

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

**A FUSÃO ZONAL HORIZONTAL APLICADA AO CRESCIMENTO DE
POLICRISTAIS GROSSEIROS DE ALUMÍNIO**

CÂNDIDA CRISTINA KLEIN

Dissertação para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

**A FUSÃO ZONAL HORIZONTAL APLICADA AO CRESCIMENTO DE
POLICRISTAIS GROSSEIROS DE ALUMÍNIO**

Cândida Cristina Klein
Licenciada em Física

Trabalho realizado no Laboratório de Fundição, Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre
2009

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Processos de Fabricação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jaime Alvares Spim Júnior

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Berenice Anina Dedavid – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS

Prof^a. Dr^a. Eleani Maria da Costa – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho:
*aos meus pais **José Pedro Klein e Rejani Ireni Bender Klein,***
meu eterno porto seguro,
*e ao meu marido **Luis Fernando Scholl,***
companheiro de tantas batalhas e conquistas.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Jaime Alvares Spim Júnior pela orientação, dedicação e confiança depositada.

Ao professor MSc. Carmo Heinemann pelo apoio, confiança e auxílio em todas as etapas do trabalho.

A todos os colegas, funcionários e bolsistas do Laboratório de Fundição da UFRGS, e dos demais laboratórios utilizados, pelo auxílio nas diversas etapas da execução e análise das amostras e pelas sugestões.

À UFRGS, em especial aos professores do PPGEM, pelo ensino e colaboração.

À ALCOA e a Aços Planck pela doação de materiais utilizados nos experimentos.

Ao meu irmão Sidnei, pelo apoio incondicional, e aos familiares, colegas e amigos pela paciência, compreensão e incentivo aos estudos.

À professora Erna Inez Scholl pelas valiosas aulas de Inglês.

Aos colegas das disciplinas cursadas, pelo apoio e amizade.

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma colaboraram na elaboração deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT.....	XVII
1 INTRODUÇÃO.....	18
2 OBJETIVOS.....	21
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	22
3.1 Fusão Zonal.....	22
3.1.1 O Processo.....	22
3.1.2 Aplicações.....	24
3.2 Recristalização por Fusão Zonal.....	34
3.2.1 Princípios Básicos.....	34
3.2.2 A Influência dos Parâmetros no Processo ZMR.....	41
3.2.2.1 A influência da velocidade de varredura da zona fundida.....	41
3.2.2.2 A largura da zona fundida	49
3.2.2.3 A influência da espessura do filme e a presença de defeitos	52
3.3 Morfologia da Interface.....	56
3.3.1 Nucleação, Crescimento, Redistribuição de Solute e o Critério do Super-resfriamento Constitucional (SRC).....	58
3.3.2 Critério da Estabilidade Linear.....	65
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	77
4.1 Construção dos Fornos.....	77
4.2 O Equipamento.....	78
4.3 A Execução das Amostras.....	82
4.4 Macrografia.....	86
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	88
5.1 Fotografias das Macrografias das Barras	88
5.2 Contagem de Grãos.....	91
5.3 O Número de Grãos e o Número de Passadas.....	95
5.4 O Número de Grãos e a Largura da Zona Fundida.....	99
5.5 O Número de Grãos e a Velocidade de Varredura.....	102

5.6 A Morfologia da Interface de Solidificação.....	108
5.6.1 O Gradiente Térmico.....	110
5.6.2 O Super-resfriamento Constitucional.....	118
6 CONCLUSÕES.....	122
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	123
REFERÊNCIAS.....	124
ANEXOS.....	132
ANEXO A – Diagramas de fases: Al/Fe, Al/Zn, Al/Cu, Al/Si, Al/Zr, Al/Ti, Al/V, Al/PB...	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema de fusão zonal horizontal com múltiplas zonas líquidas (SILVA, 1994).....	22
Figura 3.2. Esquema de fusão zonal vertical por zona flutuante (SILVA, 1994).....	23
Figura 3.3. Desenho esquemático da estrutura SOI (silício em isolante) durante o processamento por recristalização por fusão zonal (ZMR) (YOON; MIAOULIS, 1993)	26
Figura 3.4. Esquema de equipamento de fusão zonal vertical ou zona flutuante (FZV) para produção de monocristal de silício (GHENSEV, 2006).....	29
Figura 3.5. Componentes básicos de uma célula solar de silício cristalino (GOETZBERGER; HEBLING; SCHOCK, 2003).....	31
Figura 3.6. Camada Si depositada numa camada intermediária SiO ₂ antes (a) e depois (b) da etapa de recristalização por fusão zonal (GOETZBERGER; HEBLING; SCHOCK, 2003).....	31
Figura 3.7. a) Esquema de um equipamento de ZMR: uma lâmpada halógena no foco de um espelho elíptico funde um filme fino de Si. b) Imagem de microscópio óptico do silício processado por ZMR num substrato de grafite coberto com SiC. A parte à esquerda está recristalizada e a da direita não (BRENDDEL, 2003).....	32
Figura 3.8. Diagrama das tecnologias de células solares (MURTHY, 1997 <i>apud</i> DIAS, 2003).....	32
Figura 3.9. Diagramas esquemáticos mostrando a configuração convencional para a recristalização por fusão zonal e a estrutura de uma amostra SOI típica (CHEN; IM, 1989).....	38
Figura 3.10. Equipamento ZMR com lâmpada de infravermelho (IR) (DEGUCHI et al, 1991).. ..	39
Figura 3.11. Equipamento ZMR com lâmpada halógena (RICHTER et al, 1993).....	39
Figura 3.12. Equipamento de ZMR (GROMBALL; GROTH; MÜLLER, 2005)	40
Figura 3.13. Desenho esquemático e processos de fabricação de células solares de filme fino de Si em estrutura SOI (ISHIHARA et al, 1993).....	41
Figura 3.14. Padrões de interface S/L (linhas pontilhadas) com distribuições de temperatura na região (400Δx X 400Δy) em torno da zona de radiação, calculada com potência de radiação I ₀ = 6,75 x 10 ¹² W/m ² , largura da radiação w = 250Δx e três velocidades de movimento do forno v: (a) 20m/s, (b) 40m/s e (c) 80m/s (Δx =Δy=8nm) (KIM et al, 1999).....	43
Figura 3.15. Efeito da velocidade de varredura na morfologia da interface de solidificação celular em velocidades de (a) 25,4μm/s e (b) 76,2μm/s(ROBINSON; MIAOULIS, 1994).....	43
Figura 3.16. Distribuição da temperatura próxima à zona fundida do filme de gálio em três velocidades de varredura: estacionária (linha pontilhada (canto esquerdo inferior)), 20μm/s (linha contínua) e 50μm/s (linha tracejada (canto esquerdo superior)) (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).....	44

Figura 3.17. Largura fundida (círculo) e temperatura máxima do filme (quadrado) plotados em função da velocidade de varredura (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).....	44
Figura 3.18. Dependência da densidade de defeitos em relação à velocidade de varredura (NAOMOTO et al, 1997)	46
Figura 3.19. Relação da área da secção transversal recristalizada por segundo e a densidade de defeitos (NAOMOTO et al, 1997).	46
Figura 3.20. Fotografia instantânea de uma zona fundida típica a 20mm/min (esquerda) e 200mm/min (direita). Observe as diferentes escalas das duas imagens (REBER; EYER; HASS, 2006)	48
Figura 3.21. Fotografia de camadas de silício após a recristalização numa velocidade de varredura de 20mm/min (esquerda) e 300mm/min (direita) (REBER; EYER; HASS, 2006).....	49
Figura 3.22. a) Estrutura de subcontornos num filme Si ZMR espessado por epitaxia, revelada por ataque químico e microscópio óptico. b) Esquema da morfologia da frente de cristalização e a formação de subcontornos (POORTMANS; ARKHIPOV, 2006).....	50
Figura 3.23. Três padrões de interfaces S/L estacionárias ($v=0$) (esquerda) e móveis ($v=20\text{m/s}$) (direita) com comprimento vertical de $400\Delta y$, calculados com densidade de potência de entrada de radiação máxima $I_0 = 6,75 \times 10^{12}\text{W/m}^2$ e três larguras de radiação diferentes w : (a) $100\Delta x$, (b) $175\Delta x$ e (c) $250\Delta x$ ($\Delta x = \Delta y = 8\text{nm}$) (KIM et al, 1999).....	50
Figura 3.24. Resultados numéricos e experimentais para a largura fundida plotados em função da temperatura da tira em duas alturas (distância da tira ao filme) de tira. Altura de tira de 1mm: experimental (quadrado aberto), numérico (quadrado fechado). Altura de tira de 1,5mm: experimental (círculo aberto), numérico (círculo fechado) (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).....	52
Figura 3.25. Largura fundida plotada em função da espessura do filme de gálio processado a $50\mu\text{m/s}$ (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).....	54
Figura 3.26. Dependência da densidade de defeitos em relação à espessura da amostra ZMR, na velocidade de varredura de 1mm/s (círculos) e 0,2mm/s (triângulos) (TAKAMI et al, 1994).....	55
Figura 3.27. Região de fase única do diagrama de equilíbrio indicando as linhas de transformação solidus e liquidus (GARCIA, 2001).....	60
Figura 3.28. Indicação da região com super-resfriamento constitucional: a) perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L; e b) perfil inverso de temperatura liquidus correspondente e região super-resfriada constitucionalmente quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado em T_{R2} (GARCIA, 2001)..	61
Figura 3.29. Morfologias da interface de solidificação de acordo com o grau de super-resfriamento (OLIVEIRA, 2009).....	64
Figura 3.30. Taxa de crescimento da perturbação em diversas velocidades de varredura: $100\mu\text{m/s}$ – linha contínua, $300\mu\text{m/s}$ – linha pontilhada e $700\mu\text{m/s}$ – linha tracejada (YOON; MIAOULIS, 1992).....	69
Figura 3.31. Taxa de crescimento quando o oxigênio está presente no fundido sob solidificação à velocidade de varredura de: $150\mu\text{m/s}$, $200\mu\text{m/s}$, $250\mu\text{m/s}$ e $400\mu\text{m/s}$, indicadas pelas curvas do gráfico, respectivamente, de baixo para cima (YOON; MIAOULIS, 1993).....	73

Figura 3.32. Concentração crítica de (a) oxigênio, (b) carbono e (c) nitrogênio (em % atômico) necessária, a qual induziria a solidificação instável, em velocidades de varredura abaixo de 250 μ m/s (YOON; MIAOULIS, 1993).....	74
Figura 3.33. Formato da perturbação na interface S/L com comprimento de onda λ (GARCIA, 2001).....	75
Figura 3.34. Cálculo de um exemplo do comprimento de onda crítico λ^* com a velocidade de varredura V. As concentrações de impurezas são (a)0, (b) 2×10^{-6} e (c) 2×10^{-5} , em fração atômica (LEE; JOO, 1995).....	76
Figura 4.1. Esquema da montagem da espiral em torno do tubo de PVC.....	77
Figura 4.2. Esquema da montagem do forno dentro do molde de madeira.....	77
Figura 4.3. Fotografia do equipamento indicando: a) motor com engrenagem redutora, b)selo de mercúrio c) parafuso sem-fim, d) tubo de quartzo, e) forno resistivo, f)cadinho de grafite, g)cilindro de argônio, h)termopares (1 e 2), i)transformador de tensão 220V/110V, j)controlador de temperatura, l) varivolt.....	78
Figura 4.4. Fotografia do equipamento com detalhamento do motor e engrenagem redutora.....	79
Figura 4.5. Fotografia do equipamento com detalhamento da flange e do selo de mercúrio ao final do tubo de quartzo, preenchido com argônio.....	79
Figura 4.6. Fotografia do equipamento com detalhamento dos fornos resistivos.....	79
Figura 4.7. Fotografia do equipamento com detalhamento do termopar 1 (T1), posicionado sob a barqueta de grafite, no início da amostra.....	80
Figura 4.8. Esquema da secção transversal da barqueta.....	80
Figura 4.9. Fotografia longitudinal da barqueta.....	80
Figura 4.10. Fotografia do equipamento com detalhamento do parafuso sem-fim, tubo de quartzo, forno resistivo, cadinho de grafite, transformador de tensão 220V/110V, controlador de temperatura e varivolt.....	81
Figura 4.11. Fotografia longitudinal da base da barqueta, com detalhamento da ranhura na qual é inserido o termopar (1).....	82
Figura 4.12. Esquema do sistema de solidificação unidirecional do alumínio.....	83
Figura 4.13. Representação da barra inicial utilizada na realização dos experimentos de fusão zonal, obtida por solidificação unidirecional, antes do acabamento.....	84
Figura 4.14. Representação da barra inicial utilizada na realização dos experimentos de fusão zonal, obtida por solidificação unidirecional, após o acabamento.....	84
Figura 4.15. Representação do corte da barra inicial em 15 barras.Em negrito, as que foram submetidas à fusão zonal.....	84
Figura 4.16. Representação da face da amostra original (23) utilizada para revelar a macrografia.....	86
Figura 4.17. Esquema do corte longitudinal realizado na amostra submetida à fusão zonal....	86
Figura 4.18. Exemplificação dos cortes realizados antes do embutimento.....	87
Figura 5.1. Fotografia da macrografia da porção 2 da amostra 11(fim-início) , com largura da zona fundida de 45%, velocidade de varredura de 4,3 cm/h e 5 passadas de zona fundida.....	88

Figura 5.2. Imagem escaneada da amostra 23 (base-topo).....	88
Figura 5.3. Imagem escaneada da amostra 35 (base-topo).....	88
Figura 5.4. Fotografias das macrografias das amostras originais 23 e 35, subdivididas em parte final, central e inicial, e da porção 2 das amostras submetidas à fusão zonal.....	90
Figura 5.5. Gráfico do número de grãos por unidade de área da seção transversal, em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 11, 12, 13,14, 15, 21, 22 e 31.....	92
Figura 5.6. Gráficos do número de amostras nas quais o menor n° de grãos/ área e o maior n° de grãos/área se localiza em relação à determinada porção (1 = 1cm, 2 = 9cm, 3 = 17cm e 4 = 25cm).....	94
Figura 5.7. Gráfico do número de grãos/cm ² em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 13,14 e 15, com 0, 1, 2 e 5 passadas, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com uma largura fundida de 20% e velocidade de 4,3cm/h.....	95
Figura 5.8. Fotografias das macrografias das seções transversais da barra 24 e das amostras submetidas à fusão zonal: 13, 14 e 15, em 4 porções distintas: 1cm, 9cm, 17cm e 25cm.....	96
Figura 5.9. Gráfico do número de grãos/cm ² em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 22 e 31, com 0, 2 e 5 passadas, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com uma largura fundida de 20% e velocidade de 8,6cm/h.....	97
Figura 5.10. Fotografias das macrografias das seções transversais da barra 24 e das amostras submetidas à fusão zonal: 22 e 31, em 4 porções distintas: 1cm, 9cm, 17cm e 25cm.....	98
Figura 5.11. Gráfico do número de grãos/cm ² em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 15, 12 e 11, com 0, 20, 33 e 45% de largura fundida, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com velocidade de 4,3cm/h, num total de 5 passadas.....	99
Figura 5.12. Fotografias das macrografias das seções transversais da barra 24 e das amostras submetidas à fusão zonal: 15, 12 e 11, em 4 porções distintas: 1cm, 9cm, 17cm e 25cm.....	100
Figura 5.13. Gráfico do número de grãos/cm ² em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 15, 31 e 21, com velocidades de 0, 4,3, 8,6 e 17,2cm/h, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com 20% de largura fundida, num total de 5 passadas.....	103
Figura 5.14. Fotografias das macrografias das seções transversais da barra 24 e das amostras submetidas à fusão zonal: 15, 31 e 21, em 4 porções distintas: 1cm, 9cm, 17cm e 25cm.....	103
Figura 5.15. Gráfico do número de grãos/cm ² em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 14 e 22, com velocidades de 0, 4,3 e 8,6cm/h, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com 20% de largura fundida, num total de 2 passadas.....	104
Figura 5.16. Fotografias das macrografias das seções transversais da barra 24 e das amostras submetidas à fusão zonal: 14 e 22, em 4 porções distintas: 1cm, 9cm, 17cm e 25cm.....	105
Figura 5.17. Gráfico e função linear obtidos com os dados da posição do forno e da temperatura, medidos durante a primeira passada da zona fundida da amostra 12, numa velocidade de 4,3cm/h e com largura de zona de 33%, até a temperatura superior a 660°C.....	111

Figura 5.18. Gráfico e função linear referentes à primeira passada da zona fundida da amostra 12, numa velocidade de 4,3cm/h e com largura de zona de 33%, usando 2 temperaturas acima e 2 abaixo de 660°C, e as respectivas posições do forno.....113

Figura 5.19. Gráfico e função linear referentes à primeira passada da zona fundida da amostra 12, numa velocidade de 4,3cm/h e com largura de zona de 33%, usando as temperaturas abaixo de 660°C, e as respectivas posições do forno.....114

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Características dos diferentes métodos de crescimento de filme ZMR.....	36
Tabela 4.1. Composição (percentual em massa) do material de partida fornecida pelo fabricante.....	82
Tabela 4.2 – Esquema das amostras executadas, submetidas à fusão zonal.....	85
Tabela 5.1. Número de grãos por área da seção transversal das amostras 24(original), 11, 12, 13, 14, 15, 21, 22 e 31.....	91
Tabela 5.2. Área da área da seção transversal média dos grãos das amostras 24(original), 11, 12, 13, 14, 15, 21, 22 e 31.....	92
Tabela 5.3. Dados do número de grãos/cm ² das amostras 24(original), 13,14 e 15, com 0, 1, 2 e 5 passadas, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com uma largura fundida de 20% e velocidade de 4,3cm/h.....	95
Tabela 5.4. Dados do número de grãos/cm ² das amostras 24(original), 22 e 31, com 0, 2 e 5 passadas, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com uma largura fundida de 20% e velocidade de 8,6cm/h.....	97
Tabela 5.5. Dados do número de grãos/cm ² das amostras 24(original), 15,12 e 11, com 0, 20, 33 e 45% de largura fundida, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com velocidade de 4,3cm/h, num total de 5 passadas.....	99
Tabela 5.6. Dados do número de grãos/cm ² das amostras 24(original), 15, 31 e 21, com velocidades de 0, 4,3, 8,6 e 17,2cm/h, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com 20% de largura fundida, num total de 5 passadas.....	102
Tabela 5.7. Dados do número de grãos/cm ² das amostras 24(original), 14 e 22, com velocidades de 0, 4,3 e 8,6cm/h, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com 20% de largura fundida, num total de 2 passadas.....	104
Tabela 5.8. Dados da posição do forno e da temperatura, medidos durante a primeira passada da zona fundida da amostra 12, numa velocidade de 4,3cm/h e com largura de zona de 33%.....	110
Tabela 5.9. Gradientes térmicos médios no líquido das amostras submetidas à fusão zonal.....	112
Tabela 5.10. Gradientes térmicos médios na interface sólido/líquido das amostras submetidas à fusão zonal.....	113
Tabela 5.11. Gradientes térmicos médios no sólido das amostras submetidas à fusão zonal.....	114
Tabela 5.12. Comparativo entre os gradientes térmicos médios calculados no líquido, na interface e no sólido das amostras submetidas à fusão zonal.....	115
Tabela 5.13. Comparativo entre os gradientes térmicos médios (obtidos graficamente) no líquido, na interface e no sólido das amostras submetidas à fusão zonal.....	115
Tabela 5.14. Coeficiente de redistribuição de soluto (k) e concentração inicial de impurezas no alumínio.....	118
Tabela 5.15. Declividade da linha liquidus e velocidade máxima de deslocamento da interface sólido/líquido durante a fusão zonal, para cada impureza analisada.....	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- V_z , v ou v – velocidade de varredura da zona fundida ($\mu\text{m/s}$)
 I_0 – potência de entrada de radiação máxima (W/m^2)
 w – largura de radiação (nm)
 V – parâmetro velocidade *versus* espessura ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)
 C_0 – concentração inicial de soluto (%at ou em massa)
 k – coeficiente de redistribuição ou segregação de soluto
 C_S – concentração de soluto no sólido (%at ou em massa)
 C_L – concentração de soluto no líquido (%at ou em massa)
 T_{liq} – temperatura *liquidus* (K)
 T_{sol} – temperatura *solidus* (K)
 v_{cr} – velocidade crítica (m/s)
 T_{R2} – temperatura abaixo do perfil de liquidus (K)
 T_{real} – temperatura real (K)
 T_{R1} – gradiente de temperatura liquidus junto a interface (K)
 ϕ – grau de superesfriamento constitucional (K)
 m – declividade da linha liquidus (K/% em massa)
 G_C – gradiente de concentração no líquido da interface de solidificação (% em massa/m)
 G – gradiente de temperatura imposto (K/m)
 G_L – gradiente térmico no líquido (K/m)
 D ou D_c – difusividade do soluto no líquido (m^2/s)
 i – estado físico do filme (sólido (s) e líquido (l))
 T_i – temperatura do filme (K)
 α – difusividade térmica (cm^2/s)
 x – distância a partir da interface (cm)
 k_i ou K_i – condutividade térmica (W/cmK)
 h – espessura do filme de silício (cm)
 J – termo da fonte de calor ou densidade de potência (W/cm^2)
 Φ – perturbação senoidal
 δ – amplitude (cm)
 ω – taxa de crescimento da amplitude da perturbação (s^{-1})
 t – tempo (s)
 q – número de onda da perturbação (cm^{-1})

$T_{\text{num},i}(x)$ – expressão de distribuição de temperatura
 A_{Φ} – constante indeterminada
 λ_i – autovalor para a solução da distribuição de temperatura
 C – constante dependente do termo da fonte de calor
 T_{Φ} – temperatura da interface (K)
 T_{mp} – ponto de fusão do material (K)
 Γ – constante de capilaridade (Km)
 T'_i – gradiente de temperatura na interface (K)
 ρ – densidade do sólido (kg/cm^3)
 L – latente de fusão (kJ/kg)
 T''_L e T''_S – taxas de mudança dos gradientes térmicos na interface (K/s)
 λ_c – autovalor da equação diferencial para a difusão de impurezas
 q^* – número de onda crítico (cm^{-1})
 λ^* - comprimento de onda crítico (μm)
 R – raio de curvatura (m)
 V^* - velocidade de varredura crítica ($\mu\text{m}/\text{s}$)
 AMLCD – monitor de cristal líquido de matriz ativa
 a-Si – silício amorfo
 BSF – camada de campo retrodifusor
 CCC – cúbico de corpo centrado
 CFC – cúbico de face centrada
 CIGS – disseleneto de cobre e índio com gálio
 CIS – disseleneto de cobre e índio
 c-Si – silício cristalino
 c-SiTF – célula solar de filme fino de silício cristalino
 CVD – deposição química a partir da fase de vapor
 CZ – Czochralski
 DSP – processador de sinal digital
 FET – transistor de efeito de campo
 FZ – fusão zonal
 FZV – fusão zonal vertical
 HV – alta tensão
 IC – circuito integrado
 IR – infravermelho
 LASER – amplificação da luz por emissão estimulada de radiação
 $\mu\text{c-Si}$ – silício microcristalino

mc-Si – silício multicristalino
MEMS – sistema micro-eleto-mecânico
pc-Si – silício policristalino
PV - fotovoltaico
RF – rádio-freqüência
RZMR – recristalização por fusão zonal rápida
S/L – interface sólido/líquido
sc-Si – silício monocristalino
SEM – microscopia eletrônica de varredura
SGB – contorno de subgrão
SIMOX – separação por implantação de oxigênio
SOI – silício em isolante
SRAM – memória estática de acesso aleatório
SRC – super-resfriamento constitucional
SSP – silício a partir do pó
 T_F – temperatura de fusão
TFT – transistor de filme fino
VLSI – circuitos de integração em escala muito larga
ZMR – recristalização por fusão zonal

RESUMO

A fusão zonal compreende uma família de métodos para controle e distribuição de impurezas na qual uma pequena zona fundida é deslocada lentamente ao longo de um material sólido, redistribuindo o soluto. Ela é utilizada na purificação de materiais, num processo denominado refino zonal, mas também pode ser usada na distribuição homogênea ou descontínua de impurezas e no crescimento de cristais. A fusão zonal aplicada ao crescimento de grãos, visando a obtenção de materiais mono ou policristalinos com grãos grosseiros é denominada recristalização por fusão zonal (ZMR) e seu uso principal é na preparação de materiais para fabricação de dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos, especialmente em silício. Na última década, o progresso na tecnologia ZMR foi feito principalmente em três campos: desenvolvimento de equipamento, controle de processo e modelagem numérica, mas somente algumas pesquisas abordam a fusão zonal a baixas temperaturas e restringem a aplicação do método a outros materiais semicondutores como os elementos do grupo III, IV ou V. Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo verificar a influência da velocidade de varredura, da largura da zona fundida e do número de passadas no processo de fusão zonal de materiais de baixo ponto de fusão, em relação à obtenção de materiais policristalinos com grãos grosseiros. Para tanto, construiu-se um equipamento de fusão zonal horizontal e barras de alumínio puro (P0610) foram submetidas ao processo, variando os parâmetros acima referidos. A macroestrutura das amostras foi analisada e os resultados obtidos do número de grãos/área foram interpretados, verificando a influência dos parâmetros físicos anteriormente citados, do gradiente térmico e do super-resfriamento constitucional. Verificou-se que a redução na velocidade de varredura e na largura da zona fundida, de modo geral, mostrou-se eficiente em relação à diminuição do número de grãos por área. Os resultados obtidos indicam que a fusão zonal foi efetiva na obtenção de alumínio policristalino com grãos grosseiros e colaboram para melhorar a compreensão do processo.

Palavras – chave: Alumínio. Fusão zonal. Recristalização por fusão zonal. Tamanho de grão.

ABSTRACT

The zone melting comprises a family of methods to control and to distribute impurities in which a small molten zone is moved slowly along a solid material, redistributing solute. It is used in materials purification, in a so-called zone refining process, but can also be used in homogeneous or discontinuous distribution of impurities and crystal growth. The zone melting applied to grain enlargement, leading to attain singlecrystalline or polycrystalline materials with coarse grains is so-called zone melting recrystallization (ZMR) and its major use is the preparation of materials for electronic and photovoltaic devices process especially silicon. In the last decade, progress in ZMR technology was done mainly in three areas: equipment development, process control, and numerical modeling, but only a few researches handle on zone melting at low temperatures and it limits the application of the method to other semiconductor materials such as III, IV or V group elements. Thus, this study aims to examine the influence of scan rate, zone width and the number of zone passes in the zone melting process of low melting point materials about getting polycrystalline materials with coarse grains. For this, horizontal zone melting equipment was built and pure aluminum bars (P0610) were zone melted, varying the parameters mentioned above. The macrostructure of the samples was analyzed and the results of the number of grains per area were assessed by checking the influence of physical parameters previously mentioned and the thermal gradient and the constitutional supercooling. It was found that scan rate and zone width reduction in general, proved to be efficient in reducing the number of grains per area. The results indicate that the zone melting was effective in obtaining aluminum polycrystalline coarse-grained and collaborate to improve the understanding of the process.

Keywords: Aluminum. Zone melting. Zone melting recrystallization. Grain size.

1 INTRODUÇÃO

A fusão zonal compreende uma família de métodos para controle e distribuição de impurezas solúveis e solutos nos materiais orgânicos e inorgânicos. Em todos os métodos, uma pequena zona fundida é deslocada lentamente ao longo de uma carga sólida, redistribuindo o soluto (SILVA, 1991).

A fusão zonal pode ser utilizada para eliminação de impurezas do material, através de sucessivas passadas da zona líquida ao longo do material a ser purificado, usualmente em forma de barra. Estas impurezas são deslocadas para as extremidades da barra, produzindo um material bastante puro no restante do comprimento da barra. Este método é denominado refino zonal.

Além disso, também pode ser usada para distribuir homoganeamente impurezas como dopantes, por exemplo, adicionando-os à zona líquida que os distribuir ao longo do material durante a sua passagem. Este método é conhecido como nivelamento zonal. A dopagem seletiva também pode ser efetuada por fusão zonal, na qual uma distribuição descontínua de impurezas é realizada, permitindo atingir propriedades eletrônicas específicas desejadas, como a preparação de junções p – n – p (GARCIA, 2001).

Embora a fusão zonal tenha sido desenvolvida como método de purificação, muitas vezes é utilizado para o crescimento de cristais, que podem ser mono ou policristalinos, dependendo do uso ou não de sementes e ainda controlar a inclusão de defeitos estruturais, como discordâncias, por exemplo (GARCIA, 2001; PAMPLIN, 1980; PFANN, 1966). Particularmente na indústria de semicondutores esta técnica é freqüentemente usada para a manipulação simultânea do soluto e do crescimento de um monocristal, visto que as propriedades dos semicondutores dependem criticamente destes fatores (SILVA, 1994).

A fusão zonal também pode ser utilizada no crescimento de grãos visando a obtenção de materiais monocristalinos ou multicristalinos com grãos grosseiros. Este processo é denominado recristalização por fusão zonal (ZMR) e a sua principal aplicação é na fabricação de dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos.

Na última década, o progresso na tecnologia ZMR foi feito principalmente em três campos: desenvolvimento de equipamento, controle de processo e modelagem numérica (POORTMANS; ARKHIPOV, 2006).

A fusão zonal, visando a obtenção de materiais policristalinos grosseiros, tem sido basicamente aplicada ao Si. Poucas pesquisas abordam a fusão zonal a baixas temperaturas e restringem o uso do método a outros materiais como, por exemplo, elementos do grupo III, IV ou V, usados para formar materiais semicondutores. Diversos destes materiais eletrônicos III – V promissores têm baixo ponto de fusão, de modo que o seu processamento por fusão zonal pode vir a ser necessário. Os mais notáveis são InSb (535°C) e GaSb (710°C) (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).

Deste modo, foi montado um sistema de fusão zonal horizontal, visando compreender a influência de diversos parâmetros como velocidade de varredura, largura da zona fundida e número de passadas no processo de fusão zonal de materiais de baixo ponto de fusão, em relação à obtenção de materiais policristalinos grosseiros.

No capítulo 3, a revisão da literatura apresenta os princípios básicos e as aplicações da fusão zonal no refino zonal, no crescimento de cristais, no nivelamento zonal, na dopagem seletiva e na recristalização por fusão zonal, dentro do cenário de dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos.

Em seguida, os princípios básicos da recristalização por fusão zonal, bem como a influência de diversos parâmetros como a velocidade de varredura, a largura da zona fundida, a espessura do material submetido à recristalização por fusão zonal, são detalhados.

Um dos aspectos fundamentais do processo a ser analisado é a morfologia da interface de solidificação, que é abordada apresentando princípios da solidificação e o critério do super-resfriamento constitucional, bem como o critério da estabilidade linear.

O capítulo 4 detalha os procedimentos adotados para a construção e montagem do equipamento de fusão zonal, a execução das amostras e os métodos de análise para obtenção dos resultados.

O capítulo 5 traz os resultados obtidos e as discussões. Foram obtidas oito amostras de alumínio P0610, submetidas à fusão zonal horizontal, sendo que os parâmetros variados foram: velocidade de varredura, largura e número de passadas da zona fundida. A macroestrutura das amostras processadas foi comparada à da amostra original (não processada) e os resultados foram correlacionados aos parâmetros alterados. A análise da influência do gradiente térmico e do super-resfriamento constitucional em relação à morfologia da interface sólido/líquido e aos resultados obtidos foi realizada.

O capítulo 6 apresenta as conclusões obtidas. A fusão zonal promoveu a redução do número de grãos/área, sendo apontados como fatores que auxiliam nesta redução: a diminuição da velocidade de varredura e da largura da zona fundida.

O capítulo 7 traz sugestões de modificações e novas pesquisas relacionadas à fusão zonal.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- Crescer policristais grosseiros de alumínio por fusão zonal horizontal;
- Estudar a influência da velocidade de varredura, do tamanho da zona e do número de passadas da zona fundida em relação ao tamanho de grão, em barras de alumínio submetidas à fusão zonal horizontal.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Fusão Zonal

3.1.1 O Processo

O termo geral, fusão zonal, denota uma família de métodos para controlar a distribuição de impurezas solúveis ou solutos em materiais cristalinos. Em todos estes métodos, uma pequena zona fundida (ou várias em seqüência, conforme mostrado na Figura 3.1) passa lentamente através de uma carga sólida longa e enquanto passa, redistribui os solutos na carga. Se o número, o tamanho e a direção das zonas, bem como a constituição inicial da carga, são adequadamente escolhidos, muitas operações úteis e por vezes excelentes podem ser executadas na carga (PAMPLIN,1980; PFANN, 1966).

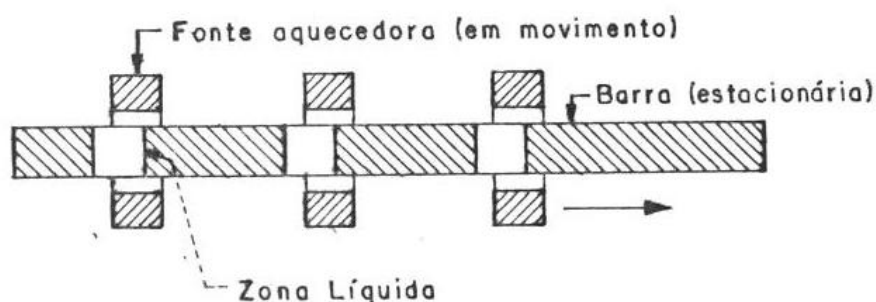


Figura 3.1. Esquema de fusão zonal horizontal com múltiplas zonas líquidas (SILVA, 1994).

Uma zona líquida que passa por um lingote tem duas interfaces sólido-líquido, uma interface de fusão e uma de solidificação. A zona é capaz de redistribuir impurezas principalmente devido ao que acontece na interface de solidificação. Na interface de fusão, o material sólido é meramente fundido e misturado ao conteúdo da zona. Na interface de solidificação, a concentração de soluto no sólido recém solidificado, geralmente difere da concentração no líquido. Se o soluto diminui o ponto de fusão do solvente, sua concentração no sólido recém solidificado será menor que no líquido. Então, o soluto será rejeitado pelo sólido recém solidificado e acumulará no líquido. Se o soluto aumenta o ponto de fusão do solvente, sua concentração no sólido recém solidificado será maior que no líquido e o líquido

será esvaziado de soluto. Assim, uma interface de solidificação pode rejeitar certos solutos e atrair outros (PFANN, 1966).

No caso da fusão zonal horizontal, são requisitos básicos: a escolha de um recipiente adequado a ser selecionado de acordo com a reatividade dos materiais e a temperatura de fusão, a definição de uma fonte de calor capaz de formar e manter uma zona líquida conveniente na velocidade desejada e o provimento de uma atmosfera controlada. Quando esta técnica é utilizada para crescimento de monocristais, o cristal-semente é alojado numa extremidade do recipiente e uma zona líquida é produzida até que esta semente se torne líquida. Em seguida, a zona é deslocada da semente em direção ao comprimento do sólido. Em muitos casos, é interessante estabilizar uma pequena zona líquida e conservar seu comprimento constante durante o seu deslocamento ao longo da barra, o que é facilitado pelo elevado gradiente térmico. Deste modo, conforme o material processado torna-se necessário o uso de sistemas de refrigeração forçada (SILVA, 1994).

Este tipo de método pode levar à contaminação proveniente do recipiente, principalmente no caso de materiais de alto ponto de fusão (acima de 1400°C) e alta reatividade. Assim foi desenvolvido um método de fusão zonal vertical denominado fusão zonal por zona flutuante, esquematizado na Figura 3.2. Neste método não é utilizado recipiente (SILVA, 1994). A zona líquida é produzida por aquecimento indutivo ou feixe eletrônico e desloca-se ao longo de uma barra cilíndrica do material a ser disposta na posição vertical. A tensão superficial tende a manter a zona líquida estável, próxima do formato original da barra. Há restrições quanto às dimensões da barra (GARCIA, 2001). A forma e a estabilidade da zona afetam a qualidade do cristal crescido (SILVA, 1994).

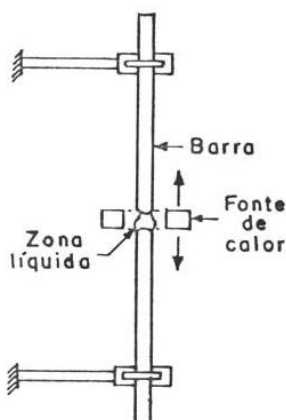


Figura 3.2. Esquema de fusão zonal vertical por zona flutuante (SILVA, 1994).

3.1.2 Aplicações

As técnicas de fusão zonal, basicamente, permitem a manipulação da distribuição das impurezas ou fases solúveis através do sólido. Elas podem ser usadas de diversas formas. Por exemplo:

- Dopagem uniforme por uma impureza conhecida de uma extremidade do lingote até a outra. Isto pode ser feito pela passagem de uma zona através do sólido em ambos os sentidos: para frente e para trás, várias vezes. O processo então é conhecido como nivelamento zonal (PFANN, 1966; PAMPLIN, 1980). Este método foi utilizado por Henry et al (1996) e King et al (1996) como uma técnica de preparação de cristais GaAs.

- Controle de discontinuidades na distribuição de impurezas para a fabricação de junções p-n, que requerem uma banda descontínua de impurezas. Isto pode ser alcançado pela manipulação das condições da zona fundida. Este processo é conhecido como dopagem seletiva (PFANN, 1966; PAMPLIN, 1980). Ueltzer, Heiliger e Reinshaus (2001) usaram a dopagem seletiva por fusão zonal para obter materiais termoelétricos de telureto de bismuto e antimônio.

- Remoção de impurezas: a remoção de impurezas indesejáveis num sólido pode ser alcançada pelas repetidas passadas de uma zona fundida ou várias zonas numa direção. Este processo é chamado refino zonal. Ele movimenta as impurezas para uma extremidade do lingote resultando um material muito puro na outra extremidade. Por causa de sua ampla aplicação, o processo de refino zonal é a mais importante das técnicas de fusão zonal (PFANN, 1966; PAMPLIN, 1980).

O refino zonal é usado, por exemplo, na purificação de alumínio (DEDAVID, 1986; HASHINOMOTO; UEDA; KINO, 1995; MIZUNO et al, 2002) e de materiais iniciais para a produção de monocristais de PbCl_2 e ReCl_3 (BASIEV et al, 2004), KPb_2Cl_5 (ROY et al, 2003), iodeto de chumbo (HAMADA et al, 2003; SCHLESINGER et al, 1996), PbBr_2 , RbPb_2Br_5 e CsPbBr_3 (NITSCH et al 1996), $\alpha\text{-HgI}_2$ (CHEN et al, 1996), telureto de cádmio – mercúrio (LIU; MOSS; DOST, 2006) e telureto de zinco e cádmio (ALI et al, 2006; ANIL et al, 2007; KUCHAR; DRÁPALA; LUNÁCEK, 1996; MUNIRATHNAM et al, 2003; PRASAD et al, 2002, 2005, 2006; ROUMIÉ, 2006; ZAIOUR et al, 2006), selênio (BURGER et al, 1990; SU; SHA, 1998), $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Sm 123) (YAU et al, 2000).

As técnicas de fusão zonal além de redistribuir as impurezas podem ser usadas para produzir monocristais com algum controle da inclusão de defeitos estruturais, tais como discordâncias (PFANN, 1966; PAMPLIN, 1980). Particularmente na indústria de semicondutores esta técnica é freqüentemente usada para a manipulação simultânea do soluto e do crescimento de um monocristal, visto que as propriedades dos semicondutores dependem criticamente destes fatores (SILVA, 1994). Ela também é usada na obtenção de monocristais, por exemplo, de BaB_2O_4 (KATSUMATA et al, 1992), de Nb (MALANG et al, 1995), de brometo de tálio (TlBr) (HITOMI et al, 2000, 2001), de $Si_{1-x}Ge_x$ (BLISS et al, 1997).

A fusão zonal também pode ser utilizada no crescimento de grãos visando à obtenção de materiais monocristalinos ou policristalinos com grãos grosseiros. Este processo é denominado recristalização por fusão zonal (ZMR) e a sua principal aplicação é na fabricação de dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos.

Durante vários anos, diversas tecnologias foram desenvolvidas para produzir filmes Si monocristalinos de alta qualidade em substratos isolantes (SOI). Dentre elas, a recristalização por fusão zonal (ZMR) mostrou-se uma das mais promissoras (GEIS, 1983).

Os filmes SOI (silício em isolante) produzidos com esta técnica têm muito potencial para transistores de efeito de campo de alta velocidade (FETs) e transistores de filme fino (FUJITA et al, 1984). Oferecem uma solução alternativa para a tecnologia de isolamento dielétrico convencional, por exemplo, nos dispositivos/sensores de alta tensão (HV) e potência “inteligente” (smart) ou em dispositivos que operam em alta temperatura (LIU; TSIEN; LI, 1990; TILLACK et al, 1992, 1993). Eles também melhoram o desempenho de circuitos VLSI (integração em escala muito larga) e podem ser usados em muitas outras aplicações como, por exemplo, chips de memória avançados (WONG; MIAOULIS, 1991).

O silício policristalino na forma de filmes finos, mais especificamente, os transistores de filme fino de silício policristalino (TFT's), também são de grande interesse devido às suas aplicações na produção da matriz ativa dos displays (monitores) de cristal líquido (AMLCD's) (KIOSEOGLOU et al, 2008).

A tecnologia SOI (silício em isolante) é baseada no uso de substratos compostos, que consistem num wafer convencional de silício que tem na sua parte superior uma camada isolante de SiO_2 e um filme de silício de alta qualidade. Este último filme é usado como camada ativa. Nas tecnologias de silício convencionais, a maioria dos problemas origina-se do substrato subjacente e todos eles podem ser eliminados aplicando o esquema SOI (MERTENS; VANDERVORST; LECLAIR, 1990).

Uma estrutura SOI típica, mostrada na Figura 3.3, consiste de um substrato de silício ($\sim 400\mu\text{m}$), coberto com uma camada de dióxido de silício ($\sim 1\mu\text{m}$), uma camada de silício policristalino ($\sim 1\mu\text{m}$) e uma camada isolante de dióxido de silício ($\sim 1\mu\text{m}$) (YOON; MIAOULIS, 1993).

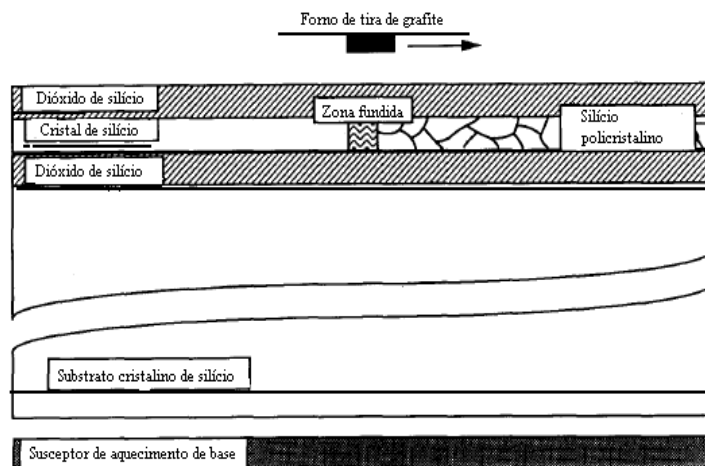


Figura 3.3 Desenho esquemático da estrutura SOI (silício em isolante) durante o processamento por recristalização por fusão zonal (ZMR) (YOON; MIAOULIS, 1993).

Inicialmente, algumas técnicas de formação de SOI foram desenvolvidas para a integração tridimensional (3D). Estes circuitos tridimensionais incluem detectores de objetos em movimento e sistemas de reconhecimento de caracteres. No final do século 20, wafers SOI de alta qualidade tornaram-se repentinamente disponíveis em grande quantidade e passaram a ser usados em microprocessadores para computadores pessoais e em amplificadores de áudio para sistemas de som estéreo para carros (COLINGE, 2004; 2005).

A tecnologia SOI provou ser efetiva em vários nichos de mercado crescentes. Ela é muito atraente para produção de circuitos integrados (IC) em grande escala, sistemas digitais de alta velocidade, baixa energia e baixa tensão. Os circuitos integrados baseados em SOI são conhecidos por reduzir a susceptibilidade à radiação. SOI também é usado em circuitos integrados de energia, sistemas micro-eleto-mecânicos (MEMS), aplicações em ótica integrada e em alta temperatura, microprocessadores, DSP's (processadores de sinal digital) e aplicações sem fio (MARSHALL; NATARAJAN, 2002).

Colinge (2004) cita que a aplicação da tecnologia SOI em circuitos integrados de alto desempenho exigem propriedades melhoradas e a eliminação dos contornos de grão do filme de silício. Este é o propósito da fusão do silício policristalino e das técnicas de recristalização.

Os SOI ZMR foram usados na fabricação de uma grande variedade de dispositivos eletrônicos e circuitos VLSI (integração em escala muito larga), dentre eles, os osciladores

anel e SRAM's (memória estática de acesso aleatório). O excelente desempenho do processo ZMR está associado à produção de circuitos integrados tridimensionais (3-D). Vantagens potenciais da integração 3-D incluem operação multifuncional, facilitação do processamento paralelo, funções de detecção ótica e alta velocidade (CRISTOLOVEANU; LI, 1995).

Atualmente, o uso da ZMR na tecnologia SOI, não persistiu frente às tecnologias de separação por implantação de oxigênio (SIMOX) ou descolagem/colagem de wafer (Smart-Cut). Entretanto, diversos pesquisadores estudam a técnica ZMR para uma aplicação em fotovoltaicos (POORTMANS; ARKHIPOV, 2006).

A energia solar fotovoltaica se baseia na excitação de materiais semicondutores com a luz solar, de modo que pode ser extraída uma corrente elétrica. Dentre os materiais semicondutores disponíveis e com eficiência adequada, o mais abundante e de menor custo é o silício. Ele é o material mais utilizado em aplicações fotovoltaicas terrestres. As maiores eficiências são atingidas com o silício cristalino (c-Si): monocristalino (sc-Si) e multicristalino (mc-Si). O silício cristalino (c-Si) ainda é, atualmente, o mais utilizado em módulos fotovoltaicos, com cerca de 90% do mercado. O silício multicristalino (mc-Si) está se sobressaindo em relação ao uso do monocristalino (sc-Si), com mais de 55% do mercado, em relação a 33% do monocristalino (GHENSEV, 2006).

As células fotovoltaicas são manufaturadas com base em diversos tipos de materiais, e dentre esses, os mais utilizados atualmente são apresentados a seguir, numa divisão de três grupos, conforme sua tecnologia e aplicação no mercado.

- Grupo das células convencionais – Células e dispositivos fotovoltaicos manufaturados com base no silício monocristalino (sc-Si) ou no silício policristalino (pc-Si) (GHENSEV, 2006);

- Grupo dos filmes finos – Células e dispositivos fotovoltaicos manufaturados com base no silício amorfo (a-Si) ou amorfo hidrogenado (a-Si:H); no silício microcristalino (μ c-Si) ou Si nanocristalino (ambos com tamanho de grão $g < 1\mu\text{m}$, contendo tecido amorfo); no filme fino de silício cristalino (c-SiTF) tipo pc-Si (Si policristalino; $g = 1 - 1000\mu\text{m}$), tipo mc-Si (Si multicristalino; $g = 1 - 100\text{mm}$), tipo sc-Si (Si monocristalino; $g > 10\text{cm}$), ou em compostos policristalinos, tais como o arsenieto de gálio (GaAs), telureto de cádmio (CdTe) ou disseleneto de cobre e índio (CuInSe_2) denominados CIS, também realizados com a adição de Ga (CIGS) ou com uso de S (ABERLE, 2006; GHENSEV, 2006; RODRÍGUEZ SAN SEGUNDO, 2007).

As espessuras destas células são menores que as células – padrão de silício cristalino (250 – 300 μm) (RODRÍGUEZ SAN SEGUNDO, 2007). Seus métodos de manufatura são mais complexos, mas viabilizam a produção em larga escala por meio de processos automatizados, o que traz o benefício de baixar seu custo.

- Grupo das outras tecnologias – Células e dispositivos fotovoltaicos manufaturados a base da tecnologia Ribbon, que se compõem de longas e finas fitas com base no silício cristalino. Também a Artificial Leaf, que são dispositivos manufaturados com base no dióxido de titânio (TiO_2) e corantes fotoexcitáveis, e ainda da tecnologia Spheral, que tem como fundamento a utilização de pequenas esferas de silício (Si), com camadas dopadas convenientemente e dispostas sobre finas folhas de alumínio (GHENSEV, 2006).

No caso das células solares convencionais, para produzir silício monocristalino (sc-Si), o processo mais comum é o Czochralski (CZ), no qual o silício policristalino (pc-Si) é derretido num cadinho/reator, sob atmosfera controlada e em temperatura na ordem de 1500°C. Uma amostra do cristal que se deseja obter (semente de silício monocristalino (sc-Si)) é mergulhada no cadinho contendo silício policristalino (pc-Si) fundido e essa semente é levantada lentamente numa velocidade na ordem de cm/h, e em movimentos rotatórios. Os átomos do silício fundido se cristalizam em torno da semente e estendem-se numa estrutura em formato de lingote, com orientação cristalina igual a da semente (GHENSEV, 2006).

Também pode ser utilizado o método de fusão zonal vertical ou zona flutuante (FZ) para obter o silício monocristalino, ilustrado na Figura 3.4. Neste processo, o lingote de silício policristalino (pc-Si) é sustentado na posição vertical e pressionado numa das extremidades por uma semente monocristalina. Uma bobina de aquecimento envolve o material, provoca fusão zonal e desloca-se no sentido vertical ao longo do lingote. A semente e o silício policristalino se fundem, reorganizando seus átomos na direção orientada pela semente, transformando o material policristalino (pc-Si) em monocristalino (sc-Si). O monocristal de silício produzido por esse processo apresenta maior pureza do que os produzidos pelo Método Czochralski. O método de fusão zonal apresenta as vantagens tecnológicas de maior índice de purificação do material e maior produção por unidade de tempo, proporcionado assim um elevado índice de eficiência de células fotovoltaicas manufaturadas com esse material (18 a 24%). As desvantagens do método residem no fato deste necessitar de lingotes de forma cilíndrica uniforme, sem trincas ou fissuras e no custo elevado de produção. Atualmente esse método é utilizado para aplicações que exigem alta eficiência. O método Czochralski (CZ),

que resulta em eficiência de 15 a 20%, apresenta menor custo financeiro devido à obtenção de lingotes com maiores dimensões (GHENSEV, 2006).

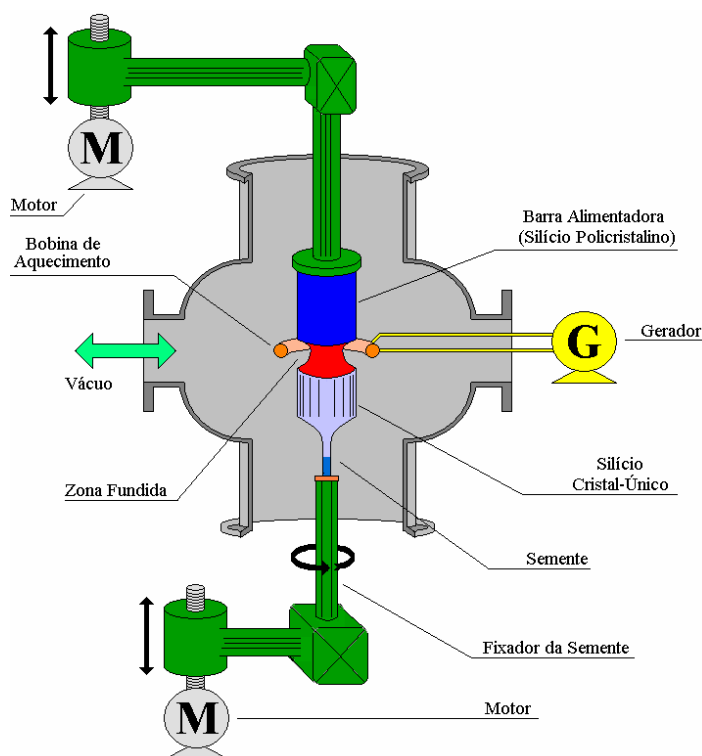


Figura 3.4. Esquema de equipamento de fusão zonal vertical ou zona flutuante (FZV) para produção de monocristal de silício (GHENSEV, 2006).

Os dispositivos fotovoltaicos convencionais também podem ser feitos com silício multicristalino (mc-Si), que devido aos contornos de grão, a princípio, não seriam adequados para este fim. Contudo, os níveis de eficiência alcançados estão próximos aos dos dispositivos sc-Si, predominando o mercado. Seu processo de fabricação é mais barato e o método mais utilizado é a solidificação unidirecional (RODRÍGUEZ SAN SEGUNDO, 2007).

Após a obtenção do lingote de silício mono ou policristalino, ele é fatiado em discos finos ($250\mu\text{m}$) através de uma serra multifios, processo no qual é perdido cerca de 40% do lingote, formando os wafers que serão processados para a obtenção de dispositivos semicondutores para a indústria eletroeletrônica (GHENSEV, 2006; RODRÍGUEZ SAN SEGUNDO, 2007).

A estimativa de carência de substrato de silício para abastecer o mercado fotovoltaico (PV) é sinal de crescimento restrito nos próximos anos. Está previsto um crescimento médio de 30% por ano, durante os próximos 10 anos, da demanda de silício de grau solar. Este contexto reforça a preocupação do mercado internacional em abastecer a demanda para esta

importante tecnologia e a busca por novas alternativas de baixo custo para a produção de silício policristalino (BRAGA et al, 2008).

Além disso, o aumento dos preços da energia e a consciência pública do problema do aquecimento global têm aberto o mercado para células solares. Deste modo, a geração de eletricidade com células solares é considerada como sendo uma das tecnologias-chave do novo século. O crescimento impressionante está baseado, principalmente, em células solares feitas de silício policristalino e especialistas acreditam que levará ao menos uma década até que outra tecnologia PV, baseada em outros materiais, se torne competitiva (BRAGA et al, 2008).

A redução de custo das células solares pode ser alcançada aumentando a eficiência da célula, obtendo mais energia com a mesma quantidade de material, reduzindo os custos de produção do silício ou a quantidade de silício por célula, mas mantendo a eficiência, área onde entram as células de filmes finos (RODRÍGUEZ SAN SEGUNDO, 2007).

Atualmente, módulos PV de wafer de Si convencionais, que usam wafers policristalinos ou monocristalinos, estão limitados na redução substancial de custos (GOETZBERGER; HEBLING; SCHOCK, 2003). As células solares fabricadas com filmes finos têm grande potencial para satisfazer os três maiores requisitos para células solares práticas: alta eficiência, baixo custo e alta confiabilidade (DEGUCHI et al, 1991; MORIKAWA et al, 2001; REBER; ZIMMERMANN; KIELIBA, 2001).

Dentre os diversos tipos de células solares de filmes finos, a seguir serão analisados aspectos estruturais dos filmes finos de silício cristalino (c-SiTF), processados por ZMR.

A característica que une todas as pesquisas com c-SiTF é o substrato de base, necessário como suporte mecânico devido à espessura reduzida da camada de silício ativa (tipicamente 2 - 50 μ m) (GOETZBERGER; HEBLING; SCHOCK, 2003; REBER; EYER; HASS, 2006). O substrato consiste em silício de baixa qualidade como tiras SSP (placa de silício obtida a partir de pó), ou substratos diferentes como vidro, cerâmica ou grafite. A escolha do substrato determina a temperatura máxima permitida no processamento da célula solar e, por isso, quase todas as células solares c-SiTF podem ser associadas a uma das três categorias: pesquisa a alta temperatura, baixa temperatura e técnicas de transferência. As exigências mais críticas em relação ao substrato são: baixo custo, estabilidade térmica, coeficiente de expansão térmica compatível e superfície plana. Os componentes básicos de uma célula solar de filme fino de silício cristalino são apresentados na Figura 3.5.

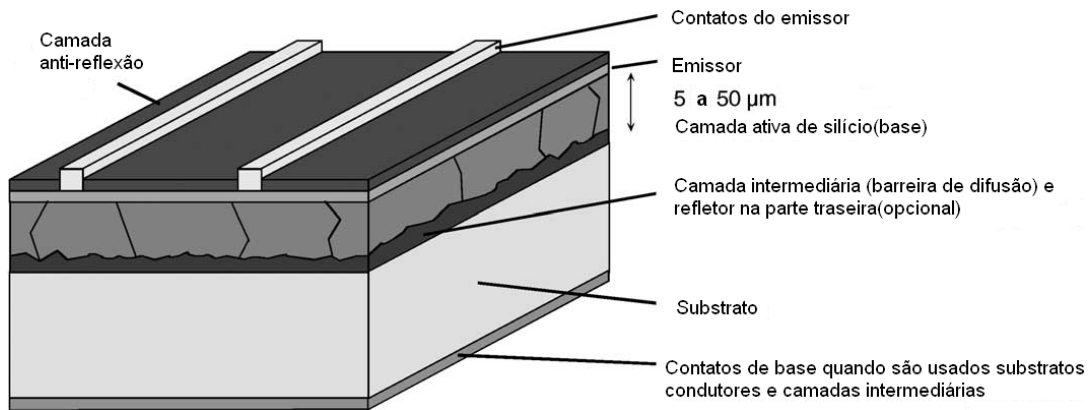


Figura 3.5. Componentes básicos de uma célula solar de silício cristalino (GOETZBERGER; HEBLING; SCHOCK, 2003).

Devido às temperaturas elevadas atingidas no processamento da célula, as impurezas podem migrar do substrato para a camada ativa de silício, prejudicando a eficiência de conversão. Por isso, a deposição de camadas de barreira de SiO_2 ou SiN_x sobre o substrato, antes da deposição da camada de silício eletricamente ativa é uma medida efetiva para suprimir a difusão de impurezas. Além disso, as camadas intermediárias podem atuar como refletoras da parte posterior para alcançar um bom confinamento óptico.

Uma tendência geral é o aumento da eficiência da célula solar com o tamanho de grão. Isto ocorre porque os contornos de grãos, em seu estado não-passivado, podem ser centros de recombinação muito efetivos, os quais reduzem drasticamente o comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários. O comprimento de difusão deve exceder a espessura da camada ativa de Si em pelo menos o dobro, a fim de alcançar altas eficiências de conversão. Quando os filmes Si são depositados em camadas intermediárias ou substratos diferentes (substratos que não sejam de c-Si de baixo custo), os grãos resultantes possuem apenas alguns micrometros. Isto exige uma etapa de recristalização para coalescer a estrutura do grão, como por exemplo, a recristalização por fusão zonal (ZMR), cujo efeito pode ser observado nas Figuras 3.6 e 3.7 (GOETZBERGER; HEBLING; SCHOCK, 2003; REBER; EYER; HASS, 2006).

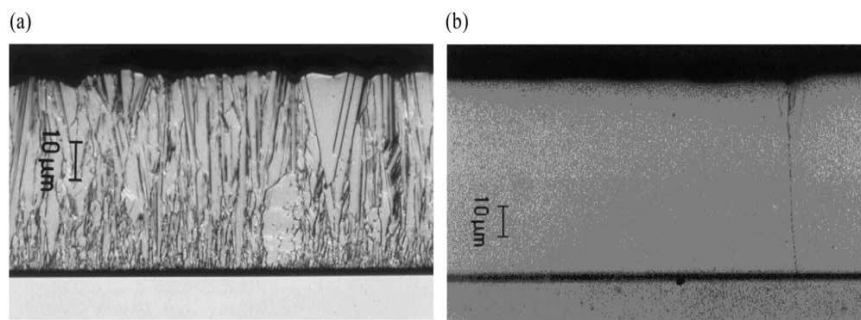


Figura 3.6. Camada Si depositada numa camada intermediária SiO_2 antes (a) e depois (b) da etapa de recristalização por fusão zonal (GOETZBERGER; HEBLING; SCHOCK, 2003).

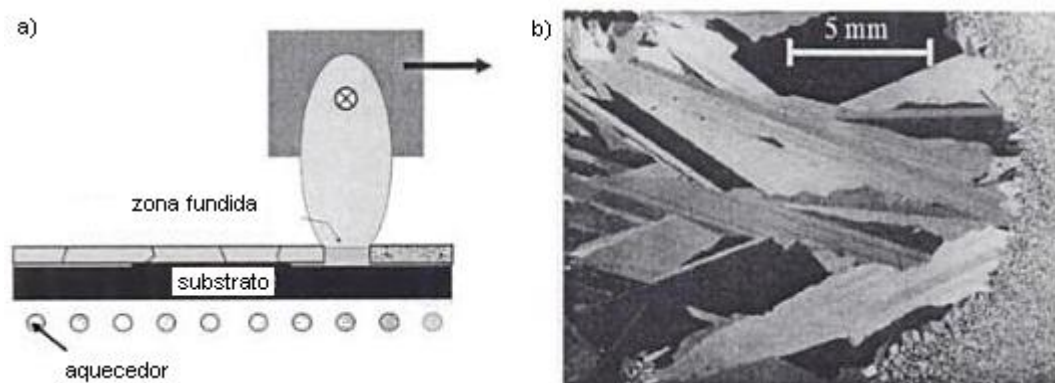


Figura 3.7. a) Esquema de um equipamento de ZMR: uma lâmpada halógena no foco de um espelho elíptico funde um filme fino de Si. b) Imagem de microscópio óptico do silício processado por ZMR num substrato de grafite coberto com SiC. A parte à esquerda está recristalizada e a da direita não (BRENDDEL, 2003).

Observando o diagrama das tecnologias de células solares apresentado na Figura 3.8, os asteriscos indicam as áreas nas quais o processo de fusão zonal pode ser utilizado.



Figura 3.8. Diagrama das tecnologias de células solares (MURTHY, 1997 *apud* DIAS, 2003).

A fusão zonal, portanto, pode ser utilizada como método de crescimento de silício monocristalino para células solares convencionais. Também é usada no processo de recristalização por fusão zonal de silício depositado policristalino ou amorfo, a fim de transformá-lo em monocristalino ou policristalino grosseiro. Estes filmes recristalizados podem ser usados em dispositivos SOI (silício em isolante), dentre outros, ou como filmes finos de silício cristalino (com estrutura SOI) para produção de dispositivos fotovoltaicos (c-SiTF). A estrutura SOI destes dispositivos fotovoltaicos pode ser usada como camada ativa ou como substrato (camada-semente) para deposição da camada ativa, seguida pelo destaque desta camada ativa e transferência para outro substrato.

Segundo Goetzberger, Hebling e Schock (2003), as células c-SiTF tiveram um grande desenvolvimento na última década, embora apenas a Astropower tenha desenvolvido um produto comercialmente disponível. Porém, não possuem clareza sobre o fato de as diversas células solares de filme fino de silício cristalino contribuírem significativamente no contexto futuro das células solares. Eles prevêm três cenários para o futuro da energia solar: domínio da tecnologia de Si mono e policristalino; novos filmes de Si cristalino, de espessura média, em tiras ou em substratos diferentes; desencadeamento da produção em massa de filmes finos como a-Si ou CIS ou CdTe.

Waldau (2004) afirma que as células solares de filme fino em geral oferecem a possibilidade de redução considerável nos custos de manufaturamento, entretanto, considerando a maturidade crescente das tecnologias de produção baseadas em wafers convencionais, esta vantagem é reduzida rapidamente. Além disso, o ingresso de fabricantes de filmes finos no mercado está se tornando mais caro à medida que o mercado cresce. As tecnologias de filmes finos ainda estão diante de uma grande extensão de problemas, variando desde a falta de conhecimento das propriedades básicas dos materiais até a disponibilidade de publicações sobre tecnologias de produção, com a preocupação legal sobre violação de patentes e as possíveis perspectivas de mercado.

Para resolver estes problemas, é necessária uma visão de longo alcance sobre os fotovoltaicos e uma pesquisa a longo prazo. Não há tecnologia fotovoltaica vitoriosa e uma variedade de opções tecnológicas viáveis deve ser assegurada. As estruturas de financiamento devem considerar que tecnologias diferentes estão em estágios diversos e necessitam de medidas de suporte diferentes.

Visando uma produção de PV em grande escala, é necessário procurar as tecnologias de alto rendimento e produção já disponíveis, analisando se e quais podem também ser usadas no futuro. Os materiais para células solares de filme fino carecem de um apoio industrial, do tipo que foi fornecido à indústria microeletrônica, para o desenvolvimento das tecnologias de produção. Nenhuma tecnologia de célula solar única pode atender à demanda mundial, nem satisfazer todas as necessidades diferentes que os consumidores têm em termos de aparência e desempenho de sistemas PV (WALDAU, 2004).

3.2 Recristalização por Fusão Zonal

3.2.1 Princípios Básicos

O recozimento de grande área ou recristalização por fusão zonal (ZMR) de filmes finos é reconhecido como uma tecnologia importante para um largo espectro de processamento de materiais: silício em isolante (SOI), monitores TFT (transistor de filme fino), células solares de filmes finos (GROMBALL; GROTH; MÜLLER, 2005).

Técnicas diferentes foram desenvolvidas para obter material SOI para fabricação de circuitos e a recristalização por fusão zonal (ZMR) foi uma destas pesquisas de maior sucesso, produzindo filmes de silício em isolante (SOI) de alta qualidade (WANG; KIM, 1997).

Esta técnica é um tipo de processo de solidificação direcional que tem sido usado para fazer filmes monocristalinos de Si, ou mesmo para aumentar seu tamanho de grão, a partir de filmes originalmente policristalinos ou amorfos, a fim de usá-los na fabricação de microeletrônicos (KIM et al, 1999; LEE; JOO, 1995; RICHTER et al, 1993; YOON; MIAOULIS, 1992).

Deguchi et al (1991) estudaram a técnica de recristalização por fusão zonal (ZMR) como um método prático para o aumento do tamanho de grão do filme de silício policristalino, objetivando a aplicação ao processo de fabricação de células solares de filmes finos de silício policristalino em substratos de baixo custo. Eles verificaram que o tamanho de grão pode ser estendido até a ordem de milímetros ou centímetros ao longo da direção de varredura, mesmo sem o uso de sementes.

As células solares fabricadas por Deguchi et al (1991), usando filmes policristalinos grosseiros mostraram eficiência de 6,85% com sementes e 5,38% sem sementes. Para alcançar maior eficiência, o tamanho de grão do filme de silício policristalino deve ser muito maior que a espessura do filme. Embora o efeito de sementes afete fortemente a construção cristalográfica do filme recristalizado, a eficiência da célula obtida não diferiu muito entre os dois casos. Comparando as características típicas de uma célula-teste sem ZMR com as de células feitas a partir do filme ZMR, verificaram que os parâmetros foram muito melhorados, principalmente devido ao aumento do tamanho de grão. Além disso, uma escolha apropriada

do material para substrato possibilita obter células solares de filme fino de silício policristalino em substratos de baixo custo.

A recristalização por fusão zonal (ZMR) de silício policristalino em SiO_2 pode oferecer uma alternativa interessante, isto é, mais barata à tecnologia de isolamento dielétrico usada para circuitos integrados de alta tensão ou dispositivos de potência rápida (MERTENS et al, 1988). O silício recristalizado distingue-se pela boa perfeição cristalina e a recristalização pode ser executada sem causar degradação do óxido de isolamento (TILLACK et al, 1992).

A ZMR é executada usando diferentes tipos de fontes de energia: LASER's, feixes de elétrons, aquecimento por rádio – frequência e diferentes tipos de fornos de tira, mais frequentemente de fios ou tiras de grafite, mas também podem ser usadas lâmpadas lineares combinadas com um espelho focalizador. As lâmpadas podem ser de tungstênio halógeno, de mercúrio, de infravermelho (IR) (DEGUCHI et al, 1991; MERTENS et al, 1988; MERTENS; VANDERVORST; LECLAIR, 1990; ROBINSON; MIAOULIS, 1993).

Os feixes LASER e de elétrons são as fontes de calor pontuais com alta densidade de energia, o que causa um baixo rendimento e elevada densidade de defeitos cristalinos, para obtenção de substrato SOI monocristalino grande, pois a pequena zona fundida produzida pelo feixe focalizado resulta num tempo de processamento muito longo para recristalizar todo o wafer (pastilha de silício) (COLINGE, 2004; WANG; KIM, 1997). Porém, um diâmetro de feixe alongado pode ser criado usando um LASER de onda contínua de alta potência. O feixe LASER circular pode ser transformado num feixe linear usando lentes cilíndricas cruzadas a 90° , originando um ponto linear focalizado sobre a amostra, que pode exceder 10cm de comprimento (COLINGE, 2004).

O forno de grafite, arco e lâmpadas halógenas são fontes de calor lineares com densidade de energia relativamente baixa, o que torna necessário um pré-aquecimento adicional do substrato, através de um susceptor (forno de base), para formar a zona fundida (WANG; KIM, 1997). Neste caso, uma zona fundida estreita, mas comprida, pode ser criada no wafer. Um comprimento de zona do tamanho do diâmetro do wafer pode ser facilmente obtido e a recristalização total de um wafer pode ser executada numa única passada (COLINGE, 2004). Um comparativo entre algumas fontes é apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Características dos diferentes métodos de crescimento de filme ZMR.

Fonte de calor	Feixe de elétrons	LASER	Tira de grafite	Lâmpada incoerente
Gradiente de temperatura	alto	alto	baixo	baixo
Tamanho de grão	μm-mm	μm-mm	mm-cm	mm-cm
Densidade de defeitos	alta	alta	média	média
Exigências do substrato	média	média	alta	alta
Contaminação do filme	oxigênio	oxigênio	carbono, oxigênio	oxigênio
Custos de investimento	muito alto	alto	baixo	baixo

Fonte: Adaptado de POORTMANS; ARKHIPOV, 2006.

O susceptor (forno de base) é usado para elevar a temperatura de toda a amostra até algumas centenas de graus abaixo da temperatura de fusão do silício (1100 °C ou mais). Ele pode ser de grafite ou um conjunto de lâmpadas halógenas. Uma placa de quartzo não polida pode ser inserida entre o conjunto de lâmpadas e o wafer, a fim de difundir a luz e homogeneizar a deposição de energia na parte posterior do wafer (COLINGE, 2004).

Quanto aos substratos utilizados, Chu e co-autores (CHU, T.; CHU, S.; STOKES, 1979 *apud* ISHIHARA et al, 1993) fabricaram células solares com filmes finos de silício num substrato de carbono, Barnett e co-autores (BARNETT et al, 1989 *apud* ISHIHARA et al, 1993) apresentaram as células usando substrato de cerâmica condutiva. Para evitar o surgimento de trincas no filme devido à diferença entre o coeficiente de expansão térmica da camada ativa de silício e do substrato, em células práticas, Ishihara et al (1993) escolheram um substrato Si e SOI (silício em isolante) como a camada Si ativa. A camada isolante SiO₂ atua como uma camada de parada para a difusão de impurezas a partir do substrato, quando se usa substratos Si impuros de baixo custo. Além disso, a estrutura SOI permite retirar o filme fino de silício dos substratos, através da imersão dela numa solução de HF. Neste caso, células solares de filme fino flexíveis e auto-sustentáveis podem ser executadas e os substratos de silício podem ser repetidamente usados, reduzindo o custo.

Reber, Zimmermann e Kieliba (2001) explicam que no caso de substratos denominados de alta temperatura, como o próprio silício ou substratos diferentes (cerâmica ou silício de baixo custo coberto com uma camada intermediária amorfa), podem ser usadas taxas elevadas de deposição do silício, em temperaturas de até 1300°C. Grãos grandes podem ser obtidos através da recristalização por fusão, sendo uma técnica comum, a recristalização por fusão zonal (ZMR), quando são utilizados os substratos diferentes.

A amostra, em geral, é preparada por oxidação de um wafer Si, depositando camadas sucessivas de Si policristalino e SiO₂ por deposição química na fase de vapor (CVD), porém o

filme fino de silício é amorfo ou policristalino, um resultado inevitável do processo de deposição, e para que este filme seja aproveitável em dispositivos microeletrônicos, é necessário recristalizá-lo na forma de um monocristal ou policristal grosseiro (CHEN; IM, 1989; MIAOULIS et al, 1991; ROBINSON; MIAOULIS, 1993).

Deguchi et al (1991) utilizaram um filme de silício policristalino tipo n, dopado com fósforo, que foi depositado por deposição química na fase de vapor (CVD) a cerca de 1100°C num substrato de silício coberto com uma camada de dióxido de silício. O filme de silício policristalino foi encapsulado com uma camada de 1µm de espessura de dióxido de silício. A camada de encapsulamento previne tanto a aglomeração do silício policristalino quanto a reação entre o silício fundido e os gases que o cercam, além de atuar como molde do silício fundido (DEGUCHI, 1991).

A localização dos contornos de grão também pode ser controlada depositando uma camada anti-reflexo padronizada de Si₃N₄ sobre o filme de silício. Os contornos de grãos são confinados debaixo dos padrões, como resultado da descontinuidade no gradiente térmico (CRISTOLOVEANU; LI, 1995).

A amostra é colocada sobre um forno inferior estacionário (susceptor) e o wafer é aquecido a uma temperatura de base de ~ 1100°C (próximo ao ponto de fusão do silício (1412°C)), numa atmosfera de Ar ou N₂. Uma energia radiativa adicional proveniente do forno móvel superior é fornecida para criar uma zona fundida estreita no filme de silício, que é varrida lentamente de um lado a outro da amostra para recristalizar o filme SOI (CHEN; IM, 1989; MIAOULIS et al, 1991; ROBINSON; MIAOULIS, 1993). Para minimizar a carga térmica no substrato e nas camadas intermediárias, esta fonte de calor móvel deve ser focalizada e controlada (GROMBALL; GROTH; MÜLLER, 2005).

O filme de silício policristalino resfria-se no rastro da zona fundida móvel e recristaliza-se na forma de um monocristal ou de um policristal grosseiro. O cristal cresce e transpõe todo o wafer quando o material fundido se resfria na interface móvel sólido-líquido (WONG; MIAOULIS, 1991; RICHTER et al, 1993; WANG; KIM, 1997). Para uma aplicação completa do material, o filme Si em isolante deve ser monocristalino e com baixa densidade de defeitos (KIM et al, 1999).

Deguchi et al (1991) observaram que, quando o filme é recristalizado unidirecionalmente, o silício fundido solidifica-se seguindo o eixo do cristal da região que já está solidificada. Então, o filme recristalizado (sem sementes) exhibe um tamanho de grão muito maior que aquele antes da recristalização. Após a ZMR, a resistividade do filme de

silício tornou-se quase igual àquela da camada de silício epitaxial crescido num substrato monocristalino. Isto ocorre principalmente devido ao aumento do tamanho de grão e à ativação do fósforo, utilizado como dopante neste filme de Si, que tinha se acumulado nos contornos de grão finos do Si depositado, antes da ZMR.

Diagramas esquemáticos de uma amostra SOI típica e a configuração ZMR convencional, com forno de tira de grafite, são mostradas na Figura 3.9.

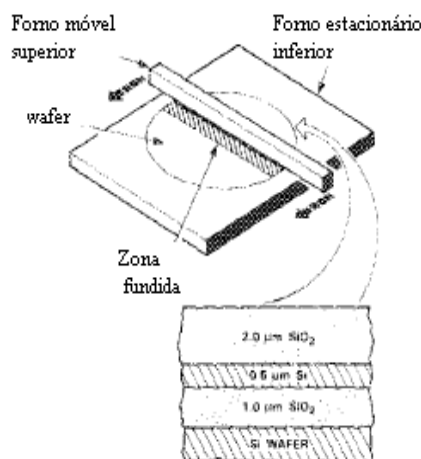


Figura 3.9. Diagramas esquemáticos mostrando a configuração convencional para a recristalização por fusão zonal e a estrutura de uma amostra SOI típica (CHEN; IM, 1989).

Na ZMR uma zona fundida produzida pelo forno de tira de grafite é passada, numa velocidade típica de 1 – 2mm/s, através de um filme policristalino para produzir material monocristalino (LIU; TSIEN; LI, 1990). Robinson e Miaoulis (1993) citam que velocidades de varredura comuns são da ordem de 200μm/s e, quando a fonte de calor é do tipo lâmpada, espelhos ou superfícies refletoras são situados em torno do sistema para evitar perdas de calor radiativo e espelhos adicionais são colocados em cada lado da lâmpada, direcionando ao wafer. Colinge (2004) cita velocidades da ordem de 0,1 – 1 mm/s.

Deguchi et al (1991) utilizaram um equipamento ZMR, representado na Figura 3.10, no qual um susceptor de carbono é aquecido até 1200 – 1300°C pelos fornos de lâmpadas de infravermelho (IR) próximo, cercadas com espelhos cilíndricos. O aquecimento do susceptor reduz os gradientes térmicos dentro do silício, reduzindo a tensão térmica no cristal (ROBINSON; MIAOULIS, 1994). Outro forno de lâmpada infravermelho (forno superior), focalizada em forma de linha por um espelho cilíndrico, faz a varredura e funde o filme de silício formado sobre o substrato. A zona fundida move-se perpendicularmente a esta linha,

numa velocidade de varredura de cerca de 1mm/s. Deste modo, todo o filme de silício funde-se e solidifica-se sequencialmente, isto é, é recristalizado.

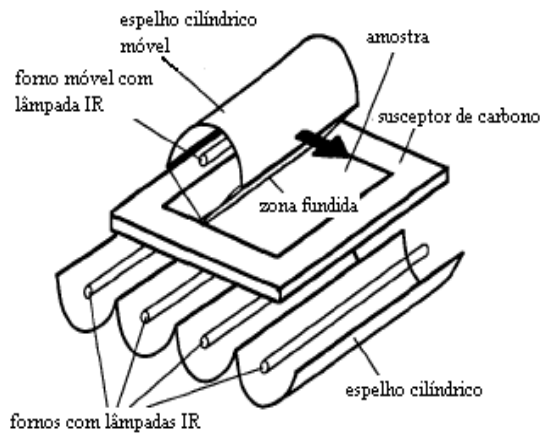


Figura 3.10. Equipamento ZMR com lâmpada de infravermelho (IR) (DEGUCHI et al, 1991).

A Figura 3.11 mostra outro esquema de recristalização por fusão zonal (ZMR) do silício em isolante (SOI) no qual uma camada de silício policristalina ou amorfa é convertida num monocristal de silício (usando sementes do substrato). Neste caso, a fonte de calor superior é uma lâmpada halógena em forma de haste (RICHTER et al, 1993).

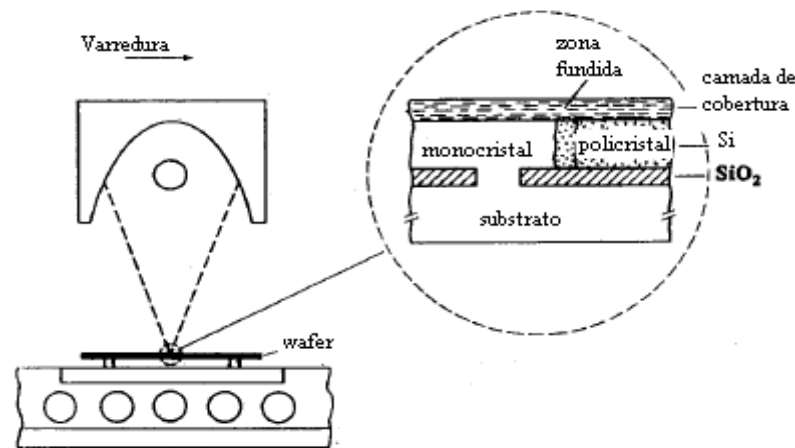


Figura 3.11. Equipamento ZMR com lâmpada halógena (RICHTER et al, 1993).

Um sistema de feixe linear de elétrons para recristalização por fusão zonal (ZMR) de filmes de silício espessos em substratos planos de vidro foi descrito por Gromball, Groth e Müller (2005) e está mostrado na Figura 3.12. O sistema de feixe de elétrons permite a ZMR numa varredura contínua, sem pulsação, com elevadas velocidades, sem carga térmica demasiada sobre o substrato de vidro. Comparado às fontes de lâmpada e LASER, o

recozimento de materiais semicondutores por feixe de elétrons não sofre com os problemas de mudança na refletividade da superfície.

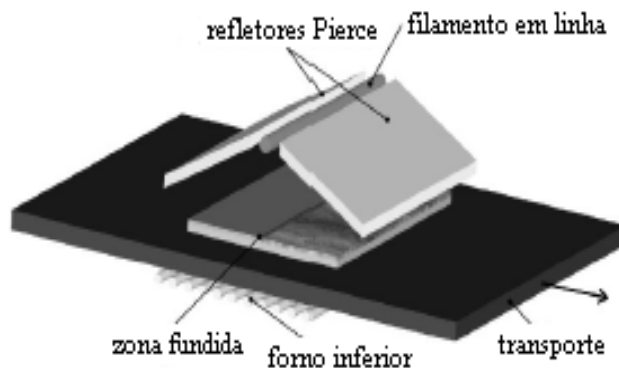


Figura 3.12. Equipamento de ZMR (GROMBALL; GROTH; MÜLLER, 2005).

A seguir, uma estrutura e o fluxo de processo das células solares de filme fino de Si, incluindo a ZMR, usados por Ishihara (1993), são apresentados esquematicamente na Figura 3.13. Uma camada Si de alguns microns é depositada por deposição química na fase de vapor (CVD) de gás SiH_2Cl_2 sobre o substrato Si coberto com filme SiO_2 com uma espessura de $1\mu\text{m}$. Como o filme Si depositado tem grão refinado, a técnica de recristalização por fusão zonal (ZMR) foi aplicada para aumentar o tamanho de grão. O filme é encapsulado com camadas de SiO_2 ($2\mu\text{m}$) e de Si_3N_4 (300\AA), aquecido até 1200°C e recristalizado por fusão zonal usando um forno móvel superior de tira de carbono. Camadas de silício são sequencialmente depositadas por CVD à temperatura de 1100°C , sobre o filme recristalizado Si, após a remoção dos filmes de encapsulamento. Estas camadas consistem em: camada de campo retrodifusor (BSF), com uma concentração de portadores de carga de $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, e camada ativa de $60\mu\text{m}$ de espessura, com uma concentração de portadores de carga de $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$. Esta camada BSF suprime a recombinação superficial na superfície posterior. Em seguida, um tratamento superficial de texturização, para promoção de um confinamento de luz efetivo, é aplicado nesta ordem: imersão em reagente alcalino, difusão de emissor convencional, deposição de filme anti-reflexão (Si_3N_4) e formação de eletrodo superficial Ti/Ag. Depois que os processos na parte frontal foram completados, algumas porções da parte posterior são quimicamente atacadas até chegar à camada SiO_2 , com um reagente seletivo (KOH), que permite que o ataque seja interrompido automaticamente. Antes da formação do eletrodo posterior, feito de Al, o filme SiO_2 é removido com uma solução de HF e uma implantação de H^+ , à baixa energia ($1,2\text{keV}$), é executada nesta parte posterior para a passivação elétrica dos contornos de grão.

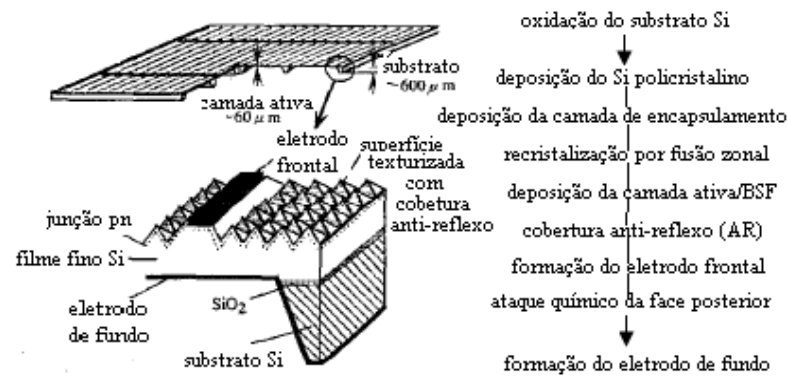


Figura 3.13. Desenho esquemático e processos de fabricação de células solares de filme fino de Si em estrutura SOI (ISHIHARA et al, 1993).

3.2.2 A Influência dos Parâmetros no Processo ZMR

3.2.2.1 A influência da velocidade de varredura da zona fundida

Os efeitos da velocidade de movimento do forno superior, no processo ZMR de filmes finos de silício foram estudados por diversos autores, podendo-se destacar os seus efeitos na orientação cristalográfica, na morfologia e estabilidade da interface, que serão amplamente discutidos posteriormente. Também muitos estudos tratam das alternativas buscadas para superar a geração de defeitos, mantendo a qualidade e reduzindo custos com o processamento à alta velocidade.

Mertens et al (1988) encontraram no regime de velocidade de varredura de 0,8mm/s e abaixo, um padrão mais ordenado de subcontornos de grão. Para velocidades de varredura de até 1,6mm/s, entretanto, padrões de grão muito irregulares foram revelados por microscopia eletrônica de varredura (SEM), em amostras sem sementes. A observação de uma camada ultrafina contendo nitrogênio, delineando os contornos de grão, denunciou um crescimento dendrítico ou celular. Um valor de 1mm/s foi usado posteriormente como velocidade limite para obter crescimento não dendrítico.

A orientação cristalográfica também depende da velocidade de varredura do forno móvel de tira. A porcentagem de planos (100) paralelos à superfície aumentou de 10% a 90% com a redução da velocidade de varredura de 1mm/s para 0,2mm/s. Além disso, a efetividade

da passivação por hidrogênio utilizada nos filmes foi maior na velocidade mais baixa, aumentando a eficiência da célula solar (ISHIHARA et al, 1993).

Yoon e Miaoulis (1992) analisaram numericamente a estabilidade da interface móvel de solidificação de filmes finos de silício submetidos à recristalização por fusão zonal, com forno de tira de grafite. Eles verificaram, assim como Grigoropoulos e co-autores (GRIGOROPOULOS; BUCKHOLZ; DOMOTO, 1986 *apud* YOON; MIAOULIS, 1992), que o aumento da velocidade de varredura da fonte de calor induziu um crescimento instável.

Com seu modelo pseudo-estado estável bidimensional para recristalização por fusão zonal (ZMR), Wang e Kim (1997) verificaram que quando a velocidade de varredura é aumentada, a simetria dos campos de temperatura e fluxo é quebrada. Embora a temperatura máxima e a largura da zona fundida permaneçam constantes para baixas velocidades de varredura, elas diminuem em velocidades maiores que $5\mu\text{m/s}$.

Padrões de interface sólido/líquido (S/L), durante aquecimento estacionário ou recristalização por fusão zonal (ZMR) de filmes finos de silício foram calculados por Kim et al (1999) usando o modelo de campo de fase. Um modelo de interface com forma zigzagueada, irregular, foi preferido numa velocidade de varredura mais baixa e numa zona de radiação mais larga. Aumentando a velocidade de movimento do forno, o gradiente de temperatura na fase líquida na ponta da dendrita ou da célula e o subresfriamento máximo na fase líquida aumentaram e o padrão de interface S/L mudou para uma estrutura celular dendrítica e então numa estrutura celular regular (Figura 3.14). Também o espaçamento celular, na estrutura celular, aumentou com a elevação da velocidade do movimento do forno. Quando o lado da interface, atrás da ponta da célula, torna-se instável, com um aumento ainda maior da velocidade, uma gotícula líquida pode ser formada no sólido (Figura 3.14 (b)). Estas gotículas líquidas aprisionadas embaixo das células podem deixar uma série paralela de defeitos num filme de Si monocristalino. Além disso, o raio da ponta da célula ou dendrita diminuiu com o aumento da taxa de solidificação (Figura 3.14). O efeito da velocidade de movimento do forno no padrão da interface S/L mostrou-se mais fraco quando a largura da zona de radiação diminuiu. A formação de gotículas líquidas entalhadas na fase Si sólido pode ser reduzida pela formação de uma interface S/L plana. Entretanto, a interface S/L plana é instável, conforme descrito anteriormente. Portanto, pode ser desejável formar uma estrutura celular bem desenvolvida com uma pequena amplitude, para reduzir os defeitos no Si monocristalino (KIM et al, 1999).

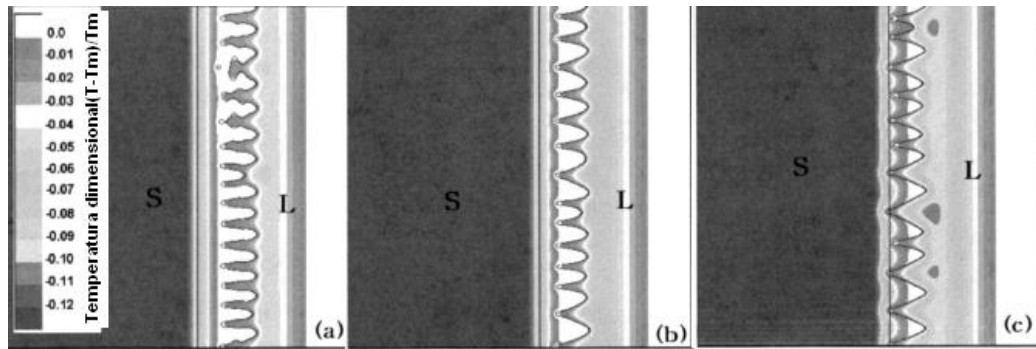


Figura 3.14. Padrões de interface S/L (linhas pontilhadas) com distribuições de temperatura na região $(400\Delta x \times 400\Delta y)$ em torno da zona de radiação, calculada com potência de radiação $I_0 = 6,75 \times 10^{12} \text{W/m}^2$, largura da radiação $w = 250\Delta x$ e três velocidades de movimento do forno v : (a) 20m/s, (b) 40m/s e (c) 80m/s ($\Delta x = \Delta y = 8\text{nm}$) (KIM et al, 1999).

Gromball, Groth e Müller (2005) observaram que a densidade de energia do fundido depende da fase de pré-aquecimento e da velocidade de varredura. Numa velocidade de varredura baixa a perda de calor da zona fundida é, num determinado tempo, maior que em velocidades mais elevadas. Assim, a energia depositada no filme de silício diminuiu com o aumento da velocidade. O processamento sem a fase de pré-aquecimento aumenta, significativamente, a energia necessária em velocidades baixas, sendo seu efeito menos pronunciado a velocidades altas.

Robinson e Miaoulis (1994) pesquisaram o processamento ZMR à baixa temperatura para o gálio e verificaram que o aumento da velocidade de varredura afeta a morfologia da célula, conforme está mostrado na Figura 3.15. Quando a velocidade aumentou de 25,4 para 76,2 $\mu\text{m/s}$, o período da célula diminuiu e a profundidade da ponta entre as células aumentou.

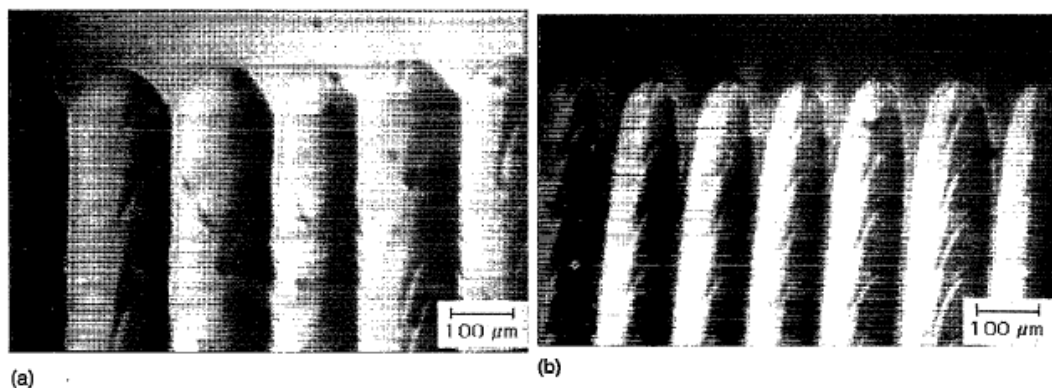


Figura 3.15. Efeito da velocidade de varredura na morfologia da interface de solidificação celular em velocidades de (a) 25,4 $\mu\text{m/s}$ e (b) 76,2 $\mu\text{m/s}$ (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).

Seus estudos numéricos determinaram que quando a velocidade de varredura aumentou, os gradientes de temperatura no filme de gálio tornaram-se mais suaves, resultando

em zonas pastosas. Além disso, os perfis de temperatura também suavizaram e a temperatura de pico retardou-se, ficando mais distante, atrás da tira (forno), o que também contribuiu para a formação de zonas pastosas (Figura 3.16). Quando a velocidade de varredura aumentou, a temperatura máxima do filme diminuiu e a largura da zona fundida cresceu (Figura 3.17) (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).

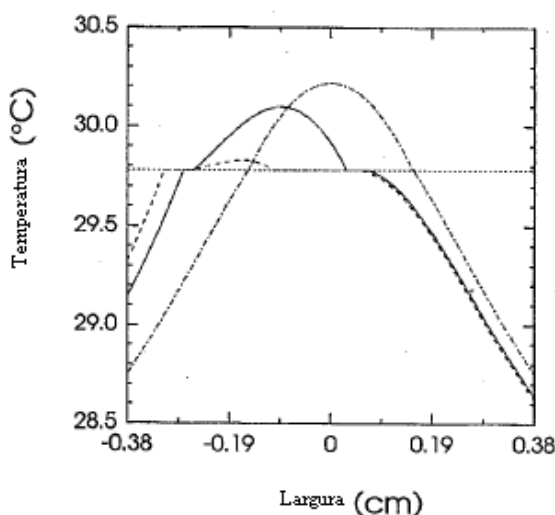


Figura 3.16. Distribuição da temperatura próxima à zona fundida do filme de gálio em três velocidades de varredura: estacionária (linha pontilhada (canto esquerdo inferior)), 20 $\mu\text{m/s}$ (linha contínua) e 50 $\mu\text{m/s}$ (linha tracejada (canto esquerdo superior)) (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).

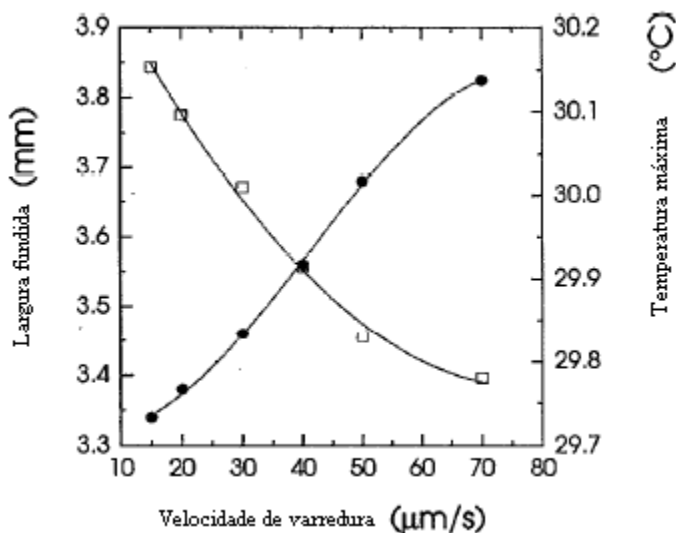


Figura 3.17. Largura fundida (círculo) e temperatura máxima do filme (quadrado) plotados em função da velocidade de varredura (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).

Quando a velocidade de varredura aumenta, mais energia está sendo propagada pelo fluxo de entalpia e uma porção maior do gálio torna-se aquecida. Isto significa que os gradientes de temperatura dentro do filme tornam-se mais estáveis ou suaves. A redução da

temperatura máxima do filme com o aumento da velocidade de varredura confirma esta afirmação (Figura 3.17). Estudos semelhantes feitos por Yoon e Miaoulis (YOON; MIAOULIS, 1992 *apud* ROBINSON; MIAOULIS, 1994) em silício mostraram a mesma relação entre a velocidade de varredura e a temperatura máxima. Porém, como a energia térmica não é propagada como no caso do gálio, ao invés da largura da zona fundida aumentar com a velocidade, ela diminui. Comparativamente, o processamento ZMR de filmes finos de silício é muito menos sensível à velocidade de varredura que o processamento dos filmes de gálio (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).

O aumento da velocidade de varredura pode prejudicar a qualidade do filme Si, com a formação de contornos de subgrãos (SGB) e outros defeitos cristalográficos como grupos de discordâncias, mas é um fator crucial para reduzir o custo do processo ZMR. Por isto, este aumento é uma busca constante em diversas pesquisas, nas quais foram criados métodos alternativos para contornar a redução na qualidade cristalográfica, resultando num bom custo-benefício. A seguir são citados diversos métodos ou variações dentro da ZMR para a obtenção de filmes finos de silício de qualidade, mesmo utilizando ZMR de alta velocidade.

Pioneiramente Liu, Tsien e Li (1990) apresentaram uma recristalização por fusão zonal rápida (RZMR), sem sementes, de filmes policristalinos de silício em SiO₂ numa velocidade de varredura elevada, na faixa de 5 – 15mm/s, bem acima da típica 0,1 – 0,5mm/s, com um sistema de forno de tira de grafite induzido por RF (rádio-frequência). Para tal, eles utilizaram estruturas tipo dissipador de calor e estruturas tipo vale, deixando áreas no filme RZMR Si sem defeitos. Eles utilizaram um forno superior duplo, que gerou uma zona fundida mais larga, possibilitando aumentar a velocidade.

Naomoto et al (1997) discutiram a possibilidade do processo ZMR de alta velocidade, baseado em estudos sistemáticos da qualidade dos cristais para diversas velocidades de varredura (0,1 – 10mm/s) e espessuras de camadas de silício policristalino recristalizado. Eles tiveram sucesso na obtenção de filmes finos de silício com baixa densidade de defeitos e grande tamanho de grão (10x10cm²), resultando na realização de células solares com alta eficiência de 14,4%.

Foi determinado que as morfologias de solidificação tornaram-se estáveis e a densidade de defeitos dendríticos e maclas permaneceu baixa no caso de uma camada relativamente fina de silício policristalino (0,5µm), mesmo em velocidades de varredura mais elevadas, através de observações in situ da largura da zona fundida.

Em todas as espessuras da camada policristalina de silício testadas, a densidade de defeitos foi significativamente aumentada com o aumento da velocidade de varredura (Figura 3.18). Entretanto, diminuindo a espessura da camada de silício policristalino, a velocidade de varredura promoveu uma densidade de defeitos mais baixa, mesmo com o seu aumento. A avaliação da densidade de defeitos refletiu diretamente a qualidade do cristal dos filmes ZMR e afetou o desempenho da célula solar.

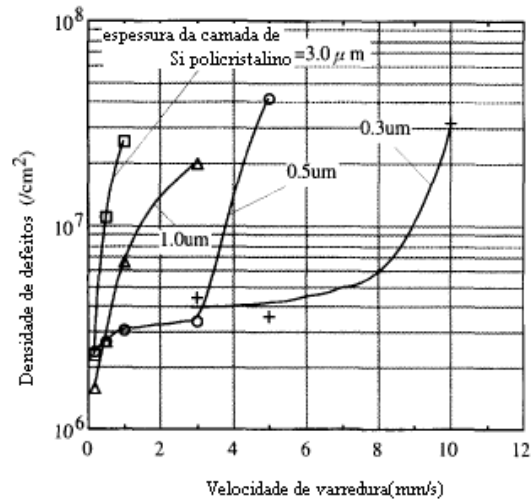


Figura 3.18. Dependência da densidade de defeitos em relação à velocidade de varredura (NAOMOTO et al, 1997).

Quando as morfologias da frente de solidificação tornam-se instáveis, são gerados, principalmente, dendritas e maclas. A geração de diversos defeitos cristalinos é fortemente dependente da espessura do Si policristalino e da velocidade de varredura. Conforme mostra a Figura 3.19, a densidade de defeitos foi aumentada com a elevação do parâmetro V (velocidade de varredura x espessura).

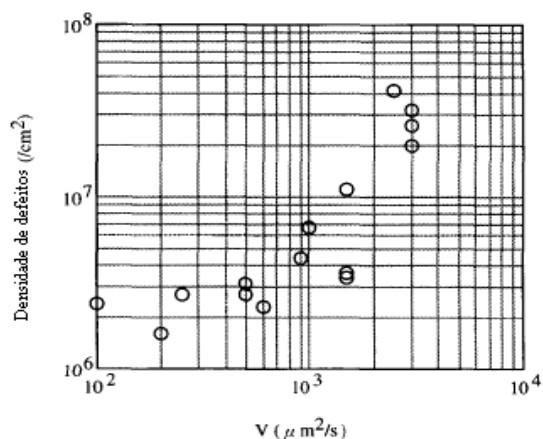


Figura 3.19. Relação da área da secção transversal recristalizada por segundo e a densidade de defeitos (NAOMOTO et al, 1997).

Os resultados experimentais indicam que a área da seção transversal por segundo deve ser limitada a certa faixa para obter filmes finos de silício de alta qualidade, formados pelo processo ZMR (NAOMOTO et al, 1997).

Morikawa et al (2001) verificaram que, para obter um filme fino policristalino de silício de alta qualidade, a espessura do silício recristalizado é um fator importante, devendo ser reduzida em caso de ZMR de alta velocidade. Filmes finos com baixa densidade de defeitos e elevada qualidade do cristal foram obtidos mesmo em alta velocidade de varredura (acima de 5mm/s), pelo decréscimo da espessura do filme de Si. Isto significa que o processo de ZMR tem a possibilidade de alto rendimento na formação de filmes finos para produção em massa.

No Instituto Fraunhofer para Sistemas de Energia Solar (ISE Fraunhofer), a dependência da qualidade cristalográfica e elétrica do filme Si em relação à velocidade de varredura e à espessura do filme foi investigada por Kieliba et al (2003). Usando um óxido térmico crescido diretamente por ZMR, o filme Si crescido foi mais estável com o uso de sementes e com 8 μ m de espessura que os de 2 μ m de espessura. Isto se refletiu na densidade de discordâncias e no desempenho da célula solar. Em ambas as espessuras do filme, uma redução significativa da qualidade do filme com o aumento da velocidade de varredura foi encontrada. O efeito da velocidade de varredura foi reduzido com a passivação por hidrogênio.

Também no ISE Fraunhofer ISE, Reber, Eyer e Hass (2006) executaram um cálculo de custo simples do processo ZMR, o qual mostrou que a velocidade de varredura deveria ser ao menos 5 vezes maior que as praticadas (10mm/min), possibilitando um processo viável. Isto conduziu os pesquisadores ao desenvolvimento de um processador ZMR de alto rendimento, com altas velocidades. Este processador para fusão zonal em série é capaz de produzir amostras com 400 mm de largura e oferece um rendimento teórico máximo de aproximadamente 10m²/h, numa velocidade de fusão de 500 mm/min. A fusão zonal de alta velocidade foi executada usando velocidades de até 400mm/min.

Reber, Eyer e Hass (2006) avaliaram a influência da velocidade de fusão, em relação à estrutura cristalina, à densidade de defeitos e ao desempenho da célula solar. Eles observaram um decréscimo significativo do rendimento da célula solar com a velocidade de varredura. Como a forma da frente de solidificação da zona fundida ajuda a prever a qualidade cristalina in situ, em todos os experimentos ZMR, eles tentaram obter uma frente de solidificação estruturada, idealmente uma plana-facetada, que indica o crescimento regular do cristal.

Três diferenças significativas entre velocidades de varredura baixa e alta foram observadas, conforme ilustra a Figura 3.20. Primeiro: quanto mais elevada a velocidade, mais larga a zona fundida teve que ser para alcançar o crescimento facetado. Supondo que a taxa de dissipação de calor no plano da camada de silício e perpendicular a este plano é semelhante em qualquer velocidade, então, o tempo de resfriamento do fundido depois que ele deixou a linha focal diretamente aquecida pelo forno (~2 - 3 mm de largura) é o mesmo, mas a distância da frente de solidificação aumenta devido à velocidade de varredura mais rápida.

Segundo: observou-se uma estrutura facetada grosseira na frente de solidificação em velocidades de varredura mais elevadas. Visto que a distância entre as facetas unitárias indica a distância dos contornos de sub-grão gerados na camada e com isso reflete a densidade de defeitos gerados, a estrutura de facetas grosseiras parece promissora. A razão para a formação de facetas grosseiras pode ser um possível gradiente de temperatura mais baixo na frente de solidificação, pois esta frente não é mais aquecida diretamente pela lâmpada de foco, em velocidades elevadas. Deste modo, é possível que o gradiente de temperatura entre o silício líquido e sólido seja mais brando que a velocidades mais baixas.

Terceiro: ocorreu uma instabilidade geométrica mais elevada das facetas, com o tempo. Elas se moveram lateralmente, desaparecendo e surgindo muito mais freqüentemente à velocidade mais elevada do que à velocidade mais baixa. Isto se traduziu em contornos de sub-grão. A redução na densidade de defeitos devido a facetas muito grandes provavelmente foi compensado ou mesmo superado pelo seu efeito negativo devido a esta instabilidade geométrica.

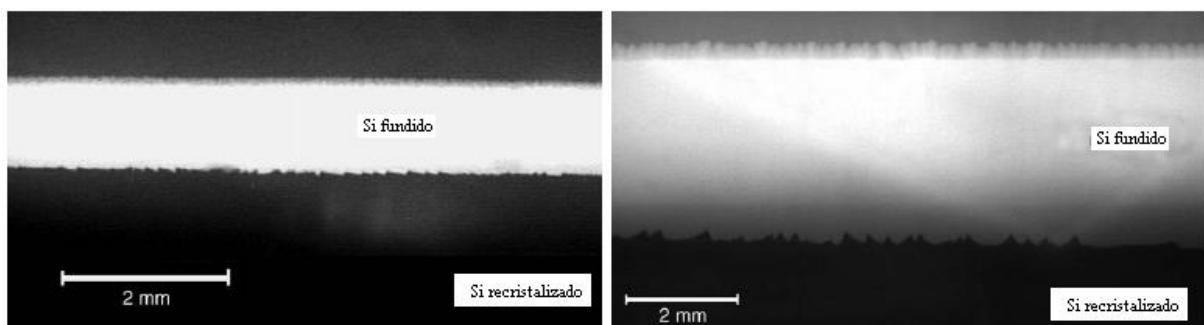


Figura 3.20. Fotografia instantânea de uma zona fundida típica a 20mm/min (esquerda) e 200mm/min (direita). Observe as diferentes escalas das duas imagens (REBER; EYER; HASS, 2006).

A Figura 3.21 mostra fotografias das camadas recristalizadas (12 μ m de espessura) em baixa (20mm/min) e alta velocidade (300mm/min). Percebe-se a estrutura mais regular da amostra a baixa velocidade. A largura de grão da amostra a baixa velocidade está na faixa de

vários milímetros, até 13mm, o comprimento de grão é, tipicamente, de vários centímetros. Na amostra a alta velocidade, o tamanho de grão é limitado a somente alguns milímetros de largura (REBER; EYER; HASS, 2006)

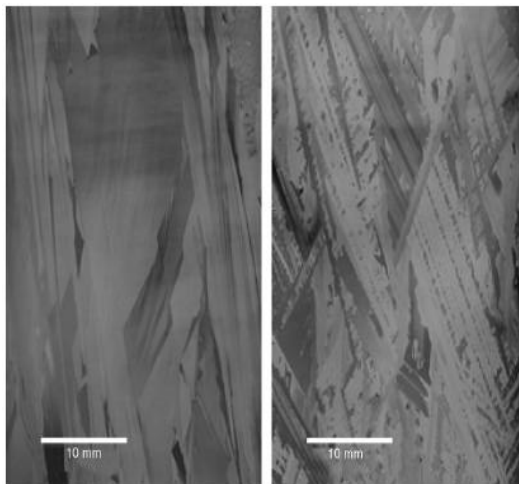


Figura 3.21. Fotografia de camadas de silício após a recrystalização numa velocidade de varredura de 20mm/min (esquerda) e 300mm/min (direita) (REBER; EYER; HASS, 2006).

3.2.2.2 A largura da zona fundida

O principal fator que limita o desempenho da célula filme de silício policristalino é a grande quantidade de defeitos eletricamente ativos. Estes defeitos no filme recrystalizado derivam, principalmente, da flutuação da interface sólido/líquido durante a ZMR. Por exemplo, quando a interface sólido/líquido torna-se localmente côncava, voltada para a direção de varredura, um subcontorno ou contorno de grão, esquematizados na Figura 3.22, origina-se facilmente no canto interno. A flutuação da interface está relacionada ao gradiente de temperatura próximo à interface e à largura e velocidade de movimento da zona fundida. Nos experimentos ZMR, embora a irradiação do forno superior seja focalizada em forma de linha, através do espelho cilíndrico, é difícil formar uma zona fundida muito estreita e o alargamento da zona fundida conduz à flutuação na interface sólido/líquido. Um controle mais preciso das condições de aquecimento é necessário para obter filmes recrystalizados de alta qualidade e células com desempenho melhorado (DEGUCHI, 1991).

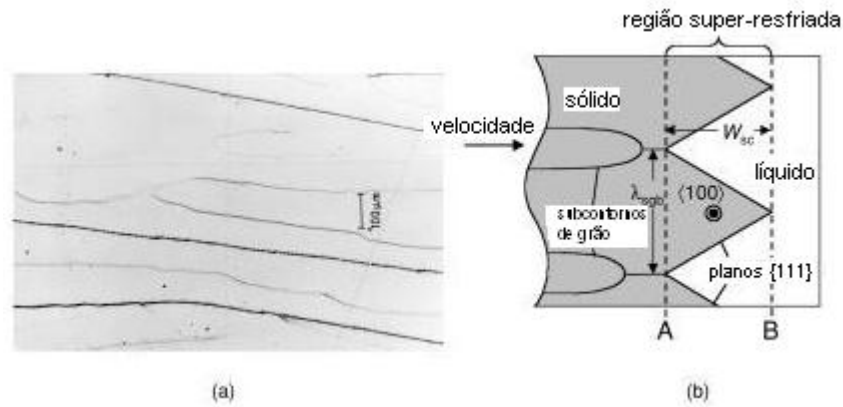


Figura 3.22. a) Estrutura de subcontornos num filme Si ZMR espessado por epitaxia, revelada por ataque químico e microscópio óptico. b) Esquema da morfologia da frente de cristalização e a formação de subcontornos (POORTMANS; ARKHIPOV, 2006)

Durante o aquecimento estacionário, Kim et al (1999) observaram o aparecimento de partículas sólidas na fase líquida e gotículas líquidas na fase sólida e que a interface S/L tornou-se mais instável, quando a zona fundida ficou mais larga (gerada com o aumento da largura da radiação e da potência de entrada de radiação total) (Figura 3.23, esquerda).

Durante a ZMR, quando a largura da radiação aumentou, a potência de entrada de radiação total aumentou, por isso, a largura da região líquida superaquecida e o subresfriamento máximo na fase líquida aumentam. A estrutura da interface S/L mudou de uma estrutura celular para uma estrutura celular – dendrítica e então para uma irregular, de forma ziguezagueada, com gotículas líquidas formadas no Si sólido (Figura 3.23, direita). O espaçamento celular aumentou e a amplitude da célula ou a largura da zona pastosa aumentou, mas não houve mudança significativa no raio da ponta da célula ou dendrita com a largura da radiação.

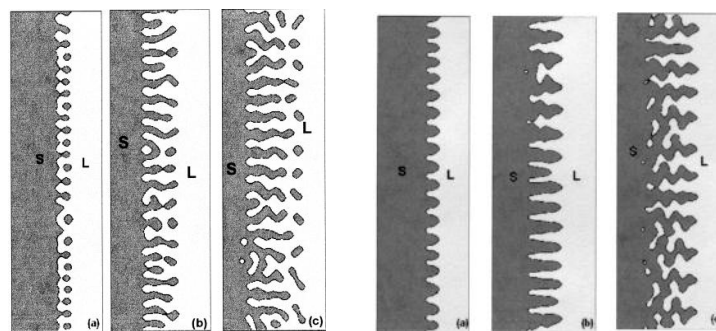


Figura 3.23. Três padrões de interfaces S/L estacionárias ($v=0$) (esquerda) e móveis ($v=20\text{m/s}$) (direita) com comprimento vertical de $400\Delta y$, calculados com densidade de potência de entrada de radiação máxima $I_0 = 6,75 \times 10^{12}\text{W/m}^2$ e três larguras de radiação diferentes w : (a) $100\Delta x$, (b) $175\Delta x$ e (c) $250\Delta x$ ($\Delta x = \Delta y = 8\text{nm}$) (KIM et al, 1999).

Miaoulis et al (1991) verificaram que as dimensões da tira de grafite e sua distância a partir da estrutura do filme, durante o processamento ZMR das estruturas de filme SOI, desempenham um papel significativo no perfil de intensidade de radiação, na distribuição da temperatura do filme de silício e na largura da zona fundida. Eles verificaram que, como os perfis de entrada de radiação e de temperatura tornam-se mais planos quando a distância wafer-tira é aumentada, é possível diminuir o gradiente de temperatura nas interfaces sólido-líquido, sem aumentar a largura da zona fundida. O estudo paramétrico indicou que, variando cada parâmetro (largura e altura da tira e distância entre a tira e a estrutura do filme), pode-se alcançar gradientes de temperatura desejados e larguras fundidas para a otimização do processo.

Robinson e Miaoulis (1993) sugerem que o melhor arranjo para um controle preciso da zona fundida é usar uma lâmpada com perfil de intensidade estreito, com alguns espelhos, a fim de suavizar os elevados gradientes de temperatura e produzir filmes de Si de boa qualidade (ROBINSON; MIAOULIS, 1993).

Robinson e Miaoulis (1994) também conduziram um estudo experimental e uma simulação numérica de recristalização por fusão zonal (ZMR) de baixa temperatura ($T_F < 800^\circ\text{C}$) para identificar os parâmetros críticos de processamento, usando o gálio. Os resultados foram comparados ao processamento ZMR de alta temperatura de filmes de silício, o uso predominante da ZMR.

No caso dos estudos estacionários realizados, conforme mostrado na Figura 3.24, a resposta da largura da zona fundida à temperatura da tira está dividida em duas regiões de influência distintas, dependendo da largura da zona fundida. Inicialmente, a zona fundida é menor que a largura característica do perfil de fluxo de calor condutivo. A largura característica é definida como a medida do comprimento que recebe 86% do fluxo de calor condutivo total. A tira aquece o material, que é predominantemente sólido, elevando sua temperatura e criando uma pequena zona fundida. Mas, como o gálio muda de fase e vira líquido, sua difusividade térmica diminui de 0,18 para $0,13\text{cm}^2/\text{s}$, impedindo a difusão do calor. Quando a difusividade térmica diminui para o gálio líquido, a energia fica aprisionada no material líquido, incapaz de se propagar através dele facilmente. Quando a zona fundida cresce atingindo o tamanho da largura característica, o calor do fluxo de calor condutivo é efetivamente menos dispersado e o aumento inicialmente rápido da largura da zona fundida, com a temperatura da tira, diminui gradativamente.

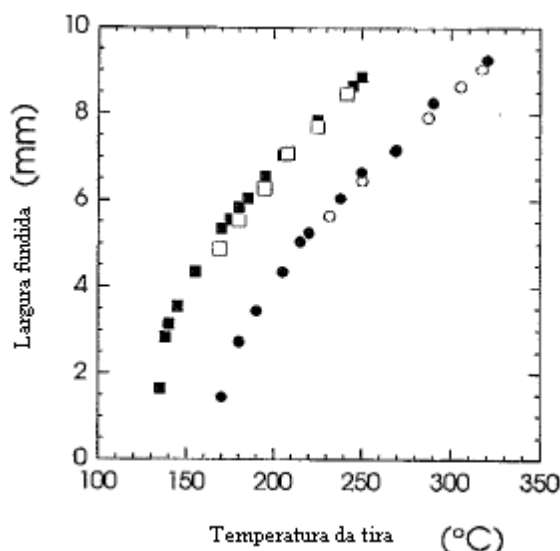


Figura 3.24. Resultados numéricos e experimentais para a largura fundida plotados em função da temperatura da tira em duas alturas (distância da tira ao filme) de tira. Altura de tira de 1mm: experimental (quadrado aberto), numérico (quadrado fechado). Altura de tira de 1,5mm: experimental (círculo aberto), numérico (círculo fechado) (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).

Quando a zona fundida é maior que a largura característica do perfil de fluxo de calor condutivo, somente a zona líquida de gálio recebe calor por condução, através do gás, a partir da tira. A largura da zona fundida é diretamente proporcional ao aumento da temperatura da tira, nesta região.

A fusão do gálio, que ocorre em estado estável, é caracterizada pela ausência da zona pastosa. Este comportamento é visivelmente diferente do processamento a alta temperatura do silício, que comumente tem material pastoso nas extremidades da zona fundida. A capacidade do silício de reter regiões pastosas em estado estável tem sido atribuída à diferença na refletividade entre os estados sólido e líquido. A ausência de pasta na ZMR do gálio é devido à particularidade do processamento a baixa temperatura, no qual o aquecimento por condução torna-se o modo dominante de transferência de calor, ofuscando a radiação (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).

3.2.2.3 A influência da espessura do filme e a presença de defeitos

A espessura do filme Si a ser recristalizado e dos demais filmes usados numa estrutura SOI influenciam os resultados da ZMR. Atwater et al (1984) verificaram que a textura

crystalográfica (isto é, o eixo perpendicular à superfície) dos filmes Si recristalizados é uma forte função da espessura do filme. Filmes de até $\sim 5\mu\text{m}$ de espessura mostraram textura (100), mas filmes mais espessos têm textura basicamente randômica. Os filmes recristalizados SOI mostram um padrão característico de defeitos em linha, chamados subcontornos, dentro de grãos individuais que correm predominantemente paralelos à direção de movimento da zona. Estes subcontornos são contornos de grão de baixo ângulo ($<1^\circ$) compostos por séries de discordâncias que se originaram nos cantos internos da interface sólido-líquido facetada.

Segundo Cristoloveanu e Li (1995), os subcontornos de grão reduzem significativamente os tempos de vida dos portadores de carga minoritários e podem causar problemas com o aumento da difusão de impurezas dopantes. O espaçamento de subcontornos está diretamente relacionado ao gradiente térmico e à velocidade de varredura. Quanto maior o gradiente térmico, menor é o espaçamento entre os subcontornos.

Conforme Atwater et al (1984), o espaçamento de subcontornos médio depende da espessura do filme. Quando a espessura aumenta, o espaçamento de subcontornos aumenta rapidamente até que ele alcance um valor de $\sim 115\mu\text{m}$, numa espessura de $10\mu\text{m}$. Em espessuras maiores, é observado um aumento muito pequeno no espaçamento. A morfologia dos subcontornos também mudou com a espessura. Em filmes menores que $\sim 5\mu\text{m}$ de espessura, freqüentemente originaram-se novos subcontornos entre os subcontornos existentes, que se unem resultando num padrão característico de Y ou em forma de quilha. Em filmes maiores que $10\mu\text{m}$ de espessura, entretanto, os subcontornos tornam-se longos e retos, com uma coalescência muito pequena.

Em filmes com espessura menor que $10\mu\text{m}$, o espaçamento de subcontornos aumenta linearmente com a espessura do filme e é proporcional ao gradiente de temperatura na interface sólido-líquido. Em filmes mais espessos que $\sim 10\mu\text{m}$, o espaçamento de subcontornos é quase constante e assim, pode ser limitado pela difusão de impurezas que induz o crescimento celular, ao invés de pelo gradiente de temperatura (ATWATER et al, 1984).

Robinson e Miaoulis (1994) em seu estudo experimental e simulação numérica de recristalização por fusão zonal (ZMR) de baixa temperatura ($T_F < 800^\circ\text{C}$) identificaram os parâmetros críticos de processamento. A espessura do filme de gálio foi variada entre $142,4$ e $213,6\mu\text{m}$. Filmes mais espessos produziram larguras fundidas menores (Figura 3.25). Intuitivamente, a massa adicional exige mais calor da fonte de calor móvel para obter uma largura fundida similar. Em filmes mais espessos a taxa de condução de calor torna-se menos

efetiva que a taxa de armazenamento de energia térmica, ou seja, quanto mais espesso é o filme de gálio, maior o tempo necessário para o calor propagar-se completamente através dele.

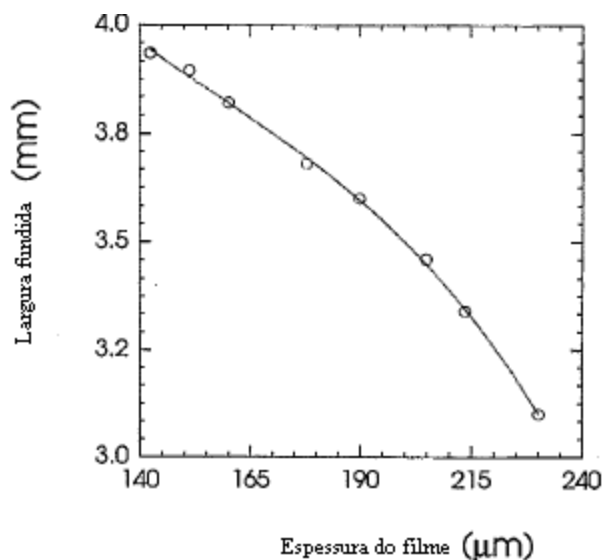


Figura 3.25. Largura fundida plotada em função da espessura do filme de gálio processado a $50\mu\text{m/s}$ (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).

Takami et al (1994) variaram a espessura do Si policristalino das amostras ZMR e estudaram a dependência da densidade de defeitos no filme ZMR-Si em relação à espessura, para confirmar a viabilidade de redução da densidade de defeitos dos filmes ZMR-Si, sem sementes, sem diminuição da velocidade de varredura. A espessura do Si policristalino foi variada na faixa de 1 a $60\mu\text{m}$. Tornando o filme Si policristalino mais fino, a densidade de defeitos do filme ZMR-Si foi reduzida a $3 \times 10^6/\text{cm}^2$, sem diminuir a velocidade de varredura do processo ZMR.

A dependência da densidade de defeitos em relação à espessura em diferentes velocidades de varredura de 0,2 e 1mm/s são mostradas na Figura 3.26. Em ambas as velocidades de varredura, há a tendência de redução da densidade de defeitos com a redução da espessura do filme policristalino de Si. Na mesma espessura do Si policristalino, a densidade de defeitos dos filmes ZMR-Si reduziu, à velocidade de varredura de $0,2\text{mm/s}$. Takami et al (1994) concluíram que a redução do Si policristalino é igualmente efetiva à diminuição da velocidade de varredura.

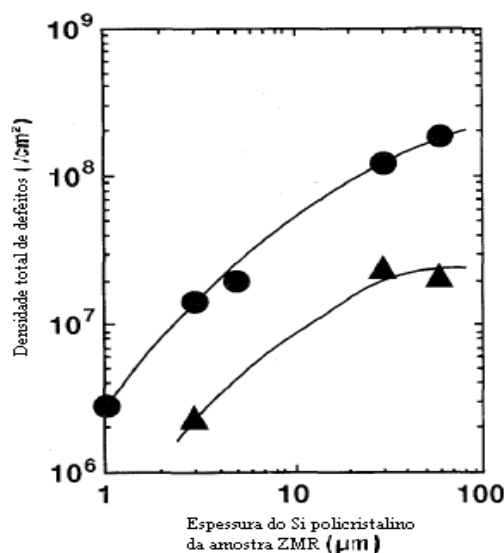


Figura 3.26. Dependência da densidade de defeitos em relação à espessura da amostra ZMR, na velocidade de varredura de 1mm/s (círculos) e 0,2mm/s (triângulos) (TAKAMI et al, 1994).

Sabe-se que a qualidade cristalina do filme ZMR-Si é fortemente afetada pelas morfologias da frente de solidificação. Com o aumento da espessura do Si policristalino, a distribuição da temperatura ao longo da direção da espessura tornou-se não uniforme deteriorando as morfologias da frente de solidificação. Adicionalmente, a natureza da orientação (100) do Si fundido foi aumentada com a diminuição da espessura do Si policristalino (TAKAMI et al, 1994).

Cristoloveanu e Li (1995) afirmam que durante a ZMR ocorre um crescimento facetado ou celular. O equilíbrio entre o resfriamento do silício líquido altamente reflexivo e o aquecimento do silício solidificado pouco reflexivo, explica a formação de uma interface de solidificação estável, que produz rastros de discordâncias em linha como os únicos defeitos observáveis no material ZMR. Em condições ótimas de processamento ZMR, tais como: silano de alta pureza para deposição de silício policristalino, aquecimento uniforme da parte posterior, baixos gradientes térmicos e velocidade de varredura controlada, uma frente de solidificação estável e a eliminação dos subcontornos podem ser simultaneamente alcançadas.

3.3 Morfologia da Interface

No processo de recristalização por fusão zonal (ZMR) de filmes finos de silício, é crucial o controle cuidadoso e o monitoramento dos gradientes de temperatura dentro da estrutura, para obtenção de cristais de alta qualidade. Entretanto, devido ao tamanho reduzido das estruturas envolvidas, é difícil obter experimentalmente medidas de temperatura precisas, e assim, é preciso criar um modelo do processo de recristalização analítica ou numericamente. A morfologia da interface de solidificação é um indicador de vários defeitos materiais no silício, sendo as imperfeições mais comuns os contornos ou subcontornos de grão de baixo ângulo (ROBINSON; MIAOULIS, 1994). A morfologia da interface também determina a localização de defeitos no filme recristalizado, uma vez que, rastros de defeitos e subcontornos são gerados nas extremidades de morfologias celulares ou nos cantos internos das interfaces facetadas. Uma morfologia de interface não plana, causada por uma interface instável, é precursora da formação de subcontornos (YOON; MIAOULIS, 1992, 1993).

Vários pesquisadores descobriram que mudanças nos valores da refletividade, durante a mudança de fase, introduzem instabilidades durante a solidificação dos filmes de silício. Devido à refletividade mais baixa do Si sólido que do líquido, a densidade de potência de entrada de radiação no Si sólido é maior que a do Si líquido no fundido, resultando na formação de um líquido subresfriado em frente da interface e um sólido superaquecido adjacente à interface. Por isso, a interface S/L plana torna-se termodinamicamente instável e muda para uma estrutura celular, celular-dendrítica ou irregular, dependendo das condições de processamento (KIM et al, 1999). Im, Tomita e Tompson (1987), sugerem que as morfologias de interfaces são afetadas pelas mudanças na magnitude do gradiente de intensidade da radiação na região interfacial, pelas mudanças na potência e na altura do forno superior, enquanto a variação da velocidade da zona fundida tem um efeito pequeno na morfologia da interface, particularmente a baixas potências do forno superior e a baixas velocidades.

Chen e Im (1989) descobriram através da observação in situ da morfologia da interface sólido – líquido que os filmes sem subcontornos são obtidos quando a interface é celular estável, ficando estabelecido que a potência do forno e a velocidade de varredura são suficientemente baixas. Este resultado também foi atribuído à diferença na refletividade entre o sólido e o líquido, podendo-se concluir que o aquecimento radiativo desempenha o papel principal na determinação da forma da interface sólido-líquido sob condições de ZMR que geram filmes sem subcontornos (CHEN; IM, 1989).

No processamento ZMR do silício, a radiação do forno de tira é a fonte dominante de transferência de calor a partir da tira, responsabilizando-se por ao menos 90% da transferência total de calor a partir da tira. Mas, para materiais que fundem a temperaturas consideravelmente mais baixas, a radiação pode desempenhar um papel menor ou mesmo secundário. Quando uma região estagnada de gás se forma entre a tira e o filme, no caso de materiais com baixos pontos de fusão, o fluxo de calor condutivo através desta região contribui significativamente para a transferência de calor. Dependendo das condições de processamento, esta transferência de calor condutivo pode ser a fonte dominante de aquecimento a partir da tira. Quando isto ocorre, é incorreto assumir que os modelos do processamento ZMR, que não consideram o termo de fluxo de calor condutivo através do gás na câmara.

Diversos parâmetros de transferência de calor foram determinados como sendo mecanismos térmicos importantes que controlam o crescimento do cristal no processamento de baixa temperatura. São eles: fluxo de calor condutivo a partir do forno de tira para o filme através do gás, a transferência de calor radiativo a partir do forno de tira, a influência da temperatura do suscepter, os efeitos da mudança de fase nas propriedades do material, a velocidade de varredura e o calor latente de fusão do material.

A estabilidade da interface pode ser alterada pelos gradientes de temperatura na interface e pela segregação de impurezas, que pode conduzir ao super-resfriamento constitucional. O super-resfriamento constitucional e a diminuição na difusividade térmica com a mudança de fase são os fenômenos térmicos fundamentais que controlam a morfologia da frente de solidificação na ZMR de baixa temperatura. Quando um cristal cresce a partir da solução, ele geralmente rejeita impurezas (ou o soluto ou o solvente). Se as impurezas concentram-se na frente de cristalização mais rápido que a difusão possa transportá-las, a temperatura liquidus torna-se reduzida. O super-resfriamento constitucional ocorre quando a temperatura do líquido em frente da interface está abaixo da temperatura de equilíbrio liquidus. Ele causa uma instabilidade na interface de solidificação plana devido a qualquer protuberância do sólido dentro da região líquida super-resfriada que não desaparece. As protuberâncias tornam-se componentes regulares da interface de solidificação, formando estruturas celulares. Impurezas rejeitadas coletadas em intervalos periódicos correspondem aos rastros das pontas da interface celular e resultam em contornos de células. Numa interface de solidificação controlada pelo super-resfriamento constitucional, o período da célula diminui quando a velocidade aumenta. Comparada à ZMR de alta temperatura do silício, onde a concentração de impurezas e seus efeitos constitucionais resultantes são pequenos, a ZMR

de baixa temperatura é muito mais afetada pela presença de impurezas (ROBINSON; MIAOULIS, 1994).

3.3.1 Nucleação, Crescimento, Redistribuição de Solute e o Critério do Super-resfriamento Constitucional (SRC)

A solidificação é um fenômeno de transformação de fases, no qual uma fase cristalina forma-se a partir da líquida. Esta transformação é governada pela extração de calor do líquido e subdividida em nucleação de cristais e crescimento destes núcleos cristalinos pelo acréscimo de átomos do líquido (HEINEMANN, 1995).

A nucleação consiste no aumento do tamanho médio de aglomerados de átomos denominados embriões, dentro do material líquido super-resfriado, com a redução da temperatura, que adquirem estabilidade e transformam-se em centros de cristalização ou núcleos (MÜLLER, 2002).

A espontaneidade de formação de um embrião aumenta com o super-resfriamento térmico (MÜLLER, 2002), pois quanto mais abaixo do ponto de fusão a temperatura do fundido estiver, mais estável se tornará a fase sólida em função do decréscimo da energia livre. Assim, aumentando o super-resfriamento térmico formam-se mais embriões, que com um raio crítico pequeno, tornam-se estáveis e constituirão núcleos de cristais (GARCIA, 2001). Esta frequência de nucleação cresce com o super-resfriamento até que a difusão térmica dos átomos seja tão baixa que limite este fenômeno (HEINEMANN, 1995).

A nucleação pode ocorrer de forma homogênea dentro do líquido ou de forma heterogênea na superfície do líquido ou em contato a um sólido estranho nele misturado (HEINEMANN, 1995). Estes agentes estranhos, que são catalisadores da nucleação, podem ser partículas sólidas em suspensão no interior do líquido, paredes do molde, película de óxido superficial ou elementos adicionados propositadamente. Eles são facilitadores energéticos da nucleação, reduzindo o super-resfriamento necessário para que ela ocorra (GARCIA, 2001).

O super-resfriamento máximo e o raio crítico dos embriões aumentam com o ponto de fusão do metal. O super-resfriamento também aumenta com o grau de pureza do material (MÜLLER, 2002). A utilização de vibração mecânica em um líquido super-resfriado pode

provocar a formação de núcleos sólidos mesmo na presença de super-resfriamentos inferiores aos normalmente exigidos (GARCIA, 2001).

A intensidade da nucleação controla a estrutura final e, por conseguinte, as propriedades do sólido formado. Cada grão da estrutura cristalina cresce a partir de um único núcleo e assim, o número de núcleos estáveis disponíveis no volume de líquido determina o tamanho de grão final (GARCIA, 2001).

O crescimento de um cristal a partir de uma fase líquida ocorre numa direção paralela à da resultante dos fluxos de calor incidentes, no sentido do sólido para o líquido. As velocidades de crescimento são diferentes para direções de crescimento distintas, de acordo com a natureza dos cristais. Por exemplo, os materiais com sistema cristalino CFC e CCC, têm crescimento preferencial na direção $\langle 100 \rangle$. No caso de estruturas policristalinas, os cristais com maior chance de crescimento são os que tiverem seus eixos cristalinos de maior crescimento melhor alinhados com o fluxo máximo de calor. Estes podem competir entre si, bloqueando o crescimento uns dos outros, até restar somente um cristal, resultando a partir daí numa estrutura monocristalina (MÜLLER, 2002).

Normalmente a interface S/L é a superfície mais fria em contato com o líquido e para metais puros isto assegura um crescimento monocristalino. Em líquidos com impurezas, um super-resfriamento constitucional pode ocorrer no líquido, próximo à interface S/L. Estas impurezas podem, por exemplo, atuar como agentes de nucleação heterogênea. Neste caso, para minimizar a nucleação de cristais indesejáveis, deve-se impor um elevado gradiente térmico no líquido, que garanta uma interface de solidificação plana, do contrário, o super-resfriamento constitucional pode conduzir a uma formação facetada, celular e, no limite, a um crescimento dendrítico (SILVA, 1991). Porém, embora um elevado gradiente térmico evite o super-resfriamento constitucional, ele induz efeitos indesejáveis devido à convecção. No caso de crescimento de cristais, o crescimento do cristal somente acontece após a ocorrência da nucleação e, por outro lado, pode ocorrer a formação espontânea de numerosos núcleos, se um valor crítico de saturação ou resfriamento for excedido. Isto leva a uma rápida formação policristalina que deve ser evitada no crescimento de um monocristal (HEINEMANN, 1995).

Para compreender o super-resfriamento constitucional, é necessário analisar a estabilidade da interface sólido/líquido. Para exemplificar, a Figura 3.27 mostra um esquema representativo de um diagrama de fases com uma liga monofásica de composição nominal C_0 e coeficiente de distribuição de soluto $k < 1$. k é dado pela razão da concentração de soluto no sólido pela no líquido $k=C_S/C_L$. A linha liquidus representa a temperatura na qual o líquido

começa a solidificar (T_{liq}) e o processo se completa quando a temperatura solidus (T_{sol}) é alcançada, no caso de solidificação em condições de equilíbrio, ou a temperaturas abaixo da solidus quando se estabelecem condições fora de equilíbrio. A composição do sólido que se forma é dada por kC_0 . Nesse caso de $k < 1$, essa concentração é menor que a inicial C_0 e o soluto em excesso, $C_0(1 - k)$, é rejeitado na interface sólido/líquido.

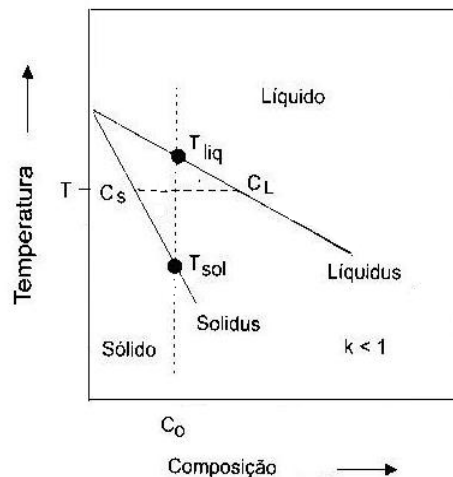


Figura 3.27. Região de fase única do diagrama de equilíbrio indicando as linhas de transformação solidus e liquidus (GARCIA, 2001).

Não havendo tempo suficiente para que ocorra difusão desse soluto no líquido, esse se acumulará junto a essa interface formando um perfil de soluto, (conforme esquematizado na Figura 3.28a).

Enquanto a concentração de soluto aumenta, T_{liq} diminui, conforme mostrado na Figura 3.28 b). Esse acúmulo de soluto exige que ocorra difusão no líquido para que o crescimento continue, originando uma possível mudança na forma da interface sólido/líquido, que também depende da remoção efetiva de calor latente liberado na transformação.

No caso de metais puros, um gradiente térmico positivo no líquido junto à interface propicia a manutenção de uma interface plana. No caso de ligas, a forma da interface depende da magnitude de sua velocidade de deslocamento e dos gradientes de temperatura no líquido e no sólido junto a essa interface. Abaixo de uma velocidade crítica, v_{cr} , estabelece-se uma interface plana que começa a se instabilizar a partir de valores maiores que v_{cr} .

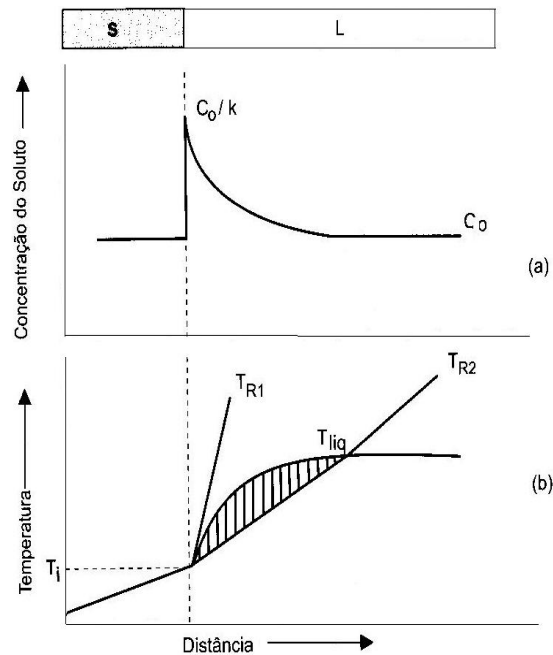


Figura 3.28. Indicação da região com super-resfriamento constitucional: a) perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L; e b) perfil inverso de temperatura liquidus correspondente e região super-resfriada constitucionalmente quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado em T_{R2} (GARCIA, 2001).

A região sombreada da Figura 3.28 b) corresponde ao líquido na frente da interface a temperatura real (T_{R2}) abaixo do perfil de temperaturas liquidus, estando, portanto super-resfriado pelo efeito constitucional. Isto permite que ocorra crescimento nessa região de líquido super-resfriado, através de protuberâncias que se formam a partir da interface. Se o super-resfriamento aumentar, a partir da interface, uma pequena perturbação poderá ter um crescimento mais rápido, instabilizando a interface sólido/líquido. Para impedir esse super-resfriamento de natureza constitucional à frente da interface, é necessário que o gradiente do perfil real de temperaturas no líquido seja maior ou igual ao gradiente de temperaturas liquidus junto a esta interface ($T_{real} > T_{R1}$). No caso de um soluto com $k > 1$, ocorre um empobrecimento de soluto à frente da fronteira S/L, entretanto o perfil de temperaturas liquidus que decorre desse perfil de soluto é semelhante ao observado para $k < 1$ (GARCIA, 2001).

Segundo Assadi; Shirzadi e Wallach (2001), o problema da estabilidade da interface sólido/líquido, durante o processo de solidificação, pode ser tratado em termos da força motriz para o crescimento acelerado das perturbações da interface. Esta força motriz pode ser representada pelo grau de super-resfriamento constitucional, ϕ , que é a diferença entre o gradiente de temperatura liquidus e o gradiente de temperatura real, e é dado por:

$$\phi = mG_C - G \quad (1)$$

onde m é a declividade da linha liquidus, G_C é o gradiente de concentração no líquido da interface de solidificação e G é o gradiente de temperatura imposto. A perturbação na interface sólido/líquido crescerá para dentro do líquido se Φ for positivo. Uma condição para a estabilidade da interface, portanto pode ser fixada $\Phi=0$. Este é o critério do super-resfriamento constitucional, expresso na sua forma usual, em termos da velocidade da interface v e outros parâmetros relevantes.

Considerando que as linhas solidus e liquidus do diagrama de fases possam ser representadas de forma aproximada por duas linhas retas, conforme o esquema da Figura 3.27, a declividade da linha liquidus m pode ser calculado pela seguinte relação:

$$m = -\frac{\Delta T k}{C_0(1-k)} \quad (2)$$

onde $\Delta T = T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}$.

Garcia (2001) e Silva (1991) analisaram o fenômeno do super-resfriamento constitucional em termos quantitativos, em função dos principais parâmetros do processo de solidificação, obtendo as Equações 2 e 3, para o caso de mistura no líquido apenas por difusão. Na interface sólido/líquido (S/L), admitiram regime estacionário e ausência de difusão no estado sólido. Deste modo, o gradiente térmico no líquido, necessário para evitar o super-resfriamento constitucional é expresso por:

$$G_L \geq -\frac{mvC_0(1-k)}{Dk} \quad (3)$$

onde v é a velocidade de deslocamento da interface S/L e D é a difusividade do soluto no líquido.

Esta expressão também foi citada por Dedavid (1986), Heinemann (1995), Hunziker (2001), Assadi; Shirzadi e Wallach (2001) e Müller (2002). Ela indica que, para garantir uma interface de solidificação plana, é necessário reduzir C_0 e a V (SILVA, 1991).

Portanto, a natureza das equações que representam quantitativamente o critério do super-resfriamento constitucional permite definir as condições que favorecem a sua formação: baixos valores de gradiente térmico no líquido junto à interface; altas velocidades de deslocamento da interface S/L; linhas liquidus bastante inclinadas; elevado teor de soluto na liga; baixa difusividade do soluto no líquido; valores muito baixos de coeficiente de distribuição de soluto ($k < 1$), ou muito altos ($k > 1$) (GARCIA, 2001).

No caso específico do refino por fusão zonal, na interface de fusão, o material sólido é fundido e misturado ao conteúdo da zona líquida. Na interface de solidificação, a concentração de soluto no sólido recém-solidificado difere da concentração no líquido. O soluto ou solvente rejeitado pelo sólido na interface S/L, acumula-se na zona líquida e localiza-se na extremidade inicial ($k > 1$) ou na final ($k < 1$) da barra de material. Com a passagem de repetidas das zonas fundidas, ocorre uma purificação crescente na parte central da barra e um enriquecimento de soluto nas extremidades, cujo equacionamento pode ser obtido na referência. Assim, com uma concentração de soluto aumentada nas extremidades, a probabilidade de ocorrência do super-resfriamento constitucional que instabiliza a interface é crescente (GARCIA, 2001).

A morfologia de crescimento depende tanto da taxa de solidificação local como do gradiente térmico. Para baixas taxas de solidificação, o soluto tem tempo para se difundir desde a interface até ao seio do líquido, originando um crescimento plano. Para elevadas taxas de solidificação, o soluto concentra-se na interface, criando um potencial para o super-resfriamento constitucional. Se, além disso, o gradiente de térmico local no líquido for suficientemente baixo, ocorrerá um crescimento instável da interface (OLIVEIRA, 2009).

A Figura 3.29 esquematiza três situações diferentes onde a temperatura do líquido varia com a distância à interface, em consequência do acúmulo de soluto. Quando o gradiente térmico é elevado, Figura 3.29 a), o super-resfriamento constitucional é anulado e o crescimento é plano ou planar. Na segunda situação, Figura 3.29 b), o gradiente térmico é suficientemente baixo e o pequeno grau de super-resfriamento constitucional, leva a um crescimento celular. Já no último caso, Figura 3.29 c), o gradiente térmico é baixo mas o super-resfriamento constitucional é elevado, obtendo crescimento dendrítico (OLIVEIRA, 2009).

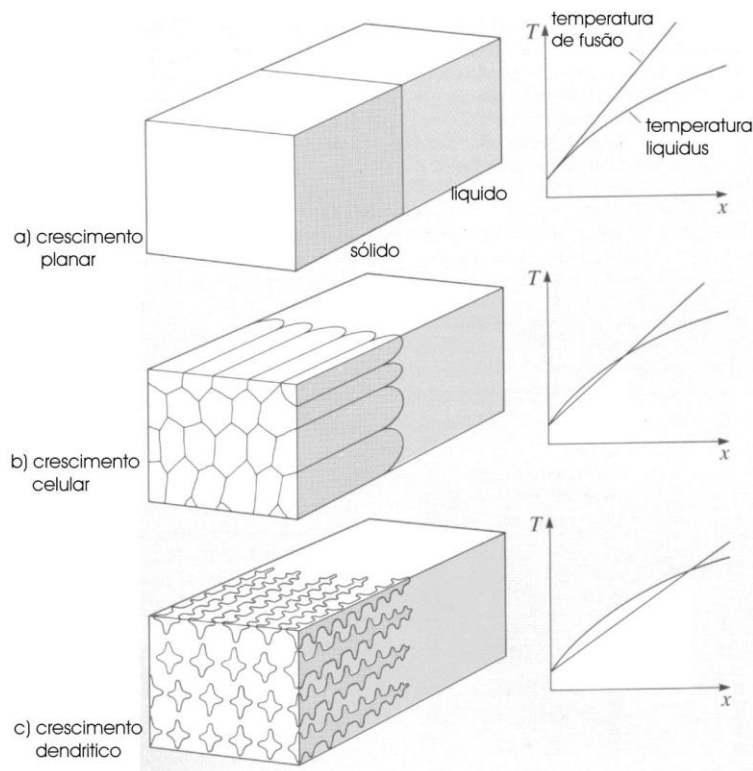


Figura 3.29. Morfologias da interface de solidificação de acordo com o grau de super-resfriamento (OLIVEIRA, 2009).

Num cristal em crescimento, à medida que átomos de soluto são rejeitados, ocorre um enriquecimento de soluto na interface sólido/líquido, e com o super-resfriamento constitucional, as pontas de qualquer protuberância que avancem através desta camada tornam-se estáveis e crescem. Estas, inicialmente, constituem células, que ao se desenvolverem deixam infiltrações de um líquido rico em soluto. Este arranjo contínuo e paralelo, leva à formação de uma frente de crescimento celular, que ocorre em baixas velocidades, perpendicularmente à interface S/L e na direção da extração de calor. Com o aumento da velocidade e a redução do gradiente térmico, a região super-resfriada é estendida e a célula passa a mudar suas características. O crescimento é desviado para a direção preferencial, de acordo com a estrutura cristalográfica do material. A secção transversal circular passa a apresentar uma configuração tipo cruz de malta, pois a rejeição de soluto lateralmente provoca a formação de braços secundários e ramificações, originando uma morfologia dendrítica. Uma vez nucleadas, as dendritas avançam lateralmente, e os seus braços secundários desenvolvem-se até que uma rede se forma (GARCIA, 2001; OLIVEIRA, 2009).

Quando a solidificação termina, todas as dendritas que se originaram a partir de um mesmo núcleo formam um grão/cristal. A desorientação cristalográfica entre os braços das

dendritas é de apenas alguns graus e é acomodado por contornos de grão de baixo ângulo, que consistem de arranjos de discordâncias. Já os cristais são separados por contornos de grão de alto ângulo, apresentando uma desorientação de pelo menos 10° . Assim o tamanho de grão de um metal fundido é determinado pelo número de locais de nucleação, enquanto que a espessura da estrutura dendrítica é definida pela taxa de solidificação, já que esta controla o grau de super-resfriamento constitucional (OLIVEIRA, 2009).

Na maioria dos produtos fundidos com estruturas dendríticas, as dendritas quebram à medida que crescem. Quanto mais finas as dendritas, mais facilmente quebram. Assim, uma alta taxa de solidificação, que origina estruturas dendríticas finas, forma grãos pequenos e conseqüentemente materiais duros e resistentes. O refinamento de uma estrutura dendrítica é descrito pelo espaçamento entre os braços das dendritas (OLIVEIRA, 2009).

Relacionando o tamanho de grão com o espaçamento entre dendritas, percebe-se que é impossível obter-se um tamanho de grão menor do que o espaçamento entre dendritas, e que na verdade, o tamanho de grão de um fundido raramente é controlado pela taxa de solidificação. Ele é controlado pelo processo de nucleação e por processos mecânicos, como a agitação que, por exemplo, leva à fragmentação das dendritas, e as torna centros de nucleação, enquanto que o espaçamento entre braços secundários de dendritas é controlado pela taxa de solidificação (OLIVEIRA, 2009).

3.3.2 Critério da Estabilidade Linear

Jackson e Kurtze (JACKSON; KURTZE, 1985 *apud* YOON; MIAOULIS, 1992) estudaram a estabilidade do crescimento lamelar nos filmes de silício para uma interface estacionária, usando uma análise de estabilidade de Mullins e Sekerka, e também encontraram que estas mudanças nas propriedades óticas (a emissividade diminui e a refletividade aumenta) durante a mudança de fase, induziram o crescimento instável. Uma análise semelhante foi executada por Im (IM, 1989 *apud* YOON; MIAOULIS, 1992). Grigoropoulos e co-autores (GRIGOROPOULOS et al, 1986 *apud* YOON; MIAOULIS, 1992) executaram análises de estabilidade da interface de solidificação móvel, durante a recristalização do filme de silício, usando uma fonte de calor a LASER e verificaram que a solidificação tornou-se instável quando a velocidade de varredura aumentou (YOON; MIAOULIS, 1992, 1993).

Modelos numéricos desenvolvidos para a ZMR do Si levam em conta todos os fenômenos físicos importantes, tais como: variação das propriedades óticas durante a mudança de fase, condução de calor bidimensional, tratamento não linear das condições de contorno radiativas, derivação exata do perfil de intensidade, movimento da tira de calor, efeitos da radiação numa estrutura de filme com multicamadas, e podem fornecer perfis precisos de temperatura na interface de solidificação, durante a ZMR. Yoon e Miaoulis (1992) apresentaram uma análise de estabilidade numérica, segundo Sekerka (MULLINS; SEKERKA, 1964 *apud* YOON; MIAOULIS, 1992), que incorpora os perfis térmicos obtidos para interface de solidificação móvel, usando estes modelos numéricos (YOON; MIAOULIS, 1992,1993).

A distribuição de temperatura nas regiões sólida e líquida da interface, dentro do filme de silício, é determinada resolvendo a equação de condução de calor:

$$\frac{d^2T}{dx^2} + \left(\frac{v}{\alpha}\right) \frac{dT_i}{dx} + \frac{J}{k_i h} = 0 \quad (4)$$

onde $i = s$ se o filme é sólido e l se o filme é líquido, T_i é a temperatura do filme (K), v é a velocidade do forno de tira (cm/s), α é a difusividade térmica ($0,093\text{cm}^2/\text{s}$ para o sólido e $0,281\text{cm}^2/\text{s}$ para o líquido), x é a distância a partir da interface (cm), k_i é a condutividade térmica ($0,2\text{W}/\text{cmK}$ para o sólido e $0,6\text{W}/\text{cmK}$ para o líquido), h é a espessura do filme de silício ($1 \times 10^{-4}\text{cm}$) e J é a densidade de potência da fonte de calor (W/cm^2). O termo da fonte de calor inclui o calor emitido da parte superior do filme, a interação radiativa entre o filme e o suscepter e o calor absorvido do forno de tira de grafite.

Na pesquisa de Yoon e Miaoulis (1992) a equação de condução de calor foi resolvida usando um modelo numérico bidimensional que empregou o método de diferença finita para simular o processo térmico com uma tira de grafite. A distribuição de temperatura na região próxima a interface de solidificação foi separada em duas equações representando os domínios sólido e líquido. Para obter uma expressão contínua da distribuição de temperatura computada, as distribuições de temperatura no sólido e no líquido foram representadas como polinomiais de quarta ordem, $T_{\text{num},i}(x)$, expressas como funções da distância a partir da interface.

Uma perturbação senoidal Φ é introduzida na interface,

$$\Phi = \delta e^{\alpha t} \text{sen} q \quad (5)$$

onde δ é a amplitude (cm), ω é a taxa de crescimento (s^{-1}), t é o tempo (s) e q é o número de onda da perturbação (cm^{-1}). A distribuição de temperatura, incluindo a contribuição da interface perturbada, é na forma de:

$$T_i(x, z) = T_{nim,i}(x) + \left(A_{\Phi,i} + \frac{dT_{nim,i}(x)_{x=0}}{dx} \right) e^{\lambda_i x} \delta e^{\omega t} \text{sen} qz \quad (6)$$

onde A_{Φ} é uma constante a ser determinada e λ_i é um autovalor para a solução da distribuição de temperatura incluindo o efeito da perturbação. Supondo que a temperatura distante da interface perturbada é igual à temperatura no mesmo ponto, no caso de uma interface não perturbada, o autovalor é avaliado como:

$$\lambda_i = -\frac{v}{2\alpha_i} \pm \sqrt{\left(\frac{v}{2\alpha_i} \right)^2 + \left(q^2 + \frac{\omega}{\alpha_i} + C \right)} \quad (7)$$

C é uma constante que depende do termo da fonte de calor J da Equação 4. Para ambos: sólido e líquido, a temperatura da interface curvada é expressa pela equação de Gibbs – Thomson:

$$T_{\Phi} = T_{mp} - T_{mp} \Gamma \delta q^2 \text{sen} qz \quad (8)$$

onde T_{Φ} é a temperatura da interface, T_{mp} é o ponto de fusão do silício e Γ é a constante de capilaridade. Usando esta condição de contorno, a constante A_{Φ} da Equação 6 pode ser resolvida:

$$A_{\Phi,i} = -2T_i' - T_{mp} \Gamma q^2 \quad (9)$$

onde T_i' é o gradiente de temperatura na interface. A partir da Equação 6 e da expressão seguinte, que equaciona o calor latente liberado durante a mudança de fase, com a mudança no fluxo de calor condutivo entre o sólido e o líquido,

$$\rho L v + \rho L \delta \omega e^{\omega t} \text{sen} qz = k_S \left(\frac{dT_S}{dx} \right)_{\Phi} - k_L \left(\frac{dT_L}{dx} \right)_{\Phi} \quad (10)$$

a seguinte expressão é encontrada, a qual pode ser usada para determinar o valor de ω e a estabilidade da interface; ρ é a densidade do silício e L é o calor latente de fusão. Esta mesma expressão também foi obtida pela análise de Limanov e Musatova (1990), supondo que o super-resfriamento constitucional seja desprezível:

$$\rho L \omega = \left(-k_S T_S' \lambda_S + k_L T_L' \lambda_L \right) + T_{mp} \Gamma q^2 \left(k_L \lambda_L - k_S \lambda_S \right) + \left(2k_S T_S'' - 2k_L T_L'' \right) \quad (11)$$

T''_L e T''_S são as taxas de mudança dos gradientes térmicos na interface, obtidos a partir de $T_{num,i}(x)$. A interface é estável se a taxa de crescimento da perturbação ω é negativa e a perturbação retorna à morfologia da interface original. Se um valor positivo de ω é calculado, a perturbação continua crescendo a partir da interface e o crescimento será instável. Para determinar a estabilidade, todas as frequências possíveis da função senoidal são avaliadas para representar os termos de Fourier da função de perturbação contínua. Se ω é negativa para todos os números de onda q , o crescimento da solidificação é estável. Se ω é positiva para qualquer número de onda da perturbação, a interface de crescimento será instável visto que o crescimento é caracterizado pelo termo $e^{\omega t}$.

A Equação 11 mostra que o critério de estabilidade ω é dependente de três termos (sem considerar o super-resfriamento constitucional), como também foi determinado por Jackson e Kurtze (JACKSON; KURTZE, 1985 *apud* YOON; MIAOULIS, 1992) e Im (IM, 1989 *apud* YOON; MIAOULIS, 1992) para interfaces estacionárias e por Grigoropoulos e co-autores (GRIGOROPOULOS; BUCKHOLZ; DOMOTO, 1986 *apud* YOON; MIAOULIS, 1992) para uma fonte de calor a LASER. O primeiro termo tem um efeito estabilizador se o gradiente de temperatura no sólido for maior que o no líquido. O segundo termo sempre é negativo, uma vez que a energia da superfície interfacial influencia a perturbação a retroceder em direção à morfologia de interface linear. O terceiro termo depende da taxa de mudança do gradiente de temperatura do sólido e do líquido. Ele é um termo estabilizador se a taxa de mudança na parte líquida da interface for maior que a da parte sólida. Se quaisquer valores de ω são positivos, o processo de solidificação é instável (YOON; MIAOULIS, 1992).

A Figura 3.30 mostra algumas taxas representativas de crescimento da perturbação. Yoon e Miaoulis (1992) encontraram uma frente instável para velocidades de 300 e 700 $\mu\text{m/s}$, visto que os valores de ω são positivos, e estável para 100 $\mu\text{m/s}$, onde ω é negativa para todos os números de onda da perturbação. Em velocidades de processamento baixas ($<250\mu\text{m/s}$), o crescimento da interface de solidificação foi estável, pois os gradientes de temperatura e a energia de superfície interfacial controlaram a estabilidade da interface. Em velocidades de varredura acima de 250 $\mu\text{m/s}$, um gradiente de temperatura mais acentuado no material fundido que no sólido causou o crescimento instável. Em velocidades acima de 400 $\mu\text{m/s}$, o crescimento da interface tornou-se ainda mais instável devido ao gradiente de temperatura mais acentuado no líquido, pois quando a velocidade de varredura aumentou, houve menos tempo para o resfriamento radiativo do fundido.

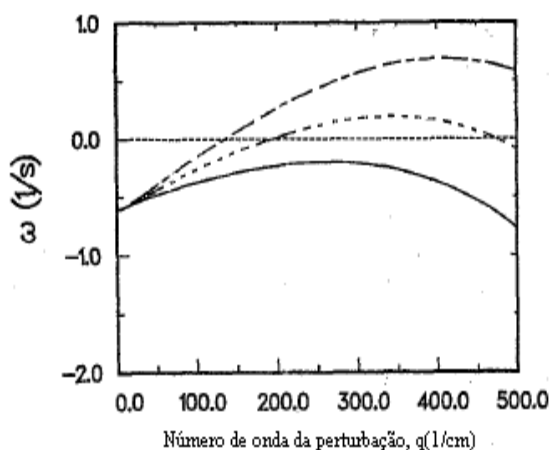


Figura 3.30. Taxa de crescimento da perturbação em diversas velocidades de varredura: 100 $\mu\text{m/s}$ – linha contínua, 300 $\mu\text{m/s}$ – linha pontilhada e 700 $\mu\text{m/s}$ – linha tracejada (YOON; MIAOULIS, 1992).

Segundo Limanov e Musatova (1990), a estrutura dos filmes de silício crescidos em substratos amorfos por recristalização por fusão zonal (ZMR) depende da forma da frente de cristalização celular. Este crescimento resulta do super-resfriamento do fundido, que pode ser causado por características do aumento e redução do calor (super-resfriamento absoluto) ou pela segregação de impurezas (super-resfriamento constitucional). Durante a ZMR, ambos os tipos de super-resfriamento podem ocorrer. Limanov e Musatova (1990) analisaram a estabilidade da interface sob super-resfriamento constitucional, seguindo o método desenvolvido por Mullins e Sekerka (MULLINS; SEKERKA, 1964 *apud* LIMANOV; MUSATOVA, 1990).

Uma fonte de calor com perfil de intensidade gaussiano foi usada e a mudança na refletividade no ponto de fusão do Si foi levada em conta. Eles demonstraram que, próximo à frente de cristalização, o cristal é superaquecido, enquanto que o fundido é super-resfriado alguns décimos de grau. A distribuição de impurezas no fundido, no estado estável, foi obtida pela condição de não mistura no fundido, então $kC_0=C_L(\infty)$, é a concentração de impureza no fundido. A condição de estabilidade obtida por Limanov e Musatova (1990) é análoga aos resultados de Jackson e Kurtze (JACKSON; KURTZE, 1985 *apud* LIMANOV; MUSATOVA, 1990) e Grigoropoulos e co-autores (GRIGOROPOULOS; BUCKHOLZ; DOMOTO, 1986 *apud* LIMANOV; MUSATOVA, 1990), para o caso de super-resfriamento absoluto puro. Levando em conta o super-resfriamento constitucional (um quarto termo inserido na condição de estabilidade por Limanov e Musatova (1990)), resultou numa instabilidade da frente de cristalização para velocidade maior ou igual a 0,1cm/s. Portanto, o crescimento celular dos filmes durante a ZMR é um resultado do efeito combinado dos super-resfriamentos absoluto e constitucional. Limanov e Musatova (1990) supuseram que as

células na frente de cristalização desenvolvem-se numa região com uma inversão de sinal do gradiente de temperatura. O tamanho da célula foi determinado pela largura desta região ao invés da área de concentração de impurezas.

Yoon e Miaoulis (1993) também pesquisaram os efeitos do super-resfriamento constitucional e da velocidade de varredura sobre a estabilidade da frente de solidificação durante a recristalização (ZMR) de filmes finos de silício. Eles descobriram que o super-resfriamento constitucional não impacta a estabilidade da interface sólido/líquido para concentrações típicas de oxigênio, nitrogênio e carbono, encontradas em filmes Si recristalizados por fusão zonal. A solidificação foi estável até uma velocidade de varredura de $250\mu\text{m/s}$, que é a mesma velocidade na qual ocorreu o crescimento instável, quando os efeitos do super-resfriamento constitucional foram desprezados. Para despertar instabilidades na frente de solidificação, a velocidades de varredura baixas ($<250\mu\text{m/s}$), a concentração de oxigênio teria que ser três ordens de grandeza maior que os valores medidos experimentalmente e as concentrações de carbono e nitrogênio teriam que ser aumentadas em uma ordem de grandeza. Parece mais provável que o carbono e o nitrogênio difundidos dentro do filme de silício causem a solidificação instável, do que o oxigênio. A real concentração de impurezas provavelmente é maior que os valores experimentalmente medidos, visto que a medida de soluto foi feita no material sólido. Também é possível que a combinação de impurezas esteja presente durante a recristalização. Em tais casos, o super-resfriamento constitucional pode ter sido a causa da instabilidade.

Em estudos anteriores sobre a recristalização de filmes de silício, pesquisadores lançaram a hipótese de duas razões para a solidificação instável: o super-resfriamento constitucional causado por impurezas no fundido e mudanças bruscas na radiação absorvida pela interface devido aos diferentes valores de refletividade para o silício sólido e para o líquido. Fan, Tsaur e Chen (FAN; TSAUR; CHEN, 1984 *apud* YOON; MIAOULIS, 1993) encontraram oxigênio localizado nos subcontornos de estruturas SOI recristalizadas por ZMR, concluindo que a formação de subcontornos foi devido ao super-resfriamento constitucional causado pelo oxigênio dissolvido a partir das camadas de dióxido de silício adjacentes ao filme Si. Mertens et al (1988) chegaram à semelhante conclusão, incluindo ainda que o nitrogênio poderia causar crescimento dendrítico. Leamy et al (LEAMY et al, 1982 *apud* YOON; MIAOULIS, 1993) descobriram a presença de impurezas dentro dos subcontornos dos filmes processados, resultado provável do super-resfriamento constitucional, visto que ele causa uma morfologia de interface celular ou dendrítica e as impurezas se concentraram nas pontas da formação celular. Lee (LEE, 1985 *apud* YOON; MIAOULIS, 1993)

responsabilizou o super-resfriamento constitucional pelo colapso da frente de solidificação, causando a formação de subcontornos. De acordo com Dutartre, Haond e Bensahele (DUTARTRE; HAOND; BENSACHEL, 1986 *apud* YOON; MIAOULIS, 1993) a segregação de impurezas, provavelmente, causou a instabilidade da interface durante os estudos de ZMR de wafers SOI. Geis et al (GEIS et al, 1985 *apud* YOON; MIAOULIS, 1993) estudaram um possível super-resfriamento constitucional durante o processamento ZMR e descobriram que, para a concentração de impurezas típica, o super-resfriamento constitucional era improvável, em velocidades de varredura menores que 200µm/s. Im et al (IM et al, 1988 *apud* YOON; MIAOULIS, 1993) também não verificaram a ocorrência de super-resfriamento a velocidades de varredura abaixo de 300µm/s, mas sugeriram que as impurezas no fundido podem despertar um crescimento instável em velocidades mais elevadas (YOON; MIAOULIS, 1993).

Yoon e Miaoulis (1993) apresentaram novamente uma análise de estabilidade numérica segundo Sekerka (MULLINS; SEKERKA, 1964 *apud* YOON; MIAOULIS, 1992), agora incluindo os efeitos do super-resfriamento constitucional, que incorpora perfis térmicos obtidos para uma interface de solidificação móvel usando modelos numéricos. Maiores detalhes podem ser obtidos na referência. A seguinte expressão foi derivada, a qual permite determinar o valor de ω e a estabilidade da interface, considerando o super-resfriamento constitucional:

$$\rho L \omega = \left(-k_S T_S' \lambda_S + k_L T_L' \lambda_L \right) + T_{mp} \Gamma q^2 (k_L \lambda_L - k_S \lambda_S) + \left(2k_S T_S'' - 2k_L T_L'' \right) - mB (K_S \lambda_S - K_L \lambda_L) \quad (12)$$

onde

$$B = \frac{\nu}{D_c} (C_L - C_S) - b \quad (13)$$

$$b = \left[\frac{D_c \rho L}{k-1} \frac{\nu}{D_c} (C_L - C_S) \left(\frac{\nu}{D_c} - \lambda_c \right) + \frac{2\nu}{D_c} (C_L - C_S) (K_S T_S - K_L T_L') + C_L \xi \right] \times \left[(K_S T_S - K_L T_L') + mC_L (K_S \lambda_S - K_L \lambda_L) - \frac{\lambda_c D_c \rho L}{k-1} \right]^{-1} - \frac{\nu}{D_c} (C_L - C_S) \quad (14)$$

$$\xi = -2(K_S T_S'' - K_L T_L'') + \left(T_{mp} \Gamma q^2 + \frac{2m\nu}{D_c} (C_L - C_S) \right) \times (K_S \lambda_S - K_L \lambda_L) +$$

$$(K_S \lambda_S T'_S - K_L \lambda_L T'_L) \quad (15)$$

$$\lambda_c = -\frac{v}{2D_c} - \sqrt{\left(\frac{v}{2D_c}\right)^2 + q^2 + \frac{\omega}{D_c}} \quad (16)$$

onde ρ é a densidade do silício (kg/cm^3), L é o calor latente de fusão (kJ/kg), ω é a taxa de crescimento da amplitude da perturbação (s^{-1}), K_i é a condutividade térmica (W/cmK), T_i é a temperatura do filme (K) e $i=(S)$ indica sólido e $i=(L)$ indica líquido, T_{mp} é a temperatura de fusão do silício (K), Γ é a constante de capilaridade do silício (cm), q é o número de onda da perturbação (cm^{-1}), m é a declividade da linha liquidus (ponto de solidificação) no diagrama de fase entre a impureza e o silício, v é a velocidade do forno de tira (cm/s), D_c é o coeficiente de difusão da impureza no silício (cm^2/s), C_S é a concentração no sólido (at\%), C_L é a concentração no fundido (at\%), k é o coeficiente de segregação, T''_L e T''_S são as taxas de mudança nos gradientes térmicos na interface e λ_c é um autovalor da equação diferencial para a difusão de impurezas (YOON; MIAOULIS, 1993).

Novamente, para avaliar a estabilidade, todas as frequências da função senoidal devem ser usadas na Equação 12 para representar os termos de Fourier da função de perturbação contínua. Somente quando ω é negativa para todos os números de onda da perturbação, q , o crescimento da solidificação é estável. Se ω é positiva para qualquer número de onda da perturbação, o crescimento da interface é instável, visto que o crescimento é caracterizado pelo termo $e^{\omega t}$ (YOON; MIAOULIS, 1992, 1993).

Os quatro termos na Equação 12 descrevem os três critérios para a estabilidade da interface. O efeito dos três primeiros termos já foi descrito na Equação 11. O quarto termo contém os efeitos do super-resfriamento constitucional. Ele é estabilizante quando a constante B for negativa, visto que m é um valor negativo e o termo $(K_S \lambda_S - K_L \lambda_L)$ sempre é positivo (YOON; MIAOULIS, 1992, 1993). Na maioria dos casos ele é desestabilizante. Este termo tem maior magnitude com uma declividade m da liquidus mais íngreme, elevada v , alta concentração de impurezas C_S ou baixo coeficiente de distribuição k (LEE; JOO, 1995).

A estabilidade da interface sólido/líquido foi estudada para velocidades de processamento de até $1000\mu\text{m/s}$. Yoon e Miaoulis (1993) descobriram que a solidificação estável ocorreu até uma velocidade de varredura de $250\mu\text{m/s}$. Para velocidades maiores, o gradiente de temperatura na interface, no material sólido, tornou-se menos acentuado porque houve menos tempo para o resfriamento radiativo. Um decréscimo neste gradiente causou um

crescimento instável porque o primeiro termo da Equação 12 tornou-se positivo e dominou a expressão da estabilidade.

Observando o termo desestabilizante devido à segregação de impurezas no fundido, que é $2v(C_L - C_S)/D_c$, pode-se ver facilmente que velocidades de processamento mais elevadas ou uma concentração de impurezas mais elevada no fundido podem induzir uma instabilidade. Usando concentrações típicas de oxigênio medidas em filmes de silício processados por ZMR, Yoon e Miaoulis (1993) descobriram que o crescimento da interface foi estável em velocidades de varredura abaixo de $250\mu\text{m/s}$. Os resultados da estabilidade para o oxigênio são mostrados na Figura 3.31. A taxa de crescimento, ω , permaneceu abaixo de zero para velocidades de 150 e $200\mu\text{m/s}$ e excedeu zero em velocidades mais elevadas (250 e $400\mu\text{m/s}$), para certos números de onda, q .

Visto que o crescimento instável também foi estimulado em velocidades de varredura de $250\mu\text{m/s}$, para o caso sem super-resfriamento, Yoon e Miaoulis (1993) acreditam que o super-resfriamento constitucional devido ao oxigênio no filme não foi a causa desta instabilidade, mas sim, o decréscimo no gradiente de temperatura do material sólido na interface, neste caso.

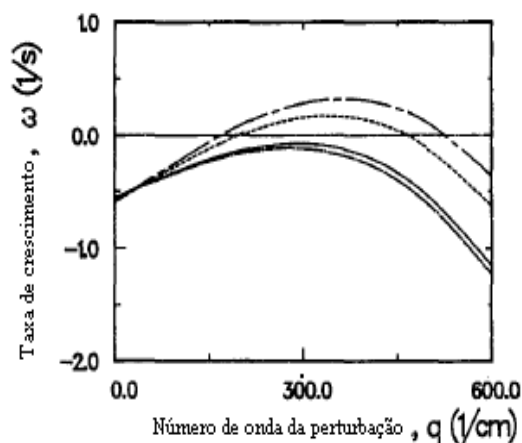


Figura 3.31. Taxa de crescimento quando o oxigênio está presente no fundido sob solidificação à velocidade de varredura de: $150\mu\text{m/s}$, $200\mu\text{m/s}$, $250\mu\text{m/s}$ e $400\mu\text{m/s}$, indicadas pelas curvas do gráfico, respectivamente, de baixo para cima (YOON; MIAOULIS, 1993).

Variando a concentração de impurezas, a fim de verificar o nível necessário para induzir a solidificação instável, em velocidades de varredura abaixo de $250\mu\text{m/s}$, foram obtidos os resultados demonstrados na Figura 3.32. Verifica-se a partir desta figura que, quando a velocidade aumenta, menos soluto é necessário para causar o crescimento instável. Enquanto que o termo $v(C_L - C_S)/D_c$ for maior que o valor de b , o quarto termo da equação de

estabilidade (Equação 12) será desestabilizante. Se a velocidade do forno de tira (v) aumenta, $(C_L - C_S)$ pode diminuir e ainda produzir o mesmo efeito. A quantidade de impureza oxigênio necessária para forçar que o crescimento da interface seja instável seria de três ordens de grandeza maior que a quantidade de medida nos filmes de silício recristalizados por ZMR. Já a concentração de carbono e nitrogênio exigida para desestabilizar a interface seria somente uma ordem de grandeza acima dos valores medidos experimentalmente (YOON; MIAOULIS, 1993).

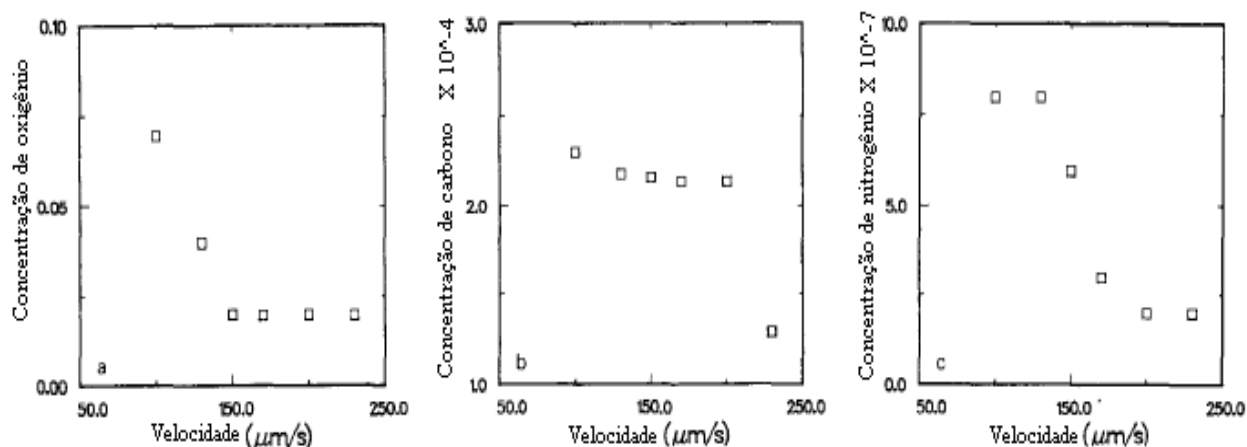


Figura 3.32. Concentração crítica de (a) oxigênio, (b) carbono e (c) nitrogênio (em % atômico) necessária, a qual induziria a solidificação instável, em velocidades de varredura abaixo de $250\mu\text{m/s}$ (YOON; MIAOULIS, 1993).

Os efeitos de adição de dopantes e da velocidade de varredura em relação à estabilidade da interface na recristalização por fusão zonal (ZMR) de filmes finos de silício também foram investigados por simulação computacional e experimentos por Lee e Joo (1995). Eles afirmam que o colapso da interface observado durante a irradiação uniforme com LASER pode ter dois motivos: pelo super-resfriamento radiativo do silício líquido, induzido por uma mudança repentina das propriedades óticas (refletividade, emissividade) do fundido, conduzindo à instabilidade da interface e ao desenvolvimento de morfologias de interface não planas, tais como: celulares ou dendríticas, quando a interface se move. Outro motivo é a rejeição de impurezas à frente da interface móvel de solidificação, que causa super-resfriamento constitucional. Com os resultados experimentais obtidos, concluíram que o comportamento de solidificação do silício não pode ser explicado apenas pelo super-resfriamento radiativo nem somente pelo super-resfriamento constitucional, mas pela combinação deles. Por isso foi necessário investigar os efeitos da difusão térmica e de soluto na estabilidade morfológica e a microestrutura ao mesmo tempo. Lee e Joo (1995) também realizaram a análise da estabilidade da interface resolvendo a equação de difusão de soluto e térmica, na forma analítica, e executando a simulação computacional da análise da

estabilidade da interface desenvolvida por Mullins e Sekerka (MULLINS; SEKERKA, 1963, 1964 *apud* LEE; JOO, 1995). Eles consideram que os cálculos da condição de instabilidade, previamente realizados por Yoon e Miaoulis (1993) foram efetuados com dados numéricos incorretos (difusividade de impurezas em silício líquido), e que deste modo, os efeitos das impurezas podem ter sido superestimados.

No número de onda crítico q^* no qual a taxa de crescimento ω é zero, a interface é quase estável e o comprimento de onda crítico é definido como $\lambda^*=2\pi/q^*$. Langer e Muller-Krumbhaar (LANGER; MULLER-KRUMBHAAR, 1977 *apud* LEE; JOO, 1995) sugeriram o critério de que o raio da curvatura R de uma dendrita em crescimento tenha a mesma escala de comprimento do comprimento de onda crítico λ^* . Assim, o comprimento de onda crítico calculado por Lee e Joo (1995) pode ser usado como uma escala de comprimento para morfologia de interface não plana.

A Figura 3.33 representa o comprimento de onda da perturbação na interface sólido/líquido. A Figura 3.34 mostra o raio calculado da curvatura R com V , com várias concentrações de impurezas. No filme de silício puro somente o efeito da difusão térmica foi considerado (a). Quando V aumenta, os termos de difusão térmica da Equação 12 diminuem por causa da evolução do calor latente na interface e é esperado que λ^* aumente.

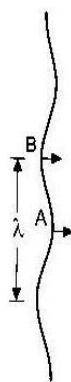


Figura 3.33. Formato da perturbação na interface S/L com comprimento de onda λ (GARCIA, 2001).

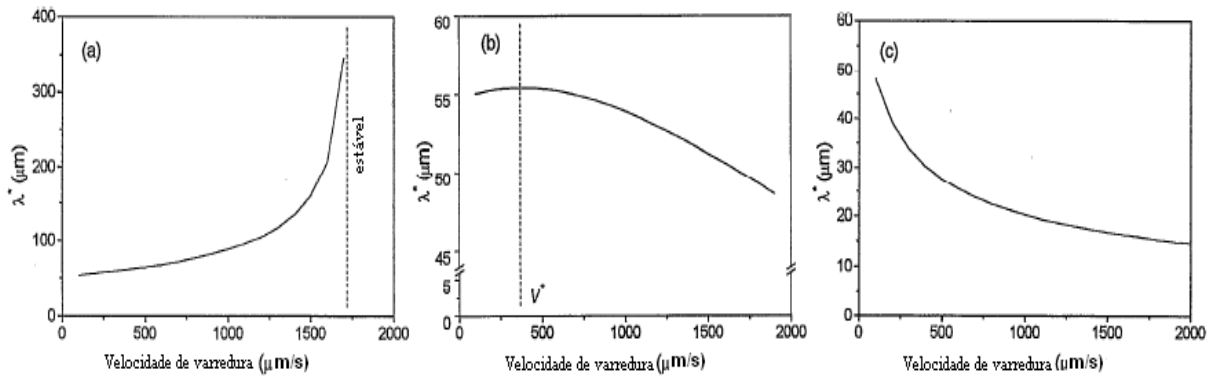


Figura 3.34. Cálculo de um exemplo do comprimento de onda crítico λ^* com a velocidade de varredura V . As concentrações de impurezas são (a) 0, (b) 2×10^{-6} e (c) 2×10^{-5} , em fração atômica (LEE; JOO, 1995).

No cálculo desta amostra, k foi fixado em 0,5, m em $-500\text{K/percentual atômico}$ e D em $10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$, que são os valores típicos para impurezas em silício. Quando pequenas quantidades de impurezas foram adicionadas, λ^* mostrou um aumento em baixas V e então começou a diminuir acima de certa velocidade de varredura crítica V^* , conforme mostrado em (b). Em V baixa, os termos de difusão térmica são maiores que o termo de difusão de soluto; entretanto, quando V aumenta também o efeito da difusão de soluto aumenta por causa do maior gradiente de concentração de impurezas à frente da interface de solidificação. Em V^* o efeito da difusão de soluto tornou-se comparável com o da difusão térmica e λ^* mostrou seu máximo. Mesmo em V mais elevadas, o efeito da difusão de soluto foi maior que o efeito da difusão térmica e λ^* diminuiu constantemente. Foi esperado que V^* diminuísse com o aumento da concentração de impurezas. Em concentrações de impurezas mais elevadas (2×10^{-5}), o efeito da difusão de soluto foi dominante mesmo em baixas V . Neste caso, V^* tornou-se muito menor e aproximou-se de zero(c).

Acima da velocidade de varredura crítica V^* , a morfologia de defeitos tornou-se irregular devido à divisão na ponta da célula, o que levou à formação irregular de contornos de grão (forma de quilha). A irregularidade se forma porque a difusão de impurezas a frente da interface de solidificação é limitada em altas V , assim a interface tende a reduzir seu raio de curvatura R , através da divisão de pontas, para acompanhar a taxa de crescimento externamente imposta V . A concentração prevista nos cálculos, na qual o super-resfriamento constitucional domina, foi cerca de uma ordem de grandeza maior que a dos resultados experimentais. Esta disparidade foi atribuída ao desprezo das impurezas residuais e da energia de interface entre o filme de silício e a camada de óxido. A V^* determinada experimentalmente foi cerca de $300\mu\text{m/s}$, quando o filme de silício não estava dopado (LEE; JOO, 1995).

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Construção dos Fornos

Para a construção de cada forno a ser utilizado no equipamento de fusão zonal, foi usado fio Kanthal de 1,5mm de diâmetro e com comprimento equivalente à resistência de $2,6\Omega$ (medida de comprimento necessária para conseguir fazer uma espiral maior que o diâmetro do tubo) e potência de 615W (com tensão de 40V). Um eixo tipo manivela, com diâmetro de 8mm, foi utilizado para a confecção da espiral compacta (cerca de 80 voltas). A espiral distendida foi colocada em volta de um pedaço de tubo PVC de 5cm de diâmetro, conforme está indicado no esquema apresentado na Figura 4.1, e foi aquecida até ficar incandescente por corrente elétrica. Ao esfriar ela permaneceu neste formato. O resistor foi fixado a 1cm da base do tubo de PVC.

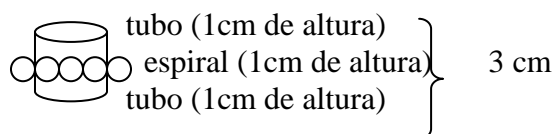


Figura 4.1. Esquema da montagem da espiral em torno do tubo de PVC.

O resistor foi isolado com fita adesiva e o conjunto foi posicionado dentro de uma forma removível de madeira que possui um sistema de dobradiças, esquematizada na Figura 4.2, com medidas internas 14cm x 14cm.

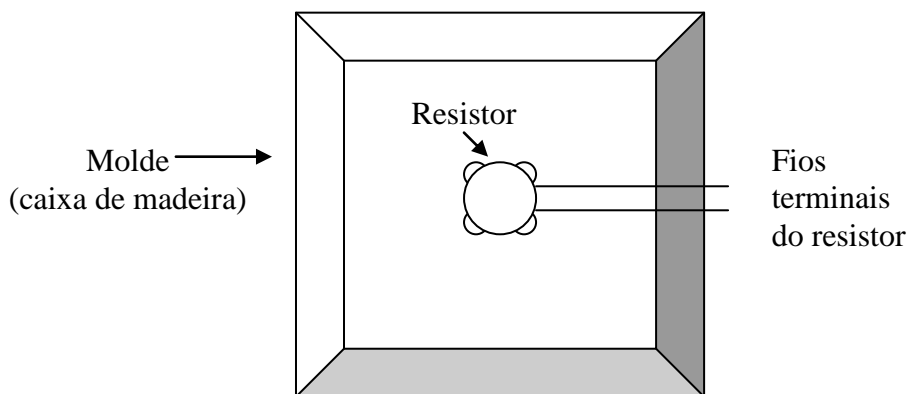


Figura 4.2. Esquema da montagem do forno dentro do molde de madeira.

O contorno do resistor, na caixa de madeira, foi preenchido com cimento refratário monolítico NORTON CA 337, obtido da Aços Planck (Novo Hamburgo-RS), até a altura de 3cm. O cimento foi preparado com a adição de água até aglutinar. Ele permaneceu curando por uma semana. Após, este forno foi retirado do molde, colocado num outro forno de aquecimento e a sinterização foi realizada de forma gradual, aumentando a temperatura de 100°C em 100°C, de hora em hora, até a temperatura de 700°C. No total, foram construídos 7 fornos, usando este mesmo procedimento.

4.2 O Equipamento

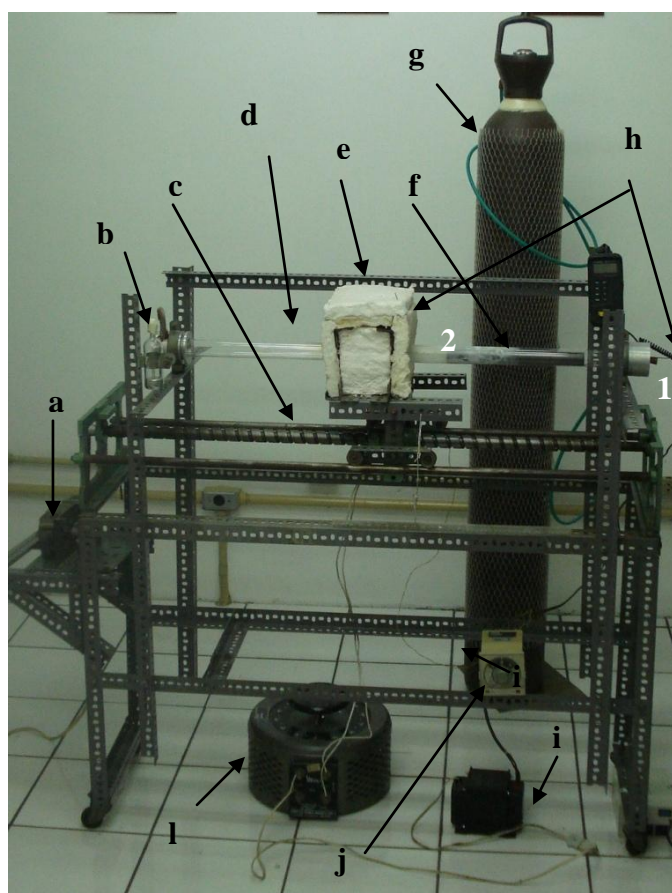


Figura 4.3. Fotografia do equipamento indicando: a) motor com engrenagem redutora, b) selo de mercúrio c) parafuso sem-fim, d) tubo de quartzo, e) forno resistivo, f) cadinho de grafite, g) cilindro de argônio, h) termopares (1 e 2), i) transformador de tensão 220V/110V, j) controlador de temperatura, l) varivolt.

A Figura 4.3 apresenta o equipamento de fusão zonal horizontal, que é constituído, basicamente, por um forno resistivo, um tubo de quartzo e um motor com engrenagem redutora, submetido a uma tensão de entrada de 110V. O equipamento foi montado numa

estrutura de cantoneiras perfuradas. Detalhes de algumas partes do equipamento são apresentados nas Figuras 4.4 a 4.7.

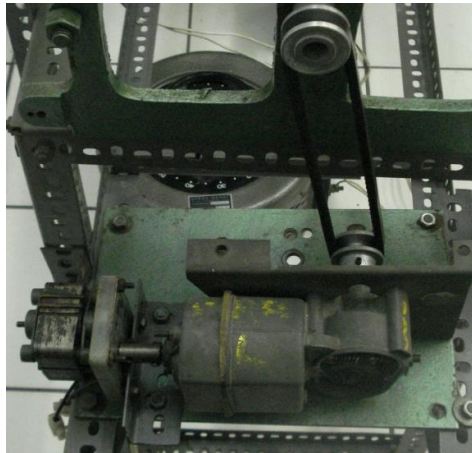


Figura 4.4. Fotografia do equipamento com detalhamento do motor e engrenagem redutora.

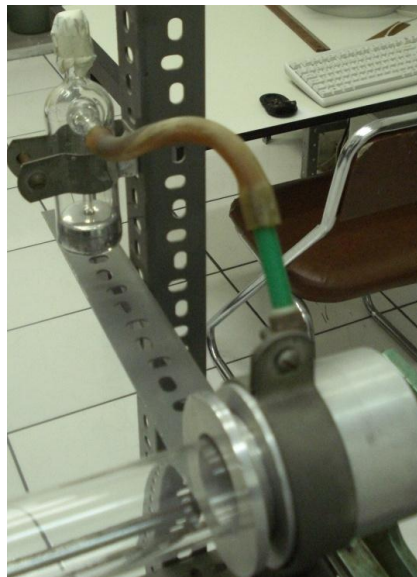


Figura 4.5. Fotografia do equipamento com detalhamento da flange e do selo de mercúrio ao final do tubo de quartzo, preenchido com argônio.



Figura 4.6. Fotografia do equipamento com detalhamento dos fornos resistivos.

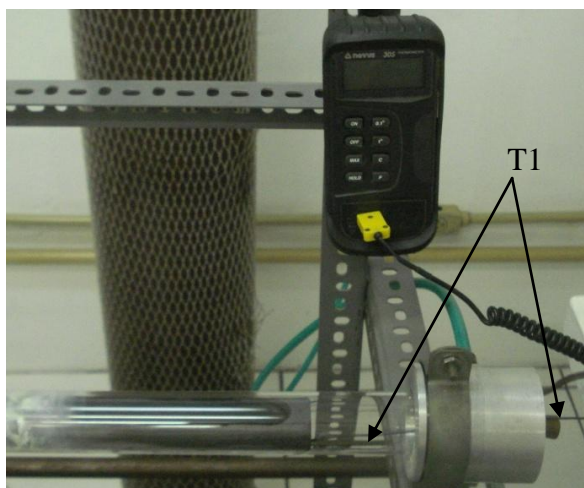


Figura 4.7. Fotografia do equipamento com detalhamento do termopar 1 (T1), posicionado sob a barqueta de grafite, no início da amostra.

A barra de alumínio foi alojada numa barqueta de grafite e esta, por sua vez, foi colocada num tubo de quartzo. A zona líquida foi obtida através de um forno resistivo. O tubo de quartzo tem 4×10^{-2} m de diâmetro e 1,00 m de comprimento, fechado nas extremidades com flanges para permitir o controle da atmosfera interna e selo de mercúrio (2cm de altura). A atmosfera usada foi um fluxo contínuo de argônio com pureza de 99,999%.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram, respectivamente, um esquema da secção transversal da barqueta e uma fotografia da mesma.

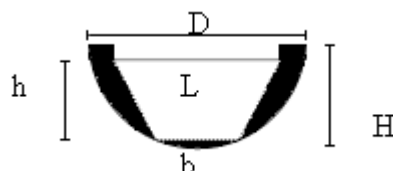


Figura 4.8. Esquema da secção transversal da barqueta.

As medidas da barqueta utilizada são: altura total (H) de 28mm, profundidade (h) de 19mm, largura da parte superior (L) de 25mm, diâmetro externo (D) de 38mm, largura da base (b) de 15mm, comprimento interno (c) de 275mm e comprimento externo (C) de 300mm.

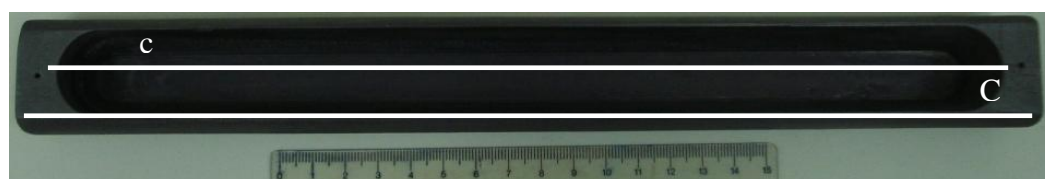


Figura 4.9. Fotografia longitudinal da barqueta.

O forno, protegido por manta de lã de vidro, foi acoplado num parafuso sem-fim, conforme mostra a Figura 4.10, e acionado por um motor elétrico adaptado a uma engrenagem redutora com rotação de 3rpm. A posição da zona fundida era determinada numa escala acoplada ao equipamento.

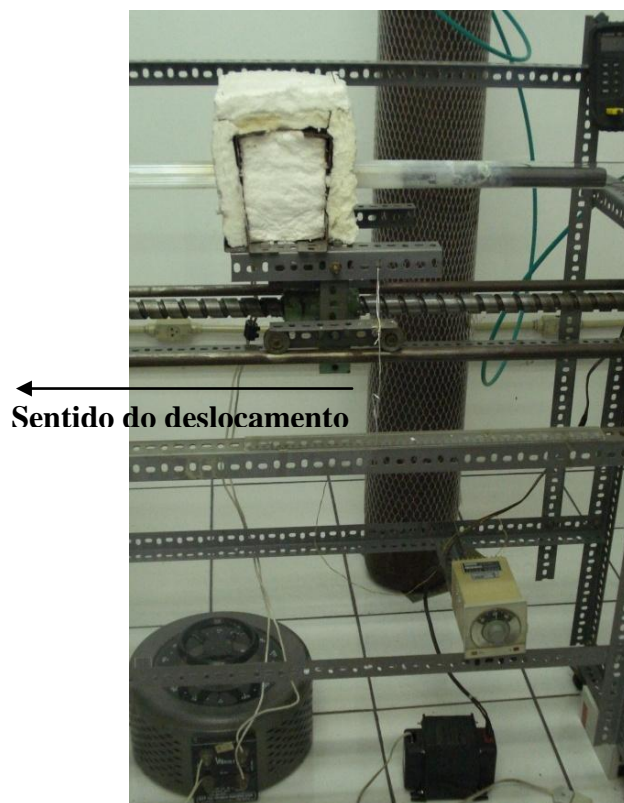


Figura 4.10. Fotografia do equipamento com detalhamento do parafuso sem-fim, tubo de quartzo, forno resistivo, cadinho de grafite, transformador de tensão 220V/110V, controlador de temperatura e varivolt.

A velocidade de deslocamento do forno foi obtida por uma conjugação conveniente de polias. As possíveis velocidades obtidas por meio desta conjugação foram: 17,2cm/h, 8,6cm/h e 4,3cm/h.

A temperatura foi medida com um termopar tipo K (1) alojado sob o cadinho, na interface entre este e a parede interna do tubo de quartzo. A Figura 4.11 apresenta um detalhe da ranhura na parte inferior do cadinho, na qual o termopar (1) foi encaixado. O controle de temperatura foi feito por meio do monitoramento da voltagem aplicada no forno, através de um varivolt e por meio de um controlador de temperatura, em série com o varivolt, conectado a um termopar tipo K (2) situado entre os fornos, próximo ao resistor, ajustado em função da temperatura inicial indicada pelo termopar (1) da interface cadinho/tubo. A amostra foi sobreaquecida a 100°C acima do ponto de fusão do alumínio, cerca de 760°C, quando se observou a formação da zona fundida. Neste momento, a temperatura no controlador foi

fixada naquela indicada instantaneamente (por exemplo, 825°C, medida com termopar (2)), a fim de manter a zona fundida na temperatura previamente estabelecida de 760°C durante todo o processo. As temperaturas do termopar interno (1) e daquele entre os fornos (2) não coincidem, pois estavam situados em posições diferentes.



Figura 4.11. Fotografia longitudinal da base da barqueta, com detalhamento da ranhura na qual é inserido o termopar (1).

4.3 A Execução das Amostras

O material utilizado foi alumínio puro P0610 doado pela ALCOA e disponível no laboratório. O lingote original possuía 21kg e a composição nominal indicada na Tabela 4.1.

Não foi utilizado silício devido ao seu elevado ponto de fusão, visto que não havia disponibilidade de uso de um forno indutivo e os fornos resistivos construídos não alcançam tal temperatura. Além disso, seria necessário utilizar atmosfera redutora de H ou vácuo.

Tabela 4.1. Composição (percentual em massa) do material de partida fornecida pelo fabricante.

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO (% em massa)
Alumínio	99,837
Silício	0,039
Ferro	0,089
Cobre	0,0012
Manganês	0,0061
Magnésio	0,0006
Níquel	0,0022
Cromo	0
Zinco	0,01
Titânio	0,0045

Continua

conclusão

Tabela 4.1. Composição (percentual em massa) do material de partida fornecida pelo fabricante.

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO (% em massa)
Vanádio	0,0042
Boro	0
Berílio	0
Sódio	0,0006
Cálcio	0,0001
Gálio	0,013
Zircônio	0,012
Cobalto	0
Chumbo	0,0012
Cádmio	0,0004
Lítio	0,0002
Outro total	0,012

Deste lingote original foi cortada uma porção de aproximadamente 6kg por meio de serra mecânica, posteriormente fundida em forno indutivo e vazada em molde de areia com um bloco de aço no fundo (bloco cúbico de 20cm de aresta), para promover uma solidificação unidirecional, conforme mostra a Figura 4.12. O molde possuía lados de 9 cm, 7cm e 50cm de profundidade. Durante o vazamento ocorreram problemas técnicos e houve uma pequena interrupção deste.

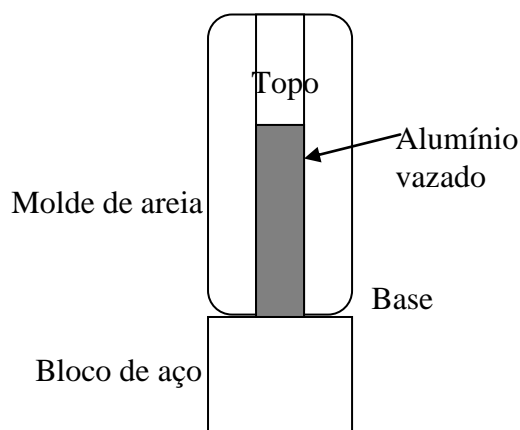


Figura 4.12. Esquema do sistema de solidificação unidirecional do alumínio.

Após a solidificação da barra inicial, detalhada na Figura 4.13, foram cortados cerca de 9cm do topo, onde havia o rechupe, e 5mm da base. Toda a superfície da barra foi desbastada com um torno. A barra ficou com 25cm de comprimento e secção transversal retangular de 8cm x 6,5cm, conforme indicado na Figura 4.14.

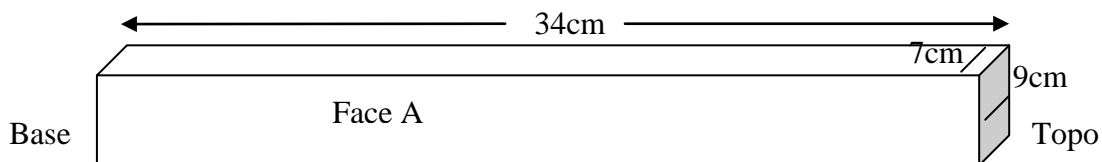


Figura 4.13. Representação da barra inicial utilizada na realização dos experimentos de fusão zonal, obtida por solidificação unidirecional, antes do acabamento.

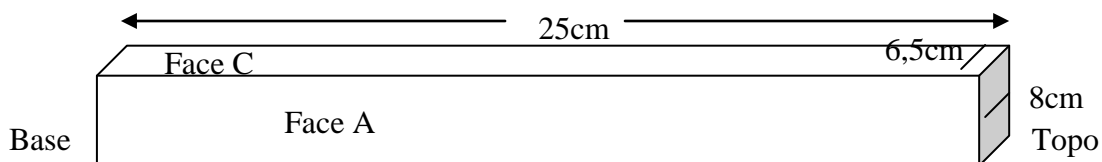


Figura 4.14. Representação da barra inicial utilizada na realização dos experimentos de fusão zonal, obtida por solidificação unidirecional, após o acabamento.

Esta barra inicial foi cortada em 15 partes por eletroerosão, distribuídas conforme mostra a Figura 4.15, numa vista superior (do topo), cuja numeração identifica a respectiva amostra. O corte foi executado resultando em amostras com a espessura mostrada na Figura 4.15 e não na forma de filmes finos, de acordo com o sistema experimental desenvolvido e os equipamentos disponíveis.

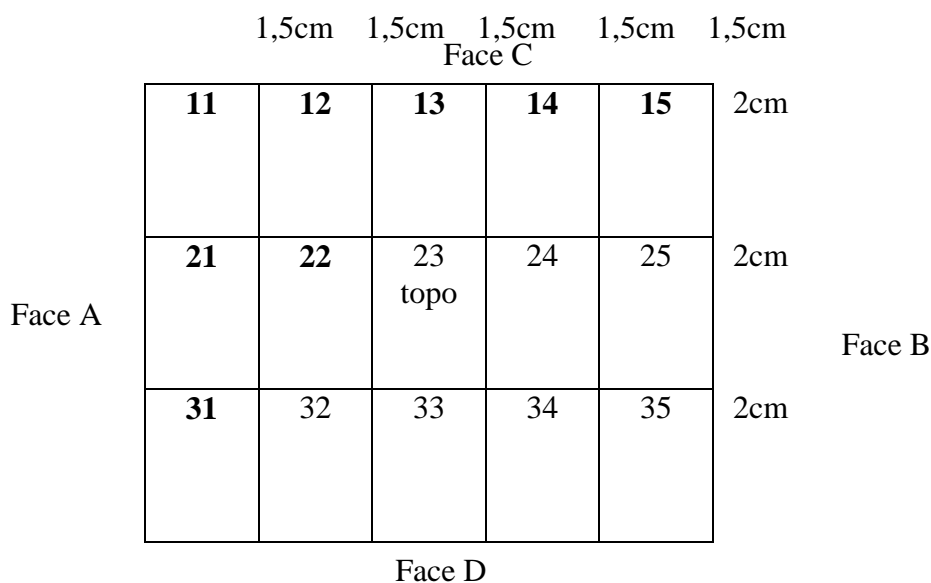


Figura 4.15. Representação do corte da barra inicial em 15 barras. Em negrito, as que foram submetidas à fusão zonal.

As amostras 23, 24 e 35, solidificadas unidirecionalmente, foram tomadas como referência (material de partida) para fins de análise e comparação com as demais amostras submetidas à fusão zonal.

As amostras detalhadas na Tabela 4.2 foram submetidas ao processo de fusão zonal horizontal, com os respectivos tamanhos de zona fundida (percentual em relação ao comprimento total da amostra), velocidade de deslocamento do forno resistivo e número de passadas. No total, 8 amostras foram submetidas à fusão zonal.

A base de cada amostra foi posicionada no início da barqueta, após a limpeza da amostra, que foi feita lixando com lixa de granulometria 100# e atacando quimicamente a sua superfície com água régia fluorada (HCl, HNO₃, HF, H₂O, respectivamente, 15ml, 5ml, 5ml, 75ml). Para obter um tamanho de zona fundida de 20% foi utilizado um forno. No caso de uma largura de 33% e 45% foram associados, 2 e 3 fornos em série, com tensão de 60V e 80V e potência de 692W e 820W, respectivamente.

Tabela 4.2 – Esquema das amostras executadas, submetidas à fusão zonal.

AMOSTRA	LARGURA DA ZONA	VELOCIDADE (cm/h)	Nº DE PASSADAS
11	45%	4,3	5
12	33%	4,3	5
13	20%	4,3	1
14	20%	4,3	2*
15	20%	4,3	5
21	20%	17,2	5
22	20%	8,6	2*
31	20%	8,6	5
original: 23, 24 e 35	-----	-----	-----

*Passada quase completa (queima do forno no percurso final).

Para executar cada passada, o forno era posicionado na parte inicial da amostra (base) e aquecido até cerca de 760°C, medido através do termopar alojado no início da barqueta (1), na parte interna do tubo de quartzo. A tensão no varivolt foi progressivamente aumentada em cerca de 3V, a cada 15 min, até atingir a fusão do alumínio. Neste momento, o controlador de temperatura, conectado a um termopar situado entre os fornos (2), próximo ao resistor, era ajustado com o termopar situado no interior do tubo de quartzo (1). A duração total desta etapa inicial era cerca de 4 horas. A tensão final utilizada no varivolt foi de aproximadamente 40V, no caso de 1 forno. Assim que a zona fundida se formava e a temperatura se estabilizava, o motor era acionado. A tensão, a temperatura e a posição do forno (em relação à posição inicial) foram controladas e registradas de 15 em 15min.

Após o forno atingir a porção final do percurso, ou seja, ao final de uma passada, o motor era desligado e o forno era manualmente retornado à posição inicial, permanecendo neste ponto por cerca de meia hora, até que novamente se criava a zona fundida. Assim, após a formação da zona fundida, o motor era acionado, dando início a uma nova passada.

4.4 Macrografia

As amostras originais 23 e 35, esquematizadas na Figura 4.16, não foram cortadas, mas as submetidas à fusão zonal foram seccionadas longitudinalmente ao meio por eletroerosão, conforme mostra a Figura 4.17.

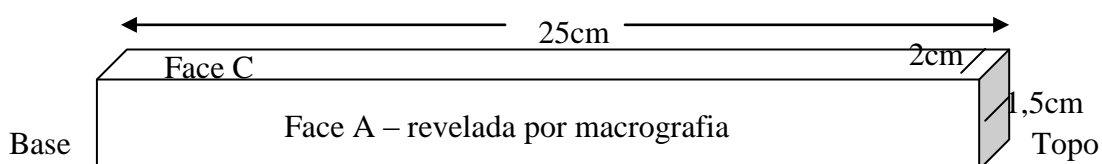


Figura 4.16. Representação da face da amostra original (23) utilizada para revelar a macrografia.

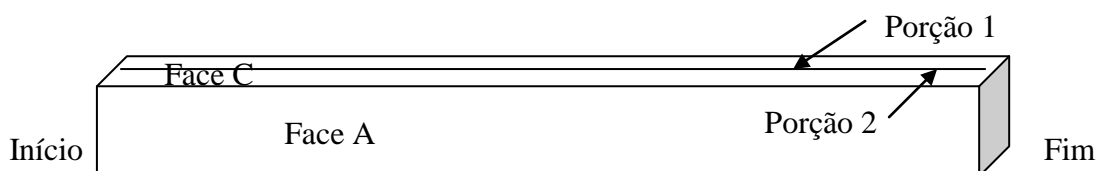


Figura 4.17. Esquema do corte longitudinal realizado na amostra submetida à fusão zonal.

As amostras originais 23 e 35, e as porções 2 de cada amostra submetida à fusão zonal foram lixadas numa seqüência de lixas de granulometria (100# a 600#) e atacadas quimicamente com água régia fluorada, a fim de revelar a estrutura macrográfica.

Em seguida, a outra amostra original 24 e a porção 1 de cada amostra submetida à fusão zonal foram cortadas transversalmente, com equipamento de corte cut-off, conforme o esquema apresentado na Figura 4.18, retirando quatro seções de 1 cm de largura.

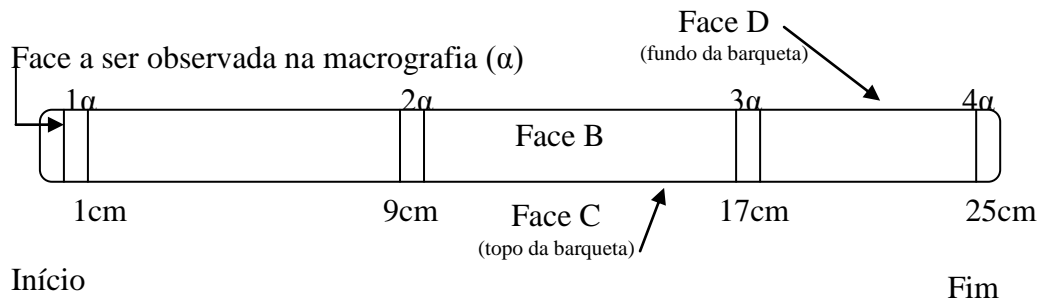


Figura 4.18. Exemplificação dos cortes realizados antes do embutimento.

As amostras foram embutidas com resina para laminação Maxi Rubber (1 gota de catalisador a cada 2ml de resina), posicionando a face do início do processo de fusão zonal voltada para baixo (α), lixadas numa seqüência de lixas de granulometria (100# a 1200#) e seguido por polimento na poltriz com alumina de granulometria 1 μ m. As amostras foram atacadas quimicamente, com água régia fluorada durante um tempo variável, até os grãos se revelarem. Em seguida, foram visualizadas, escaneadas e fotografadas. A contagem do número de grãos foi realizada em cada amostra e a área foi determinada sobrepondo uma grade milimetrada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Fotografias das Macrografias das Barras

Na Figura 5.1, é apresentada uma fotografia da macrografia de toda porção 2 da amostra 11, submetida à fusão zonal. A porção à esquerda é o final da amostra e à direita é o início. As imagens escaneadas mostradas nas Figuras 5.2 e 5.3 são das amostras originais 23 e 35, que se encontram na posição topo (fim) - base (início).



Figura 5.1. Fotografia da macrografia da porção 2 da amostra 11 (fim-início), com largura da zona fundida de 45%, velocidade de varredura de 4,3 cm/h e 5 passadas de zona fundida.



Figura 5.2. Imagem escaneada da amostra 23 (topo-base).

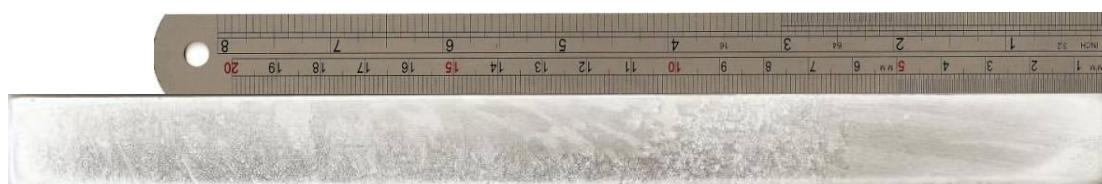

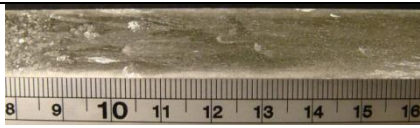
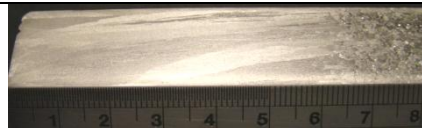
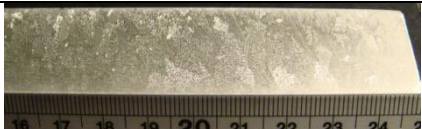
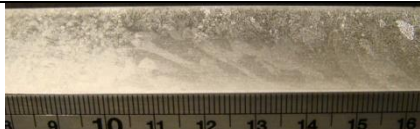

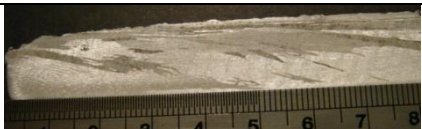
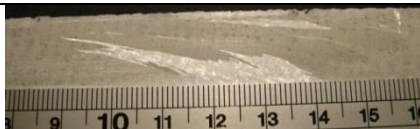




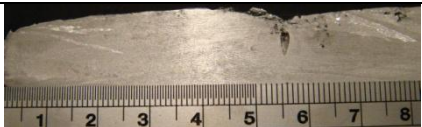



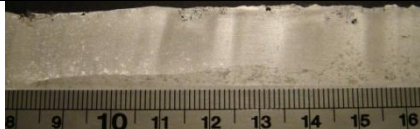



Figura 5.3. Imagem escaneada da amostra 35 (topo-base).

Nas amostras originais 23 e 35, verifica-se a formação de uma região colunar, perpendicular à parede do bloco de aço, crescendo a partir da base em direção ao líquido ainda acima da temperatura liquidus. Após cerca de 7cm, o líquido atingiu um superresfriamento e ocorreu a nucleação de novos grãos, formando uma região de crescimento equiaxial, possivelmente pela agitação promovida pela convecção ao interromper e retomar o vazamento. A cerca de 9,5 cm da base das amostras 23 e 35 verificou-se novamente a ocorrência de uma região colunar. A amostra 23 corresponde à porção central da barra inicial e seus grãos colunares são perpendiculares à base de aço, enquanto que os da amostra 35 são

laterais, crescidos a partir da parede do molde de areia. Isto indica que a extração de calor passou a ser multidirecional, o que também pode ser comprovado pela ocorrência do rechupe. Portanto, a solidificação realizada na barra inicial não foi totalmente unidirecional, apenas a porção inicial desta. A Figura 5.4 apresenta um quadro de fotografias obtidas das macrografias das barras, por porção: final, intermediária, inicial.

Amostra (largura da zona fundida, velocidade, nº de passadas)	Porção final	Porção central	Porção inicial
23 (original) Escala inversa a das amostras processadas por FZ.			
35 (original) Escala inversa a das amostras processadas por FZ.			
11 (45%, 4,3cm/h, 5p)			
12 (33%, 4,3cm/h, 5p)			
13 (20%, 4,3cm/h, 1p)			
14 (20%, 4,3cm/h, 2p)			

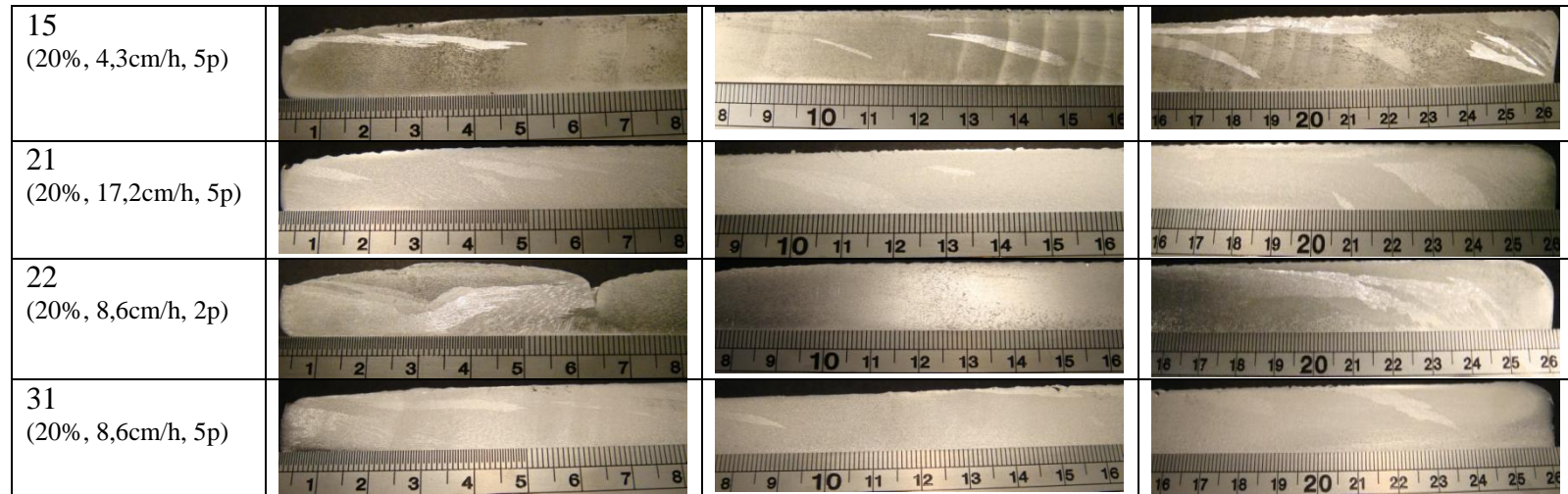


Figura 5.4. Fotografias das macrografias das amostras originais 23 e 35, subdivididas em parte final, central e inicial, e da porção 2 das amostras submetidas à fusão zonal.

5.2 Contagem de Grãos

A seguir, são apresentados na Tabela 5.1 e 5.2, respectivamente, a razão do número de grãos por unidade de área e a área da seção transversal média dos grãos (área/nº de grãos), denominada tamanho de grão médio. As 3 menores razões número de grão/área, por porção, estão em negrito e destacados em ordem decrescente de escala de cinza: mais escuro (maior redução do número de grãos/área), mais claro (menor redução do número de grãos/área). Do mesmo modo, na Tabela 5.2, os 3 maiores tamanhos de grão médio, por porção, estão em escala decrescente de cinza. A Figura 5.5 apresenta um gráfico da razão número de grãos/área em função da posição da amostra.

Tabela 5.1. Número de grãos por área da seção transversal das amostras 24(original), 11, 12, 13, 14, 15, 21, 22 e 31.

Amostra	24 - original	11	12	13	14	15	21	22	31	
Velocidade (cm/h)	0	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	17,2	8,6	8,6	
Tamanho da zona fundida	0	45%	33%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	
Nº de passadas	0	5	5	1	2*	5	5	2*	5	
Porção/Posição (cm)	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	
1	1	16,54	23,78	7,19	11,11	13,11	14,29	13,43	20,33	11,43
2	9	51,50	21,09	4,23	16,91	10,88	19,71	16,03	8,59	12,64
3	17	13,31	21,92	5,56	14,29	4,73	12,40	17,65	6,50	12,06
4	25	14,77	23,93	3,57	13,89	14,60	14,02	15,53	8,00	15,52

Estes são os resultados gerais obtidos, que serão analisados e discutidos mais detalhadamente, comparando os parâmetros variados, nas seções posteriores.

Usando a Tabela 5.1, o gráfico da Figura 5.5 e tomando como referência a amostra 24 (original), comparou-se o número de grãos por unidade de área de cada amostra submetida à fusão zonal. Analisando, inicialmente os três melhores resultados em cada posição, em termos de redução do número de grão por unidade de área, verificou-se que a amostra 12 foi superior,

Tabela 5.2. Área da seção transversal média dos grãos das amostras 24(original), 11, 12, 13, 14, 15, 21, 22 e 31.

Amostra	24 - original	11	12	13	14	15	21	22	31	
Velocidade (cm/h)	0	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	17,2	8,6	8,6	
Tamanho da zona fundida	0	45%	33%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	
Nº de passadas	0	5	5	1	2*	5	5	2*	5	
Porção/Posição (cm)	Tamanho de grão médio (cm ²)	Tamanho de grão médio (cm ²)	Tamanho de grão médio (cm ²)	Tamanho de grão médio (cm ²)	Tamanho de grão médio (cm ²)	Tamanho de grão médio (cm ²)	Tamanho de grão médio (cm ²)	Tamanho de grão médio (cm ²)	Tamanho de grão médio (cm ²)	
1	1	0,06	0,04	0,14	0,09	0,08	0,07	0,07	0,05	0,09
2	9	0,02	0,05	0,24	0,06	0,09	0,05	0,06	0,12	0,08
3	17	0,08	0,05	0,18	0,07	0,21	0,08	0,06	0,15	0,08
4	25	0,07	0,04	0,28	0,07	0,07	0,07	0,06	0,13	0,06

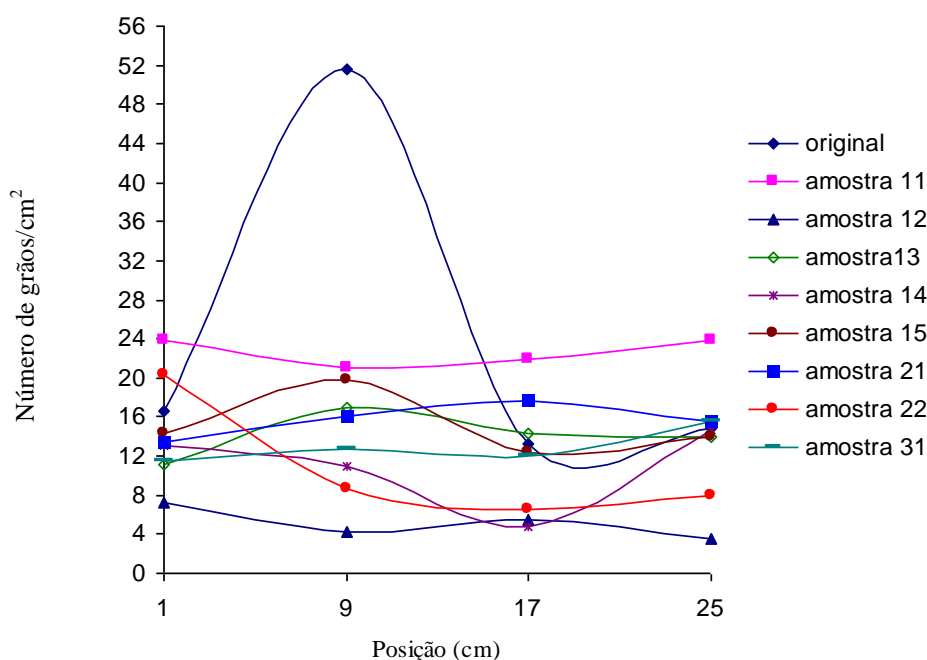


Figura 5.5. Gráfico do número de grãos por unidade de área da seção transversal, em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 11, 12, 13, 14, 15, 21, 22 e 31.

Estes são os resultados gerais obtidos, que serão analisados e discutidos mais detalhadamente, comparando os parâmetros variados, nas seções posteriores.

Usando a Tabela 5.1, o gráfico da Figura 5.5 e tomando como referência a amostra 24 (original), comparou-se o número de grãos por unidade de área de cada amostra submetida à fusão zonal. Analisando, inicialmente os três melhores resultados em cada posição, em termos de redução do número de grão por unidade de área, verificou-se que a amostra 12 foi superior,

seguida pelas 22, 14 e 13. Estes resultados dão indícios dos fatores que contribuem para a redução no número de grãos ou aumento do tamanho médio de grão: a baixa velocidade de varredura (amostras 12, 14 e 13) e a redução na largura da zona fundida (13, 14 e 22). Também foram notáveis os resultados obtidos com a amostra 11. Na maioria das porções, ela apresentou um número de grãos maior que a amostra original. Neste caso, pode-se apontar como fator prejudicial, a grande largura da zona fundida utilizada: 45%.

Verificou-se também, que a redução do número de grãos/área independe da quantidade inicial de grãos da amostra original, pois não foi observada uma redução percentual fixa. Os melhores resultados em cada porção geraram reduções do número de grãos/área de aproximadamente 57%, 92%, 64%, 76%, respectivamente. O percentual de redução do número de grãos/área muito expressivo obtido na segunda porção pode ser atribuído ao fato desta porção da amostra original localizar-se dentro de uma zona equiaxial com grãos refinados (a 9cm da base da barra), gerada durante a solidificação da barra, conforme pode ser observado nas Figuras 5.2 e 5.3.

Os resistores dos fornos utilizados durante a fusão zonal das amostras 14 e 22 queimaram quando estavam posicionados próximos à região final de cada amostra, na última passada realizada. Não foi notório o prejuízo causado por este fato em relação à amostra 22, mas a 14 teve um significativo aumento de número de grãos/área da terceira para a quarta porção. Também se observou uma tendência de redução no tamanho da zona fundida quando o forno estava situado próximo das extremidades, em comparação à região central, devido às maiores perdas de calor por condução. Nestas posições a maior parte sólida da amostra estava fora do forno e ela apresenta grande condutividade térmica (213W/mK no sólido e 91W/mK no líquido).

Em geral, comparando os resultados obtidos entre as porções de uma mesma amostra, entre a primeira posição (1cm) e a segunda (9cm) não houve um comportamento específico de redução ou aumento do número de grãos/área. Já da segunda posição para a terceira (17cm), a maioria das amostras reduziu o número de grãos/área. Comparando esta terceira posição com a final (25cm), observou-se a tendência de aumento no número de grãos/área na maioria das amostras.

Conforme mostra a Figura 5.6, não foi observada uma tendência clara do menor número de grãos/área, dentro de uma mesma amostra, restringir-se predominantemente a determinada porção da barra. Porém a quarta posição registrou mais resultados negativos que as demais e nenhum registro de ocorrência de menor número de grãos/área. Em comparação,

a primeira e a terceira porção analisadas obtiveram o maior número de resultados positivos (redução do número de grãos/área) em relação às demais.

Os resultados obtidos na porção final das amostras podem ter sido influenciados pela transferência de calor condutivo, provocando um aumento do super-resfriamento térmico no líquido e originando novos pontos de nucleação homogênea. Além disso, estes resultados podem ter sido causados pelo aumento de impurezas segregadas para a extremidade final da amostra, após as passadas da zona fundida, que se tornaram núcleos de cristalização heterogênea ou provocaram um super-resfriamento constitucional instabilizando a frente de solidificação, o que também poderia originar centros de nucleação a partir da fragmentação de dendritas.

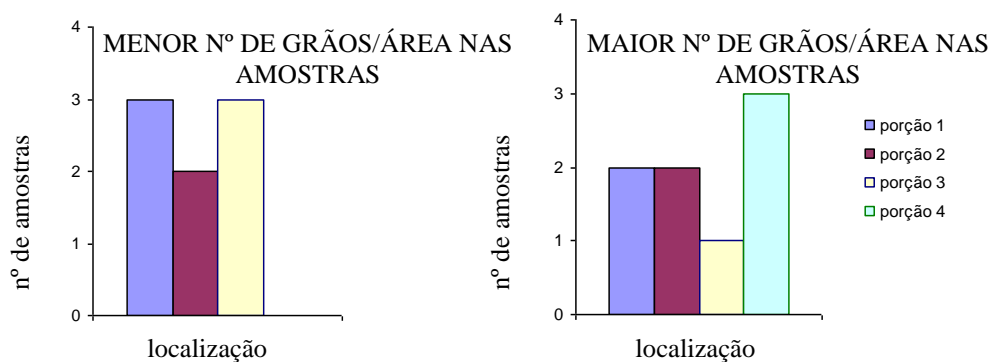


Figura 5.6. Gráficos do número de amostras nas quais o menor n° de grãos/ área e o maior n° de grãos/área se localiza em relação à determinada porção (1 = 1cm, 2 = 9cm, 3 = 17cm e 4 = 25cm).

Os grãos das amostras submetidas à fusão zonal apresentaram-se colunares alongados, alcançando centímetros de comprimento e muitas vezes ocupando toda a extensão da amostra, removendo a região equiaxial, obtida durante a solidificação da barra original. A área da seção transversal média do grão (calculado por área/n° de grãos) resultou em até $0,28\text{cm}^2$. Observando as macrografias, notou-se que em muitas porções de diversas amostras, ocorreu um aumento do número de grãos da parte central para a parte superior, do que naquela mais profunda, em contato com o cadinho. Este fato pode ser atribuído ao maior gradiente térmico na superfície exposta ao argônio, gerando um maior super-resfriamento térmico e reduzindo a largura da zona fundida nesta porção do que na parte em contato com o cadinho. Deste modo, pode-se afirmar que a superfície exposta tornou-se região de novas nucleações.

Verifica-se nas Figuras 5.1 e 5.4 que os grãos nucleados no fundo e nas laterais da porção inicial do cadinho cresceram em direção à superfície exposta da amostra, voltados para o seu final, indicando a direção de maior extração de calor. Isto mostra que, em determinada

posição da amostra, enquanto a parte superior já estava sólida, a inferior ainda se mantinha líquida.

5.3 O Número de Grãos e o Número de Passadas

A Tabela 5.3 e as Figuras 5.7 e 5.8 mostram, respectivamente, um quadro comparativo, um gráfico do número de grãos/cm² em função da quantidade de passadas e as fotografias das macrografias das seções transversais de algumas amostras. No caso destas amostras, a fusão zonal foi executada com um tamanho de zona de 20% e velocidade de varredura de 4,3cm/h. Estão destacados em negrito os melhores resultados obtidos em termos de redução do número de grãos por unidade de área, por porção.

Tabela 5.3. Dados do número de grãos/cm² das amostras 24(original), 13,14 e 15, com 0, 1, 2 e 5 passadas, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com uma largura fundida de 20% e velocidade de 4,3cm/h.

Amostra	24 - original	13	14	15
Nº de passadas	0	1	2*	5
Porção	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²
1	16,54	11,11	13,11	14,29
2	51,50	16,91	10,88	19,71
3	13,31	14,29	4,73	12,40
4	14,77	13,89	14,60	14,02

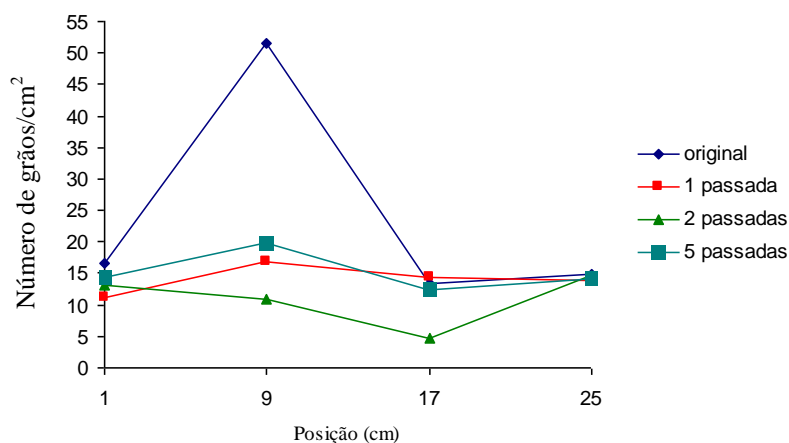


Figura 5.7. Gráfico do número de grãos/cm² em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 13,14 e 15, com 0, 1, 2 e 5 passadas, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com uma largura fundida de 20% e velocidade de 4,3cm/h.

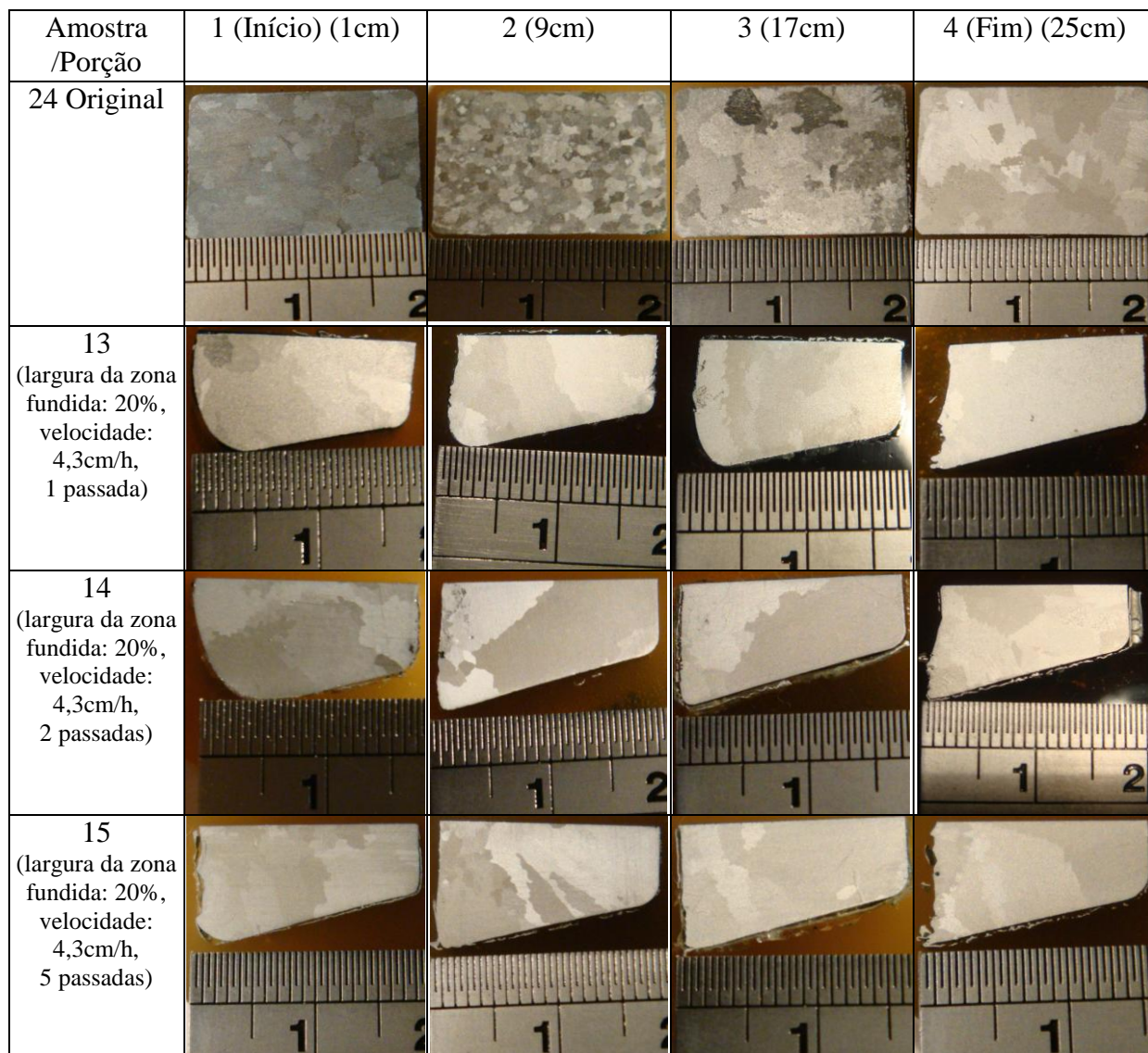


Figura 5.8. Fotografias das macrografias das seções transversais da barra 24 e das amostras submetidas à fusão zonal: 13, 14 e 15, em 4 porções distintas: 1cm, 9cm, 17cm e 25cm.

A Tabela 5.4 e as Figuras 5.9 e 5.10 apresentam, respectivamente, um quadro comparativo, um gráfico do número de grãos/cm² em função da quantidade de passadas e as fotografias das macrografias das seções transversais de algumas amostras. A fusão zonal foi executada com um tamanho de zona de 20% e velocidade de varredura de 8,6 cm/h. Estão destacados em **negrito** os melhores resultados obtidos em termos de redução do número de grãos por unidade de área, por porção.

Tabela 5.4. Dados do número de grãos/cm² das amostras 24(original), 22 e 31, com 0, 2 e 5 passadas, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com uma largura fundida de 20% e velocidade de 8,6cm/h.

Amostra	24 - original	22	31
Nº de passadas	0	2*	5
Porção	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²
1	16,54	20,33	11,43
2	51,50	8,59	12,64
3	13,31	6,50	12,06
4	14,77	8,00	15,52

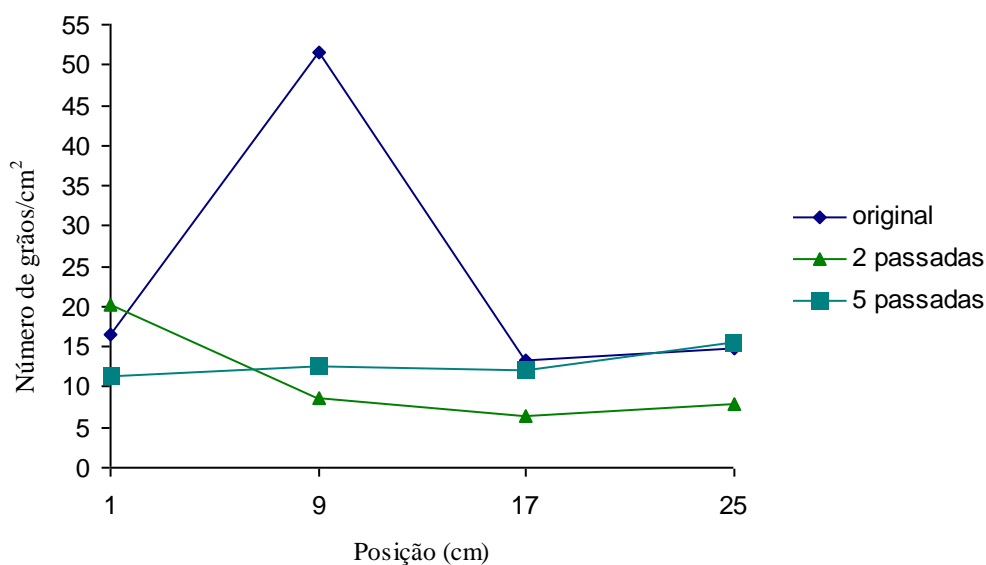


Figura 5.9. Gráfico do número de grãos/cm² em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 22 e 31, com 0, 2 e 5 passadas, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com uma largura fundida de 20% e velocidade de 8,6cm/h.

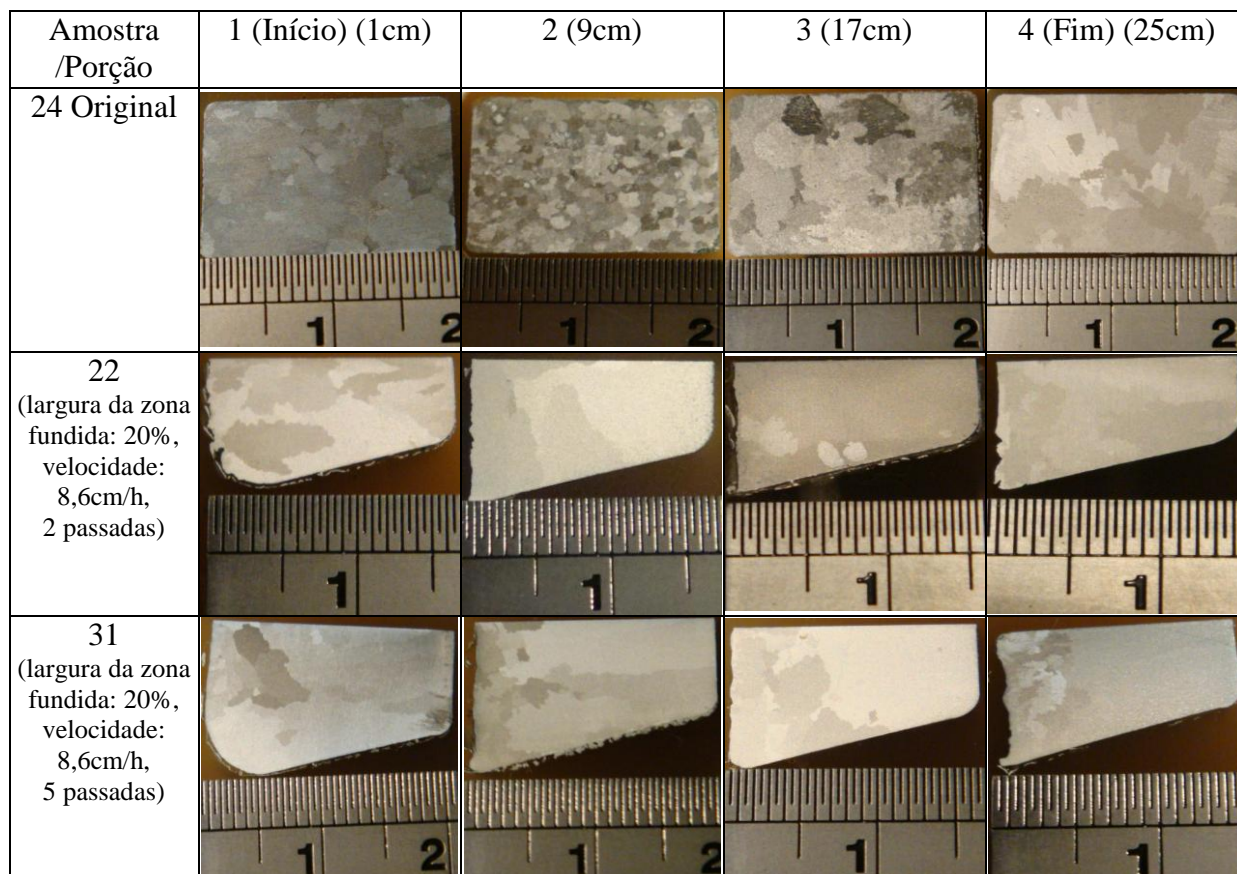


Figura 5.10. Fotografias das macrografias das seções transversais da barra 24 e das amostras submetidas à fusão zonal: 22 e 31, em 4 porções distintas: 1cm, 9cm, 17cm e 25cm.

Os resultados experimentais indicam que, numa mesma velocidade, o aumento do número de passadas não implica na redução do número de grãos por unidade de área. Como o alumínio utilizado não possui pureza elevada, com o aumento do número de passadas, pode ocorrer segregação de soluto para as extremidades das amostras, o que induz a instabilização da frente de solidificação, resultando num aumento do número de grãos nestas porções. A recristalização por fusão zonal (ZMR) de silício policristalino é realizada utilizando apenas uma passada. Então, não há parâmetros teóricos específicos para comparar esta variável, analisando sua influência na redução do número de grãos por unidade de área. Os resultados das amostras indicam que 2 passadas foram comparativamente mais eficientes em relação a 5.

É indicada a realização de um maior número de experimentos correlacionando velocidades e número de passadas e o número de passadas com a largura da zona fundida, para obter mais dados e analisar melhor este parâmetro.

5.4 O Número de Grãos e a Largura da Zona Fundida

A Tabela 5.5 e as Figuras 5.11 e 5.12 mostram, respectivamente, um quadro comparativo, um gráfico do número de grãos/cm² em função da largura da zona fundida (L) e as fotografias das macrografias das seções transversais de algumas amostras. A fusão zonal foi executada com velocidade de varredura de 4,3 cm/h, num total de 5 passadas. Estão destacados em negrito os melhores resultados obtidos em termos de redução do número de grãos por unidade de área, por porção.

Tabela 5.5. Dados do número de grãos/cm² das amostras 24(original), 15,12 e 11, com 0, 20, 33 e 45% de largura fundida, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com velocidade de 4,3cm/h, num total de 5 passadas.

Amostra	24 - original	15	12	11
Largura da zona fundida (L)	0	20%	33%	45%
Porção	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²
1	16,54	14,29	7,19	23,78
2	51,50	19,71	4,23	21,09
3	13,31	12,40	5,56	21,92
4	14,77	14,02	3,57	23,93

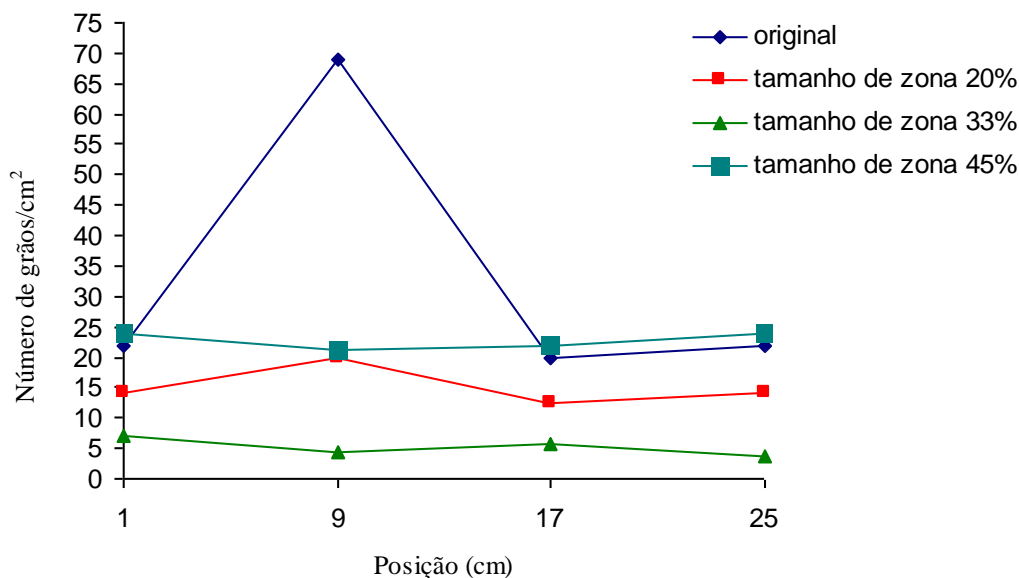


Figura 5.11. Gráfico do número de grãos/cm² em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 15, 12 e 11, com 0, 20, 33 e 45% de largura fundida, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com velocidade de 4,3cm/h, num total de 5 passadas.

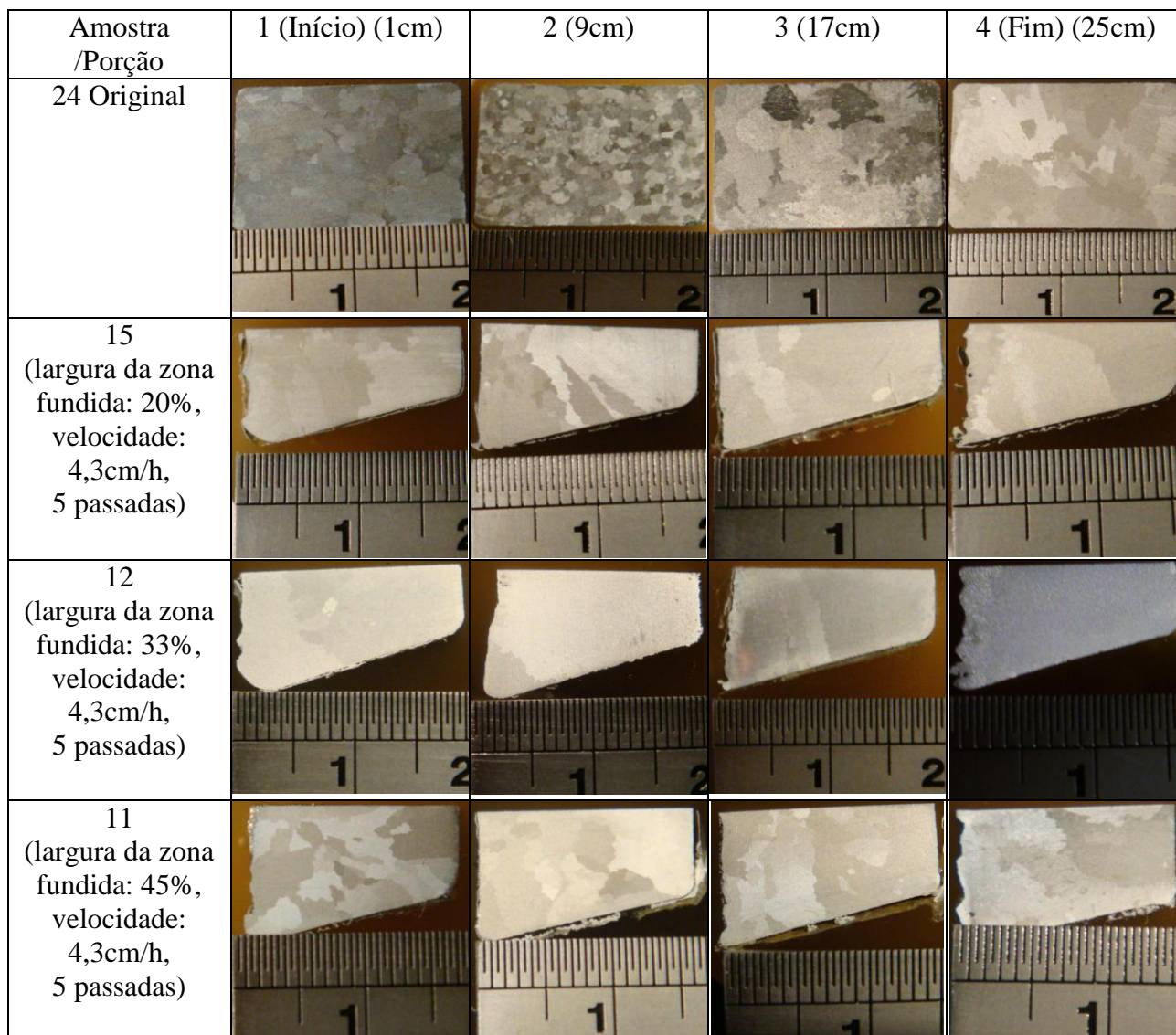


Figura 5.12. Fotografias das macrografias das seções transversais da barra 24 e das amostras submetidas à fusão zonal: 15, 12 e 11, em 4 porções distintas: 1cm, 9cm, 17cm e 25cm.

Os resultados experimentais demonstraram que a zona fundida intermediária de 33% gerou a maior redução do número de grãos/área e a maior zona de 45% gerou as menores reduções de número de grãos/área em condições da velocidade mais baixa utilizada, 4,3cm/h.

Inclusive, esta última amostra citada, 11, apresentou uma elevação do número de grãos em relação à amostra original, em três das quatro porções analisadas. O alargamento da zona fundida até o nível de 45%, possivelmente levou à flutuação na interface sólido/líquido, conduzindo à formação de um maior número de grãos/área.

O melhor resultado de todas as amostras foi obtido nesta configuração: amostra 12 com velocidade de 4,3cm/h e largura da zona fundida 33%, com 5 passadas. Ou seja, o melhor resultado obtido ocorreu utilizando a menor velocidade, a zona fundida intermediária e o maior número de passadas.

Apesar destes indicativos, seria fundamental reduzir ainda mais a zona fundida, pois zonas de 20% ainda são consideradas grandes no caso da fusão zonal e, deste modo, procurar obter resultados melhores.

Um controle mais preciso das condições de aquecimento é recomendado, principalmente no caso do alumínio devido à sua elevada condutividade térmica. Uma forma de obter zonas mais estreitas seria através da instalação de um sistema de refrigeração. Observou-se que um forno resistivo construído apenas consegue gerar zonas fundidas no alumínio, contando com o isolamento térmico promovido pela manta de lã de vidro. Então, no caso do uso de um sistema de refrigeração lateral, próximo ao resistor, o forno deveria ser feito com outro material ou, preferencialmente, ser substituído por um forno indutivo.

Assim como o gálio, que ao fundir reduz sua difusividade térmica (0,18 para 0,13cm²/s) impedindo a difusão do calor e aprisionando energia no líquido, o mesmo deve ocorrer com o alumínio, cuja difusividade térmica no sólido é de 0,71cm²/s e no líquido é de 0,35cm²/s. Esta redução é ainda mais drástica que no caso do gálio e, portanto, a influência deste efeito sobre a zona fundida deve ser ainda maior. Deste modo era esperado que a zona fundida não aumentasse linearmente com o número de fornos utilizados, nem com sua potência. De fato: um forno (615W) gerou uma zona fundida de 20%, 2 fornos (692W) de 33% e três fornos (820W) de 45%.

Durante a fusão zonal das amostras produzidas neste trabalho, a largura da zona fundida não foi constantemente monitorada, apenas pressuposta constante devido às condições impostas: tensão fixa no variômetro e uso do controlador de temperatura associado ao termopar entre os fornos. Além disso, a altura da secção transversal das amostras, dimensão correspondente à espessura dos filmes, não foi modificada, assim não podem ser diretamente comparadas ao comportamento apresentado pelo gálio. Seria relevante usar um sistema de monitoramento da largura da zona fundida e, principalmente, alterar a altura da secção transversal das amostras em pesquisas futuras, para ter melhor compreensão do processo com metais de baixo ponto de fusão. Este equipamento de monitoramento seria fundamental, pois ao verificar periodicamente a manutenção da zona fundida, provocaram-se oscilações no equipamento e a própria trepidação gerada pelo motor pode ter contribuído significativamente para o aumento do número de grãos na amostras processadas por fusão zonal, pois foram criadas condições de nucleação dinâmica.

Para atingir os gradientes de temperatura ideais e as larguras fundidas necessárias para a otimização do processo, também seria indicado variar outros parâmetros. Além da altura da

secção transversal das amostras, modificar as dimensões da fonte de calor e a distância desta à amostra, alterar as dimensões do substrato, dentre outros. Portanto, é indicado o controle preciso da largura fundida, além de investigações paramétricas sobre condições necessárias para otimizar os resultados, no caso da ZMR de alumínio.

5.5 O Número de Grãos e a Velocidade de Varredura

Finalizando a análise do número de grãos por unidade de área, são apresentadas a Tabela 5.6 e as Figuras 5.13 e 5.14, referente a 5 passadas e a Tabela 5.7 e as Figuras 5.15 e 5.16, em relação aos resultados obtidos com 2 passadas da zona fundida. Em ambos os casos, os quadros comparativos, os gráficos e as fotografias correlacionam o número de grãos/cm² e a velocidade de varredura (V). A largura fundida utilizada foi de 20%, em diferentes velocidades: 4,3, 8,6, e 17,2cm/h. Estão destacados em negrito os melhores resultados obtidos em termos de redução do número de grãos por unidade de área, por porção.

Tabela 5.6. Dados do número de grãos/cm² das amostras 24(original), 15, 31 e 21, com velocidades de 0, 4,3, 8,6 e 17,2cm/h, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com 20% de largura fundida, num total de 5 passadas.

Amostra	24 - original	15	31	21
Velocidade de varredura (V) (cm/h)	0	4,3	8,6	17,2
($\mu\text{m/s}$)		11,94	23,89	47,78
Porção	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²	Nº de grãos/cm ²
1	16,54	14,29	11,43	13,43
2	51,50	19,71	12,64	16,03
3	13,31	12,40	12,06	17,65
4	14,77	14,02	15,52	15,53

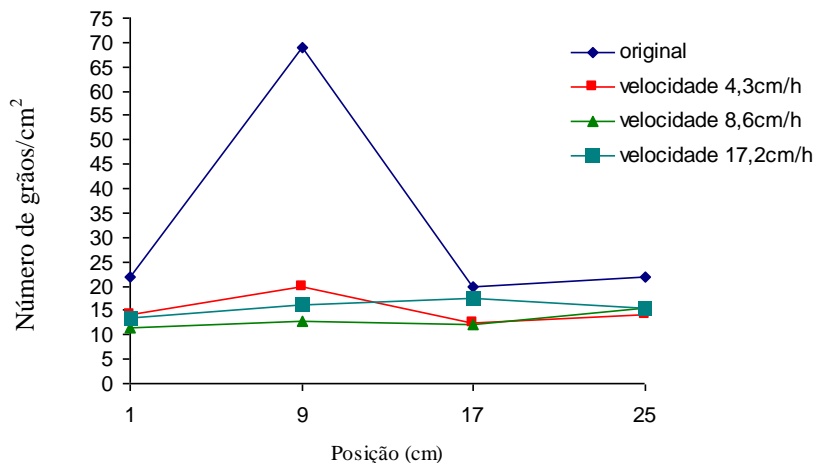


Figura 5.13. Gráfico do número de grãos/cm² em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 15, 31 e 21, com velocidades de 0, 4,3, 8,6 e 17,2cm/h, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com 20% de largura fundida, num total de 5 passadas.

Amostra /Porção	1 (Início) (1cm)	2 (9cm)	3 (17cm)	4 (Fim) (25cm)
24 Original				
15 (largura da zona fundida: 20%, velocidade: 4,3cm/h, 5 passadas)				
31 (largura da zona fundida: 20%, velocidade: 8,6cm/h, 5 passadas)				
21 (largura da zona fundida: 20%, velocidade: 17,2cm/h, 5 passadas)				

Figura 5.14. Fotografias das macrografias das seções transversais da barra 24 e das amostras submetidas à fusão zonal: 15, 31 e 21, em 4 porções distintas: 1cm, 9cm, 17cm e 25cm.

Tabela 5.7. Dados do número de grãos/cm² das amostras 24(original), 14 e 22, com velocidades de 0, 4,3 e 8,6cm/h, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com 20% de largura fundida, num total de 2 passadas.

Amostra	24 - original	14	22
Velocidade de varredura (cm/h)	0	4,3	8,6
Porção	N° de grãos/cm ²	N° de grãos/cm ²	N° de grãos/cm ²
1	16,54	13,11	20,33
2	51,50	10,88	8,59
3	13,31	4,73	6,50
4	14,77	14,60	8,00

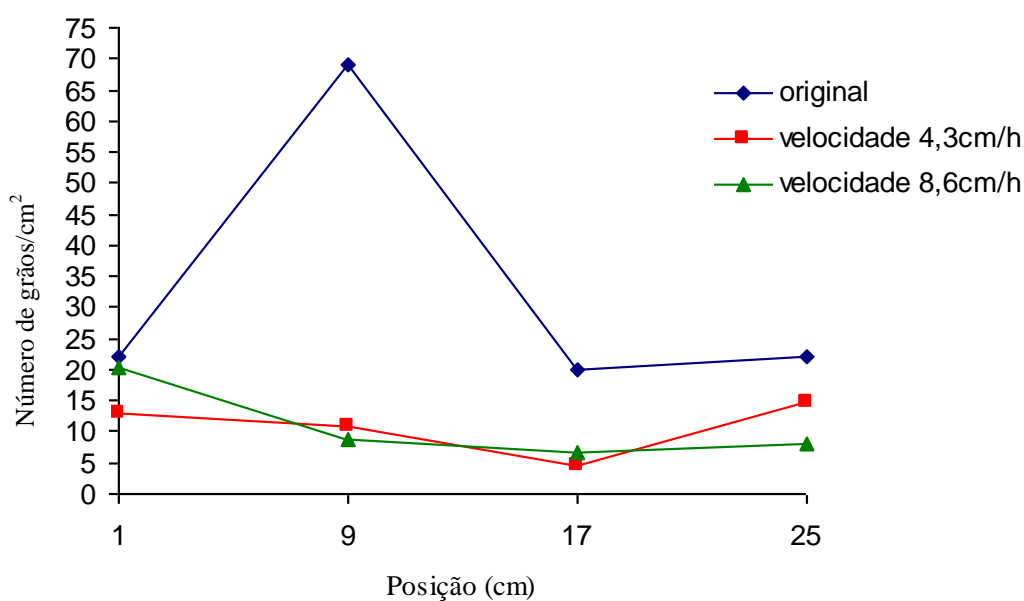


Figura 5.15. Gráfico do número de grãos/cm² em quatro posições distintas das amostras 24 (original), 14 e 22, com velocidades de 0, 4,3 e 8,6cm/h, respectivamente, sendo que a fusão zonal foi executada com 20% de largura fundida, num total de 2 passadas.

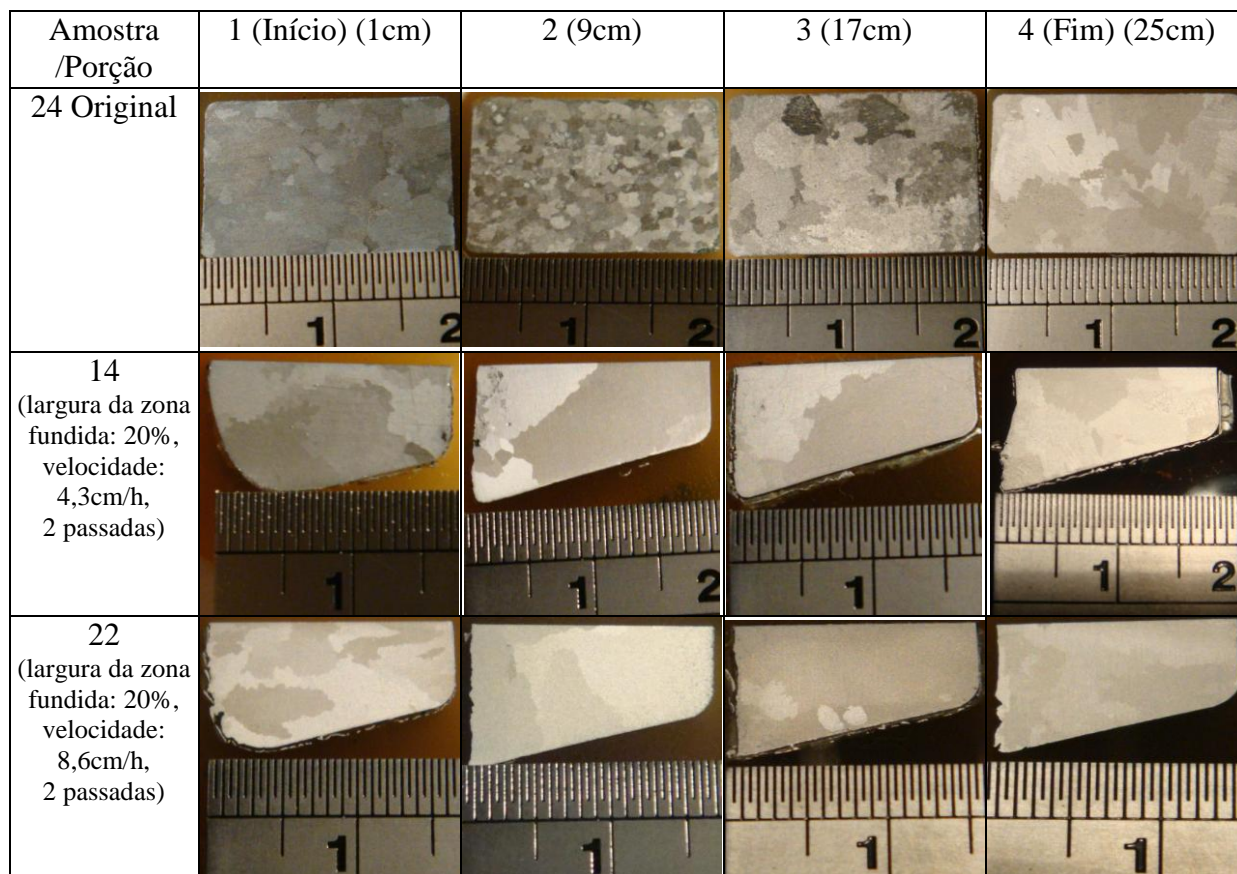


Figura 5.16. Fotografias das macrografias das seções transversais da barra 24 e das amostras submetidas à fusão zonal: 14 e 22, em 4 porções distintas: 1cm, 9cm, 17cm e 25cm.

Quanto à dependência do processo de fusão zonal em relação à velocidade de varredura, os resultados experimentais demonstraram que as menores velocidades (4,3 e 8,6cm/h) geraram a maior redução do número de grãos/área. A maior velocidade gerou as menores reduções do número de grãos/área em condições de zona fundida estreita 20%, num total de 5 passadas.

No caso deste trabalho, os efeitos da redução da velocidade de varredura refletiram-se no aumento do tamanho de grão ou redução do número de grãos/ área das amostras, assim como foi constatado na pesquisa realizada com gálio. Esta diminuição de velocidade também foi favorável na redução do gradiente de temperatura e da largura da zona fundida, no caso da ZMR de baixa temperatura do gálio, porém apresentou uma maior perda de calor na zona fundida, por unidade de tempo, e maior custo devido ao elevado tempo de processamento.

O tempo de processamento é um parâmetro crucial para tornar o processo mais econômico. Como o propósito deste trabalho não era desenvolver um produto comercial e sim estudar os parâmetros do processo, não houve estimativas de custos.

Em baixas velocidades, o processamento sem a fase de pré-aquecimento aumenta, significativamente, a energia necessária. Este aumento da energia utilizada também implica em custos mais elevados. O pré-aquecimento não foi utilizado neste trabalho por se tratar de material de baixo ponto de fusão, mas seria uma alternativa também a ser inserida em pesquisas futuras. Além disso, as velocidades utilizadas foram muito inferiores às da ZMR do Si.

Os demais parâmetros analisados na literatura, que sofrem influência da velocidade (o padrão de subcontornos, a orientação cristalográfica, a efetividade da passivação por hidrogênio, a eficiência de dispositivos fotovoltaicos, a presença de defeitos cristalinos, a necessidade de energia, o raio da ponta da célula, o padrão de interface S/L, o espaçamento celular, a distorção do wafer, a qualidade cristalográfica e elétrica, o comprimento de onda crítico, o período da célula, a distância entre as pontas das células, a posição da temperatura de pico, a temperatura máxima do filme), exceto os específicos da ZMR do Si, podem ser incorporados em trabalhos futuros. Porém, é necessário buscar alternativas para reduzir o tempo de processamento. Para tanto, aumentando a velocidade, deve-se modificar outros parâmetros do processo como o gradiente térmico, analisado a seguir, e a largura da zona fundida, anteriormente comentada, dentre outros.

Comparativamente, o processamento ZMR de materiais de alto ponto de fusão e pureza elevada foi considerado muito menos sensível à velocidade de varredura que o processamento dos filmes de gálio, o mesmo pode se estender ao alumínio.

Além disso, comparando os parâmetros de velocidade e largura da zona fundida simultaneamente, observou-se que aumento da largura da zona fundida para 45%, à menor velocidade de varredura 4,3cm/h (amostra 11), mostrou-se mais prejudicial ao aumento do tamanho de grão, do que a elevação da velocidade a 17,2 cm/h, mantendo uma zona fundida mais estreita de 20% (amostra 21). Ao comparar as amostras 12 e 31, observou-se o inverso: o uso da zona fundida intermediária (33%) em velocidade baixa (4,3cm/h) foi menos prejudicial à redução do número de grãos/área que o uso da velocidade intermediária (8,6cm/h), com menor zona fundida (20%).

No caso deste estudo, pode-se apontar que, se a velocidade for baixa (4,3cm/h), a largura da zona fundida pode ser aumentada (a menos de 45%). Se a velocidade for mais elevada (8,6cm/h ou mais), deve-se reduzir a largura da zona fundida, numa tentativa de eficiência e não garantia desta. Portanto em termos de rendimento do processo, é preferível que sejam utilizadas maiores velocidades e menores larguras da zona fundida.

É necessário estabelecer um equilíbrio bem determinado para cada tipo de material e finalidade, pois o aumento da velocidade pode causar problemas que comprometem a qualidade do material processado. Assim, é preciso conceber uma relação custo – benefício adequada para cada caso.

É importante ressaltar que a geração de diversos defeitos cristalinos é fortemente dependente da espessura, no caso do Si policristalino, e da velocidade de varredura. Por isso, a área da seção transversal por segundo teve que ser limitada a certa faixa para obter filmes finos de silício de alta qualidade, formados pelo processo ZMR. No caso da pesquisa com alumínio, seria fundamental reduzir a altura da seção transversal para verificar se o comportamento na ZMR do Si e a de baixo ponto de fusão são condizentes. Também seria necessário utilizar materiais de pureza mais elevada para fins de comparações, já que o Si usado é ultra-puro, conforme será discutido posteriormente.

Deste modo, reduzindo a altura da seção transversal e aumentando a pureza, seria possível elevar a velocidade de varredura e diminuir os custos do processo, sem comprometer a qualidade dos cristais resultantes. Ao fazer uso de amostras com grande altura da seção transversal, na pesquisa sobre ZMR de alumínio, a distribuição da temperatura ao longo desta direção pode não ter sido uniforme, possivelmente ocasionando convecção no fundido, visto que há indícios de uma maior perda de calor na parte superior da amostra exposta ao argônio, e assim, deteriorando as morfologias da frente de solidificação. Porém, no caso da ZMR de baixa temperatura do gálio, foi verificado que mantendo a mesma temperatura do forno, filmes mais espessos produzem larguras fundidas menores, o que beneficiaria os resultados da ZMR.

Considerando todos os fatores acima discutidos, é possível estabelecer algumas recomendações para a melhora da eficiência do processo de fusão zonal, com a finalidade do aumento no tamanho de grão, resultando em policristais grosseiros. Este processo possivelmente deve ser executado com um número de passadas pequeno, com larguras da zona fundida mais estreitas e velocidades de varredura menores. Deste modo, as amostras 13 e 14 deveriam ter demonstrado os melhores resultados de redução do número de grãos/área. Os resultados práticos apresentam concordância parcial com a teoria, pois ambas as amostras apresentaram bons resultados, porém, não os melhores.

Quando a espessura do material é modificada, a estrutura da interface pode ser totalmente diferente devido aos gradientes térmicos diferentes e à estabilidade da interface. O uso de amostras com grande altura da seção transversal e baixa pureza pode ter sido o fator

responsável pela redução na eficiência da ZMR, não estabelecendo tendências conclusivas quanto à influência da variação dos demais parâmetros: número de passadas, largura da zona fundida e velocidade de varredura.

5.6 A Morfologia da Interface de Solidificação

O controle cuidadoso da ZMR e o monitoramento dos gradientes de temperatura dentro da estrutura são cruciais para obtenção de cristais de alta qualidade. Inicialmente, o crescimento do cristal é dominado pela transferência de calor, em materiais de alta pureza, por isso é importante determinar os perfis de temperatura dentro do material submetido à ZMR, pois desempenham um papel decisivo durante o crescimento do cristal. Além dos perfis de temperatura, a qualidade do cristal também é determinada pela estabilidade da morfologia da interface de solidificação durante a recristalização, além da largura da zona fundida já discutida anteriormente.

Um estudo paramétrico sobre aspectos da estrutura física do equipamento e a respectiva análise térmica do processo ZMR são altamente recomendados e sugeridos para trabalhos futuros. Estes estudos favoreceriam a completa compreensão da transferência de calor durante a ZMR, o que é essencial para otimizar o processo. Deste modo, seria possível comparar a fusão zonal do alumínio com a do gálio, visto que, a única referência encontrada sobre ZMR de baixo ponto de fusão trata justamente de um estudo deste tipo. Este estudo paramétrico poderia envolver: a resposta da largura da zona fundida à temperatura do forno e à sua potência, a relação entre a largura fundida e à entrada total de calor (condução e radiação), a influência da variação da distância do forno à amostra, a contribuição da transferência de calor radiativo à ZMR de baixa temperatura, a relação entre a mudança na largura fundida e a mudança na temperatura do suscepter. Outro exemplo de estudo seria promover a redução dos gradientes de temperatura, sem aumentar a largura da zona fundida, pelo aumento da distância entre o forno e a amostra.

A análise paramétrica poderia gerar mais considerações como, por exemplo, a obtida em relação à acoplagem de fornos. Enquanto a variação da velocidade da zona fundida teve um efeito pequeno na morfologia da interface, durante a ZMR do Si, mudanças na potência ou na altura do forno levaram a grandes mudanças na morfologia da interface. O mesmo pôde ser indiretamente concluído em relação à fusão zonal do alumínio. Dentre uma maior velocidade

ou uma maior zona fundida, verificou-se que o uso da maior largura fundida causou menor aumento no tamanho de grão, gerado pela provável instabilidade da morfologia da frente de solidificação. As dimensões físicas do equipamento (espessura do forno e distância entre forno e amostra) não foram alteradas, apenas a potência de 615W, 692W e 820W, no caso do uso de 1, 2 e 3 fornos, resultando no aumento na largura da zona fundida.

Como o controle das morfologias da interface de solidificação é o fator mais importante no processo ZMR porque ele determina a estrutura final do filme recristalizado, foi necessário investigar os efeitos da difusão térmica e de soluto na estabilidade morfológica. No caso do alumínio usado, cuja pureza não é elevada, foi preciso analisar os efeitos tanto da largura da zona fundida e do gradiente térmico, quanto do super-resfriamento constitucional, em relação à possível instabilização da interface. Não foi efetuada a observação da frente de solidificação, portanto, apenas a análise macrográfica, os dados de temperaturas registrados e os resultados do número de grãos/áreas podem fornecer indícios sobre esta frente, durante a fusão zonal do alumínio.

A morfologia da interface de solidificação é um indicador de vários defeitos e da sua localização. Uma morfologia de interface não plana, causada por uma interface instável, é precursora da formação de subcontornos e, portanto, deve ser evitada. Neste trabalho, não foram analisados os defeitos cristalinos presentes, apenas a macroestrutura.

Para manter a estabilidade da interface de solidificação, é recomendado o uso de baixa velocidade na ZMR de materiais com alto ponto de fusão, o que confere com o melhor resultado obtido na fusão zonal do alumínio: a amostra 12, submetida à velocidade de 4,3cm/h, porém esta amostra foi submetida à potência intermediária: 692 W, no caso do uso de 2 fornos, com uma zona fundida de 33%, enquanto uma potência baixa era recomendada.

Uma frente de solidificação estruturada, idealmente, uma plana-facetada, indicou o crescimento regular do cristal, durante a ZMR do Si. Em velocidades de varredura elevadas, o gradiente de temperatura entre o silício líquido e sólido foi mais brando que a velocidades mais baixas, pois a frente de solidificação não era mais aquecida diretamente pela lâmpada de foco. Uma maior instabilidade geométrica das facetadas, nesta velocidade mais elevada, gerou defeitos que superaram o efeito positivo das facetadas grosseiras, resultando em filmes de pior qualidade. Este resultado condiz com a menor redução do número de grãos/área obtida ao utilizar a maior velocidade de varredura, durante a fusão zonal do alumínio, porém não foi observada uma redução no gradiente térmico da interface, com o aumento da velocidade.

5.6.1 O Gradiente Térmico

O gradiente térmico médio no líquido (G_L) foi calculado a partir dos dados da temperatura obtidos durante a execução das passadas em cada amostra. Ele foi determinado através da razão da variação da temperatura indicada pelo termopar (1), posicionado sob o cadinho, e do respectivo deslocamento realizado pelo forno.

A seguir, é apresentada a Tabela 5.8, a título de exemplificação do cálculo do gradiente térmico, com os valores de temperatura e posição obtidos durante a primeira passada da zona fundida da amostra 12 ($V=4,3\text{cm/h}$; $L=33\%$).

Tabela 5.8. Dados da posição do forno e da temperatura, medidos durante a primeira passada da zona fundida da amostra 12, numa velocidade de $4,3\text{cm/h}$ e com largura de zona de 33% .

Posição d (m)	Temperatura T (°C)
0,07	733
0,079	728
0,089	722
0,099	705
0,109	689
0,119	676
0,129	659
0,139	646
0,150	630
0,160	606
0,170	577
0,179	560
0,189	545
0,199	539
0,209	526
0,220	510
0,230	496
0,240	482
0,250	464
0,259	449
0,269	434
0,279	417
0,289	400
0,299	381
0,309	369
0,317	359

Foram consideradas como temperaturas iniciais, as temperaturas máximas obtidas na posição em que o forno atinge a ponta do termopar. Esta posição corresponde ao início de

cada passada. As temperaturas finais consideradas foram as mínimas medidas ainda acima da temperatura de fusão do alumínio (660°C). Em seguida, foi determinada a média dos resultados obtidos em todas as passadas.

O gradiente térmico no líquido foi calculado, neste caso exemplificado, usando a Equação 17 e como posições e temperaturas mínima e máxima, os valores que constam em negrito, na Tabela 5.8.

$$G = \frac{\Delta T}{\Delta d} \quad (17)$$

onde Δd é a diferença entre as posições mínima e máxima (m), ΔT é a diferença entre as temperaturas mínima e máxima (°C ou K) e G é o gradiente térmico (°C/m ou K/m).

O mesmo procedimento foi adotado em relação aos dados das demais passadas e, em seguida, foi calculada a média dos gradientes térmicos no líquido, por amostra.

O gradiente térmico também foi estimado graficamente plotando as temperaturas indicadas pelo termopar (da máxima até aquela imediatamente superior a 660°C) e as respectivas posições do forno. Neste gráfico foi adicionada uma linha de tendência (reta), obtendo uma função linear, e assim, determinando a declividade desta reta, o gradiente térmico foi obtido. A Figura 5.17 mostra um exemplo deste gráfico, no caso da primeira passada da amostra 12.

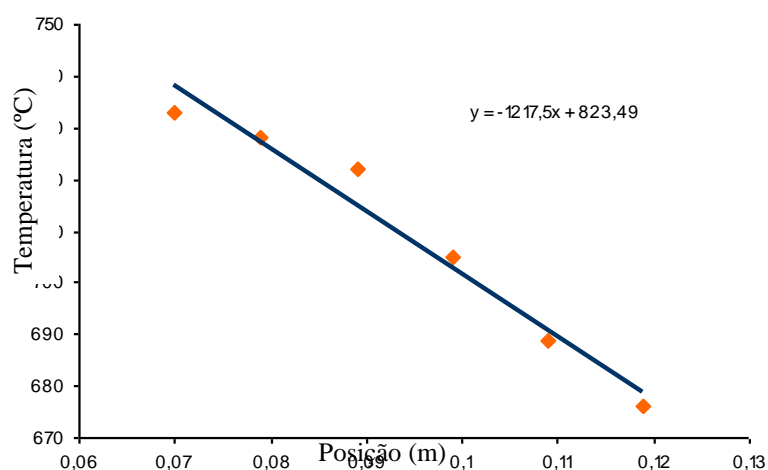


Figura 5.17. Gráfico e função linear obtidos com os dados da posição do forno e da temperatura, medidos durante a primeira passada da zona fundida da amostra 12, numa velocidade de 4,3cm/h e com largura de zona de 33%, da temperatura inicial máxima até a temperatura superior a 660°C.

O mesmo procedimento foi adotado em relação aos dados das demais passadas, sendo calculada a média “gráfica” dos gradientes térmicos no líquido, por amostra. Os gradientes térmicos médios no líquido calculados e obtidos a partir do gráfico estão listados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Gradientes térmicos médios no líquido das amostras submetidas à fusão zonal.

Amostra	Largura da zona	Velocidade (cm/h)	Nº de passadas	Gradiente térmico médio no líquido calculado (K/m)	Gradiente térmico médio no líquido gráfico (K/m)
11	45%	4,3	5	931,26	932,25
12	33%	4,3	5	890,87	997,54
15	20%	4,3	5	1667,69	1577,77
13	20%	4,3	1	564,10	863,86
14	20%	4,3	2*	3817,44	3852,40
21	20%	17,2	5	1131,67	1125,94
22	20%	8,6	2*	2295,76	2314,05
31	20%	8,6	5	2070,08	2036,68

*Passada quase completa (queima do forno no percurso final).

Do mesmo modo, foi determinado o gradiente térmico médio na interface sólido/líquido (S/L). Porém, foi considerada como temperaturas iniciais, as temperaturas imediatamente acima de 660°C e como finais as temperaturas logo abaixo da temperatura de fusão do alumínio (660°C), e as respectivas posições. Na Tabela 5.8, estes valores estão em escala de cinza. Em seguida, foi determinada a média dos gradientes térmicos na interface S/L, de todas as passadas, por amostra.

Ele também foi estimado graficamente, da mesma forma descrita anteriormente, plotando as temperaturas indicadas pelo termopar (2 valores acima da TF e 2 valores abaixo da TF) e as respectivas posições do forno. A Figura 5.18 mostra um exemplo deste gráfico, no caso da primeira passada da amostra 12.

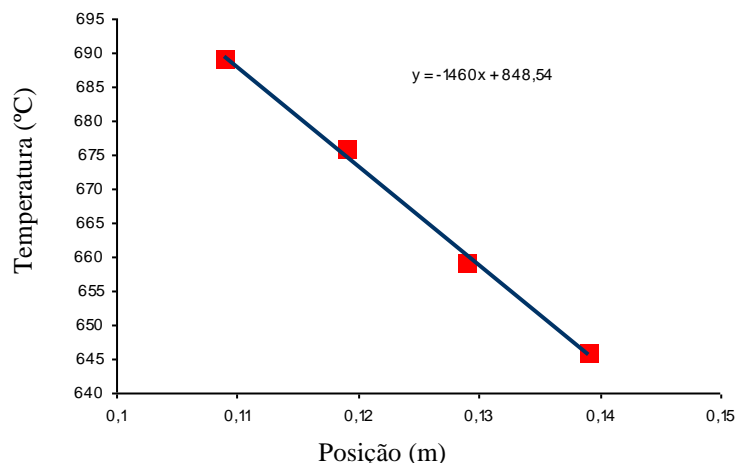


Figura 5.18. Gráfico e função linear referentes à primeira passada da zona fundida da amostra 12, numa velocidade de 4,3cm/h e com largura de zona de 33%, usando 2 temperaturas acima e 2 abaixo de 660°C, e as respectivas posições do forno.

O mesmo procedimento foi adotado em relação aos dados das demais passadas, sendo calculada a média “gráfica” dos gradientes térmicos na interface sólido/líquido, por amostra. Os gradientes térmicos médios na interface sólido/líquido calculados e obtidos a partir do gráfico estão listados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Gradientes térmicos médios na interface sólido/líquido das amostras submetidas à fusão zonal.

Amostra	Largura da zona	Velocidade (cm/h)	Nº de passadas	Gradiente térmico médio na interface sólido/líquido calculado (K/m)	Gradiente térmico médio na interface sólido/líquido gráfico (K/m)
11	45%	4,3	5	923,23	1237,54
12	33%	4,3	5	1220,00	1075,00
15	20%	4,3	5	996,37	928,93
13	20%	4,3	1	2800,00	2380,00
14	20%	4,3	2*	4522,73	3324,65
21	20%	17,2	5	1048,50	940,04
22	20%	8,6	2*	1860,29	1492,00
31	20%	8,6	5	907,20	951,06

*Passada quase completa (queima do forno no percurso final).

O gradiente térmico médio no sólido foi determinado considerando como temperaturas iniciais, as temperaturas logo abaixo de 660°C, e como finais, as temperaturas mínimas atingidas ao final da passada. Na Tabela 5.8, correspondem aos valores inferiores em escala de cinza e os últimos dados registrados. Em seguida, foi determinada a média dos gradientes térmicos no sólido, de todas as passadas, por amostra.

Ele também foi estimado graficamente, da mesma forma descrita anteriormente, plotando as temperaturas indicadas pelo termopar (o valor logo abaixo da TF até a temperatura final mínima) e as respectivas posições do forno. A Figura 5.19 mostra um exemplo deste gráfico, no caso da primeira passada da amostra 12.

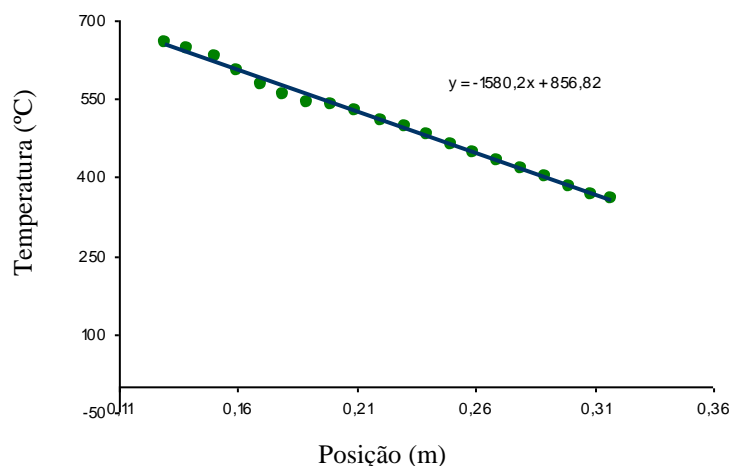


Figura 5.19. Gráfico e função linear referentes à primeira passada da zona fundida da amostra 12, numa velocidade de 4,3cm/h e com largura de zona de 33%, usando as temperaturas abaixo de 660°C, e as respectivas posições do forno.

O mesmo procedimento foi adotado em relação aos dados das demais passadas, sendo calculada a média “gráfica” dos gradientes térmicos no sólido, por amostra. Os gradientes térmicos médios no sólido calculados e obtidos a partir do gráfico estão listados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Gradientes térmicos médios no sólido das amostras submetidas à fusão zonal.

Amostra	Largura da zona	Velocidade (cm/h)	Nº de passadas	Gradiente térmico médio no sólido calculado (K/m)	Gradiente térmico médio no sólido gráfico (K/m)
11	45%	4,3	5	2610,00	2658,66
12	33%	4,3	5	1846,32	1961,48
15	20%	4,3	5	1489,57	1340,90
13	20%	4,3	1	1414,36	1501,90
14	20%	4,3	2*	1206,88	1147,10
21	20%	17,2	5	1588,61	1590,32
22	20%	8,6	2*	1347,37	1373,30
31	20%	8,6	5	1171,50	1202,88

*Passada quase completa (queima do forno no percurso final).

Os gradientes térmicos obtidos estão cerca de uma ordem de grandeza abaixo dos valores mínimos citados na literatura para o caso da fusão zonal ($G \sim 10^4 \text{K/m}$).

As Tabelas 5.12 e 5.13 apresentam, respectivamente, os dados comparativos dos gradientes térmicos médios calculados e os obtidos graficamente, no líquido, na interface sólido/líquido e no sólido. Os valores estão em ordem crescente de escala de cinza (menor valor – cinza claro, maior valor – cinza escuro).

Tabela 5.12. Comparativo entre os gradientes térmicos médios calculados no líquido, na interface e no sólido das amostras submetidas à fusão zonal.

Amostra	Largura da zona	Velocidade (cm/h)	Nº de passadas	Gradiente térmico médio no líquido (K/m)	Gradiente térmico médio na interface (K/m)	Gradiente térmico médio no sólido (K/m)
11	45%	4,3	5	931,26	923,23	2610,00
12	33%	4,3	5	890,87	1220,00	1846,32
15	20%	4,3	5	1667,69	996,37	1489,57
13	20%	4,3	1	564,10	2800,00	1414,36
14	20%	4,3	2*	3817,44	4522,73	1206,88
21	20%	17,2	5	1131,67	1048,50	1588,61
22	20%	8,6	2*	2295,76	1860,29	1347,37
31	20%	8,6	5	2070,08	907,20	1171,50

*Passada quase completa (queima do forno no percurso final).

Tabela 5.13. Comparativo entre os gradientes térmicos médios (obtidos graficamente) no líquido, na interface e no sólido das amostras submetidas à fusão zonal.

Amostra	Largura da zona	Velocidade (cm/h)	Nº de passadas	Gradiente térmico médio no líquido (K/m)	Gradiente térmico médio na interface (K/m)	Gradiente térmico médio no sólido (K/m)
11**	45%	4,3	5	932,25	1237,54	2658,66
12	33%	4,3	5	997,54	1075,00	1961,48
15	20%	4,3	5	1577,77	928,93	1340,90
13	20%	4,3	1	863,86	2380,00	1501,90
14**	20%	4,3	2*	3852,40	3324,65	1147,10
21	20%	17,2	5	1125,94	940,04	1590,32
22	20%	8,6	2*	2314,05	1492,00	1373,30
31	20%	8,6	5	2036,68	951,06	1202,88

*Passada quase completa (queima do forno no percurso final).

**ordem dos resultados diferentes em comparação aos da tabela anterior.

Na recristalização por fusão zonal (ZMR), o super-resfriamento do fundido pode ser causado por características do aquecimento e retirada de calor (super-resfriamento absoluto) ou pela segregação de impurezas (super-resfriamento constitucional), sendo que ambos os

tipos de super-resfriamento podem ocorrer. No caso do silício, a mudança da refletividade e da emissividade no ponto de fusão e o super-resfriamento constitucional, resultam numa instabilidade da frente de cristalização em velocidades elevadas. Esta diferença na refletividade entre o Si sólido e líquido (menor no Si sólido que no líquido) resulta na formação de um líquido subresfriado e um sólido superaquecido, adjacente à interface. Na ZMR de alta temperatura, o aquecimento radiativo e, portanto, a mudança nestas propriedades óticas do fundido é decisivo na determinação da forma da interface sólido-líquido sob condições de ZMR que geram filmes sem subcontornos. Os efeitos do super-resfriamento constitucional são menores ou até desprezados.

Na fusão zonal à baixa temperatura, verifica-se o inverso, o mecanismo térmico mais significativo é o perfil de fluxo de calor condutivo, a partir do forno linear. É ele que controla o gradiente térmico. Quando ocorre o domínio da transferência de calor condutivo, a mudança nas propriedades óticas não é relevante, e a condução elimina a existência de regiões pastosas estáveis. Na ZMR de baixa temperatura nem refletividade, nem emissividade desempenham um papel importante na transferência de calor. Os materiais de baixa temperatura não têm a capacidade de reduzir a potência de entrada, por mudanças nas propriedades óticas, somente retardar a propagação do calor pela diminuição da difusividade térmica com a mudança de estado físico (efeito da difusividade térmica). Além disso, a convecção do ar entre o forno e o tubo de quartzo não deve ser desprezada.

Portanto, seria incorreto assumir os modelos do processamento ZMR de Si, que nem consideram o termo de fluxo de calor condutivo através do gás inerte. A influência da transferência de calor condutivo foi verificada pela tendência à redução do tamanho de zona observada quando o forno estava posicionado nas extremidades da amostra, perdendo mais calor por condução.

Em velocidades de processamento baixas os gradientes de temperatura e a energia de superfície interfacial controlam a estabilidade da interface. Em velocidades de varredura maiores, um gradiente de temperatura mais acentuado no material fundido que no sólido causa o crescimento instável. Este comportamento foi verificado em 4 amostras: 15, 14 ($V=4,3\text{cm/h}$), 22 e 31 ($V=8,6\text{cm/h}$), mas não em relação à amostra 21, de maior velocidade, para a qual este comportamento era mais esperado. Justamente duas destas amostras (22 e 14) apresentaram boas reduções de número de grão/área, o que não era esperado pelo fato do gradiente térmico médio no líquido ser maior que no sólido. Verificou-se a necessidade da realização de um número maior de experimentos com velocidades diferentes de $4,3\text{cm/h}$. Com

o aumento da largura da zona fundida, o gradiente térmico médio (calculado e gráfico) no sólido aumentou.

Condições de pré-aquecimento baixas foram favoráveis à produção de cristais de maior qualidade que as interfaces instáveis, resultantes de temperaturas de pré-aquecimento mais elevadas. Se os gradientes térmicos impostos pelo forno foram elevados demais, então a qualidade do cristal tornou-se baixa, portanto foi recomendado suavizá-los. No caso da fusão zonal do alumínio não foi utilizado pré-aquecimento.

O gradiente térmico possui efeito estabilizador na interface de solidificação se o gradiente de temperatura no sólido for maior que o no líquido e se a taxa de mudança do gradiente de temperatura do sólido for menor que no líquido. Neste estudo, a taxa de mudança do gradiente térmico não foi analisada.

A única amostra de alumínio com gradiente térmico crescente do líquido em relação à interface e desta em relação ao sólido, conforme recomendação da literatura para obtenção de interface de solidificação estável, determinado pelos dois métodos distintos (calculado e pelo gráfico), foi a 12, que obteve os melhores resultados na redução do número de grãos/área.

Os melhores resultados não foram obtidos com o menor gradiente térmico na interface, conforme o recomendado pela literatura ZMR Si. Verificou-se que os menores números de passadas da zona fundida (1 e 2) tiveram, em média, valores mais elevados de gradiente térmico na interface S/L, do que os obtidos com 5 passadas. Comparativamente o uso do menor número de passadas foi mais eficiente que o de 5 passadas na redução do número de grãos/área. Experimentos complementares se tornam necessários para verificar se a fusão zonal à baixa temperatura possui tendência inversa à de alta temperatura, em relação ao gradiente térmico na interface S/L.

Não há uma tendência visível quanto aos gradientes térmicos médios no líquido, no sólido e na interface e os resultados obtidos.

Uma consideração importante deve ser levada em conta: os gradientes estabelecidos são médios, e se a recristalização independe do número de passadas, poderiam ser usados somente os valores obtidos na última passada. Outro fator a considerar é que estas temperaturas não foram medidas no interior do sólido e do líquido, nem na interface e sim por termopares instalados entre os fornos, do lado externo ao tubo de quartzo, e outro do lado interno do tubo, mas sob a barqueta de grafite. Portanto, distorções significativas podem ter sido geradas. Também é preciso lembrar que as recomendações da literatura, em sua grande maioria, referem-se à ZMR de materiais com alto ponto de fusão e não necessariamente os

materiais com baixo ponto de fusão apresentam comportamentos similares. Outro fator é a pureza do Al utilizado, muito inferior à do Si, bem como a altura da secção transversal das amostras muito superior à do alumínio. A trepidação gerada pelo motor, comentada anteriormente também pode ter influenciado os resultados. É necessário criar um sistema de monitoramento mais eficiente das temperaturas, a fim de obter resultados mais realistas e precisos, e assim, avaliar a fusão zonal à baixa temperatura.

5.6.2 O Super-resfriamento Constitucional

Utilizando os dados da Tabela 5.14 e os diagramas de fase Al-impureza que constam no Anexo A, inicialmente foi calculada a declividade da linha liquidus (m) através da Equação 2. A Tabela 5.14 apresenta o coeficiente de redistribuição do soluto (k) e a concentração inicial de algumas impurezas presentes no alumínio utilizado.

Tabela 5.14. Coeficiente de redistribuição de soluto teórico (k) e concentração inicial de impurezas no alumínio.

ELEMENTO	k	C_0 (% em massa)
Fe	0,02**	0,089
Si	0,13**	0,039
Zr	1,2**	0,012
Zn	0,884*	0,01
Ti	8**	0,0045
V	2,5**	0,0042
Ni	0,5***	0,0022
Pb	0,16***	0,0012
Cu	0,17*	0,0012

(*CHEUNG; BERTAZZOLI; GARCIA, 2008; **DEDAVID, 1986; ***GARCIA, 2001)

$$m = - \frac{\Delta T k}{C_0(1-k)} \quad (2)$$

onde m = declividade da linha liquidus; $\Delta T = T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}}$; C_0 = composição onde foi determinada ΔT (no diagrama de fases) e k = coeficiente de redistribuição de soluto.

Em seguida, foram calculadas as velocidades de varredura máximas de fusão zonal nas quais não ocorre super-resfriamento constitucional utilizando este critério representado pela Equação 3. As velocidades calculadas correspondem às impurezas presentes em maior quantidade no alumínio utilizado e das quais se obteve o coeficiente de redistribuição, a partir

da literatura. A partir deste critério, é possível garantir que, em velocidades inferiores às determinadas, não ocorreu super-resfriamento constitucional (SRC) e a interface de solidificação manteve-se plana e estável.

$$v \leq \frac{DG_L k}{mC_0(1-k)} \quad (3)$$

onde D – difusividade do soluto no líquido [$D = 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$]; G_L - gradiente térmico no líquido [$G_L \approx 10^3 \text{K/m}$]; C_0 – concentração de soluto inicial no sólido; v – velocidade de deslocamento da interface S/L; k – coeficiente de redistribuição de soluto e m – declividade da linha liquidus. A Tabela 5.15 apresenta os resultados obtidos dos cálculos da declividade e da velocidade de varredura máxima admitida durante a fusão zonal, sem que ocorra super-resfriamento constitucional.

Tabela 5.15. Declividade da linha liquidus e velocidade máxima de deslocamento da interface sólido/líquido durante a fusão zonal, para cada impureza analisada.

Impureza	m – declividade da linha liquidus (K/% massa)	Vmáx (cm/h)
Ferro – Fe	-4,07	0,02
Silício – Si	-3,39	0,41
Zircônio – Zr	323,58	0,56
Zinco – Zn	-1,48	185,37
Titânio – Ti	61,14	1,50
Vanádio – V	2,14	66,76
Níquel – Ni	-407,4	0,40
Chumbo – Pb	-5,35	10,68
Cobre – Cu	-2,70	22,76

Portanto, dentro da faixa de velocidade praticáveis e utilizadas, o chumbo não causaria super-resfriamento constitucional, dentre as impurezas analisadas, quando foram usadas as velocidades de 4,3cm/h e 8,6cm/h e o Zn, o V e o Cu, não gerariam super-resfriamento constitucional em qualquer velocidade utilizada. Porém, no caso do ferro e do silício, que são as impurezas majoritárias, e das demais impurezas analisadas, o super-resfriamento constitucional ocorreria em todas as velocidades utilizadas.

No caso da recristalização (ZMR) de filmes finos de silício, muitos pesquisadores consideram que o super-resfriamento constitucional não impacta a estabilidade da interface sólido/líquido para concentrações típicas de impurezas. Contudo, é difícil medir a quantidade de impurezas real num filme, podendo ser maior na fase fundida e a combinação de impurezas geralmente é desprezada. No caso da ZMR de baixo ponto de fusão, as impurezas e seus

efeitos constitucionais desempenham um papel mais relevante do que na recristalização de materiais com elevado ponto de fusão. Quanto às amostras de alumínio deste trabalho, como o nível de impurezas é muito superior ao do Si, certamente o super-resfriamento constitucional foi o fator que mais influenciou a instabilidade da frente de solidificação.

Pelo critério do super-resfriamento constitucional, uma face de crescimento plana se torna instável se o super-resfriamento aumenta com a distância a partir da interface, para dentro do fundido na interface. Sem a garantia da estabilidade da frente de solidificação devido ao acúmulo de soluto em frente à mesma, não deve ter ocorrido a formação de uma frente de solidificação estruturada (de preferência plana) nas amostras, que conduziria a um crescimento regular do cristal.

Deste modo, protuberâncias devem ter se tornado componentes regulares da interface de solidificação, possivelmente originando estruturas celulares ou dendríticas. Estas impurezas rejeitadas, correspondentes aos rastros das pontas de uma interface celular, resultaram em contornos de células. Assim como no caso do gálio, a interface de solidificação controlada pelo super-resfriamento constitucional deve ter sido a responsável pela redução do período da célula, principalmente quando a velocidade aumentou. Estas interfaces não planas podem acumular muito soluto ou dendritas podem se quebrar e ambos constituem pontos de nucleações, reduzindo o tamanho de grão.

Além disso, o efeito negativo do super-resfriamento constitucional ocorrido no alumínio deve ter sido reforçado ainda mais pelo da grande altura da secção transversal e assim, o fator preponderante em relação à estabilidade morfológica pode ser a difusão de impurezas e não o gradiente térmico.

Na fusão zonal do alumínio ultrapassou-se a velocidade de varredura crítica V^* e, portanto, o comprimento de onda crítico λ^* da frente de solidificação deve ter sido reduzido devido ao super-resfriamento constitucional, gerando uma maior instabilidade da interface.

Com a ocorrência do super-resfriamento constitucional, o refino zonal das impurezas majoritárias não deve ter sido eficiente, não conduzindo a um acúmulo de soluto significativo nas extremidades das amostras, o que explica a não influência do número de passadas em relação à redução do número de grãos/área.

Para uma redução da ocorrência do super-resfriamento constitucional e garantia da frente de solidificação plana e estável, seria necessário aumentar a pureza do material, ou o gradiente térmico no líquido ou reduzir a velocidade de varredura. O aumento da pureza seria experimentalmente viável, porém isto implicaria em aumento de custos. A redução na

velocidade de varredura não é indicada, pois isto tornaria o processo de fusão zonal ainda mais demorado e, portanto, menos econômico. Por outro lado, o aumento do gradiente térmico no líquido, através de um sistema de refrigeração, por exemplo, beneficiaria a redução do super-resfriamento constitucional, mas geraria um menor espaçamento entre subcontornos de grão, conforme detalhado na literatura ZMR do silício. Porém, não é possível obter conclusões precisas pois, no caso do alumínio, trata-se de uma fusão zonal de baixa temperatura, onde os parâmetros e suas respectivas influências podem ser distintos das recomendadas à fusão zonal de alta temperatura. Uma alternativa prévia à execução de novos e demorados experimentos de fusão zonal seria o uso de simulações numéricas. Há uma grande dificuldade neste sentido pela escassez de referências bibliográficas e pesquisas que tratam da ZMR de materiais com baixo ponto de fusão. É necessário que ocorram pesquisas suplementares a fim de esclarecer estes aspectos.

6 CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos com a fusão zonal do alumínio, visando obter materiais policristalinos mais grosseiros, ou seja, reduzindo o número de grãos por área, permitiu apontar tendências e extrair as seguintes conclusões:

1) A redução da velocidade de varredura e na largura da zona fundida, de modo geral, mostrou-se eficiente em relação à diminuição do número de grãos por área, conforme indica a literatura.

2) O uso de uma grande largura da zona fundida 45%, em condições de baixa velocidade (4,3cm/h), num total de 5 passadas da zona fundida, mostrou-se ineficiente na redução do número de grãos/área, obtendo, ao contrário, resultados inferiores aos apresentados pela amostra não submetida ao processo de fusão zonal.

3) A maior velocidade de varredura foi a menos eficiente na redução do número de grãos/área, em condições de zona fundida estreita (20%), num total de 5 passadas da zona fundida.

4) Analisando a combinação de fatores como a velocidade e a largura da zona fundida, sob mesmas condições de número de passadas da zona fundida, observou-se que:

a) a configuração mais eficiente, em geral, foi obtida com um tamanho de zona intermediário (33%), velocidade baixa (4,3cm/h) e o maior número de passadas de zona fundida (5).

b) o uso de uma zona fundida larga (45%), à velocidade de varredura baixa (4,3cm/h) foi menos eficiente na redução do número de grãos/área que o uso de velocidade alta (17,2 cm/h), mantendo uma zona fundida mais estreita de 20%.

c) o uso da zona fundida intermediária (33%), à velocidade baixa (4,3cm/h) foi mais eficiente na redução do número de grãos/área que o uso da velocidade intermediária (8,6cm/h), com zona fundida pequena (20%).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões de pesquisas e/ou modificações no processo de fusão zonal são indicadas para melhor compreensão deste processo:

- Realização de experimentos de fusão zonal horizontal:

* correlacionando o número de passadas com a velocidade e a largura da zona fundida, visando obter resultados quantitativos e estabelecer um modelo matemático entre os parâmetros;

* implementando um monitoramento automatizado para controlar e observar a largura da zona fundida;

* analisando a influência de parâmetros físicos como a distância entre amostra e forno, a largura do forno e a potência sobre a largura da zona fundida;

* automatizando o equipamento de fusão zonal: movimento, retorno, coleta de dados posição, temperatura, tensão, velocidade;

* reduzindo a trepidação provocada pelo motor;

* alterando a altura da secção transversal, a forma e o substrato das amostras;

* implementando um controle mais preciso da temperatura e das perdas de calor condutivas e convectivas;

* verificando a influência do fator velocidade de varredura *versus* espessura da amostra;

* instalando de um sistema de refrigeração para restringir o tamanho da zona fundida e aumentar o gradiente térmico;

* utilizando alumínio com maior pureza ou outro material de baixo ponto de fusão;

* realizando uma análise térmica sobre a influência da radiação, condução e convecção, taxas de mudança dos gradientes térmicos, além de um estudo paramétrico;

* utilizando amostras pré-aquecidas e sementes na porção inicial das amostras;

* mapeando os defeitos cristalinos presentes;

* realizando simulações numéricas do perfil térmico.

- Realização de experimentos de fusão zonal vertical.

REFERÊNCIAS

Artigos técnicos/científicos

ABERLE, Armin G. Fabrication and characterisation of crystalline silicon thin-film materials for solar cells. **Thin Solid Films**, v. 511-512, p. 26-34, 2006.

ALI, S. T. et al. A novel in-situ technique of ultra purification of cadmium for electronic applications. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p.288-294, 2006.

ANIL, G. et al. Profiling of selenium removal in hydrogen ambient zone-refined tellurium bar using RF-GDOES. **Materials Characterization**, v. 58, p.92-95, 2007.

ASSADI, H.; SHIRZADI, A. A.; WALLACH, E. R. Transient liquid phase diffusion bonding under a temperature gradient: modeling of the interface morphology. **Acta Materialia**, v. 49, p.31-39, 2001.

ATWATER, H. A. et al. Zone-melting recrystallization of thick silicon on insulator films. **Materials Letters**, v. 2, n. 4A, p. 269-273, Mar. 1984.

BASIEV, T. et al. The purification, crystal growth, and spectral-luminescent properties of PbCl₂:RE. **Optical Materials**, v. 25, p.295-299, 2004.

BLISS, D. et al. Silicon-germanium bulk alloy growth by liquid encapsulated zone melting. **Journal of Crystal Growth**, v. 174, p. 187-193, 1997.

BRAGA, A.F.B. et al. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, p.418-424, 2008.

BURGER, A. et al. Purification of selenium by zone refining. **Journal of Crystal Growth**, v. 106, p.34-37, 1990. ref 38

CHEN, C. K.; IM, J. S. Zone-melting recrystallization with enhanced radiative heating for preparation of subboundary-free silicon-on-insulator thin films. **Applied Physics Letters**, v. 55, n. 12, p. 1238-1240, Sep. 1989.

CHEN, K. -T. et al. Chemical analysis of metal impurity distribution of zone-refined mercuric iodide by ICP-AES and DSC. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A**, v. 380, p.53-57, 1996.

CHEUNG, Noé; BERTAZZOLI, Rodnei; GARCIA, Amauri. Experimental impurity segregation and numerical analysis based on variable solute distribution coefficients during multi-pass zone refining of aluminum. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p.1274-1280, 2008.

DEGUCHI, M. et al. Large grain thin film polycrystalline silicon solar cells using zone melting recrystallization. **IEEE**, p. 986-991, 1991.

FUJITA, Shizuo et al. Effects of heating-temperature gradient and scanning direction on crystallographic properties of zone-melting recrystallized silicon on square-shaped fused quartz. **Journal of Applied Physics**, v. 56, n.10, p. 2986-2988, Nov. 1984.

GEIS, M. W. Summary Abstract: Zone-melting recrystallization of Si films with a movable strip-heater oven. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 1, n. 2, p. 716-717, Apr.-Jun. 1983.

GOETZBERGER, Adolf; HEBLING, Christopher; SCHOCK, Hans-Werner. Photovoltaic materials, history, status and outlook. **Materials Science and Engineering R**, v. 40, p. 1-46, 2003.

GROMBALL, F.; GROTH, C.; MÜLLER, J. Controlled line shaped electron beam for silicon zone melting recrystallization on float glass. **Review of Scientific Instruments**, v. 76, n. 063901, p.1-4, 2005.

HAMADA, M.M. et al. Trace impurities analysis determined by neutron activation in the PbI₂ crystal semiconductor. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A**, v. 505, p.517-520, 2003.

HASHINOMOTO, E.; UEDA, Y.; KINO, E. T. Purification of ultra-high purity aluminum. **Journal de Physique III**, v. 5, p.153-157 C7, 1995.

HENRY, R. L. et al. Zone melt growth of GaAs for gamma ray detector applications. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A**, v. 380, p.30-35, 1996.

HITOMI, K. et al. Characterization of thallium bromide crystals for radiation detector applications. **Journal of Crystal Growth**, v. 225, p.129-133, 2001.

HITOMI, K. et al. Thallium bromide photodetectors for scintillation detection. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A**, v. 448, p.571-575, 2000.

HUNZIKER, O. Theory of plane front and dendritic growth in multicomponent alloys. **Acta Materialia**, v. 49, p.4191-4203, 2001.

IM, J. S.; TOMITA, H.; THOMPSON, C. V. Cellular and dendritic morphologies on stationary and moving liquid-solid interfaces in zone-melting recrystallization. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 9, p.685-687, Aug.1987.

ISHIHARA, T. et al. High efficiency thin film silicon solar cells by zone-melting recrystallization. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 26, p. 3604-3606, Dec. 1993.

KATSUMATA, T. et al. Preparation of starting materials of β -BaB₂O₄ by zone melting. **Journal of Crystal Growth**, v. 123, p.597-600, 1992.

KIM, Won Tae et al. Pattern Formation during Stationary Heating and Zone Melting Recrystallization of a Silicon Thin Film Orientation. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30A, p. 807 - 813, Mar. 1999.

KING, S. E. et al. Development and characterization of zone melt growth GaAs for gamma-ray detectors. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 43, p.1376-1380, 1996.

KIOSEOGLOU, J. et al. Crystallization of amorphous silicon thin films: comparison between experimental and computer simulation results. **Journal of Material Science**, v. 43, p. 3976-3981, 2008.

KUCHAR, L.; DRÁPALA, J.; LUNÁČEK, J. Purification methods of Cd, Te and CdTe and periodicity of segregation coefficients of admixtures. **Journal of Crystal Growth**, v. 161, p.94-103, 1996.

LEE, Si-Woo; JOO, Seung-Ki. Doping effects in zone-melting recrystallization of silicon thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 11, p.6000-6005, Jun. 1995.

LIMANOV, A. B.; MUSATOVA, L. V. The role of absolute and constitutional supercooling in zone melting-recrystallization of silicon films. **Materials Letters**, v. 9, n. 11, p. 456-459, Jul. 1990.

LIU, L.; TSIEN, P.; LI, Z. Defect-Free Silicon Film on SiO₂ Formed by Zone Melting Recrystallization with High Scanning Speed. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 37, n. 4, p.952-957, 1990.

LIU, Y. C.; MOSS, R.; DOST, S. A computational thermal analysis for the zone-refining processes of Cd and Te. **Journal of Crystal Growth**, v. 293, p.146-156, 2006.

MALANG, E. U. et al. Purification and single crystal growth of niobium by combined zone refining and electrotransport. **Physica B**, v. 204, p.363-366, 1995.

MERTENS, P. W. et al. Role of impurities in zone melting recrystallization of 10 μ m thick polycrystalline silicon films. **Journal of Applied Physics**, v. 63, n. 8, p. 2660-2668, Apr. 1988.

MERTENS, P. W.; VANDERVORST, W.; LECLAIR, J. Oxygen redistribution in silicon during zone melting recrystallization. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B45, p. 586-591, 1990.

MIAOULIS, Ioannis N. et al. Thermal modeling of zone-melting-recrystallization processing of silicon-on-insulator film structures. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 10, p. 7273-7282, May. 1991.

MIZUNO, K. et al. Ultrahigh-purity aluminum single crystals with a low dislocation density grown by strain-annealing method. **Journal of Crystal Growth**, v. 237-239, p.367-372, 2002.

MORIKAWA, H. et al. Development of high-efficiency thin film Si solar cells using zone-melting recrystallization. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 65, p.261-268, 2001.

MUNIRATHNAM, N. R. et al. Purification of tellurium to 6N+ by quadruple zone refining. **Journal of Crystal Growth**, v. 254, p.262-266, 2003.

NAOMOTO, H. et al. Characterization of thin-film silicon formed by high-speed zone-melting recrystallization process. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 48, p.261-267, 1997.

NITSCH, K. et al. Lead bromide and ternary alkali lead bromide single crystals growth and emission properties. **Chemical Physics Letters**, v. 258, p.518-522, 1996.

PRASAD, D. S. et al. Effect of multi-pass, zone length and translation rate on impurity segregation during zone refining of tellurium. **Materials Letters**, v. 60, p.1875-1879, 2006.

_____. Purification of tellurium up to 5N by vacuum distillation. **Materials Letters**, v. 59, p.2035-2038, 2005.

_____. Tellurium purification: various techniques and limitations. **Bulletin of Materials Science**, v. 25, p.545-547, 2002.

REBER, S.; ZIMMERMANN, W.; KIELIBA, T. Zone melting recrystallization of silicon films for crystalline silicon thin-film solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 65, p.409-416, 2001.

REBER, Stefan; EYER, Achim; HAAS, Fridolin. High-throughput zone-melting recrystallization for crystalline silicon thin-film solar cells. **Journal of Crystal Growth**, v. 287, p. 391-396, 2006.

RICHTER, H.H. et al. Thermal analysis on zone-melting recrystallization of silicon-on-insulator films using a finite difference method. **Materials Science and Engineering**, v. A173, p. 59-62, 1993.

ROBINSON, Richard D.; MIAOULIS, Ioannis N. Thermal analysis of incandescent lamp zone-melting recrystallization of thin silicon films. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 1, p. 439-447, Jan. 1993.

_____. Thermal parameters affecting low temperature zone-melting recrystallization of films. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 3, p. 1771-1782, Feb. 1994.

ROUMIÉ, Mohamad et al. Study of segregation process of impurities in molten tellurium after one pass of three conjoint zones in zone refining. **Journal of Crystal Growth**, v. 289, p.260-268, 2006.

ROY, U. N. et al. Growth and characterization of Er-doped KPb_2Cl_5 as laser host crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 258, p.331-336, 2003.

SCHLESINGER, T. E. et al. Characterization of lead iodide for nuclear spectrometers. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A**, v. 380, p.193-197, 1996.

SU, Ching-Hua; SHA, Yi-Gao. Segregation coefficients of impurities in selenium by zone refining. **Journal of Crystal Growth**, v. 187, p.569-572, 1998.

TILLACK, B. et al. Completely dielectrically isolated silicon for high voltage applications produced by zone melting recrystallization of polycrystalline Si on SiO_2 . **Materials Science and Engineering**, v. B15, p. 1-5, 1992.

_____. Low frequency noise investigation for evaluation of silicon-on-insulator films obtained by zone-melting recrystallization. **Materials Science and Engineering**, v. B18, p. 181-185, 1993.

UELTZEN, M.; HEILIGER, W.; REINSHAUS, P. On the potential of zone melting for the growth of functionally graded (Bi, Sb)₂Te₃-mixed crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 36, p.389-394, 2001. ref 16

WALDAU, Arnulf Jäger. Status of thin film solar cells in research, production and the market. **Solar Energy**, v. 77, p. 667-678, 2004.

WANG, Jong Hoe; KIM, Do Hyun. Numerical analysis of melt/solid interface shape in zone melting recrystallization process. **Journal of Crystal Growth**, v. 173, p. 201-209, 1997.

WONG, Peter Y.; MIAOULIS, Ioannis. Optical effects of multilayer thin-film structures during zone-melting recrystallization with an infrared heat source. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 12, p. 7594-7601, 1991.

YAU, J. K. F.; WONG, Y. L.; LIN, W.; FUNG, W. L.; KWONG, F. L. Zone refining of Sm Ba₂Cu₃O_{7-x}. **Physica C**, v. 340, p.203-210, 2000.

YOON, Sharon M.; MIAOULIS, Ioannis N. Effect of scanning speed on the stability of the solidification interface during zone-melting recrystallization of thin silicon films. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 1, p.316-318, Jul. 1992.

_____. Solidification front stability during zone-melting recrystallization of thin silicon films. **Journal of Crystal Growth**, v. 126, p. 275-284, 1993.

ZAIOUR, A.; ZAHRAMAN, K.; ROUMIÉ, M.; CHARARA, J.; FAWAZ, A.; LMAI, F.; HAGE-ALI, M. Purification of tellurium to nearly 7N purity. **Materials Science & Engineering B**, v. 131, p.54-61, 2006.

Trabalhos apresentados em eventos

KIELIBA, Thomas et al. Optimization of c-Si films formed by zone-melting recrystallization for thin-films solar cells. In: World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 3., 2003, Osaka. **Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**. Osaka, 2003. p. 1170-1173.

TAKAMI, A. et al. Thickness dependence of defect density in thin film polycrystalline silicon formed on insulator by zone-melting recrystallization. In: World Conference on Photovoltaic

Energy Conversion, 1., 1994, Hawaii. **Proceedings of 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion.** Hawaii, 1994. p. 1394-1397.

Livros

BRENDEL, Rolf. **Thin-film crystalline silicon solar cells: physics and technology.** Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 287p.

COLINGE, Jean-Pierre. **Silicon-On-Insulator Technology: materials to VLSI.** 3rd ed. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2004. 384p.

COLINGE, Jean-Pierre. On the evolution of SOI materials and devices. In: FLANDRE, Denis; NAZAROV, Alexei N.; HEMMENT, Peter L. F (Eds.). **Science and Technology of Semiconductor-On-Insulator Technology Structures and Devices Operating in a Harsh Environment.** Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2005. p. 11 – 26.

CRISTOLOVEANU, Sorin; LI, Sheng S. **Electrical Characterization of Silicon-On-Insulator Materials and Devices.** Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1995. 400p.

GARCIA, Amauri. **Solidificação: fundamentos e aplicações.** Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2001. 399p.

MÜLLER, Arno. **Solidificação e análise térmica dos metais.** Porto Alegre: Editora UFRGS, 2002. 250p.

MARSHALL, Andrew; NATARAJAN, Sreedhar. **SOI design: analog, memory and digital techniques.** 2nd ed. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 2002. 391p.

PAMPLIN, Brian Randall. **Crystal Growth.** 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1980. 609p.

PFANN, William G. **Zone Melting.** 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1966. 309p.

POORTMANS, Jef; ARKHIPOV, Vladimir. **Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications.** New York: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 471p.

Teses e dissertações

DEDAVID, Berenice Anina. **Purificação de alumínio por fusão zonal horizontal.** 1986. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.

DIAS, Carlos Alberto Costa. **Caracterização de filmes finos de CdTe depositados pela técnica de evaporação térmica resistiva a vácuo**. 2003. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2003.

GHENSEV, Almir. **Materiais e processos de fabricação de células fotovoltaicas**. 2006. 154 f. Monografia (Pós-graduação Latu Sensu em Fontes Alternativas de Energia) – Departamento de Pesquisa, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2006.

HEINEMANN, Carmo. **Crescimento de monocristais de alumínio pelo método Bridgman**. 1995. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

RODRÍGUEZ SAN SEGUNDO, Hugo-José. **Desarrollo de un reactor epitaxial de alta capacidad de producción para la fabricación de células solares**. 2007. 205 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Telecomunicação) – Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación, Departamento de Electrónica Física, Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2007.

SILVA, Maria Joana da. **Otimização do processo de purificação de materiais por fusão zonal**. 1991. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

_____. **Purificação e caracterização de materiais para aplicações de alta densidade tecnológica**. 1994. 191 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

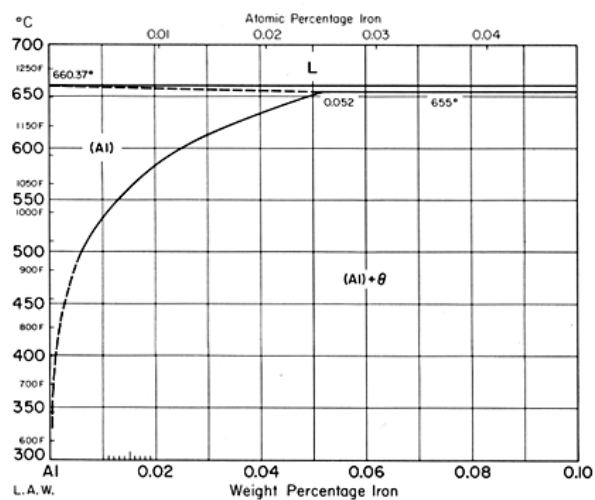
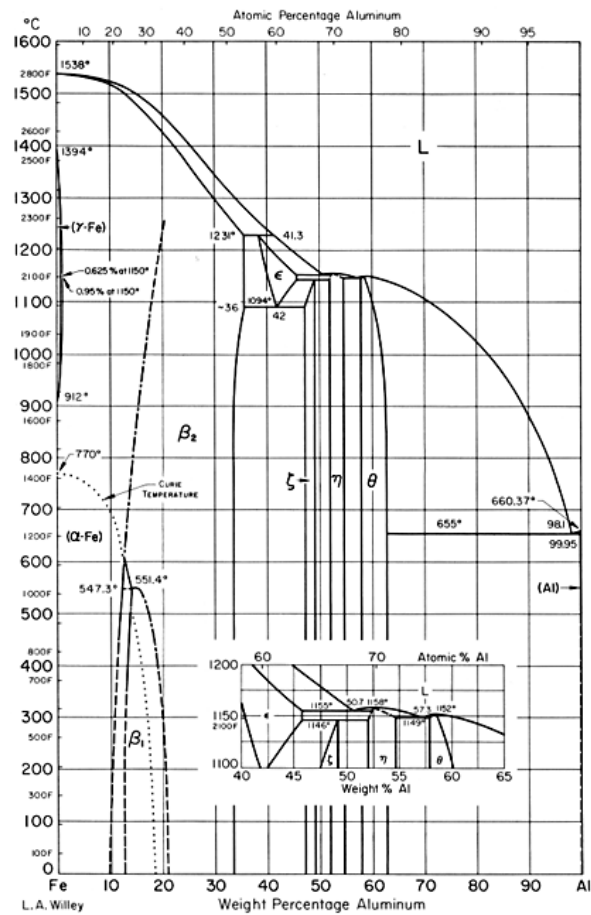
Sites eletrônicos

INFOMET. **Diagramas de fases**. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/diagrama-fases.php>>. Acesso em: 20 mai. 2008.

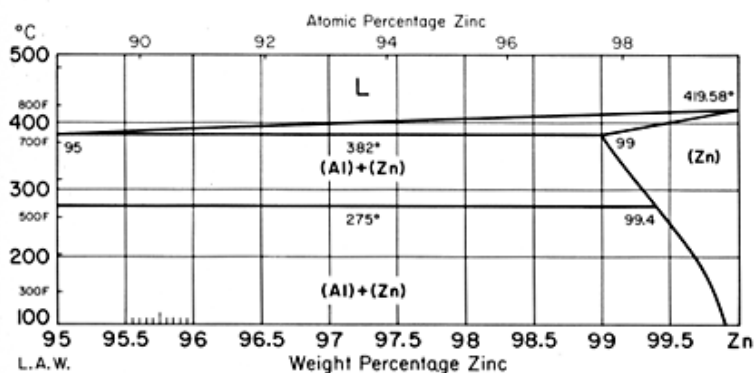
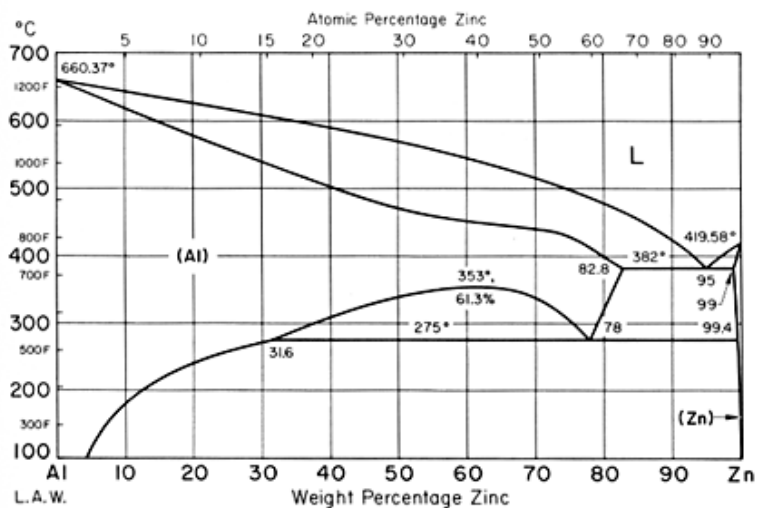
OLIVEIRA, Ana Sofia C. M. D'. **Solidificação**. Disponível em: <[http://demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material%20didatico/tm229/TM229%20apontamentos%20de%20solidificacao%20\(2009\).pdf](http://demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material%20didatico/tm229/TM229%20apontamentos%20de%20solidificacao%20(2009).pdf)>. Acesso em: 20 dez. 2009.

ANEXOS

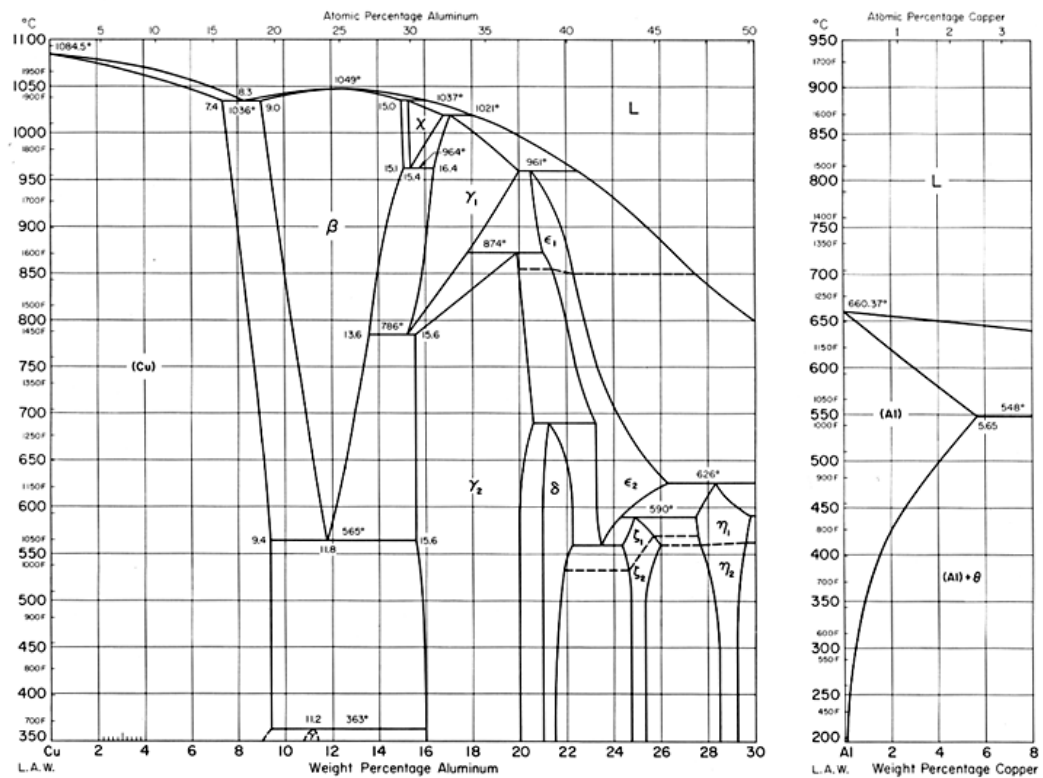
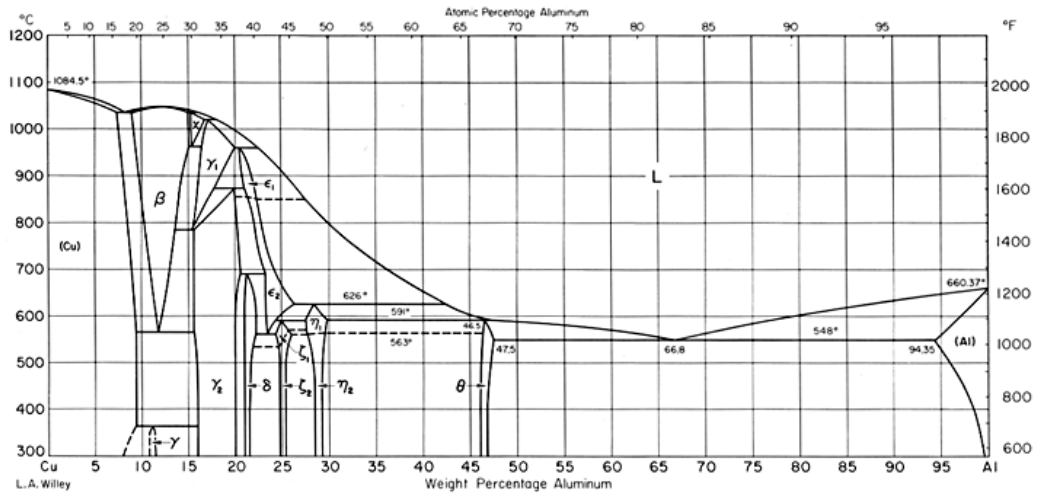
ANEXO A - Diagramas de fases: Al/Fe, Al/Zn, Al/Cu, Al/Si, Al/Zr, Al/Ti, Al/V, Al/Pb.



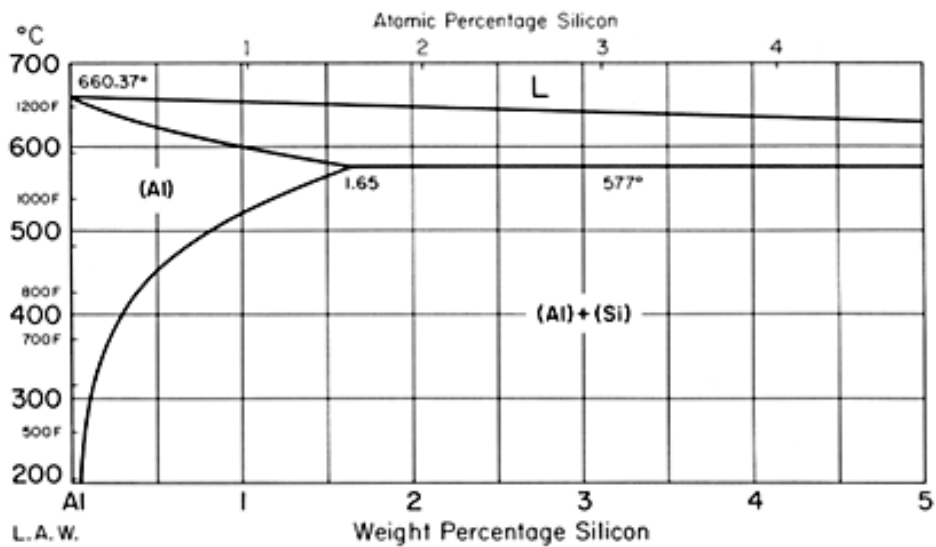
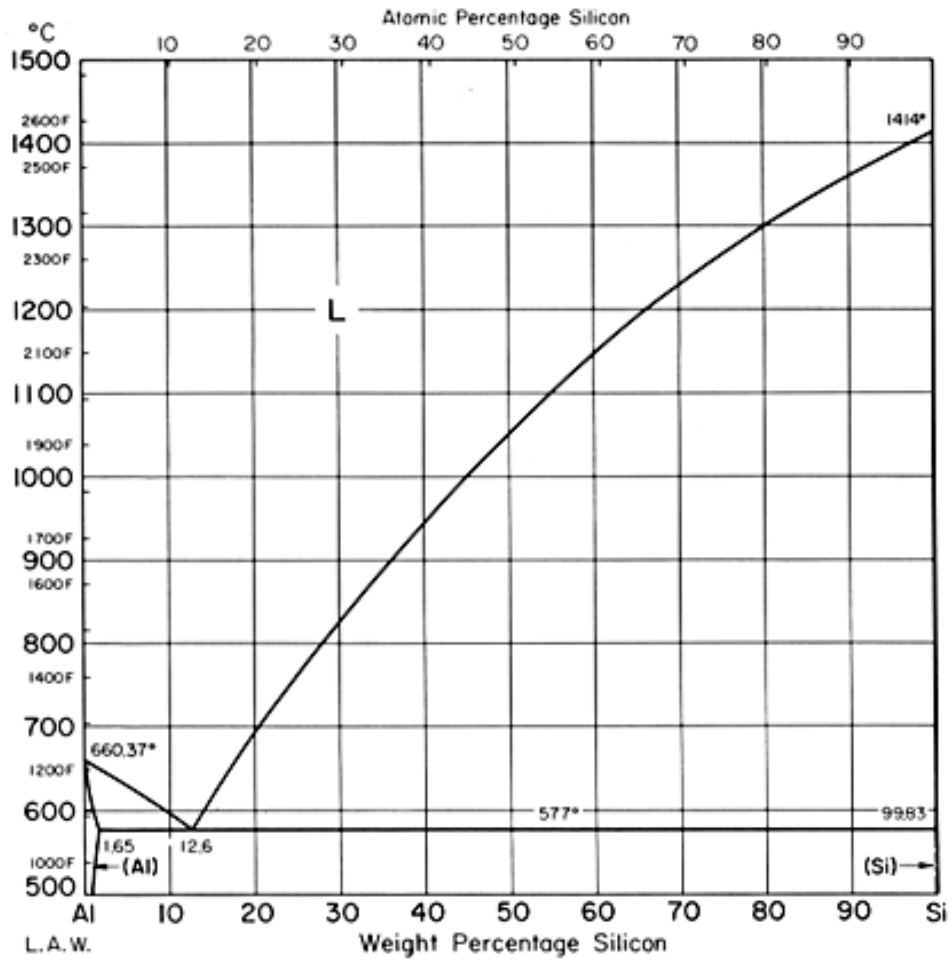
(FONTE <http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php>, consultado em 20/05/2008)



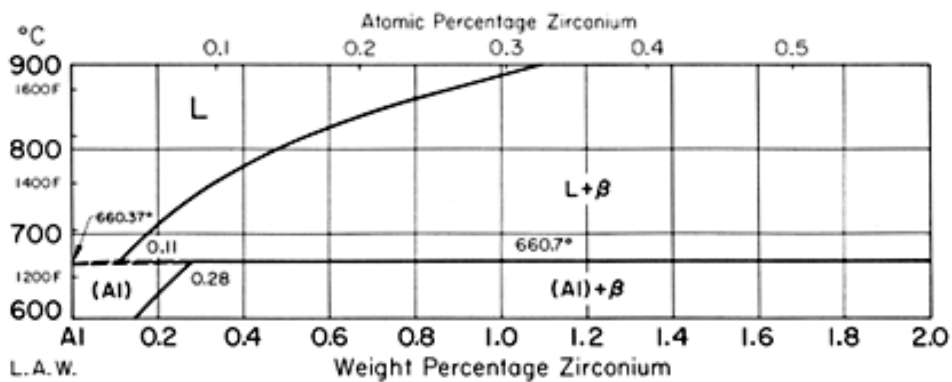
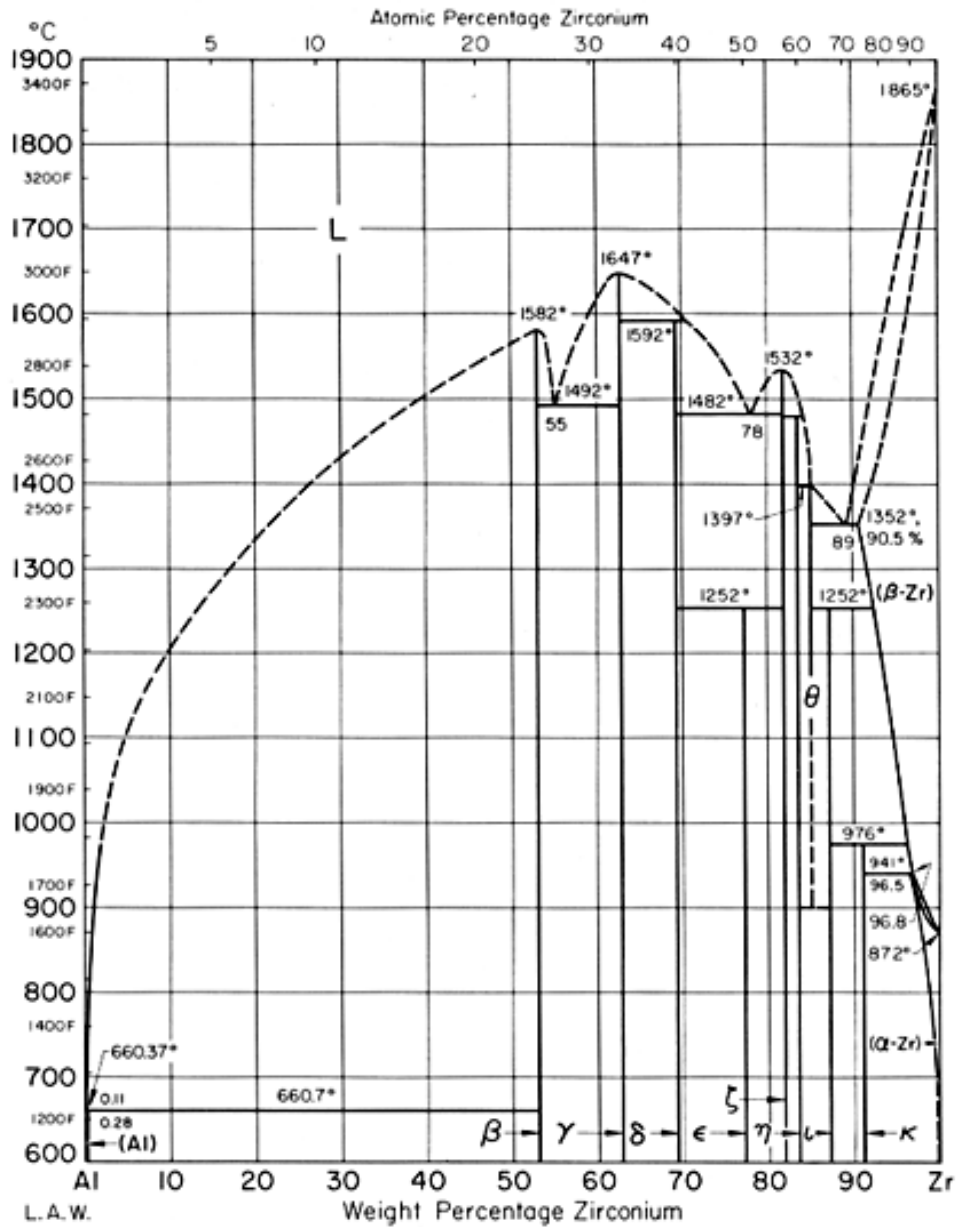
(FONTE <http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php>, consultado em 20/05/2008)



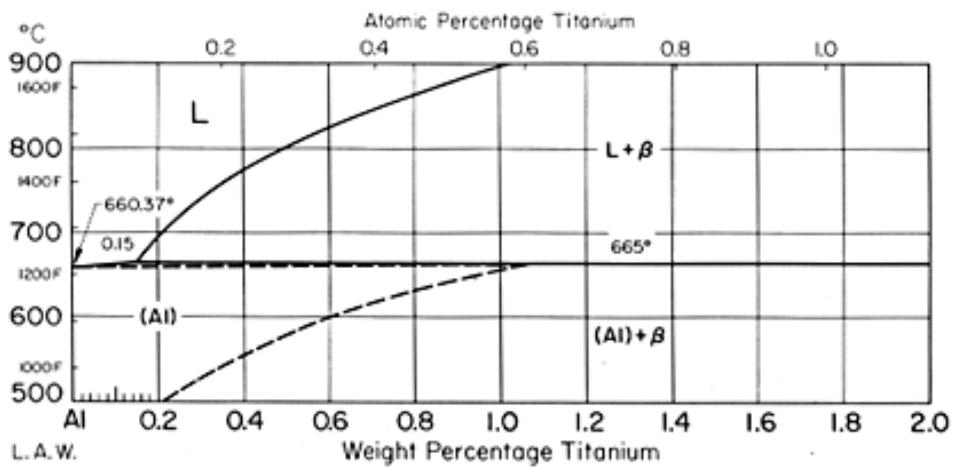
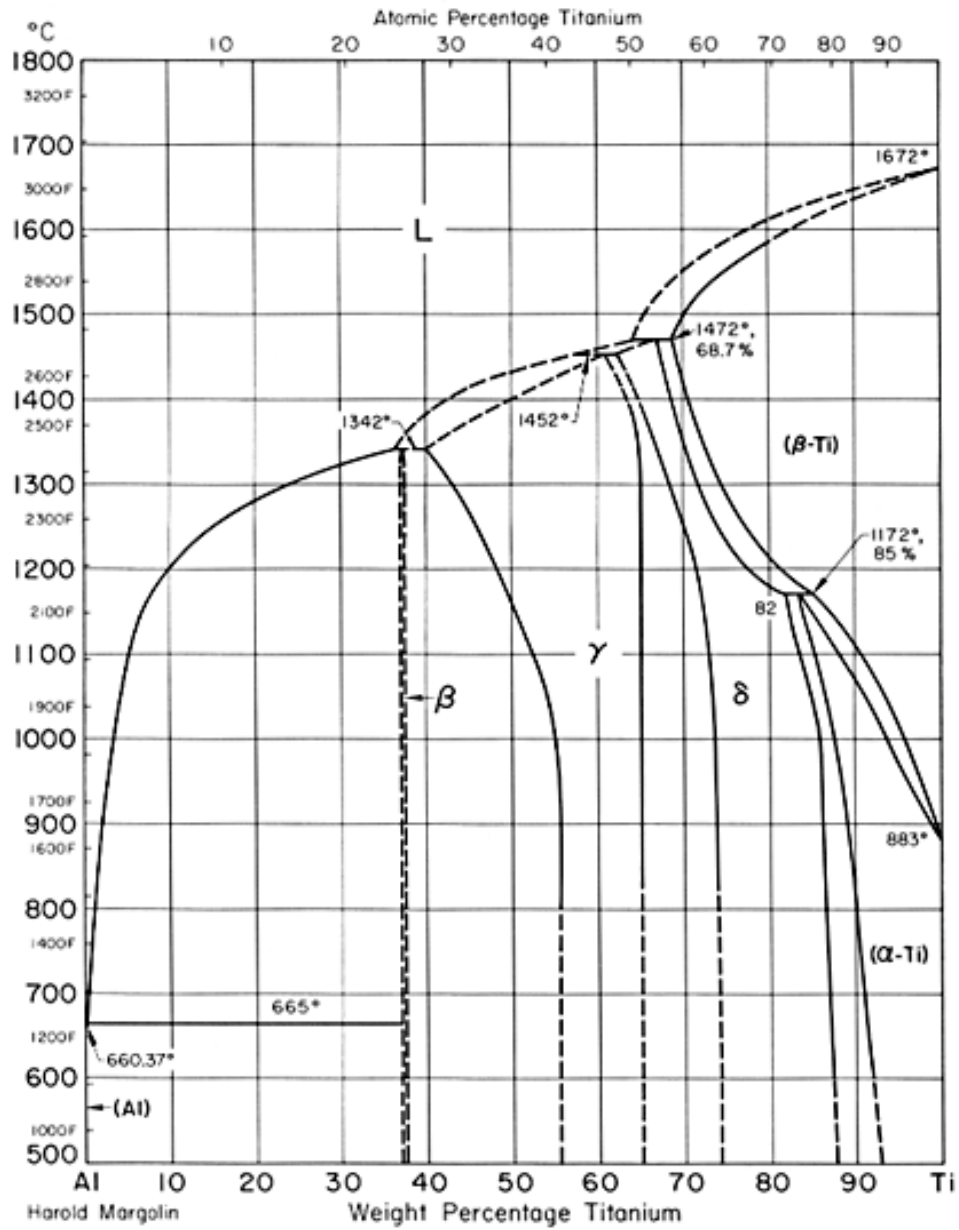
(FONTE <http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php>, consultado em 20/05/2008)



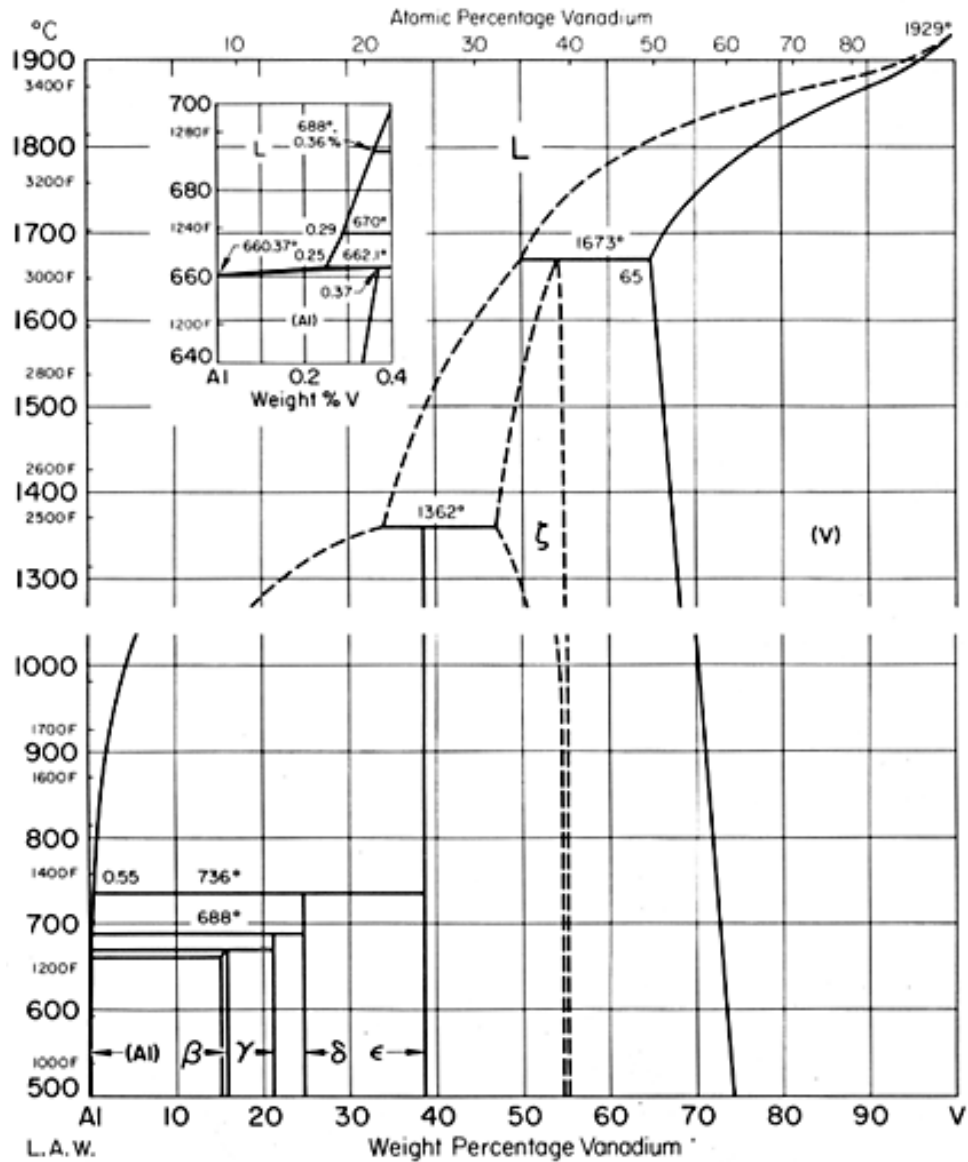
(FONTE <http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php>, consultado em 20/05/2008)



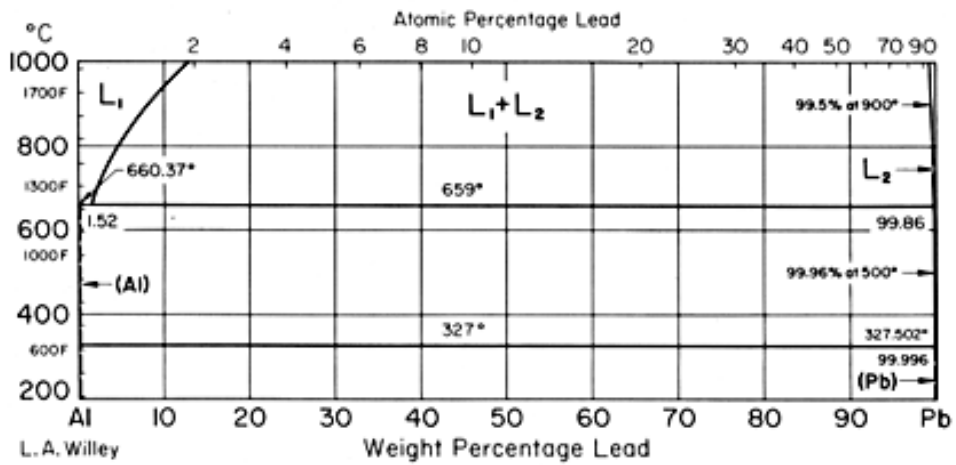
(FONTE <http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php>, consultado em 20/05/2008)



(FONTE <http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php>, consultado em 20/05/2008)



(FONTE <http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php>, consultado em 20/05/2008)



(FONTE <http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php>, consultado em 20/05/2008)