos de outros dopantes comumente utilizados, Fe^{3+} e Mg^{2+} , mostrados na tabela 1 (47), somos levados a supor que o Fe^{3+} ocupe os sítios do Nb e o Mg^{2+} ocupe os sítios do Li. No entanto, as posições que os íons ocupam

na rede do LiNbO_3 estão em estudo, e resultados definitivos ainda não estão estabelecidos.

Tabela 2.1 - Raio Iônico x Ion (47)

Raio Iônico(Å)	Ion
0,68	Li^+
0,66	Mg^{2+}
0,63	Cr^{3+}
0,64	Fe^{3+}
0,69	Nb^{5+}

1.2 - PROPRIEDADES E ESTRUTURA DO Si

1.2.a- Propriedades do Si

Os monocristais de Si dopados, são a base de praticamente todos os circuitos semicondutores utilizados atualmente, dispensando maiores apresentações de suas propriedades. Em Zulehner (12,21) e Hellwege e Madelung (48) pode-se encontrar uma excelente revisão sobre Si bem como uma vasta bibliografia, incluindo crescimento, caracterização, aplicações, etc.

1.2.b -Estrutura Cristalina do Si

O Si é um cristal covalente, pertencente ao grupo espacial $Fd3m$, e tem a estrutura do diamante, com parâmetro de rede dado por:

$$a = 5,430 \text{ \AA}$$

A estrutura do Si é mostrada na fig. 2.2 :

Fig. 2.2 - Estrutura do Si mostrando as ligações tetraédricas.(Kittel (49)).

1.1.c - Posição dos íons dopantes na estrutura do Si

O Si monocristalino para uso em semicondutores é dopado por impurezas substitucionais. Na tabela 2 são dados alguns elementos mais comuns que são usados como dopantes no Si, bem como seus respectivos raios covalentes tetraédricos.

Tabela 2.2 - Raio Covalente x Elemento (47)

Raio Covalente (Å)	Elemento
1,26	Ga
1,18	As
1,36	Sb
1,10	P
0,88	B
1,22	Ge
1,26	Al
1,17	Si

CAPÍTULO III- O COEFICIENTE DE SEGREGAÇÃO E A INCORPORAÇÃO DE DOPANTES

1 - INTRODUÇÃO

O estudo da concentração de dopantes na matriz cristalina é fundamental na caracterização das propriedades do cristal dopado, pois sua aplicação tecnológica depende da distribuição do dopante na matriz ser homogênea ou não (perfil de concentração) e da quantidade de dopante que foi incorporado do cristal durante o processo de crescimento.

A determinação do perfil de concentração da fase sólida pode ainda nos trazer várias informações a respeito do crescimento, entre as quais temos: flutuações térmicas no sistema de crescimento, reações químicas do dopante com componentes do sistema de crescimento, evaporação do dopante e mudança na cinética de crescimento.

Quando efetuamos um crescimento em condições de quase-equilíbrio, obtemos um perfil de concentração na fase sólida que segue aproximadamente a curva do "sólidus" no diagrama de fase entre a matriz cristalina e o dopante. Diagramas como este nos permitem ainda determinar o coeficiente de segregação de equilíbrio, de grande importância para o estudo da concentração

de dopantes em termos dos parâmetros de crescimento, e que definiremos a seguir.

2 - A TEORIA DE BURTON, PRIM E SLICHTER

Na teoria de Burton, Prim e Slichter (2), a incorporação de dopantes é tratada em termos do transporte de soluto (dopante) na fase fundida que se deve à difusão e ao movimento do fluido (convecção), para o processo global de incorporação dos dopantes durante o estado estacionário de cristalização.

Inicialmente definimos um coeficiente de segregação de equilíbrio k_0 , dado por:

$$k_0 = C_s^0 / C_l^0 \quad (1)$$

onde:

C_s^0 = concentração de dopante na fase sólida (inicial)

C_l^0 = concentração de dopante na fase líquida (inicial)

e um coeficiente de segregação efetivo, k_{eff} , dado por:

$$k_{eff} = C_s / C_l \quad (2)$$

onde:

C_s = concentração na fase sólida

C_l = concentração na fase líquida

A equação de conservação do soluto (dopante) na região fundida é expressa por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot (C\vec{V} - D\vec{\nabla} C) \quad (3)$$

onde:

$\vec{V}$ = vetor velocidade do fluído (cm/s)

D = coeficiente de difusão do soluto (cm²/s)

C = concentração de soluto

O tratamento é feito para um caso unidimensional, apropriado quando se supõe a concentração de impurezas constantes na direção radial e em um estado estacionário quando consideramos o fluído incompressível. A equação neste estado é dada por:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} - V_x \frac{dC}{dx} = 0 \quad (4)$$

onde V_x é a soma da velocidade de crescimento f com a componente do fluxo na direção x (w). A direção x é a direção de crescimento, e quando se considera w muito pequena, uma vez que o

fluido é considerado como estagnante da interface, levando em consideração a direção e o sentido das velocidades, temos que:

$$V_x = \dot{\psi}^0 - f \quad (5)$$

ou seja:

$$V_x = -f \quad (6)$$

Temos então que:

$$D \frac{d^2C}{dx^2} + f \frac{dC}{dx} = 0 \quad (7)$$

As condições de contorno utilizadas são:

a) $C = C_0$ em $x = 0$, sendo x medido a partir da interface e C_0 é a concentração na interface sólido-líquido.

b) $C = C_1$ para $x = \delta$ (δ = espessura da camada de contorno)

c) $(C_0 - C_s) f = -D \frac{dC}{dx}$ para $x = 0$

A solução da equação diferencial (7) sujeita as condições de contorno a, b e c nos dão a equação que representa a variação da concentração de dopantes no cristal em termos dos parâmetros de crescimento, conhecida como equação de BPS, e expressa por:

$$k_{eff} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) e^{-f \delta / D}} \quad (8)$$

No apêndice A encontra-se a resolução da equação (7) sujeita as condições a, b e c.

Na equação (8) o valor da espessura da camada da contorno é expressa por BPS (2) com base em um trabalho desenvolvido por Cochran(2) como:

$$\delta = A w^{-1/2} \quad (9)$$

onde:

A = constante que depende da constante de difusão e da viscosidade cinemática da fase fundida (para o LiNbO₃, A= 0,198 (50))

w = taxa de rotação (rpm)

3 - A TEORIA DE TRAINOR E BARTLETT

A teoria de Trainor e Bartlett (10) é desenvolvida de maneira a encontrar uma expressão para o coeficiente de segregação efetivo, levando em consideração o chamado "efeito de facetamento", ou seja, mostra uma relação entre o coeficiente de segregação e a forma de interface, estando esta em uma forma facetada ou não-facetada.

Em vários materiais crescidos pelo método de Czochralski, observa-se uma variação radial de concentração de dopante no material obtido. Para o Te em InSB o coeficiente de segregação varia de 0,5 na região não-facetada para 4,0 na região facetada (Hartman (14) e Wilcox (15)). De maneira geral o "efeito de facetamento" é atribuído a adsorção maior de impurezas (dopantes) na região facetada do que a quantidade de equilíbrio (Wilcox (15)).

Na fig. 3.1 vemos duas interfaces possíveis; Em 3.1.a temos uma interface convexa, caracterizada por uma grande área plana, chamada de faceta. Devemos notar que é nessa área plana que a nucleação ocorre, difundindo-se então planos de crescimento radiais. Em 3.1.b temos uma interface côncava, caracterizada por uma área curvada suavemente, a qual chamamos de interface não-facetada. A nucleação forma-se na borda e move-se em passos para dentro (Wilcox (15)).

Fig. 3.1- Interface convexa (a) e cônica (b) (Wilcox (15)).

Para explicar a diferença de concentração radial observada em muitos materiais que crescem com a região central da interface facetada e com as bordas apresentando uma interface não-facetada, Trainor e Bartlett (10), propuseram um modelo que combine o efeito da velocidade de crescimento lateral e a adsorção de impurezas e átomos hospedeiros. Eles encontraram uma expressão para o coeficiente de segregação da interface reescrita na forma apresentada a seguir por Hayakawa et al. (54).

$$k = \frac{k_0}{1 - G(V_1)} \quad (10)$$

sendo a função $G(V_1)$ dada por :

$$G(V_1) = \frac{2(1 - k_0 \tau_s/\tau_i)}{1 + \left(1 + \frac{4D}{\tau_i V_1^2}\right)^{1/2}} \quad (11)$$

onde:

k = coeficiente de segregação na região facetada.

k_0 = coeficiente de segregação na região não-facetada.

V_1 = velocidade de crescimento lateral.

D = coeficiente de difusão.

τ_i = tempo médio de permanência de impureza na interface cristal/fase fundida

τ_s = tempo médio de permanência do átomo hospedeiro na interface cristal/fase fundida

Esta teoria é fundamentada qualitativamente, e os autores estão a procura de dados confiáveis para uma comparação quantitativa, como pode ser visto em Hayakawa et al. (54), onde apresentam alguns valores típicos dessas constantes que foram utilizadas para se chegar a resultados quantitativos para o caso específico de Te em InSb.

CAPÍTULO IV - A INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO NA SEGREGAÇÃO DE DOPANTES DURANTE O PROCESSO DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS - CASO I : MATERIAIS ÓXIDOS

1 - INTRODUÇÃO

O coeficiente de segregação efetivo é um indicador da quantidade de dopante que é incorporada ao cristal em relação a quantidade inicial de dopante. A descrição mais usual do coeficiente de segregação efetivo é feita através da teoria de Burton, Prim e Slichter (2), que apresenta uma formulação para a variação do coeficiente de segregação efetivo com os parâmetros de crescimento (velocidade de crescimento, taxa de rotação, coeficiente de difusão, etc), como vimos no capítulo III.

Em alguns trabalhos (24,27,34,37,40) vem sendo observado que o coeficiente de segregação efetivo é também uma função do campo elétrico que se aplica ao cristal durante o processo de crescimento. Um dos motivos pelo qual se aplica esse campo elétrico é a obtenção de cristais ferroelétricos com os domínios de dipolos ferroelétricos orientados (55).

Em alguns casos a influência do campo elétrico na incorporação de dopantes é explicada através da mudança na velocidade de crescimento, provocada pelo Efeito Peltier (24,34).

Em muitos outros casos (27,37,40) o mecanismo para a explicação de incorporação de dopantes está relacionada principalmente com processos eletroquímicos e eletromigração de íons (conforme vimos no capítulo III).

Um estudo sôbre este fenômeno foi feito por Angus et al. (56), Pfann e Wagner (57), Hay e Scala (58) e Verhoeven (59). O resultado destes trabalhos é uma expressão para o coeficiente de segregação efetivo, obtido de uma modificação na equação de Burton, Prim e Slichter (2), dado por:

$$k_{eff} = \frac{\left(1 + \frac{f'}{f}\right)}{1 + \left[\frac{1}{k_0} \left(1 + \frac{f'}{f}\right) - 1\right] \exp \left[\left(-\frac{f\delta}{D}\right) \left(1 + \frac{f'}{f}\right)\right]} \quad (1)$$

onde f' é a chamada velocidade dos íons do soluto devido ao campo elétrico (através da interface), f é a velocidade de crescimento, δ é a espessura da camada de contorno, D é o coeficiente de difusão, e k_0 é o coeficiente de segregação de equilíbrio ($p/f=0$).

O valor de f' proposto por Pfann e Wagner (57) e Verhoeven (59) é:

$$f' = E\Delta\mu \quad (2)$$

onde E é o campo elétrico aplicado, e $\Delta\mu$ é a mobilidade iônica diferencial do soluto e do solvente. Hay e Scala (56) propõe para f' o valor descrito por:

$$f' = B e E Z^* \quad (3)$$

onde B é a mobilidade do soluto, e é a carga eletrônica, Z^* é a valência efetiva, e E é o campo elétrico aplicado.

Entretanto, esta equação segundo os próprios Hay e Scala (56), serviu apenas para uma avaliação qualitativa do fenômeno, devido a impossibilidade da determinação do valor de f' para problemas reais de crescimento, ficando limitada apenas para análises qualitativas.

Neste trabalho encontramos uma equação que permite prever quantitativamente alterações no coeficiente de segregação efetivo devido a aplicação de um campo elétrico, aplicada tanto ao caso de materiais óxidos como ao caso de materiais semicondutores.

2 - UM NOVO MODELO : A TEORIA DE BURTON, PRIM E SLICHTER MODIFICADA PELA AÇÃO DE UM CAMPO ELÉTRICO

A teoria de BPS encontra uma variação funcional para o coeficiente de segregação efetivo dada por:

$$k_{eff} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o) \exp - f\delta/D} \quad (4)$$

A equação da continuidade usada por BPS para obtenção da equação (4) é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot (C\vec{V} - D\vec{\nabla} C) \quad (5)$$

onde:

$\vec{V}$ = vetor velocidade do fluído (cm/s)

C = concentração do soluto

Para considerarmos o efeito do campo elétrico, supomos que a eletromigração dos íons dopantes seja na forma de uma corrente de íons. Para tanto acrescentaremos na equação de continuidade (5), um novo termo, correspondente a equação de continuidade da corrente elétrica, cujo papel será levar em consideração a eletromigração dos íons dopantes na forma de uma corrente iônica para dentro ou para fora do cristal. Temos então que a nova equação de continuidade é escrita como:

$$\underbrace{-\vec{\nabla} \cdot (C\vec{V} - D\vec{\nabla}C) - \frac{\partial C}{\partial t}}_{\text{BPS}} + B \underbrace{\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i + \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \right)}_{\text{corrente de íons}} = 0 \quad (6)$$

B é uma constante de proporcionalidade que serve para ajustar dimensionalmente a equação da continuidade da corrente elétrica com a de BPS, e também, levar em consideração o efeito da adsorção e desadsorção do íons dopantes .

O termo J_i é a densidade de corrente iônica, que pode ser escrita como:

$$\vec{J}_i = N \quad e \quad \vec{v} \quad (7)$$

onde :

e = valor absoluto da carga iônica

$\vec{v}$ = vetor velocidade de deslocamento iônico

N = numero de condutores de carga por unidade de volume

Em nosso caso os portadores de carga serão os íons dopantes; podemos então, escrever que:

$$N = C \quad (8)$$

Para o caso unidimensional a eq. (7) é dada então por:

$$J_1 = C e v \quad (9)$$

O termo ρ_i , é a densidade de portadores. Considerando o problema no caso estacionário temos :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = B \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = 0 \quad (10)$$

Reescrevendo agora a constante **B** de uma forma mais adequada, temos:

$$B = \frac{\gamma}{ev} \quad (11)$$

onde γ , também é uma constante de proporcionalidade.

Temos então que:

$$-\vec{\nabla} \cdot (C\vec{V} - D\nabla C) + B \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_1 = 0 \quad (12)$$

Fazendo as mesmas considerações feitas por BPS (2), temos que a equação (12) no caso unidimensional é escrita como:

$$- V_x \frac{dC}{dx} + D \frac{d^2C}{dx^2} + \frac{B}{\gamma} \frac{dJ_i}{dx} = 0 \quad (13)$$

Ainda de acordo com BPS podemos escrever a equação (13) como:

$$D \frac{d^2C}{dx^2} + f \frac{dC}{dx} + \frac{B}{\gamma} \frac{dJ_i}{dx} = 0 \quad (14)$$

Combinando as equações (9), (14) e (11) encontramos:

$$D \frac{d^2C}{dx^2} + (f + \gamma) \frac{dC}{dx} = 0 \quad (15)$$

Vemos então que a aplicação de um campo elétrico, leva a uma modificação na velocidade de crescimento de f para $(f + \gamma)$.

Notamos também através das equações acima que a unidade da constante γ é [cm/s].

Podemos ainda encontrar outras indicações de que a eletromigração dá origem a uma mudança na velocidade de crescimento.

1 - Tomemos o caso em que o campo elétrico produz uma acumulação de íons dopantes na região da interface. Esta situação é obtida se tomarmos o cristal polarizado negativamente em relação ao catódico, e o dopante tiver valência positiva.

Essa acumulação pode ser vista agora através do diagrama de fase cristal/dopante como na figura abaixo.

Fig. 4.1 - Diagrama de fase do sistema cristal/dopante.

Se no início do processo tínhamos uma concentração inicial C_i e uma temperatura T_i , o acúmulo de dopante na região da interface muda o perfil de concentração para C_f , o que também produz uma mudança na temperatura da região para T_f , levando invariavelmente a uma mudança na velocidade de crescimento.

Podemos aplicar um raciocínio análogo para o caso em que o campo elétrico produz uma diminuição na quantidade de dopante na

camada de contorno, e chegamos também a conclusão que existe uma mudança de temperatura na região e conseqüentemente uma mudança na velocidade de crescimento.

As condições de contorno utilizadas para resolução da eq. (15) são :

a) $C = C_0$ em $x = 0$, sendo x medido a partir da interface e C_0 é a concentração na interface sólido-líquido.

b) $C = C_1$ para $x = \delta$ (δ = espessura da camada de contorno)

c) $(C_0 - C_s)(f + \gamma) = -D \frac{dC}{dx}$ para $x=0$

A solução da equação (15) sujeita as condições a, b e c resulta em : (ver apêndice B para encontrar a solução matemática da equação (15)).

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp -(f + \gamma) \delta / D} \quad (16)$$

Para determinarmos o valor da constante γ , necessitamos de uma análise dos dados experimentais. Observamos que a

concentração é uma função do campo elétrico aplicado, ou seja, da densidade de corrente elétrica aplicada, e também da forma da interface cristal/fase fundida.

Em um primeiro caso supomos que a constante γ seja diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado, ou seja, a densidade de corrente elétrica aplicada. Temos então que :

$$\gamma = a J \quad (17)$$

onde :

a = constante a ser determinada experimentalmente

J = densidade de corrente elétrica aplicada

Combinando as equações (16) e (17), temos:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp - (f + aJ)\delta/D} \quad (18)$$

A outra possibilidade é de γ ser inversamente proporcional a densidade de corrente elétrica aplicada, ou seja:

$$\gamma = b/J \quad (19)$$

onde :

b = constante a ser determinada experimentalmente

J = densidade de corrente elétrica aplicada

Combinando as equações (16) e (19), temos que :

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp - (f + b/J) \delta/D} \quad (20)$$

Para $J = [\text{mA}/\text{cm}^2]$ e $\gamma = [\text{cm}/\text{s}]$, a análise dimensional exige que $a = [\text{cm}^3/\text{mA s}]$ e $b = [\text{mA}/\text{cm s}]$.

Essas suposições devem ainda ser analisadas com mais detalhes, em função dos valores do coeficiente de segregação de equilíbrio, das constantes a e b e da densidade de corrente J . Nas páginas seguintes fazemos uma análise de todas as configurações possíveis.

Nas figuras abaixo, fazemos um estudo do comportamento do coeficiente de segregação efetivo para o caso em que $k_0 > 1$. Nessas figuras o termo k_{eff}^t refere-se ao valor predito por BPS.

Fig. 4.2 - $\gamma = aJ$, $a > 0$, $J \geq 0$. Nessa fig. anotamos o valor de k_0 na ordenada para comparação com o k_{eff} .

Fig. 4.3 - $\gamma = aJ$, $a > 0$, $J \geq 0$. Previsão para vários valores de k_0 .

Fig. 4.4 - $\gamma = aJ$, $a > 0$, $J \gg 0$. Para várias taxas de rotação.

Fig. 4.5 - $\gamma = aJ$, $a < 0$, $J \gg 0$.

Fig. 4.6 - $\gamma = aJ$, $a < 0$, $J < 0$

Fig. 4.7 - $\gamma = aJ$, $a > 0$, $J < 0$

Fig. 4.8 - $\gamma = b/J$, $b > 0$, $J > 0$.

Fig. 4.9 - $\gamma = b/J$, $b < 0$, $J > 0$.

Fig. 4.10 - $\gamma = b/J$, $b > 0$, $J < 0$.

Fig. 4.11 - $\gamma = b/J$, $b < 0$, $J < 0$.

Repetimos agora os calculos para valores de $k_0 < 1$

Fig. 4.12 - $\tau = aJ$, $a > 0$, $J > 0$.

Fig. 4.13 - $\tau = aJ$, $a > 0$, $J > 0$, e vários valores de k_0 .

Fig. 4.14 - $\gamma = aJ$, $a > 0$, $J > 0$, e várias taxas de rotação.

Fig. 4.15 - $\gamma = aJ$, $a < 0$, $J > 0$.

Fig. 4.16 - $\gamma = aJ$, $a > 0$, $J < 0$.

Fig. 4.17 - $\gamma = aJ$, $a < 0$, $J < 0$.

Fig. 4.18 - $\gamma = b/J$, $b > 0$, $J > 0$.

Fig. 4.19 - $\gamma = b/J$, $b < 0$, $J > 0$.

Fig. 4.20 - $\gamma = b/J$, $b > 0$, $J < 0$.

Fig. 4.21 - $\gamma = b/J$, $b < 0$, $J < 0$.

Os resultados apresentados com essa análise permitem descrever e prever uma grande quantidade de resultados experimentais. Existem alguns resultados que não são possíveis, como por exemplo os apresentados em parte das figuras 4.5 , 4.7 , 4.9 e 4.10, em que existe a previsão de k_{eff} negativos, no entanto a existência de uma singularidade (nestas mesmas figuras) pode ser considerada como uma mudança brusca na configuração de crescimento (uma mudança na forma da interface acompanhada de uma mudança no facetamento da mesma), que leva a uma outra configuração, que passaria a ser descrita por outra constante (mudança da constante a para constante b). Como veremos a seguir encontraremos uma situação próxima a essa , em que para um mesmo material ($LiNbO_3:Cr^{2+}$), mesmo sem estar descrito por uma situação em que ocorreria uma singularidade, são necessárias duas constantes (a e b) para uma mesma região de densidade de corrente (J_z), para descrição do comportamento do k_{eff} , sendo que essa necessidade decorre do fato de existir nessa região uma mudança na forma da interface.

Devemos ainda considerar que o ponto onde ocorre a singularidade, bem como a inclinação das curvas, o valor do k_{eff} , etc, dependem da configuração de crescimento e dos materiais utilizados (k_0 , a, b, f, w, δ e D). Em nossas figuras usamos alguns valores usuais nos crescimentos descritos neste trabalho, para traçá-las, (a = $\pm 0,25$, b = $\pm 3 \cdot 10^{-6}$, $k_0 = 5,0$ f = 6.5 mm/hr , $\delta = 0,198 \cdot 34^{-1/2}$ e D = $5 \cdot 10^{-5}$).

3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para determinarmos os valores das constantes **a** e **b**, devemos primeiro encontrar uma convenção para a polarização do sistema cadinho/fase fundida, pois como veremos o valor das constantes depende da polarização e das formas da interface, que também podem ser mudadas com a polarização.

Rauber e Feisst (37) utilizam a convenção de que a densidade de corrente é positiva quando o cristal está polarizado positivamente em relação ao cadinho e vice-versa (ver tabela 4.1).

J (positivo)	J (negativo)
cadinho -	cadinho +
cristal +	cristal -

Tabela 4.1 - Convenção de sinal da densidade de corrente.

Quando aplicamos um campo elétrico em que o cristal está polarizado positivamente em relação do cadinho (e a fase fundida) temos uma configuração como é mostrada na figura 4.22.a. Notamos a existência de um campo elétrico na interface do cristal (do

cristal para a fase fundida). Considerando os íons dopantes positivos (por exemplo Cr^{3+}) haveria uma tendência a segregação do dopante pelo efeito do campo elétrico no íon, quando comparado com o valor predito apenas pela equação de BPS e pelo resultado experimental de um crescimento sem o campo elétrico. Esses resultados são confirmados experimentalmente por Rauber e Feisst (37).

Quando aplicamos um campo elétrico em que o cristal está polarizado negativamente em relação ao cadinho (e a fase fundida) teríamos uma configuração como a mostrada na fig. 4.22.b. Haveria então uma tendência a aumentar a concentração de dopante no cristal. Este aumento de concentração ocorre de uma maneira peculiar, para o LiNbO_3 dopado com Cr^{3+} , mas dentro das previsões teóricas.

Fig. 4.22 - Possíveis polarizações do sistema cristal/fase fundida .

Para densidade de corrente de 0 à -6 mA/cm^2 a concentração de dopante começa a diminuir em relação ao valor previsto pela teoria de BPS, ($p/J=0$). A partir desse valor de densidade de corrente, na faixa entre $-6 \text{ mA/cm}^2 \rightarrow -15 \text{ mA/cm}^2$, a concentração de dopante começa a aumentar.

Esse comportamento certamente está relacionado com a mudança na forma da interface de crescimento com a polaridade do campo elétrico, estando a forma da interface relacionada com uma maior ou menor adsorção de dopantes (14-15).

No trabalho de Rauber (37) para $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ quando temos uma densidade de corrente positiva (cristal positivo e cadiño negativo), usualmente uma interface convexa (em relação a fase fundida) aparece.

Quando temos uma densidade de corrente negativa (cristal negativo e cadiño positivo) usualmente as interfaces são planas ou côncavas.

Podemos então analisar o efeito conjunto entre a forma das interfaces e o efeito do campo elétrico. Somos levados então a considerar as seguintes possibilidades:

Tabela 4.2 - Polarização de J x Forma da interface, para o caso do LiNbO₃:Cr²⁰³.

J (+) →	interface convexa
J (-) →	interface plana
	interface cônica

Quando analisamos a tabela 4.2 para densidade de corrente negativa levando em consideração a maneira peculiar como varia a concentração de dopantes nessa região, podemos associar esse comportamento com a mudança na forma da interface. Se considerarmos que a interface varia linearmente, ou seja, passa de convexa para plana e depois para cônica, nessa região devemos considerar que, para os dados de LiNbO₃ : Cr³⁺, na região de densidade de corrente negativa teríamos na faixa de aproximadamente 0 → -6 (mA/cm²) uma interface plana, e de aproximadamente -6 → -15 (mA/cm²) teríamos uma interface cônica.

A análise conjunta desses resultados experimentais nos leva então a dois valores de constantes a e a um valor de constante b, com resultados previstos pelas figuras 4.3, 4.6 e 4.11.

Conclui-se dessa análise que devemos sempre utilizar um valor de constante a ou b partindo-se de uma observação experimental do comportamento do k_{eff} e de uma aplicação das convenções adotadas neste capítulo.

Para o caso do LiNbO₃ consideraremos três faixas distintas (tabela 4.3).

Tabela 3 - J x Interface x Constantes

J (+)	interface convexa	a_1
J (-)	interface plana	a_2
J (-)	interface côncava	b_1

4 - APLICAÇÃO E RESULTADOS

As observações experimentais da adsorção de dopante e sua relação com o campo elétrico aplicado durante o crescimento nos levaram as conclusões obtidas no item 3. Agora através do uso de resultados experimentais (quantitativos) determinar os valores

valôres das constantes a e b , e uma confirmação dos resultados teóricos.

Os dados que iremos utilizar são os obtidos por Rauber e Feisst (37) para $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, mostrados na figura 4.23. Na obtenção desses resultados foram utilizados os seguintes parâmetros : $f = 6,5 \text{ mm/hr}$, $w = 34 \text{ rpm}$ e foi obtido ainda que para $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, $k_0 = 5,0 \pm 0,5$ (para concentrações de Cr_2O_3 na faixa de $0,05$ à $0,1 \%$ em peso).

Fig. 4.23 - $k_{\text{eff}} \times J$ em $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, Rauber e Feisst (37)

Valôres experimentais

Através do uso desses valores podemos encontrar os valores das constantes **a** e **b**, mostrados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Valores das constantes **a** e **b**.

a_1	$= 2,48 \times 10^{-1} \text{ (cm }^3 \text{ / mA s)}$
a_2	$= -9,10 \times 10^{-1} \text{ (cm }^3 \text{ / mA s)}$
b_1	$= -3,10 \times 10^{-6} \text{ (mA / cm s)}$

Com o uso desses valores para as constantes **a** e **b**, os dados da figura 4.23 podem ser descritos com curvas teóricas mostradas na figura 4.24.

Fig. 4.24 - $k_{eff} \times J$. (—) curva teórica
 (●) valores experimentais (37)
 (■) valor predito por BPS.

A constante a_1 , é usada na região de J positivo, a_2 para $-6 \text{ mA/cm}^2 < J < 0$, e b_1 para $J < -6 \text{ mA/cm}^2$.

CAPITULO V - INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO NA SEGREGAÇÃO DE DOPANTES DURANTE O PROCESSO DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS - CASO II : MATERIAIS SEMICONDUTORES

1 - Introdução

No capítulo IV foi mostrado como o campo elétrico induz a mudanças na configuração de um sistema de crescimento de cristais. Vimos que o campo elétrico produz eletromigração do dopante, e conseqüentemente mudanças na velocidade de crescimento e na incorporação de dopante para o caso de crescimento de monocristais óxidos. Nesse capítulo estudaremos os casos em que o campo elétrico induz o aparecimento do Efeito Peltier e este produz mudanças na velocidade de crescimento no processo de crescimento de monocristais semicondutores, alterando assim a quantidade de dopante incorporada.

2 - MUDANÇAS NA VELOCIDADE DE CRESCIMENTO POR EFEITO PELTIER

O efeito Peltier que aparece na interface de crescimento de cristais, leva a um resfriamento ou aquecimento da interface, e conseqüentemente a mudanças na taxa de crescimento que levam a mudanças na quantidade de dopante incorporada na matriz cristalina.

Para uma análise dessas mudanças que ocorrem na incorporação de dopantes, vamos partir da análise feita por Burton, Prim e Slichter (2), que descreve a incorporação de dopantes em função dos parâmetros de crescimento e do transporte de massas do sistema.

Para essa análise BPS (2) partem da equação da continuidade dada abaixo:

$$D \frac{d^2C}{dx^2} + f \frac{dC}{dx} = 0 \quad (1)$$

onde:

D = coeficiente de difusão

f = velocidade de crescimento

C = concentração de soluto

Como foi mostrado, a ação do campo elétrico na interface durante o crescimento produz para alguns sistemas, uma mudança na velocidade de crescimento f. Podemos expressar essa mudança pelo acréscimo de um termo geral γ , que representará qualquer mudança que possa ocorrer na velocidade de crescimento f ou seja, a partir da ação de um campo elétrico a velocidade

de crescimento será dada por $(f + \beta)$.

Introduzindo essa modificação na equação da continuidade 1, temos uma nova equação de continuidade para descrever o transporte de massa, sob a ação de um campo elétrico.

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

Modificando as condições de contorno originais de BPS (2), por um fator β , temos;

- a) $C = C_0$, para $x = 0$
- b) $C = C_1$, para $x = \delta$
- c) $D \frac{dC}{dx} + (f + \beta)(C_0 - C_s) = 0$

onde:

C_s = concentração na fase sólida

C_0 = concentração na interface sólido / líquido

C_1 = concentração na fase líquido

δ = espessura da camada de contorno

(x é medido a partir da interface)

A resolução da equação 2 em conjunto com as condições a, b e c é apresentada no apêndice B.

A solução da equação 2:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp - (f + \gamma) \delta / D} \quad (3)$$

onde:

k_{eff} = coeficiente de segregação efetivo

k_0 = coeficiente de segregação de equilíbrio

Podemos fazer uma análise do efeito da polarização no termo γ .

Como já vimos no cap. I, o sentido da corrente de polarização (em associação com a corrente termoelétrica) produz um aquecimento ou resfriamento da interface.

Como primeiro caso tomemos novamente que γ seja diretamente proporcional a densidade de corrente de polarização, ou seja:

$$\gamma = \alpha J \quad (4)$$

onde:

α = constante a ser determinada experimentalmente

J = densidade de corrente de polarização

Nesse caso:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp - (f + \alpha J) \delta / D} \quad (5)$$

Novamente podemos supor que γ também possa ser inversamente proporcional a densidade de corrente aplicada, ou seja:

$$\gamma = \beta / J \quad (6)$$

onde:

β = constante a ser determinada experimentalmente

J = densidade de corrente de polarização

Nesse caso:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp - (f + \beta / J) \delta / D} \quad (7)$$

Como podemos ver, esses resultados são idênticos aos obtidos para o caso de eletromigração, o que torna-os diferentes são os

fenômenos que os produzem. Portanto os resultados serão idênticos aos mostrados nas figuras do capítulo IV, devendo-se apenas trocar as constantes a e b por α e β .

Os dados experimentais disponíveis na literatura para o caso de mudanças na velocidade de crescimento e consequente mudança na incorporação de dopante para materiais semicondutores, obtidos em crescimentos de cristais pelo método de Czochralski com um campo elétrico constante aplicado durante o processo são inexistentes.

Entretanto encontramos alguns dados de crescimento de monocristais semicondutores pelo método de Czochralski com um campo elétrico pulsado durante o processo, que no entanto confirmam as nossas previsões: para o caso do InSb:Te (51,52) e do Si:Sb (33), encontramos resultados qualitativos; para o Ga:Ge (53,32), encontramos alguns resultados quantitativos.

A fig. 5.1 mostramos para o caso do Ga:Ge (53) as mudanças na velocidade de crescimento e na concentração de dopantes em função dos respectivos pulsos de corrente elétrica.

Outros dados experimentais da literatura são encontrados para o GaAs, (24,28) quantitativos e (62) qualitativos, para o InSb (67), qualitativos, para o InP (68), quantitativos, e para o GaAlAs (36), quantitativos, para crescimentos por LPE (fase líquida epitaxial), com um campo elétrico aplicado durante o processo de crescimento.

Na fig. 5.2 vemos a variação da velocidade de crescimento com a densidade de corrente para um crescimento de GaAlAs (36) por LPE.

Fig 5.1 - Variação na velocidade de crescimento em Ga:Ge (53). Foram aplicados pulsos de corrente elétrica

Fig. 5.2 - Variação da velocidade de crescimento para GaAlAs (36).

A fig. 5.3 mostra a variação da concentração de doadores (dopantes) em função da densidade de corrente para crescimentos de GaAs (24) por LPE.

Fig. 5.3 - Variação da concentração de doadores em função da densidade de corrente (24).

Experimentalmente estamos realizando crescimentos de materiais semicondutores dopados com aplicação de um campo elétrico durante o processo de crescimento para obtenção de resultados quantitativos que nos permitam aplicar as equações V.5 e V.7 .

CAPÍTULO VI - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

1 - CRESCIMENTO DE LiNbO_3

Os monocristais de LiNbO_3 são crescidos pelo método de Czochralski, utilizando-se um sistema automático de crescimento de cristais - AUTOX Crystal Growth System (Cambridge Instruments). Utiliza-se um cadinho de platina (diâmetro de 70 mm) que é aquecido indutivamente por um sistema gerador de rádio-frequência (POLITRON), com uma frequência de trabalho de 100 KHz.

No cadinho é colocada uma composição congruente de Li_2CO_3 e Nb_2O_5 (ópticamente puros) obtida do diagrama de fase desses componentes (60), apresentado na fig. 7, nas proporções de 48,6 mol% de Li_2CO_3 e 51,4 mol% de Nb_2O_5 .

Em uma primeira etapa, antes do aquecimento indutivo na câmara de crescimento, a composição é aquecida por 8 horas em uma estufa a temperatura de 900°C . Este procedimento é realizado em atmosfera ambiente, e permite a eliminação total do CO_2 deixando os compostos Li_2O e Nb_2O_5 livre de componentes gasosos, que são prejudiciais ao processo de crescimento.

O cadinho é então transferido para a câmara de crescimento, onde é aquecido indutivamente até a fusão dos componentes (1253°C)

a partir da qual se processa a germinação e crescimento pelo método de Czochralski.

A semente utilizada é orientada de maneira que o crescimento ocorra ao longo da direção $[001]$, sendo a melhor direção para o crescimento de LiNbO_3 (Sugh(61)), pois apresenta uma maior estabilidade de crescimento e uma menor densidade de deslocções no cristal. O cristal é puxado a uma velocidade entre 3 a 8 mm/h, e uma taxa de rotação entre 10 a 50 rpm (em geral 25 rpm).

Após a retirada do cristal da fase fundida (término do crescimento), a temperatura é abaixada automaticamente a uma taxa de 10%/h. A atmosfera de crescimento utilizada é Ar e O_2 .

2 - ORIENTAÇÃO DE DOMÍNIOS EM LiNbO_3

3

Os monocristais de LiNbO_3 crescidos pelo método de Czochralski são obtidos na fase paraelétrica, uma vez que a temperatura de transição de fase (paraelétrica-ferroelétrica) é de 1210°C e a temperatura de fusão da composição é de 1253°C .

Este fato provoca durante o processo de crescimento o aparecimento de uma estrutura de domínios de dipolos ferroelétricos orientados ao acaso, que modifica as características ópticas, elétricas, acústicas, etc, do LiNbO_3 , impossibilitando sua aplicação tecnológica.

A orientação dos domínios ferroelétricos no LiNbO_3 pode ser realizada de diversas maneiras, como mostrado por Nassau (55). O método mais eficaz consiste na aplicação de um campo elétrico no cristal durante o processo de crescimento. Em cristais crescidos ao longo do eixo a , uma densidade de corrente entre 0,5 e 2,0 mA/cm² é suficiente para obter a orientação dos domínios.

Essa mesma corrente de orientação é responsável como já vimos, por mudanças na quantidade de dopante incorporado ao cristal. Em nossos experimentos estamos tanto interessados na orientação dos domínios ferroelétricos bem como nas mudanças na taxa de incorporação de dopante que se verifica. Para tanto realizamos os experimentos variando as densidades de corrente em uma faixa maior. A fig. 7.1.a. mostra uma esquema do sistema de crescimento juntamente com o circuito elétrico para orientação dos domínios de dipolos ferroelétricos. O filtro de RF que aparece na fig. 7.1.b é usado para eliminar a f.e.m. induzida no circuito elétrico de orientação gerada pelo forno de indução.

Fig. 7 - Diagrama de fase do LiNbO_3 (60).

Fig. 7.1.a - Esquema do sistema de crescimento com o circuito elétrico de orientação. b- filtro de RF para cancelar a f.e.m. induzida no circuito elétrico. A fonte é uma TECTROL - DC 1000 V - 200 mA.

3 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS DOPADOS

Os cristais dopados são cristais dos mesmos padrões dos cristais puros. As equações para os calculos das concentrações de dopante estão no apêndice C. Para mais detalhes sobre crescimento de LiNbO_3 veja Octaviano (63).

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS

Os cristais dopados foram crescidos com o campo elétrico variando. O dopante utilizado foi o Cr_2O_3 .

Na fig. 7.2. temos o primeiro cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$, e os dados do crescimento estão nas tabelas CNL-1 (CNL é a denominação que passamos a utilizar para os crescimentos de LiNbO_3).

Fig 7.2. - $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$ - Crescimento CNL-1.

O segundo cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{2+}$ foi crescido com outros valores de campo elétrico. O cristal está mostrado na fig. 7.3, e os dados de crescimento estão nas tabelas CNL-2.

Fig. 7.3 - $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{2+}$ - Crescimento CNL-2.

Na fig. 7.4 temos uma foto da região final do cristal CNL-2 quando o campo elétrico aplicado era mais intenso. O formato da região final do cristal foi gerado por um maior crescimento de suas arestas (que são as arestas preferenciais de crescimento). Para campos elétricos pequenos, como no crescimento CNL-1, essas arestas apenas se destacam do cristal. No entanto para crescimentos com campos elétricos mais intensos, este campo pode levar a situação de aparecimento do subresfriamento constitucional em um alto grau. Nesse caso as arestas tendem a

ter um crescimento maior (64), como observado no crescimento CNL-2.

Fig. 7.4 - Forma do cristal CNL-2 na fase final de crescimento.

5 - CRESCIMENTO DE Si

Os monocristais de Si são crescidos pelo método de Czochralski, utilizando-se um sistema KOKUSAI DP - 1300A de crescimento de semicondutores. O equipamento é mostrado esquematicamente na fig. 7.5, e possui limitações que fazem com que os cristais obtidos sejam de dimensões reduzidas, possuam concentrações de impurezas relativamente altas e inomogeneidades provocadas por variações no diâmetro. Estas limitações existem

devido as próprias características físicas do equipamento: dimensões reduzidas da zona quente e da câmara de crescimento, inexistência de sistemas de vácuo e de purificação de gás de arraste e de controle automático de diâmetro.

O Si monocristalino é sinterizado a partir do silício policristalino com alto grau de pureza.

A aplicação do campo elétrico no crescimento de silício não era possível até então devido a não se conseguir um contato elétrico com o cadinho, e qualquer tentativa de um contato via fase fundida com algum condutor metálico também se mostrava impossível, devido o silício fundido atacar quimicamente e dissolver esses contatos.

Empregamos então um contato com um eletrodo também de silício, onde o mesmo agia como uma segunda semente, tendo sido introduzido através de uma abertura auxiliar na ponta de uma haste de alumina. Esse eletrodo é ligado a uma fonte DC, sendo que o cristal está ligado a outra polaridade da fonte através do dedo frio e de um contacto móvel. Este sistema é empregado quando se quer aplicar um campo elétrico durante o processo de crescimento. Neste processo o eletrodo é introduzido na fase fundida próximo a borda do cadinho.

Fig. 7.5 - Esquema do crescedor de Si Kokusai DP - 1300A.

A fonte DC é uma TECTROL 120V - 20A.

6 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS

6.1 - Cristais Puros

Seguindo o procedimento de crescimento pelo método de CZ, crescemos em primeiro lugar um cristal de Si puro, monocristalino para testar o equipamento e ter um cristal para comparação em termos de quantidade de impurezas com os cristais que serão crescidos com um campo elétrico aplicado.

Na fig. 7.6 temos uma foto do cristal (CS-1), e os parâmetros de crescimento estão na tabela CS-1.

Fig. 7.6 - Cristal de Si puro - Crescimento CS-1.

6.2 - Cristais dopados

Os cristais dopados são crescidos dentro dos mesmos padrões do cristal puro, acrescentando-se o dopante, e em nosso caso um campo elétrico durante o processo de crescimento.

Na fig. 7.7 vemos o primeiro cristal de Si crescido com um campo elétrico durante quase todo o processo (ver tabela com dados do cresc.) de que temos informação na literatura.

Este cristal dopado com Al (CS-2) apresenta em uma grande parte regiões policristalinas, devido principalmente ao excesso de dopante incorporado (69). Os dados estão na tabela CS-2.

Fig. 7.7 - Cristal de Si:Al com campo aplicado -
Crescimento CS-2.

Dando prosseguimento a obtenção de materiais, crescemos mais um cristal de silício dopado com alumínio, e com um campo elétrico aplicado ao cristal durante o processo de crescimento.

Na figura 7.8 temos uma foto do cristal obtido (CS-3), e os parâmetros de crescimento estão nas tabelas CS-3.

Fig. 7.8 - Cristal de Si:Al - Crescimento CS-3.

Tabela CNL-1 - dados de crescimento

comprimento	80 mm
diâmetro	32 mm - início 33 mm - centro 39 mm - final
massa	303 g
pescoço	5 mm
ombro	10 mm
velocidade de puxamento	6,5 mm/hr
taxa rotação	variável (ver abaixo)
direção de crescimento	[001]
massa de Nb ₂ O ₅	506,250 g
massa de Li ₂ CO ₃	133,056 g
massa de Cr ₂ O ₃	0,50 g
atmosfera de crescimento	O ₂
fluxo de atmosfera	8 l/min
taxa de resfriamento	10% /hr

Tabela CNL-1 - Campo Elétrico

L (mm)	V (Volts)	I (mA)	J (mA/cm ²)	w (rpm)
0 - 7,00	0	0	0	30
7,00 - 28,25	280	7	<u>0,88</u>	30
28,25 - 30,86	462	14	<u>1,75</u>	30
30,86 - 43,42	580	17	2,12	30
43,42 - 47,35	580	17	2,00	23
47,35 - 62,00	580	17	<u>1,43</u>	34
62,00 - 80,00	0	0	0	34

Tabela CNL-2 - dados de crescimento

comprimento	69 mm
diâmetro	37 mm - início 38 mm - centro parte final - ver fig.
massa	341 g
pescoço	5 mm
ombro	10 mm
velocidade de puxamento	6,5 mm/hr
taxa de rotação	34 rpm
direção de crescimento	[001]
massa de Nb ₂ O ₅	506,250 g
massa de Li ₂ CO ₃	133,056 g
massa de Cr ₂ O ₃	0,3 g
atmosfera de crescimento	O ₂
fluxo de atmosfera	8 l/min
taxa de resfriamento	10% /hr

Tabela CNL-2 - Campo Elétrico

L (mm)		V (Volts)	I (mA)	J (mA/cm ²)	w (rpm)
0	- 7,83	0	0	0	34
7,83	- 11,80	420	12	1,12	34
11,80	- 24,70	690	22	2,05	34
24,70	- 25,44	960	32	2,82	34
25,44	- 42,15	810	27	2,38	34
42,15	- 53,20	400	12	≈ 1,10	34
53,20	- 69,00	0	0	0	34

Tabela CS-1 - dados de crescimento

comprimento	135 mm
diâmetro	33 mm
massa	270 g
pescoço	5 mm
ombro	10 mm
velocidade de puxamento	variável
taxa de rotação cadinho	10 rpm (CCW)
taxa de rotação semente	10 rpm (CW)
direção de crescimento	[1111]
massa de Si	700 g
atmosfera de crescimento	Ar
fluxo de atmosfera	10 l/min

- * CW - sentido horário
 CCW - sentido anti-horário

Tabela CS-2 - dados de crescimento

comprimento	118 mm
diâmetro	variável
massa	136 g
pescoço	4 mm
ombro	10 mm
velocidade de puxamento	variável
taxa de rotação cadinho	6 rpm (CCW)
taxa de rotação semente	22 rpm (CW)
direção de crescimento	[111]
massa de Si	500 g
massa de Al	10 g
atmosfera de crescimento	Ar
fluxo de atmosfera	10 l/min

Tabela CS-3 - dados de crescimento

comprimento	85 mm
diâmetro	variável
massa	114 g
pescoço	4 mm
ombro	10 mm
velocidade de puxamento	variável
taxa de rotação cadinho	4,6 rpm (CCW)
taxa de rotação semente	14 rpm (CW)
direção de crescimento	[111]
massa de Si	500 g
massa de Al	10 g
atmosfera de crescimento	Ar
fluxo de atmosfera	10 l/min.

Tabela CS-2 - Campo Elétrico

- semente / + fase fundida

L (mm)	V (Volts)	I (A)	J (A/cm ²)	f (mm/min)
0 - 40	0	0	0	2,0
40 - 42	7	5	0,90	1,3
42 - 47	7	5	0,81	1,0
47 - 50	7	5	0,71	1,3
50 - 57	7	5	0,71	1,8
57 - 60	7	5	0,94	1,6
60 - 64	12	10	2,0	1,7
64 - 72	12	10	2,0	1,4
72 - 76	0	0	0	1,5
76 - 83	19	15	2,83	1,8
83 - 86	19	15	2,83	1,4
86 - 87	19	15	2,44	0,8
87 - 89	0	0	0	1,0

+ semente / - fase fundida

89 - 92	7	10	2,36	1,5
92 - 98	0	0	0	2,0
98 - 100	0	0	0	2,3
100 - 101	0	0	0	1,8
101 - 106	3	5	0,44	1,5
106 - 117	0	0	0	1,5
117 - 118	0	0	0	3,5

Tabela CS-3 - Campo Elétrico

- semente / + fase fundida

L (mm)	V (Volts)	I (A)	J (A/cm ²)	f (mm/min)
0 - 14	0	0	0	1,3
14 - 22	0	0	0	1,4
22 - 25	0	0	0	1,3
25 - 27	0	0	0	1,1
27 - 30	0	0	0	0,9
30 - 36	0	0	0	1,3
36 - 39	6,8	10	1,42	0,9
39 - 41	6,8	10	1,40	1,1
41 - 43	0	0	0	0,9
43 - 45	12	15	3,06	0,9
45 - 58	0	0	0	0,9

+ semente / - fase fundida

58 - 64	3	5	0,66	0,9
64 - 70	6	10	1,42	1,0
70 - 71	6	10	1,46	1,4
71 - 75	6	10	1,42	1,8
75 - 85	0	0	0	2,2

Obs: Os valores da densidade de corrente J, para as tabelas CS-2 e CS-3 são aproximados, devido a imprecisão do diâmetro cristalino.

7 - MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE Cr EM LiNbO₃

Para medir a concentração de Cr em LiNbO₃ utilizamos a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), equipamento disponível nos laboratórios da Biofísica - IFQSC.

Para as medidas por EPR necessita-se apenas do material na forma cristalina, ou seja, um pedaço da região na qual se deseja medir a concentração. O procedimento adotado é descrito abaixo:

- 1 - Corte da amostra
- 2 - O material é moído, e a seguir é passado em uma peneira de malha fina, para garantir a homogeneização da amostra em relação ao tamanho de grão.
- 3 - Pesagem do material
- 4 - Inicia-se o procedimento de medida por EPR (é obtida uma curva característica para o elemento desejado, no caso o Cromo, como pode ser visto nas figuras 1 e 2). O material é colocado em um recipiente, conservando sempre a mesma posição na câmara receptora de amostras.
- 5 - Obten-se curvas, tanto para as amostras, como para um padrão de LiNbO₃:Cr₂₀₃.
- 6 - Digitalização da curva obtida
- 5 - Cálculo da área da curva por computador (a área da curva é diretamente proporcional a quantidade de Cr na amostra). É feita a comparação da área das amostras com a área do padrão.

Fig. 7.9 - Curva característica do Cr (padrão)

Fig. 7.10 - Curva característica do Cr em LiNbO₃

Nas tabelas abaixo apresentamos os resultados das medidas por EPR . Acrescentamos que nem todas as regiões puderam ser medidas devido a algumas serem muito pequenas e de difícil localização no cristal como um todo.

Tabela 6.7.1 - CNL-1

L (mm)	J (mA/cm) ²	γ (%) (em peso)	keff
0 - 7,00	0 (inicial)	0,186	3,06
7,00 - 28,25	0,88	0,153	2,51
30,86- 43,42	2,12	0,129	2,12
43,42- 47,35	2,00	0,117	1,93

Tabela 6.7.2 - CNL-2

L (mm)	J (mA/cm) ²	γ (%) (em peso)	keff
0 - 7,83	0 (inicial)	0,099	2,75
11,80- 24,20	2,05	0,094	2,63
25,44- 42,15	2,38	0,048	1,34
42,15- 53,20	1,10	0,091	2,55
53,20- 69,00	0 (final)	0,128	3,57
" "	0 (final)	0,110	3,07
valor médio	0 (final)	0,119	3,32

γ = concentração

8 - MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE Al EM Si

Para medir a concentração de Al em Si utilizamos a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA), em laboratórios do Departamento de Química Analítica da UNESP, Araraquara.

O procedimento adotado é descrito abaixo:

- 1 - Corte da amostra da região central do cristal, em cubos de 4 X 4 X 4 mm .
- 2 - Pesagem das amostras.
- 3 - Dissolução das amostras em uma solução de HF:HN03 (10:1), à temperatura ambiente (as concentrações de HF e HN03 são respectivamente 48% e 65%).
- 4 - Diluição, com água destilada, das soluções até o volume padrão padrão de 50 ml.
- 5 - Medida por EAA em chama de óxido nitroso (espectrofotômetro modelo AA 1475 - INTRALAB).

Nas tabelas abaixo apresentamos os resultados das medidas, e os respectivos coeficientes de segregação efetivos obtidos.

TABELA 6.8.1 - CRISTAL CS-2

Região	χ_m (ppm)	χ_m (% em peso)	k_{eff}
1	23,5	0,371	0,189
2	24,0	0,399	0,203
3	23,0	0,374	0,191
4	29,5	0,490	0,250
5	28,5	0,471	0,240
6	28,5	0,466	0,234
7	32,0	0,524	0,267
8	34,0	0,554	0,283
9	27,5	0,441	0,225
10	30,5	0,490	0,250
11	33,5	0,533	0,272
12	20,5	0,326	0,166
13	23,5	0,531	0,271
14	31,0	0,492	0,251
15	27,5	0,437	0,223
16	30,0	0,480	0,245
17	31,0	0,495	0,230
18	31,1	0,499	0,255
19	37,5	0,606	0,309
20	41,5	0,681	0,347

TABELA 6.8.2 - CRISTAL CS-3

Região	χ_m (ppm)	χ_m (% em peso)	k_{eff}
1	31,5	0,532	0,271
2	32,0	0,478	0,244
3	32,2	0,479	0,245
4	37,5	0,554	0,283
5	34,5	0,516	0,263
6	35,0	0,525	0,268
7	29,5	0,445	0,227
8	39,5	0,597	0,304
9	36,0	0,540	0,275
10	29,5	0,434	0,221
11	30,3	0,457	0,233
12	35,0	0,524	0,267
13	33,5	0,498	0,254
14	49,0	0,740	0,377
15	33,5	0,621	0,317

OBS: As regiões acima referem-se à localização das amostras na ordem de sua localização nos cristais. Cada região corresponde a uma amostra de 4x4x4 mm, extraída da região central da amostra, e contadas a partir do início do cristal.

CAP. VII - APLICAÇÃO DOS MODELOS PROPOSTOS AOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS

7.1 - Introdução

Neste capítulo, iremos aplicar os modelos propostos aos nossos resultados experimentais, bem como a dados disponíveis na literatura.

7.2 - CASO I : MATERIAIS ÓXIDOS - $\text{LiNbO}_3\text{:Cr}^{203}$

Para uma comparação entre o nosso modelo (Cap. III) e nossos resultados experimentais, tomemos o valores obtidos da literatura e os resultados previstos pelo modelo para esses valores, mostrados no Cap. IV.

Observamos na fig. 7.1 que os nossos resultados estão dentro da curva teórica, confirmando os resultados previstos pelo modelo.

OBS: Não foram colocadas em nossas medidas, as barras de erro para que não houvesse um prejuízo visual da fig. No entanto as mesmas podem ser calculadas, tomando como base o desvio padrão dessas medidas. No caso dos dados da literatura, obtidos por EAA o erro é estimado em $\pm 20\%$ (73). Em nossas medidas por EPR temos uma estimativa de erro de $\pm 15\%$ (estimado em laboratório).

Fig. 7.1 - (●) resultados experimentais de Rauber e Feisst,
 (—) curva teórica prevista pelo nosso modelo,
 (■) valor previsto por BPS para $J = 0$,
 (▲) valores experimentais obtidos.

7.3 - CASO II - MATERIAIS SEMICONDUTORES

A comparação do modelo com os resultados experimentais tornou-se mais difícil pelo fato de dispormos apenas de nossos resultados, que a nosso ver são poucos e não conclusivos. Resolvemos obter mais resultados nessa área para uma posterior comparação com o nosso modelo, além de que a falta de dados na literatura não permitiu a obtenção de uma curva que servisse de padrão para comparação com nossos resultados experimentais.

7.4 - EFEITO DA VELOCIDADE DE CRESCIMENTO E DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO NAS CONSTANTES a , b , α e β

De acordo com os resultados apresentados nos capítulos anteriores, a forma da interface em conjunto com a polarização elétrica do sistema cristal/fase fundida, leva a constantes diferentes (a , b , α e β) na equação do coeficiente de segregação.

Temos que a ação de um campo elétrico pode modificar a forma da interface, assim como provocar mudanças na velocidade de crescimento. Tomemos o caso em que tenhamos uma dada configuração inicial, em que manteríamos o campo elétrico e a configuração térmica do sistema fixos, e que uma forma de interface fosse estabelecida (côncava por ex.).

Estamos agora interessados em saber qual seria a influência que uma mudança na velocidade de crescimento (na configuração inicial teríamos os parâmetros de crescimentos fixos, e agora provocaríamos uma mudança nas velocidades de crescimento e de rotação) poderia provocar no sistema. Estamos interessados no caso em que os outros parâmetros, como o campo elétrico e a configuração térmica mantenham a forma inicial da interface, e essa mudança na velocidade de crescimento provoque apenas uma variação do grau da curvatura da interface em questão (acentuação

ou diminuição do grau de curvatura).

Essa variação no grau da curvatura da interface poderia modificar os valores das constantes a , b , α e β , que como vimos depende da forma da interface. Poderíamos ter então essas constantes como sendo na realidade uma função das velocidades de crescimento e de rotação (em princípio mais da velocidade de rotação que como vimos é a que mais afeta a forma da interface)

Teríamos então de uma maneira geral que:

$$a = a(w, f)$$

$$b = b(w, f)$$

$$\alpha = \alpha(w, f)$$

$$\beta = \beta(w, f)$$

onde w represente uma função de velocidade de rotação, e f uma função da velocidade de crescimento.

A maneira como a velocidade de rotação e de crescimento influenciam as constantes será determinada experimentalmente.

7.5 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA INFLUÊNCIA DAS VELOCIDADES DE CRESCIMENTO E DE ROTAÇÃO NAS CONSTANTES a , b , α e β .

Neste tópico observaremos experimentalmente, para uma mesma

densidade de corrente de polarização, as possíveis variações nos valores das constantes a , b , α e β , em função de mudanças nas velocidades de crescimento e de rotação. Novamente dividiremos essas observações em dois casos:

7.5.1 - CASO I - MATERIAIS ÓXIDOS

Neste caso estudaremos o comportamento das constantes a e b em função de variações apenas da velocidade de rotação.

Para tanto fixamos o valor da densidade de corrente J , tomamos um valor fixo de velocidade de crescimento f e de rotação para o cálculo das constantes (no caso foram os valores obtidos da literatura, dos experimentos de Rauber e Feisst (37)).

A seguir, mantendo os valores da densidade de corrente J e da vel. de crescimento f fixos, variamos o valor da velocidade de rotação.

Na fig. 7.7, temos um gráfico de k_{eff} X J , para o caso do $LiNbO_3 : Cr^{3+}$, onde podemos observar que para variações de w na faixa de 30 - 23 rpm, os valores de a são praticamente os mesmos, o que nos leva a crer que para uma faixa não muito grande em relação aos nossos valores utilizados não existe influência significativa da velocidade de rotação na constante a (e provavelmente também não na constante b).

Não foi feito um estudo do comportamento das constantes a e

b em função de mudanças na velocidade de crescimento, mas acreditamos ser essa muito pequena ou nula, pois como vimos teóricamente, mudanças na velocidade de rotação influenciam mais acentuadamente variações na curvatura da interface, e como vimos que para mudança em determinada faixa de velocidades de rotação não existe mudança nas constantes, acreditamos que mudanças na velocidade de crescimento em uma faixa não muito grande também não influenciem de maneira significativa essas mesmas constantes.

Fig. 7.4 - Variação no valor da constante a em função de f fixo e ω variável (OBS - o desvio nas medidas é de $\pm 15\%$)

7.5.2 - CASO II - MATERIAIS SEMICONDUTORES

Como fizemos apenas dois crescimentos de Si:Al, não chegamos a calcular os valores das constantes α e β , pois embora em tais crescimentos tivéssemos variado muito o valor do campo elétrico aplicado, achamos prematuro usar apenas valores de dois crescimentos para o cálculo de α e β .

Evidentemente por não haveremos calculado os valores de α e β , deixamos de calcular a influência das velocidades de crescimento e de rotação nessas referidas constantes.

CAPÍTULO VIII – DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Abre-se com a formulação desenvolvida nesse trabalho novos elementos para a análise do coeficiente de segregação efetivo de materiais que são obtidos com a aplicação de um campo elétrico durante o processo de crescimento.

Alguns materiais necessariamente não tem mudanças na interface devido aplicação de um campo elétrico, o que não invalida os resultados obtidos, pois as constantes utilizadas são funções tanto da polarização quanto da forma da interface, ou de uma combinação entre elas, sendo que cada caso (cada material a ser estudado) deve ser analisado de maneira especial para a aplicação dos resultados aqui apresentados. Não se invalida no entanto a possibilidade de materiais de uma mesma classe terem propriedades semelhantes como por exemplo a característica de mudança na forma da interface com a polarização do sistema cadinho/fase fundida.

Para cada material pode existir um ou mais valor diferente para as constantes a e b . No entanto encontrado o valor dessas constantes através de um determinado numero, de experimentos, pode-se passar a fazer previsões a respeito dos próximos crescimentos. A possibilidade dessas constantes serem função de algum dos parâmetros de crescimento não está excluída.

No caso do $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ não observamos nenhuma mudança

nos valores das constantes em função de mudanças na velocidade de rotação, e embora não tendo estudado o efeito da velocidade de crescimento, acreditamos não ser esta muito significativa (Obs: estas considerações são para valores de velocidade de crescimento e de rotação próximos aos utilizados em nossos experimentos, o que não invalida a possibilidade de existirem mudanças para combinações dessas velocidades muito distantes das por nós utilizadas).

No caso do Si:Al embora não fosse feita uma comparação dos resultados experimentais com o modelo teórico, em vista do pequeno número de experimentos, os resultados são entusiasmantes. A nossa intenção inicial era o crescimento de monocristais de Si:Ge, com grande utilização tecnológica. No entanto na impossibilidade da obtenção do Ge, optamos por fazer os crescimentos com Al, que tem um coeficiente de segregação próximo ao do Ge.

Em tempo, gostaríamos de acrescentar, que em recente artigo, Nalbandyan (74), encontra resultados experimentais, que mostram que para o $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}^{3+}$, a contribuição do efeito Peltier em crescimentos com aplicação de um campo elétrico é desprezível, o que vem de encontro com nossas hipóteses do cap. I - 7.

APÊNDICE A

É apresentada a seguir, a solução usada para se encontrar a equação (III.8), (de BPS).

Partindo da equação da continuidade (III.7), temos :

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + f \frac{dC}{dx} = 0 \quad (A.1)$$

Reescrevendo esta eq. temos:

$$\frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{f}{D} \frac{dC}{dx} = 0 \quad (A.2)$$

Cuja solução é:

$$C = M e^{-fx/D} + N e^0 \quad (A.3)$$

$$C = M e^{-fx/D} + N \quad (A.4)$$

Usando as condições de contorno de BPS temos que:

$$C = C_0, x = 0 \quad (A.5)$$

$$C = C_L, x = \delta \quad (A.6)$$

$$D \frac{dC}{dx} + f (C_0 - C_S) = 0 \quad , \quad x = 0 \quad (A.7)$$

Usando (A.4) e (A.5) encontramos que:

$$C_0 = M + N \quad (A.8)$$

ou seja:

$$N = C_0 - M \quad (A.9)$$

Usando agora (A.7) e de (A.4) o resultado

$$\frac{dC}{dx} = - \frac{f}{D} M e^{-fx/D} \quad (A.10)$$

temos que

$$M = (C_0 - C_S) \quad (A.11)$$

Usando agora (A.4), (A.6) e os valores das constantes M e N temos:

$$C_L = C_S - C_S e^{-f\delta/D} + C_0 e^{-f\delta/D} \quad (A.12)$$

Usando a relação auxiliar (BPS (2)):

$$k_D = C_S/C_D \quad (\text{A.13})$$

temos que:

$$C_L = C_S + \frac{C_S}{k_D} e^{-f\delta/D} - C_S e^{-f\delta/D} \quad (\text{A.14})$$

ou seja:

$$C_L = \frac{C_S}{k_D} (k_D + (1 - k_D) e^{-f\delta/D}) \quad (\text{A.15})$$

Temos daí que:

$$C_- = \frac{C_S/k_D}{k_D + (1 - k_D) e^{-f\delta/D}} \quad (\text{A.16})$$

$$\Rightarrow \frac{C_S}{C_L} = \frac{k_D}{k_D + (1 - k_D) e^{-f\delta/D}} \quad (\text{A.17})$$

Como $k_{eff} = C_S/C_L$, encontramos então a eq. de BPS.

$$k_{eff} = \frac{k_D}{k_D + (1 - k_D) e^{-f\delta/D}} \quad (\text{A.18})$$

APÊNDICE B

É apresentada a seguir, a solução usada para se encontrar a equação de BPS modificada pela ação de um campo elétrico (equação IV.16)

Partindo da equação da continuidade (III.7), temos :

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + (f+\gamma) \frac{dC}{dx} = 0 \quad (B.1)$$

Reescrevendo esta eq. temos:

$$\frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{(f+\gamma)}{D} \frac{dC}{dx} = 0 \quad (B.2)$$

Cuja solução é:

$$C = M e^{-(f+\gamma)x/D} + N e^0 \quad (B.3)$$

$$\Rightarrow C = M e^{-(f+\gamma)x/D} + M \quad (B.4)$$

Usando as condições de contorno de BPS, modificadas pela ação de um campo elétrico temos que:

$$C = C_0, \quad x = 0 \quad (B.5)$$

$$C = C_L, \quad x = \delta \quad (B.6)$$

$$D \frac{dC}{dx} + (f + \gamma) (C_0 - C_S) = 0 \quad x = 0 \quad (B.7)$$

Usando (B.4) e (B.5) encontramos que:

$$C_0 = M + N \quad (B.8)$$

ou seja:

$$N = C_0 - M \quad (B.9)$$

Usando agora (B.7) e de (B.4) o resultado

$$\frac{dC}{dx} = \frac{-(f+\gamma)}{D} M e^{-(f+\gamma)x/D} \quad (B.10)$$

temos que

$$M = (C_0 - C_S) \quad (B.11)$$

Usando agora (B.4), (B.6) e os valores das constantes M e N temos:

$$C_L = C_S - C_S e^{-(f+\gamma)\delta/D} + C_0 e^{-(f+\gamma)\delta/D} \quad (B.12)$$

Usando a relação auxiliar (BPS (2)) :

$$k_D = C_S / C_O \quad (B.13)$$

temos que :

$$C_L = C_S + \frac{C_S e^{-(f+\gamma)\delta/D}}{k_D} - C_S e^{-(f+\gamma)\delta/D} \quad (B.14)$$

ou seja :

$$C_L = \frac{C_S}{k_D} (k_D + (1 - k_D) e^{-(f+\gamma)\delta/D}) \quad (B.15)$$

Temos daí que :

$$C_L = \frac{C_S/k_D}{k_D + (1 - k_D) e^{-(f+\gamma)\delta/D}} \quad (B.16)$$

$$\Rightarrow \frac{C_S}{C_L} = \frac{k_D}{k_D + (1 - k_D) e^{-(f+\gamma)\delta/D}} \quad (B.17)$$

Como $k_{eff} = C_S/C_L$, encontramos então a eq. de BPS modificada pela ação de um campo elétrico.

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-(f+\gamma)\delta/D}} \quad (A.18)$$

APÊNDICE C

As equações para o cálculo das concentrações de dopante são:

$$x_{\text{dop}} = \frac{m_{\text{dop}}}{m_{\text{LiNbO}_3}} \frac{M_{\text{LiNbO}_3}}{M_{\text{dop}}} \times 100 \quad \text{mol\%}$$

$$x_{\text{dop}} = \frac{m_{\text{dop}} \times 100}{m_{\text{dop}} + m_{\text{LiNbO}_3}} \quad \text{peso\%}$$

e a equação que determina a quantidade de CO₂ que se perde por evaporação no processo é:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} m_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$$

Onde:

m_{dop} = massa do dopante (em gramas)

m_{LiNbO_3} = massa de LiNbO₃ existente no sistema (em gramas)

m_{CO_2} = massa de CO₂ que evapora (em gramas)

$m_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$ = massa de Li₂CO₃ que entra no processo (em gramas)

M_{dop} = massa molecular do dopante

M_{LiNbO_3} = massa molecular do LiNbO₃

M_{CO_2} = massa molecular do CO₂

BIBLIOGRAFIA

- 1 - B. Pamplin (Editor) - Crystal Growth - 2a edição, Pergamon Press, 16(1980)281.
- 2 - J.A. Burton, R.C. Prim e W.P. Slichter, J. Chem. Phys., 21 11(1953) 1987.
- 3 - W. Nernst, Z. Phys. Chem. 47 (1904) 52.
- 4 - R.A. Laudise - The Growth of Single Crystals, Prentice-Hall (1970).
- 5 - W.W. Mullins e R.F. Sekerka, J. Appl. Phys. 34(1963) 323. 35(1964) 444.
- 6 - R.F. Sekerka, J. Appl. Phys. 36(1965) 264.
- 7 - R.F. Sekerka, J. Phys. Chem. Sol. 28(1967) 983.
- 8 - R.F. Sekerka, J. Crystal Growth, 3(1968)71.✓
- 9 - A.A. Wheeler et al., J. Crystal Growth 88(1988) 1.
- 10 - A. Trainor e B.E. Bartlett, Sol. Stat. Elet. 2(1961)106.
- 11 - T. Abe, J. Crystal Growth 24/25(1974) 463.✓
- 12 - W. Zulehner e D. Huber, Czochralski-Gowm Silicon, em Crystals: Growth, Properties and Applications, Springer-Verlag, vol. 8, 1982, pg 1.
- 13 - A.R. Tanguary, J. Crystals Growth 42(1977) 431.✓
- 14 - P. Hartman (Editor) - Crystal Growth: An Introduction, North-Holland Pub. Comp. 1973, pg. 232.
- 15 - W.R. Wilcox (Editor), Fractional Solidification, Ann Arbor, vol. 1, 1967.
- 16 - J.C. Brice, Acta Eletrônica 16-4(1973) 291.
- 17 - S.R. Coriell et al., J. Crystal Growth 88(1988) 1.✓
- 18 - K.F. Hulme e J.B. Mullin, Sol. State Elet. 5(1962)211.
- 19 - W.R. Wilcox, J. Crystal Growth 7(1970) 203.✓
- 20 - S.M. Pimputkar e S.Ostrach, J. Crystal Growth 55(1981)614.
- 21 - W. Zulehner, J. Crystal Growth 65(1983) 189.
- 22 - P.J. Picone, J. Crystal Growth 87(1988) 421.
- 23 - S. Miyazawa, J. Crystal Growth 49(1980) 515.
- 24 - D.J. Lawrence e L.F. Eastman, J. Crystal Growth 30(1975)267.
- 25 - A.F. Ioffe, Sov. Phys. -Techn. Phys. 1(1956) 462.
- 26 - W.G. Pfann et al., J. Elect. 2(1957) 597.
- 27 - A. Rauber, Mat. Res. Bull., 11(1976) 497.
- 28 - T. Bryskiewicz, J. Crystal Growth 43(1978) 567.
- 29 - M.C. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill pg.64
- 30 - B. Chalmers, et al., Acta Met. 1(1953) 428.
- 31 - J. Dorner, Int. Z. Elektrowarme, 22(1964) 331 (ver ref.26).
- 32 - A.F. Witt et al. J. Electrochem. Soc. 121(1974) 787.

- 33 - A.F. Witt et al. , J. Electrochem. Soc. 122(1975)1276.
- 34 - J.J. Daniele, Appl. Phys. Letters, 27(1975) 373.
- 35 - H.C. Gatos et al. , J. Appl. Phys. 53(1982) 1706.
- 36 - H.C. Gatos et al. , J. Appl. Phys. 51(1980) 988.
- 37 - A. Rauber e A. Feisst, J. Crystal Growth 63(1983) 337.
- 38 - J.F. Lee e F.W. Sears, Termodinâmica , Editora da USP, 1969, pg. 234.
- 39 - P.S. Epstein , Textbook of Thermodynamics, John-Wiley and Sons, 1949, pg. 362.
- 40 - A. Rauber - Chemistry and Physics of LiNbO₃ - Current Topics in Materials Science, North-Holland, 1978, pg.1.
- 41 - R.S. Weiss e T.K. Gaylord, Appl. Phys. A. , 37(1985) 191.
- 42 - A.A. Kaminski, Laser Crystals, Springer Séries, Springer Verlag, 1981.
- 43 - H.F. Taylor, Ferroelétrics, 50(1983) 141.
- 44 - F.J. Leonberger, Ferroelétrics, 50(1983) 487.
- 45 - D.M. Smyth, Ferroelétrics, 50(1983) 93.
- 46 - A.M. Glass, J. Chem. Phys. , 50-4(1969) 1501.
- 47 - Handbook of Chem. and Phys. , 65ª edição, F-165, CRE Press (1985).
- 48 - K.H. Hellwege e O. Madelung (Editores) - Semiconductors Technology: Si, Ge e SiC - Springer-Verlag, Berlin 17(17)1984.
- 49 - C. Kittel - Introduction To Solid State Physics, 2ª edição, J. Willey and Sons, pg. 37 , 1962.
- 50 - P.M. Bridenbaugh , J. Crystal Growth 19 (1973) 45.
- 51 - H.C. Gattos et al. - J. Electrochem. Soc. 118(1971)1013.
- 52 - P. Nolting, J. Crystal Growth, 37(1977)289.
- 53 - H.C. Gattos, J. Electrochem. Soc. 120(1973)1119.
- 54 - Y. Hayakawa et al. , J. Crystal Growth, 73 (1985) 48.
- 55 - K. Nassau, H.J. Levinstein e G.M. Loiacono, J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966) 989.
- 56 - J. Angus et al. , Physical Chemistry of Process Metallurgy Parte II, Interscience, N. York, (1961)833.
- 57 - W.G. Pfann e R.S. Wagner, Trans AIME, 224 (1962) 1139.
- 58 - D.R. Hay e E. Scala, Trans AIME, 223 (1965) 1153.
- 59 - J.D. Verhoeven, Trans AIME, 223 (1965) 1156.
- 60 - L.O. Svassand et al. , J. Crystal Growth 22(1974) 230.
- 61 - K. Sugii et al. - J. Crystal Growth, 18(1973) 159.
- 62 - T. Kyros et al. , J. Electrochem. Soc. 122(1975)1541.
- 63 - E.S. Octaviano , Tese de Mestrado - Crescimento e Caracterização de Monocristais de LiNbO₃ e Suas Soluções Sólidas Oxidas - IFQSC-DFCM , 1987.
- 64 - V.M. Garmasch et al. - Growth of Crystals - Consultants Bureau Edit. , vol 9, pg 170, 1975.
- 65 - W. Dietze et al - Crystals: Growth, Properties and Applications : Silicon- pg 31, Springer-Verlag, 1981.

- 66 - W. Zulehner e D. Huber - **Crystals: Growth, Properties and Applications: Silicon Chemical Etching**- pg 32, Springer- Verlag, 1981.
- 67 - H.C. Gattos, J. Electrochem. Soc. 120(1973)583.
- 68 - E.K. Stefanakos, J. Appl. Phys. 47(1976)4627.
- 69 - H. Kadera, Japanese J. Appl. Phys. , vol.2, 9(1963)527.
- 70 - R.A. Laudise - **Crystal Growth and Characterization**, pg 255 , R Ueda e J.B. Mullin, Editores, North-Holland Publishing, 1975.
- 71 - Landolt-Boentein - **New Series - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology** , vol.17, subvolume E, pg 14, ed , 19 .
- 72 - H. Kadera, Japanese J. Appl. Phys., vol. 2, 4(1963)212.
- 73 - G. Muller-Vogt e W. Wendl, Mat. Res. Bull. 15(1980)1461.
- 74 - H.G. Nalbandyan - J. Crystal Growth, 98(1989)739.
- 75 - M.W. Zemansky - **Calor e Termodinâmica**, Editora Guanabara Dois, 5 edição, 1978, pg. 372/382.