

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Cristalização com zona fundida elétrica

Guilherme Manuel Morais Gaspar

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Cristalização com zona fundida elétrica

Guilherme Manuel Morais Gaspar

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Trabalho realizado sob a supervisão de

Miguel Centeno Brito (FCUL)

Ivo Costa (FCUL)

2012

Resumo

A cristalização de silício por zona fundida elétrica é uma nova técnica de cristalização de baixo consumo energético. Depois de demonstrado o seu princípio de funcionamento, interessa caracterizar o processo e os materiais cristalizados, assim como explorar a janela de funcionamento dos parâmetros operacionais.

Esta dissertação descreve o trabalho realizado no melhoramento da montagem e procedimento experimentais, no desenvolvimento local de novas técnicas de caracterização nomeadamente de medida de densidade de defeitos cristalinos, e na análise do impacto de factores como a corrente aplicada, a velocidade de transição, a espessura da zona fundida na qualidade da amostra final.

Os resultados experimentais revelam que os elevados gradientes térmicos causados por uma zona fundida que concentra uma grande fração da dissipação de energia leva à formação de uma elevada densidade de defeitos cristalinos, equivalente às tradicionais técnicas de crescimento de fitas de silício como a EFG, que limita o tempo de vida dos portadores minoritários das amostras. Uma corrente elétrica maior promove perfis térmicos mais abruptos e portanto maior a densidade de deslocações e outros defeitos cristalinos. Por outro lado, maiores velocidades de cristalização reduzem o tempo para multiplicação de deslocações o que permite obter tempos de vida significativamente superiores. Contudo, a velocidade de cristalização é limitada pela estabilidade da zona fundida. O impacto da espessura da amostra foi também avaliado, observando-se que amostras demasiado finas, i.e. inferiores a 200 μm , apresentam problemas de estabilidade da zona fundida.

Palavras-chave: silício; cristalização; zona fundida eléctrica; tempo de vida; densidade de deslocações

Abstract

Crystallization of silicon by using electric float zone is a new crystallization technique with lowering energy budget. After the proof of concept, it is interesting to characterize the process and crystallization materials as well as to explore the operational window for the different experimental parameters.

This dissertation describes the work on improvement of both the experimental setup and experimental procedure, on the development of new characterization technique namely measuring of crystalline defects density, and analysis of the impact of experimental parameters such as the applied current, the crystallization velocity and the float zone thickness on the final quality of the samples.

Experimental results have shown that the high thermal gradients caused by a float zone that concentrates a large fraction of the dissipated energy leads to the formation of high density of crystalline defects, similar to traditional growth techniques of silicon ribbons, such as the EFG technique, which is a limiting factor for minority carrier lifetime of the samples. An higher electric current promotes abrupt thermal profiles and therefore higher dislocation densities. On the other hand, higher crystallization velocities lower the time available for dislocation multiplication, allowing a significant increase of lifetime. However, the velocity of crystallization is limited by the stability of the float zone. The impact of the sample thickness is also evaluated; samples with less than 200 μm smaller have shown some stability issues on the float zone.

Key-words: silicon; crystallization; electric float zone; lifetime; dislocation density

Agradecimentos

Gostaria de expressar a minha gratidão aos meus orientadores, Professor Miguel Centeno e Ivo Costa, pelos bons resultados obtidos e pelo ambiente de trabalho sempre em amizade. Um agradecimento especial ao Professor Centeno que, durante os últimos tempos, me aconselhou da melhor forma e nunca desistiu de me incentivar a fazer o melhor.

Um agradecimento especial ao Professor Jorge Alves, pelos conselhos e palavras-chave mascaradas com sorrisos e boa disposição. Aos restantes elementos do SESUL que em tudo ajudaram e partilharam. Gostaria de agradecer também ao Professor Lobato por ter sido o meu primeiro orientador e por me ter ajudado a encontrar o caminho da ciência. Ao Ivo Bernardo pela ajuda com a eletrónica que tanto se traduziu nos bons resultados.

Estou muito grato à minha família pela incondicional educação que recebi e pela indicação da direção certa a seguir. Pelos bons e menos bons momentos que sempre partilharam comigo e fizeram parte da minha construção como pessoa.

Ao Mário Pó pela amizade e companheirismo que me têm feito crescer pessoalmente e profissionalmente. Pelos momentos, repletos de sorrisos e boa disposição que ajudaram nas melhores e piores alturas. Um ‘muito obrigado’ à Joana Alves pela partilha de alegria e boa disposição. Um agradecimento especial ao Diogo Lourenço pelos abraços e diálogos construtivos desde o primeiro ao último dia de faculdade.

Por último, e não menos importantes, aos amigos da minha aldeia que cresceram comigo. São por isso uma parte de mim e daquilo em que me tornei, fruto daquilo que eles próprios eram e são.

Índices

1.	Introdução.....	1
1.1	Motivação.....	1
1.2	Cristalização por zona fundida.....	1
1.3	Cristalização por zona fundida elétrica.....	3
1.4	Organização da tese.....	5
2.	Método.....	6
2.1	Cristalização por zona fundida elétrica.....	6
2.1.1	Montagem experimental.....	6
2.1.1.1	Campânula.....	6
2.1.1.1.1	Porta amostras.....	6
2.1.1.1.2	Circuito elétrico.....	7
2.1.1.1.2.1	Sistema de deslocamento do espelho.....	11
2.1.1.1.3	Sistema de gases.....	12
2.1.1.1.4	Sistema de arrefecimento.....	13
2.1.1.2	Instrumentação.....	14
2.1.1.2.1	Controlo do movimento do espelho.....	14
2.1.1.2.2	Registo de parâmetros elétricos.....	16
2.1.1.2.3	Registo de imagens.....	17
2.1.2	Procedimento experimental.....	17
2.1.2.1	Preparação das amostras.....	17
2.1.2.1.1	Processo de limpeza.....	17
2.1.2.1.2	Estimativa da espessura.....	18
2.1.2.1.3	Fotografia da amostra.....	18
2.1.2.2	Montagem das amostras.....	18
2.1.2.3	Cristalização.....	19
2.2	Caracterização.....	20
2.2.1	Caracterização térmica.....	20

2.2.2	Largura da zona fundida.....	21
2.2.3	Espessura das amostras.....	21
2.2.4	Medida de tempos de vida.....	23
2.2.4.1	Fotocondutância por micro-ondas.....	23
2.2.5	Fotoluminescência.....	24
2.2.6	Densidade de deslocamentos.....	25
2.2.6.1	Procedimento.....	27
2.2.6.1.1	Polimento mecânico.....	27
2.2.6.1.2	Polimento químico.....	29
2.2.6.1.3	Medida de densidade de deslocamentos.....	31
3.	Resultados.....	33
3.1	Caracterização térmica.....	33
3.2	Largura da zona fundida.....	37
3.3	Cristalização típica.....	39
3.3.1	Região cristalizada.....	39
3.3.2	Óxido.....	40
3.3.3	Espessura.....	41
3.3.4	Tempo de vida.....	43
3.3.5	Deformação plástica.....	44
3.3.6	Caracterização elétrica.....	45
3.4	Exploração da janela de funcionamento.....	48
3.4.1	Efeito da corrente elétrica.....	48
3.4.2	Efeito da velocidade.....	50
3.4.3	Efeito da espessura.....	51
3.5	Fotoluminescência.....	54
3.6	Óxido de silício.....	55
3.7	Análise de contaminação.....	57
4.	Conclusão.....	58
5.	Referências.....	60

1. Introdução

1.1 Motivação

O silício é o material semiconductor dominante para o uso em dispositivos de conversão fotovoltaica. A maioria das aplicações requer materiais cristalinos na forma de bolachas, que normalmente são cortadas a partir de um lingote. Células solares com alta eficiência requerem silício monocristalino de alta perfeição cristalográfica (produzido pelo método de Czochralski [Nakajima *et al.*, 2009] ou Float Zone [Nakajima *et al.*, 2009]) enquanto células solares de menor eficiência e menor custo são produzidas a partir de bolachas de silício multicristalino. Mais de 50% do mercado fotovoltaico é dominado por silício multicristalino proveniente do corte de lingotes cristalizados por método de solidificação direcional [Arnberg *et al.*, 2012]. Folhas de silício podem ser crescidas diretamente de silício fundido, evitando perdas de material na fase de corte (mais de metade do material original). As técnicas denominadas de Edge Defined Growth (EFG) [Nakajima *et al.*, 2009] e String Ribbon (SR) [Nakajima *et al.*, 2009] são as mais conhecidas na produção de folhas silício. A redução das perdas associadas ao passo de corte é contrabalançada por uma qualidade relativa inferior do material final devido à presença de materiais contaminantes (e.g. carbono), e custos associados às dificuldades no controlo do processo [Kalejs, 2002].

A técnica de cristalização por zona fundida elétrica apresenta potenciais vantagens na produção de folhas de silício para aplicação em células solares fotovoltaicas, tais como:

- Dispensa do processo de corte (como outras técnicas de produção de folhas de silício) e reduzido consumo energético devido à potência elétrica ser concentrada diretamente na zona fundida;
- Material de potencial elevada qualidade, devido ao fato do material fundido nunca contactar com materiais contaminantes, bem como pela potencial existência do efeito de segregação elétrica, que poderá incrementar o processo de limpeza do material original, face ao muito utilizado processo de cristalização por zona fundida ótica.

Desta forma, esta técnica apresenta-se promissora no que toca ao custo de produção de folhas de silício, bem como à qualidade do produto final [Costa *et al.*, 2012].

1.2 Cristalização por zona fundida

Desde que foi descrita por Pfann [Pfann, 1966], o conceito de zona fundida tem sido extensamente usado para purificação de material. A zona fundida designa uma família de técnicas de modificação da distribuição de impurezas solúveis ou solutos em materiais cristalinos. Em todos estes métodos, uma fina zona fundida percorre lentamente uma amostra sólida, redistribuindo o material ao longo da amostra. Quando usado para aumentar o grau de separação entre soluto e solvente, o processo é chamado de refinamento por zona fundida. Cristalização por zona fundida é também um método para crescimento de mono-cristais, em particular pela técnica de Zona Flutuante [Vallêra *et al.*, 2007].

A microestrutura do material de base determina a estrutura de defeitos no material cristalizado, onde os defeitos existentes no material inicial propagam-se pelo material cristalizado por zona fundida ótica. A largura máxima dos grãos é da mesma ordem de grandeza do material original, e inferior para velocidades elevadas (> 20 mm/min) devido ao encurvamento da interface de solidificação. Os grãos são tipicamente muito alongados na direção de cristalização e muito mais pequenos junto aos bordos. Grãos de forma e estrutura defeituosa encontram-se sobretudo junto aos bordos por este ser um local de elevada nucleação contínua devido ao contacto com grãos não fundidos e também devido às maiores tensões induzidas pela curvatura do perfil de temperatura. Frequentemente existe apenas fusão superficial de um grão o que leva ao crescimento destes sobre grãos inferiores, traduzindo-se em uma zona com elevada densidade de defeitos [Henriques, 2002].

A densidade de deslocamentos apresenta grande heterogeneidade, não existindo relação evidente entre a velocidade de cristalização e a densidade de deslocamentos [Holt *et al.*, 2007]. Nesta técnica de cristalização são normalmente encontrados diversos outros tipos de defeitos, caso de *stacking faults*, resultado da dilatação diferencial pela presença de precipitados [Henriques, 2002].

Por outro lado, impurezas em amostras de silício originam níveis energéticos adicionais às bandas de valência e de condução, aumentando a taxa de recombinação dos portadores de carga, afetando fortemente as propriedades eletrônicas dos materiais e a eficiência da célula solar, como produto final [Coletti *et al.*, 2011]. O ferro é a impureza metálica dominante em bolachas de silício e por esta razão a mais estudada [Coletti *et al.*, 2008]. A figura 1 representa a conteúdo em metais, mais comumente encontrados, em três diferentes tipos de técnica de produção de amostras de silício multicristalino. A figura representa dados obtidos para técnicas de produção de silício multicristalino através de EFG e SR, no caso de fitas, e Ribbon Growth on Substrate (RGS) [Apel *et al.*, 2002] e SiliconFilm [Jonczyk *et al.*, 2004] no caso de folhas. Através da figura é possível verificar que, por exemplo, em amostras de silício multicristalino produzido a partir de lingotes, a concentração em ferro situa-se na banda dos 10^{13} - 10^{15} átomos. cm^{-3} , verificando-se principalmente na forma intersticial ou na forma de complexos conjugados com outros defeitos [Buonassisi *et al.*, 2006].

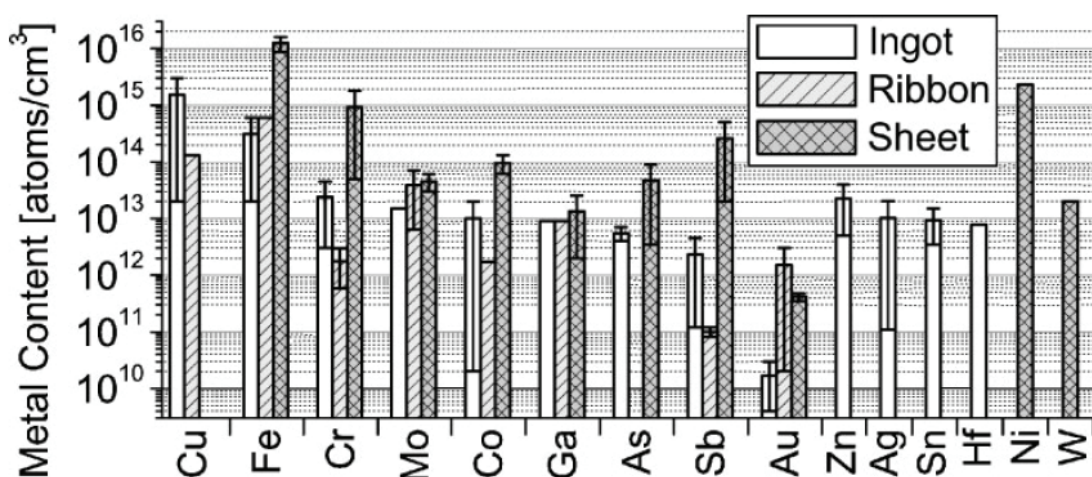


Figura 1: Conteúdo em metais de lingote, fitas e folhas [Buonassisi *et al.*, 2006].

A segregação é uma parte integral do processo de purificação do silício, onde a maioria das impurezas tendem a migrar para o líquido durante o crescimento, deixando o sólido com grau de pureza superior ao inicial. O grau de purificação para uma impureza em específico é dado pelo seu coeficiente de segregação, que normalmente é inferior a 1. A solubilidade de impurezas no silício depende da dimensão do átomo, no qual o seu coeficiente de segregação está intrinsecamente correlacionado com este fator. Com um aumento da dimensão do átomo correspondente de cada impureza, a sua solubilidade no silício normalmente diminui, significando que impurezas com átomos de grandes dimensões têm mais dificuldade de incorporação na rede cristalina, levando a menores coeficientes de segregação. Na prática, o coeficiente de segregação é também afetado pelo coeficiente de difusão de impurezas para o líquido, bem como das condições físicas do crescimento do cristal. A segregação de impurezas tende a ocorrer ao longo da direção de cristalização do material.

1.3 Cristalização por zona fundida elétrica

O conceito físico por detrás do processo da zona fundida elétrica é o da geração de um capilar fundido por efeito de retroação positiva da corrente elétrica que atravessa o material e se concentra na região mais quente. Este fenómeno deve-se ao facto da condutividade elétrica do material semiconductor aumentar com a temperatura, levando ao aumento da densidade de corrente que passa na zona mais quente da amostra [Vallêra *et al.*, 2007]. A figura 2 mostra a variação da condutividade elétrica e térmica do silício em função da temperatura.

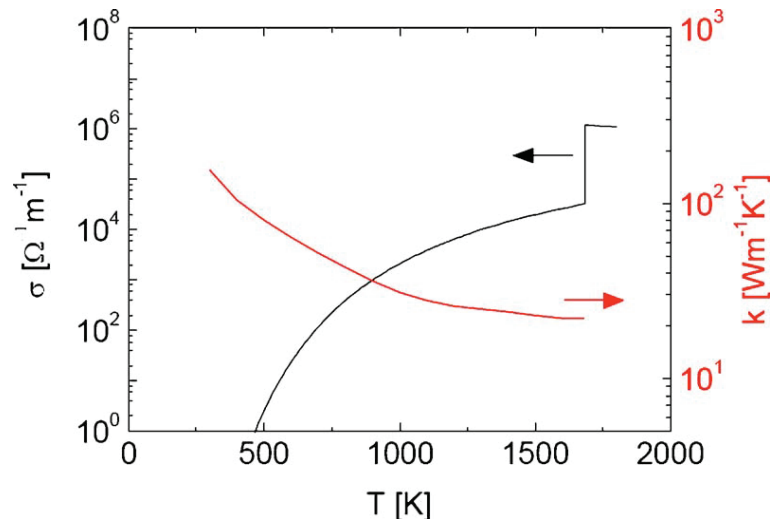


Figura 2: Condutividade elétrica do silício como função da temperatura (linha preta) e condutividade térmica do silício com função da temperatura (linha vermelho) [Vallêra *et al.*, 2007].

Este efeito é reforçado no caso do silício porque a condutividade elétrica do silício líquido é cerca de 20 vezes maior que a do sólido à mesma temperatura, o que leva a que a corrente se concentre na região líquida ao invés da região sólida. Acima de um valor crítico de corrente (que depende da geometria e das condições térmicas da experiência), o aquecimento localizado por efeito de Joule é tal que leva à formação de um capilar líquido com alguns décimos de milímetro de espessura [Brito *et al.*, 2009]. Estes capilares elétricos fundidos são intrinsecamente estáveis e uniformes ao longo do seu comprimento devido ao aquecimento por efeito de Joule que corrigirá automaticamente qualquer alteração na sua forma [Costa *et al.*, 2012]. A figura 3 representa um exemplo de secção de uma zona fundida elétrica. Segundo [Costa, 2008], a temperatura do sólido a cerca de 1 mm da zona fundida é de 1200°C, a temperatura da zona fundida corresponde à temperatura do silício líquido, 1412°C, enquanto a temperatura junto ao bordo da amostra se encontra a 500°C.

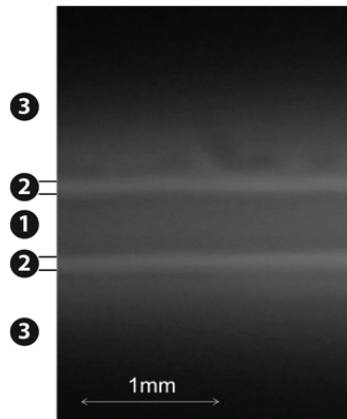


Figura 3: Detalhe de uma fotografia da zona elétrica fundida. A zona elétrica fundida (1) é mais escura que o sólido da região adjacente (2) devido ao líquido ter menor emissividade. Fora da zona fundida (3) a temperatura do silício sólido é menor e assim menos brilhante [Costa *et al.*, 2012].

A cristalização de uma amostra é possível aplicando uma corrente elétrica contínua ao material de forma a criar uma zona fundida elétrica, bem como o fornecimento de um gradiente térmico através uma fonte móvel de calor, que causará o varrimento vertical da zona fundida ao longo da amostra. Este processo resulta na cristalização e refinamento de impurezas no material original. Uma forma simples de impor um gradiente de temperatura externo sobre a superfície de uma amostra a cristalizar, pode ser utilizando espelhos elípticos para focar radiação proveniente de lâmpadas de halogéneo. O conjunto lâmpada-espelho apresenta movimento vertical imposto por um motor, permitindo que o foco de temperatura percorra toda a amostra, cristalizando-a. A focagem de radiação proveniente de uma lâmpada é em tudo semelhante ao processo de zona fundida ótica, apenas diferindo na potência da lâmpada. No caso da cristalização por zona fundida elétrica, a fonte externa de temperatura apenas é necessária para criar uma perturbação térmica sobre a superfície da amostra e não para fundir o material, como se verifica no caso da cristalização ótica. A montagem experimental é representada pelo esquema da figura 4 que inclui os principais constituintes da montagem e as grandezas elétricas que são medidas durante todos o processo. A figura 5 representa uma imagem de uma amostra de silício cristalizada após a aplicação do método de zona fundida elétrica.

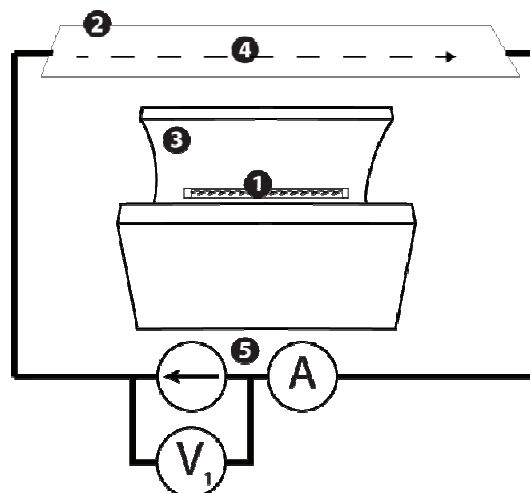


Figura 4: Esquema montagem experimental. A radiação da lâmpada (1) é focada sobre a amostra (2) por um espelho elíptico (3) pré-aquecendo a amostra e assim facilitando a concentração de corrente (4). A corrente elétrica é fornecida por uma fonte de potência com tensão e corrente monitorizada (5) [Costa *et al.*, 2012, adaptado].

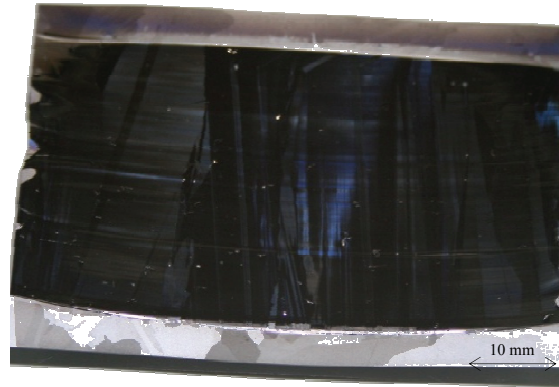


Figura 5: Exemplo de uma cristalização pelo método de zona fundida elétrica.

1.4 Organização da tese

De acordo com os objetivos apresentados anteriormente, no capítulo 2 descreve-se a montagem e procedimento experimentais, resumindo o ponto da situação do início do projeto e detalhando as alterações realizadas no âmbito deste trabalho. Para a exploração da janela de parâmetros e otimização do processo, é necessário proceder à caracterização detalhada das amostras, nomeadamente as suas propriedades elétricas e cristalográficas, pelo que as técnicas utilizadas para o efeito também são descritas.

O capítulo 3 apresenta os resultados experimentais, nomeadamente o impacto dos diferentes parâmetros operacionais na qualidade das amostras. Estes resultados são em seguida interpretados no mesmo capítulo considerando a história térmica das amostras. Finalmente, descreve-se o estudo preliminar de segregação de impurezas por zona fundida elétrica.

2. Método

2.1 Cristalização por zona fundida elétrica

2.1.1 Montagem experimental

O trabalho experimental descrito nesta tese foi desenvolvido numa montagem experimental já existente, previamente descrita em [Costa, 2008]. Para melhor compreensão do trabalho realizado, resume-se a seguir as suas principais características.

2.1.1.1 Campânula

A cobertura do espaço experimental é constituído por um cilindro em bronze com 266 mm de diâmetro interior e uma altura de aproximadamente 195 mm, o que define o volume de câmara em ambiente controlado, disponível para albergar o material necessário para o desenrolar de qualquer experiência [Costa, 2008].

2.1.1.1.1 Porta amostras

Os porta-amostras têm diversas funções:

- 1) Função de suporte dos elétrodos de lâ de grafite e da montagem experimental;
- 2) Fixação e alinhamento da montagem;
- 3) Transferência elétrica para os elétrodos;

Os porta-amostras são constituídos por alumínio. A sua boa maleabilidade (fácil construção) e elevada refletividade (reduzido aquecimento) levam a que este fosse um bom material para a função referida. Os porta-amostras são arrefecidos por contacto da estrutura com água corrente através de tubos que se encontram ligados a estes. A figura 6 representa um dos porta-amostras da montagem experimental, tendo estes uma altura de 100 mm, largura e profundidade de abertura de aproximadamente 10 mm.

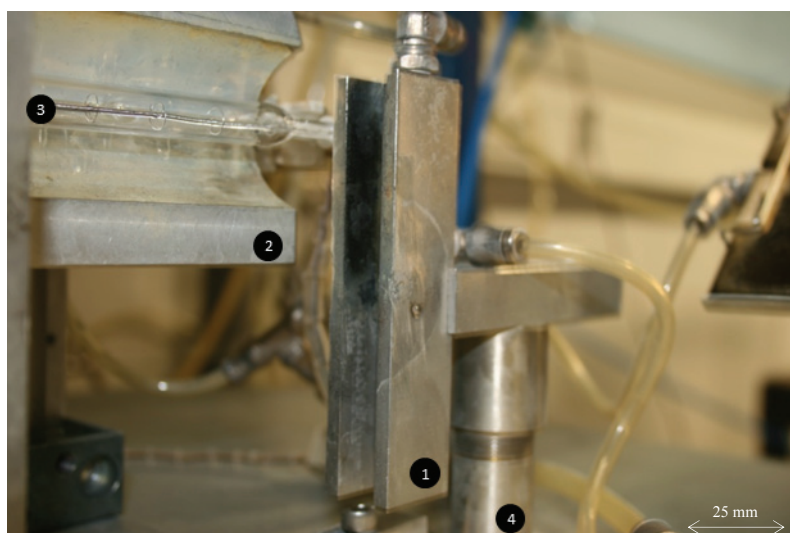


Figura 6: Imagem de (1) um dos dois porta-amostra da montagem experimental bem como (2) espelho parabólico, (3) lâmpada de halógeno e (4) base de apoio cilíndrica.

2.1.1.1.2 Circuito elétrico

Na montagem experimental utilizada para cristalização por zona fundida elétrica, serão necessários vários circuitos elétricos, entre os quais se destacam o circuito de alimentação da lâmpada de filamento e o circuito de alimentação e medição de corrente e tensão. Existe também a destacar o circuito de alimentação da parte mecânica e eletrônica que inclui a alimentação do motor, bem como a alimentação da eletrônica de controlo do movimento do conjunto ótico.

A figura 7 representa o circuito equivalente simplificado associado à montagem da amostra. A fonte corresponde a uma fonte controlado de corrente contínua (modelo Sorensen DCS55-55E, tensão máxima de 55V e corrente máxima de 55 A), R_{si} representa a resistência da amostra de silício e R_s representa a resistência série, resultado sobretudo da resistência de contacto entre elétrodos, lã de grafite e silício. Após a formação de zona fundida, a resistência total equivalente ao silício correspondente ao paralelo entre as duas resistências, a resistência do líquido e a resistência do sólido, (resistência de um paralelo é sempre menor que a menor das resistências). A resistência associada ao silício líquido é muito menor que a resistência associada ao silício sólido. Desta forma, quanto menor a resistência do liquido, menor é a resistência equivalente. Para futura análise de cada experiência é necessário monitorizar os parâmetros mais importantes, caso da tensão aos terminais dos contactos e da corrente à saída da amostra. O esquema da figura 7 representa também um voltímetro e um amperímetro, introduzidos na montagem experimental para medição local das grandezas mencionadas.

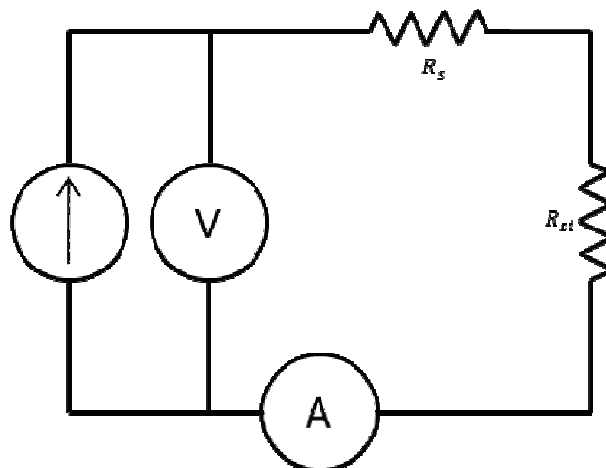


Figura 7: Circuito equivalente simplificado associado à montagem da amostra.

A figura 8 traduz esquematicamente o circuito equivalente simplificado de controlo do movimento do conjunto ótico. O circuito é constituído por caixas representativas dos diversos sistemas, caso do motor (C_m), Arduino (C_a) controlador do motor (C_m) e ventoinha de arrefecimento (C_v). Foi necessário instalar uma ventoinha de arrefecimento auxiliar, para evitar a degradação do sistema eletrónico devido às elevadas temperaturas resultantes do elevado tempo de funcionamento do sistema eletrónico em contínuo. Excetuando o motor, todos os elementos do circuito são alimentados a 12V, o que se traduz num paralelismo entre todos os componentes e a fonte de tensão. A tensão de alimentação do motor é assegurada pelo controlador, sendo variável consoante a parametrização do controlador e desempenho do mesmo.

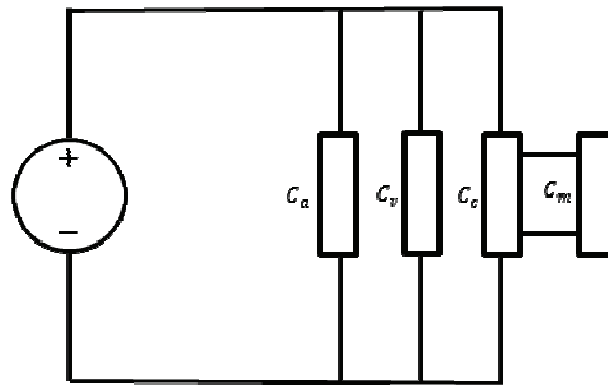


Figura 8: Circuito equivalente simplificado associado ao controle de movimento do sistema ótico.

De forma a criar um gradiente externo de temperatura sobre a amostra, é necessário ter-se uma fonte de radiação. Desta forma, é utilizado uma lâmpada de halógeno de filamento linear com aproximadamente 100 mm de comprimento e 1000 W de potência (OSRAM 230V/1000W Ref. 64580). A distribuição da radiação proveniente da lâmpada é então focada sobre a amostra a cristalizar. A tensão utilizada na alimentação da lâmpada é variável ao longo da experiência (levará consequentemente à variação da potência), através de um autotransformador.

A distribuição da radiação sobre a superfície da amostra deve ser focada apenas em uma linha para que facilite tanto a formação da zona fundida como a sua homogeneidade ao longo de uma linha horizontal. Caso a zona quente sobre a amostra tenha uma largura demasiado elevada, não é possível obter um elevado gradiente de temperatura ao longo da amostra e assim a zona fundida elétrica terá uma forma não homogênea ao longo da zona quente. Este facto não é propício a uma cristalização completa e controlada. Desta forma, é necessário concentrar a radiação proveniente da lâmpada em uma linha horizontal sobre a amostra. Para isso incorporou-se um espelho parabólico linear acoplado à lâmpada, onde a focagem da mesma é feita manualmente por movimentação da estrutura mecânica-ótica. Através da figura 9 podemos verificar o esquema representativo do posicionamento dos vários constituintes do sistema ótico. Neste esquema, os constituintes do sistema são representados por linhas contínuas. O espelho apresenta 100 mm de comprimento e provém de uma elipse de raio maior 25 mm e raio menor 18.5 mm. O esquema é representado na figura pela elipse a tracejado. O espelho utilizado nas experiências corresponde à linha contínua a preto e apresenta distância focal de 8.3 mm (distância entre a extremidade da elipse de menor raio e o foco mais próximo). Metade da sua abertura apresenta dimensão inferior ao raio menor, com aproximadamente 18 mm. A lâmpada foi colocada sobre um dos dois pontos focais da elipse esquematizada. A linha vertical contínua demonstra a superfície ao qual se pretende estudar a distribuição da radiação. O círculo a negro representa o filamento da lâmpada de diâmetro 1 mm.

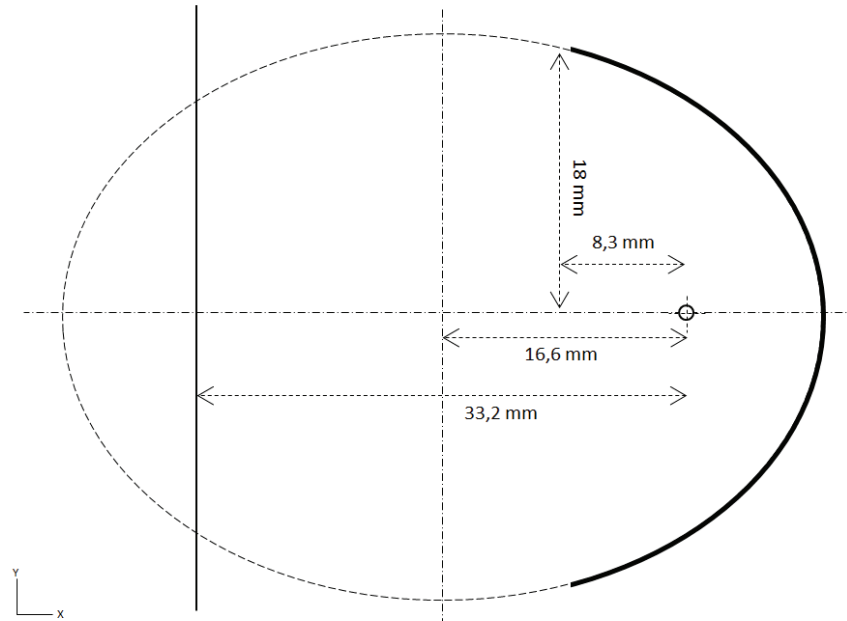


Figura 9: Esquema da posição relativa dos vários constituintes do sistema óptico (linhas contínuas). A figura inclui ainda o esquema da elipse original do qual foi extraído o espelho utilizado e a superfície a estudar (linha contínua vertical).

Através das dimensões da estrutura e posicionamento do filamento em relação ao espelho, foi possível simular a distribuição da radiação sobre a superfície à distância de 33.2 mm (o outro ponto focal). Esta simulação foi realizada através do programa ZEMAX [ZEMAX]. A figura 10 representa a distribuição da radiação concentrada sobre a superfície de dimensão 50x40 mm².

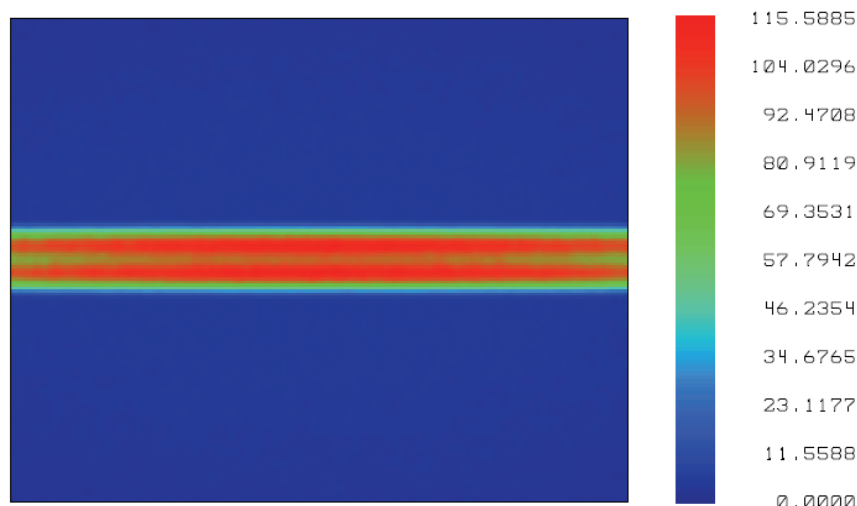


Figura 10: Simulação do perfil térmico sobre uma superfície de dimensões 50x40 mm² utilizando *software* ZEMAX. A escala de cores apresentada designa irradiância (unidades de W/cm²).

A figura 11 apresenta a distribuição vertical da radiação sobre a superfície em estudo. A imagem resulta da justaposição de dois picos de intensidade não perfeitamente alinhados pelo que se verifica que existe menor intensidade de radiação no centro do foco do que nas zonas imediatamente adjacente a este. Segundo esta simulação, a zona focal apresenta aproximadamente 10 mm de largura. A figura 12 apresenta uma visão frontal e parcial da montagem experimental, onde é possível verificar o posicionamento do sistema ótico.

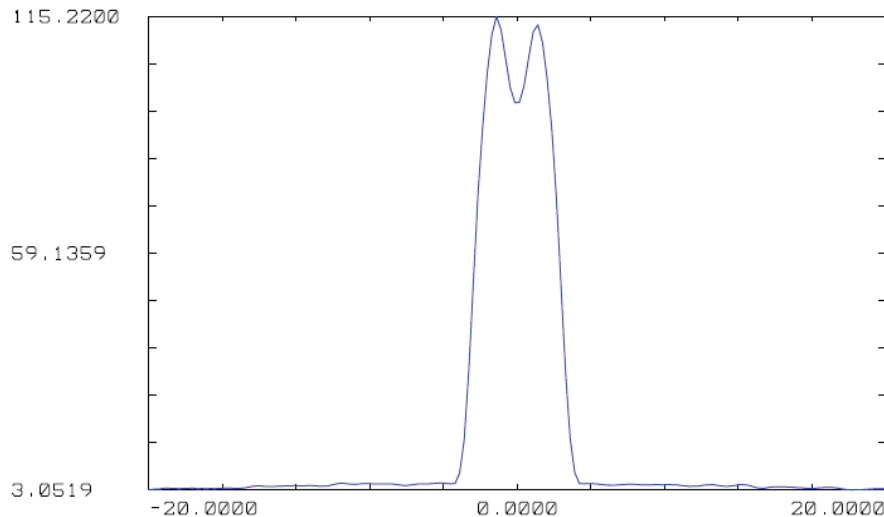


Figura 11: Simulação do perfil térmico sobre uma linha vertical da superfície considerada, utilizando *software* ZEMAX. O eixo vertical designa Irradiância (unidades de W/cm^2) enquanto o eixo horizontal designa distância em relação ao centro do foco (unidades de mm).

Assim é possível obter um gradiente de temperatura relativamente elevado à superfície de cada amostra, já que a radiação é concentrada numa linha horizontal com aproximadamente 10 mm de largura. É ao longo desta zona que se forma a zona fundida, sendo então possível controlar o movimento da mesma ao longo da amostra pelo movimento conjunto do sistema ótico. O perfil de temperatura à superfície da amostra é menos acentuado devido ao facto da distribuição da radiação resultar da sobreposição da componente focada e difusa. A radiação difusa resultada da reflexão da radiação direta proveniente da ampola da lâmpada, ou proveniente de múltiplas reflexões na amostra e noutras estruturas, como é o caso das extremidades do forno e das estruturas adjacentes à amostra.

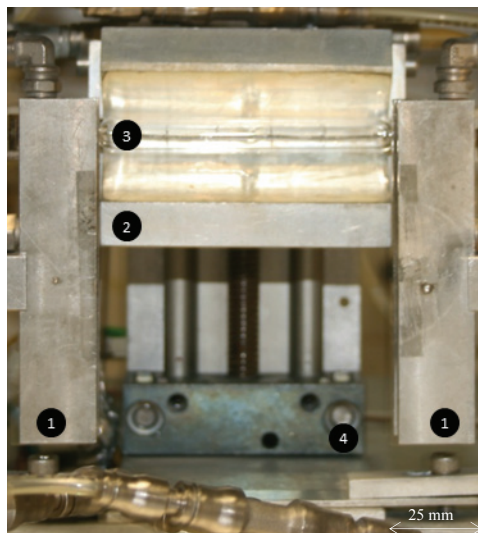


Figura 12: Imagem parcial da montagem experimental, que inclui (1) porta-amostras, (2) espelho parabólico, (3) lâmpada de halógeno e (4) base de suporte da estrutura.

Durante a experiência, a amostra ao passar à fase plástica (antes e depois da formação da zona fundida) deformando-se mecanicamente para aliviar tensões, o sistema deixa de permanecer focado nomeadamente na região central.

2.1.1.1.2.1 Sistema de deslocamento do espelho

Para cristalizar amostras de silício, tendo em conta a organização da montagem experimental, é necessário que o sistema ótico seja transportado verticalmente (no sentido da cristalização). O sistema mecânico é interno ao forno, logo será necessário ter um sistema compacto e que se adeque ao reduzido espaço disponível. O sistema mecânico foi substituído e é em parte composto por um motor com *Encoder* [Pololu1], alimentado por um controlador [Pololu2]. O motor apresenta as dimensões referidas em [Pololu1], alimentado por tensão contínua entre 3.5 e 20 V e contendo um caixa redutora de 1:67. A caixa de redução está acoplada ao motor e é necessária para obter reduzidas velocidades. De forma a impedir a sua degradação construiu-se uma estrutura em alumínio para que este encaixe no seu interior e seja arrefecido pelo circuito de arrefecimento. A integração de *Encoder* no motor permite o controlo ativo deste. A figura 13 apresenta uma imagem geral do motor, destacando-se o *Encoder*, na parte traseira do mesmo. O *Encoder* é constituído por dois sensores efeito *Hall* [Hall], e por um disco acoplado ao motor com ímanes integrados. Com isto é permitido ao controlador contabilizar o movimento, que pode ser interpretado como deslocamento e/ou velocidade.

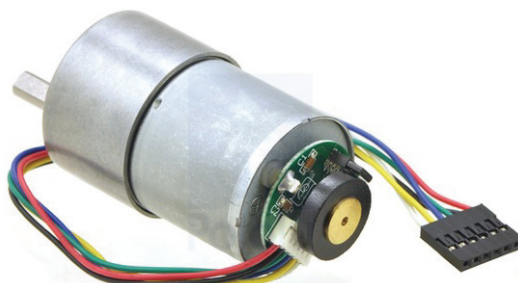


Figura 13: Imagem do motor utilizado. O *Encoder* corresponde ao mecanismo visível na parte traseira do motor [Pololu1].

Para transmitir o movimento de rotação do motor à estrutura ótica e ao mesmo tempo obter alguma desmultiplicação, é necessário acoplar ao motor, por exemplo rodas dentadas e/ou veios de desmultiplicação. Na montagem experimental utilizada, o sistema de transmissão e redução do movimento do motor é constituído por uma roda dentada-helicoidal com desmultiplicação de 1:20 que se traduz em 2 mm de deslocamento por cada 20 voltas do eixo de saída do motor. O eixo de saída do motor já apresenta uma redução de 1:67 devido à caixa de redução que se encontra incorporada na sua estrutura. Desta forma, obtém-se uma redução total do movimento de 1:1340 traduzindo-se em 670 rotações do eixo do motor por milímetro deslocado. Esta desmultiplicação possibilita que às velocidades pretendidas (alguns milímetros por minuto) o motor continue a funcionar com rotações suficientemente altas para evitar a perda significativa do binário. A figura 14 representa uma visão lateral do sistema mecânico-ótico onde é possível verificar que tanto o motor como as peças de transmissão do movimento mecânico se encontram isoladas com folha de alumínio de forma a reduzir o sobreaquecimento do material (devido às elevadas temperaturas no interior do forno) e assim evitar o desalinhamento das peças mecânicas. O alinhamento de todas as peças constituintes do movimento mecânico é imprescindível para um movimento regular da estrutura ótica.

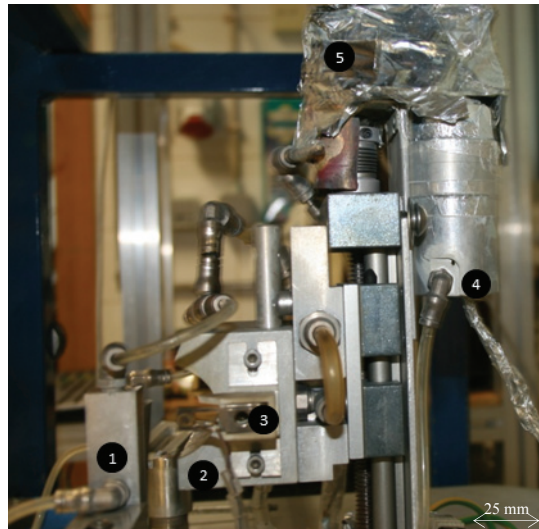


Figura 14: Visão lateral da montagem experimental que inclui (1) porta-amostras, (2) espelho parabólico, (3) suporte para lâmpada de halógeno e (4) motor colocado no interior da estrutura de alumínio para arrefecimento e (5) protecção do sistema de transmissão.

2.1.1.1.3 Sistema de gases

As experiências de cristalização por zona fundida são levadas a cabo em campânula fechada. Apesar de fechada, a existência de uma atmosfera contaminada deve ser evitada de forma a reduzir a contaminação do material. A existência, por exemplo, de oxigénio no ar ambiente leva à formação de óxidos de silício à superfície das amostras durante a cristalização. De forma a garantir uma atmosfera inerte, é necessário proceder à lavagem do inteiro do forno com um gás inerte. Para as experiências levadas a cabo utiliza-se o árgon. A garantia de atmosfera inerte leva não só à redução do óxido formado à superfície das amostras ou à redução da contaminação da amostra cristalizada, mas também evita uma possível combustão das zonas expostas dos contactos de grafite, assegurando a integridade da experiência. O volume interior da campânula é de 20 litros, o que com um fluxo de 5l/min é necessário no mínimo 40 minutos para uma lavagem de 10x o volume da campânula (não considerando o volume das peças que se encontram no interior). A figura 15 representa uma imagem do fluxómetro de esfera utilizado na experiência para medir o fluxo de gás que entra na campânula. Depois de injetado na campânula, o gás é canalizado para fora da estrutura em direção a um frasco contendo óleo de silicone inerte, que funciona como válvula anti-retorno e permite evitar a contaminação da atmosfera dentro da campânula devido aos gases em contra fluxo do exterior [Costa, 2008].



Figura 15: Fluxómetro de esfera para medida de fluxo de gás. A escala representa unidades de l/min.

2.1.1.1.4 Sistema de arrefecimento

Todas as peças constituintes da montagem experimental sujeitas a sobreaquecimento, encontram-se arrefecidas por canais de transporte de água. O diagrama da figura 16 é representativo do circuito global de arrefecimento, desde que a água entra no sistema até sair. Note-se que os ‘cilindros’ mencionados correspondem às bases onde os porta-amostras são apoiados, o ‘Espelho’ refere-se aquele usado apenas para visualização a partir do cimo da campânula, a parte de ‘Transmissão’ de movimento foi blindada e arrefecida por uma base de alumínio (desenvolvida no decorrer deste trabalho) e a ‘Elipse’ refere-se ao espelho concentrador. O cilindro da campânula, que apresenta a função de isolar a experiência, apresenta três canais de arrefecimento em série, designados no diagrama de ‘Campânula’ 1 a 3. O circuito foi desenhado para que houvesse poucas perdas de pressão (tubos o mais curtos possíveis) bem como garantir que pontos importantes, como é o caso dos contactos, fossem arrefecidos por água à mesma temperatura. Desde o início da experiência (mesmo na fase de lavagem) até ao desligar da fonte, o circuito de arrefecimento encontra-se ligado. A maioria das peças arrefecidas é constituída por alumínio, já que este material caracteriza-se por ser um material bastante refletivo e por ter alta condutividade térmica.

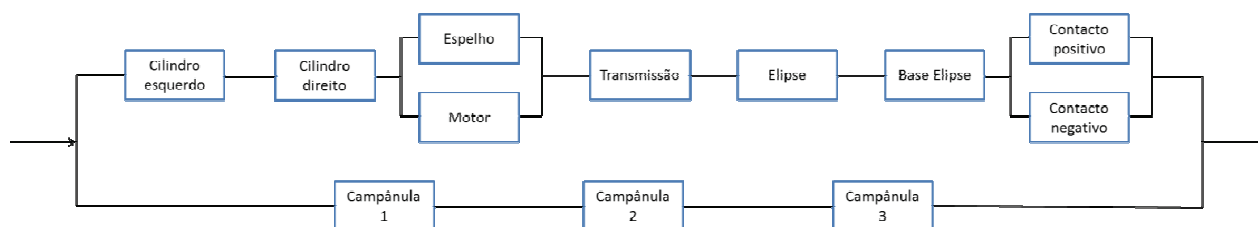


Figura 16: Esquema representativo do circuito de arrefecimento. A seta na extremidade esquerda e direita do esquema simbolizam a entrada e saída de água, respetivamente.

O sistema de refrigeração apresenta grande flexibilidade no que toca à reconfiguração dos canais de água, podendo-se alterar a ordem de arrefecimento com grande facilidade. Nos componentes que se encontram arrefecidos em paralelo, o comprimento de ambos os circuitos foram mantidos tão semelhantes quanto possível, evitando diferenças de impedância resultado da desigualdade no comprimento dos tubos.

O circuito de purga do sistema de arrefecimento é de elevada importância, para eliminar água existente na tubagem. A sua existência permite evitar fugas de água para a montagem experimental durante a montagem e desmontagem de amostras bem como durante a fase de manutenção das peças da montagem experimental que se incluem no circuito de arrefecimento. O sistema de purga apresenta o mesmo percurso que o sistema de arrefecimento, mas em sentido contrário ao realizado pela água. A purga é realizada através de ar comprimido a elevada pressão. A saída do circuito de purga inclui uma derivação que permite que o material purgado seja enviado para o exterior.

2.1.1.2 Instrumentação

2.1.1.2.1 Controlo do movimento do espelho

O objetivo da montagem experimental é de cristalizar amostras de silício a diferentes velocidades. Durante o processo de cristalização é necessário alterar tanto a velocidade como o sentido de varrimento do sistema ótico, existindo a necessidade de um sistema versátil. Como este objetivo, foi adicionado um interface de comunicação entre o motor e o controlador, permitindo escolher a velocidade, sentido de rotação e dar ordens tanto de paragem ou de arranque do sistema. Para isso necessitámos de introduzir no sistema de movimento um interface programável. Utilizou-se o Arduino Uno [Arduino], que integra um microcontrolador programável. Deve ser alimentado com tensão contínua entre 7 e 12V.

O programa desenvolvido para o Arduino permite através do comando representado pela figura 17 definir os parâmetros de velocidade do controlador do motor. O botão 1 permite rodar o motor no sentido da cristalização com velocidade de 2, 4, 7.5 e 15 mm/min conforme sejam pressionados os botões 5, 6, 7 e 8, respetivamente antes do começo da experiência. O botão 4 foi programado para o sistema fornecer pequenos impulsos durante e no sentido da cristalização à velocidade máxima possível pelo sistema. Esta função é fundamental na ocorrência de instabilidade da zona fundida ou possíveis ruturas criadas durante a cristalização da amostra. O botão designado com o número 2 permite desligar o movimento do motor. A qualquer momento o script programado pode ser alterado, necessitando-se apenas de voltar a carregar o programa no Arduino.

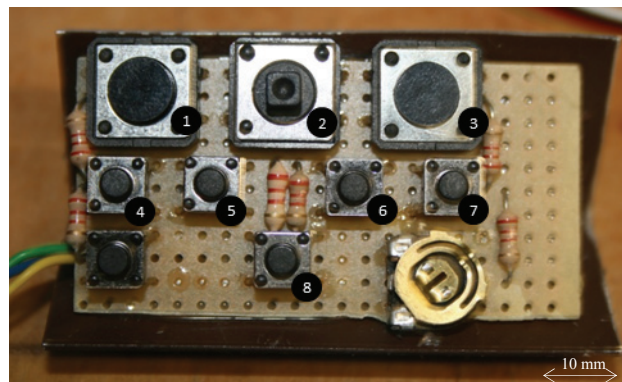


Figura 17: Imagem comando programável por Arduino desenvolvido no laboratório para controlo de movimento. Os botões encontram-se programados para varrimento na direção de cristalização (1) com velocidade de 2mm/min (5), 4mm/min (6), 7.5mm/min (7) ou 15mm/min (8). Quando necessário se proceder ao recozimento a velocidade de 15mm/min no sentido no sentido contrário ao da cristalização é fornecida pelo motor (3). A cada instante poder ser necessário parar o movimento, desligando o motor (2). Em algumas ocasiões, no decorrer da experiência, poderá ser necessário fornecer impulsos (8) aquando irregularidades na cristalização.

O dispositivo utilizado designa-se por controlador PID de *Encoder*. O controlador instalado é adequado a motores com *feedback* incorporado, alimentado por uma tensão contínua entre 8 e 28V [Pololu2]. O controlador PID permite fazer ajustamentos da velocidade do motor baseado no *feedback* do *Encoder*. O termo P designa-se de Proporcional e determina o ganho constante para o erro corrente,

o termo I designa-se de Integral e determina o ganho constante para o erro acumulado e por fim o termo D designa-se de Derivativo e designa o ganho constante para a alteração do erro. Os valores de PID a introduzir no sistema determinam o PWM (*Pulse Width Modulation*) aplicado, de forma a alcançar e manter a velocidade desejada [Pololu2]. Uma cuidadosa escolha dos parâmetros PID pode minimizar a oscilação e a sobrecompensação. Tipicamente para controlar velocidade e posição em motores deste tipo, a comutação deve ser levada a cabo na ordem das dezenas de kHz. A calibração dos valores de PID e correspondente período determinará a forma como o motor reagirá sobre as variações do binário resistente. O ajuste dos parâmetros mencionados seguiu um protocolo sugerido pelo manual do controlador [Pololu3], tendo os seguintes pontos como passos principais:

- 1) Incremento do coeficiente Proporcional até que o sistema se torne instável;
- 2) Redução para metade do termo Proporcional obtido no passo anterior;
- 3) Incremento do fator Integral até à redução máxima do sinal de erro;
- 4) Aumento, se necessário, do valor do coeficiente Diferencial eliminando sobrecompensação;

Os parâmetros PID por não poderem ser programados por comunicação série com o Arduino, têm de ser carregados diretamente no interface próprio do controlador. Desta forma, apenas a velocidade (designado de *target* no interface gráfico) ou o sentido de rotação do motor podem ser alterados através do Arduino. O parâmetro designado de *target*, que varia entre 0 e 4095, quando subtraído de 2048, representa o número de pulsos de *feedback* por período PID, variando entre -2049 e 2048. O sinal representa a direção e o valor zero representa paragem. Considerando a resistência imposta pelo sistema, tendo como objetivos manter um movimento constante da estrutura ótica e um intervalo regular de velocidade entre 0 e 15 mm/min, os parâmetros de PID devem corresponder a 2, 0.5 e 0 respetivamente. O período de PID foi fixado em 64 ms.

A tabela 1 representa os valores de *target*, introduzidos no script de programação do Arduino, definindo assim os botões representados na figura 17. Para desligar o motor (botão 2 do comando) deve-se associar o número 2048 ao botão referido. Para realizar as experiências pretendidas, são necessárias quatro velocidades de cristalização (definidas pela primeira coluna da tabela 1). Para isso associou-se o correspondente valor de *target* (definidos pela segunda coluna) ao botão correspondente do comando. Para realizar o recozimento será necessário um movimento de baixo para cima à velocidade de 15 mm/min. Para isso, definiu-se o valor de *target* de 2304 para o botão 3, como demonstrada a tabela.

Tabela 1: Valores de Target em função da velocidade e sentido do movimento do sistema, para os parâmetros e período de PID definidos.

Velocidade (mm/min)	On/cima-baixo	Off	On/baixo-cima
2	2016	2048	2080
4	1984	2048	2112
7.5	1920	2048	2176
15	1792	2048	2304

A figura 18 representa a montagem experimental do sistema de controlo de movimento, no qual inclui a placa controladora (1), placa intermédia de conversão de sinal (2), Arduino (3) e ventoinha de refrigeração (4).

A placa intermédia situada entre o Arduino e o controlador tem a função de converter dois sinais, provenientes dos dois sensores *Hall*, em apenas um. Esta conversão deve-se ao facto do controlador apenas conter uma entrada de sinal de erro ao invés de duas. A existência da placa permite ter o dobro dos pulsos e assim o dobro da resolução. A ventoinha de refrigeração tem a função de refrigerar todo o sistema de controlo, já que existe grande quantidade de energia dissipada proveniente dos circuitos

eletrónicos. Este sobreaquecimento é resultado do funcionamento dos componentes em contínuo durante relativo longo período de tempo.

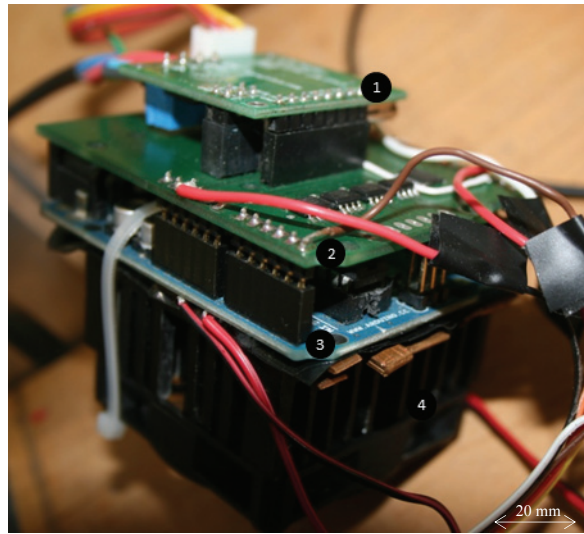


Figura 18: Imagem global do sistema de controlo constituído por placa controladora (1), placa intermédia de conversão de sinal (2), Arduino (3) e ventoinha de refrigeração (4).

2.1.1.2.2 Registo de parâmetros elétricos

O registo de parâmetros elétricos é efetuado através de um programa de monitorização já existente, construído em *Visual Basic*. A função deste programa é o de permitir ao operador controlar a fonte de corrente (e no primeiro instante colocar a tensão em valor máximo permitido pela fonte), bem como monitorizar a tensão medida aos contactos da amostra. Desta forma, corrente, tensão aos contactos e tempo são monitorizados com a resolução temporal escolhida pelo operador (normalmente 20 segundos). Estes dados são posteriormente guardados num ficheiro (formato de texto) próprio de cada experiência, com designação automaticamente escolhida pelo programa, evitando a sobreposição de ficheiros. Através dos dados adquiridos é possível avaliar o comportamento elétrico de cada cristalização. O programa permite também colocar a fonte de tensão a zero no fim da experiência, para segurança do operador, bem como ter um botão de emergência que permite colocar a fonte a 10 A em caso de algum acontecimento inesperado durante a cristalização, como é exemplo a rutura da amostra. A figura 19 representa a janela de aquisição e controlo de dados durante uma experiência, incluindo a especificação dos campos utilizados durante este trabalho experimental. A corrente escolhida para este efeito pode ser aletrada no programa, mas o valor de 10 A permite que em todos os casos a zona fundida desapareça, evitando a rutura completa da amostra, salvaguardando alguma parte da amostra que já se encontra cristalizada.

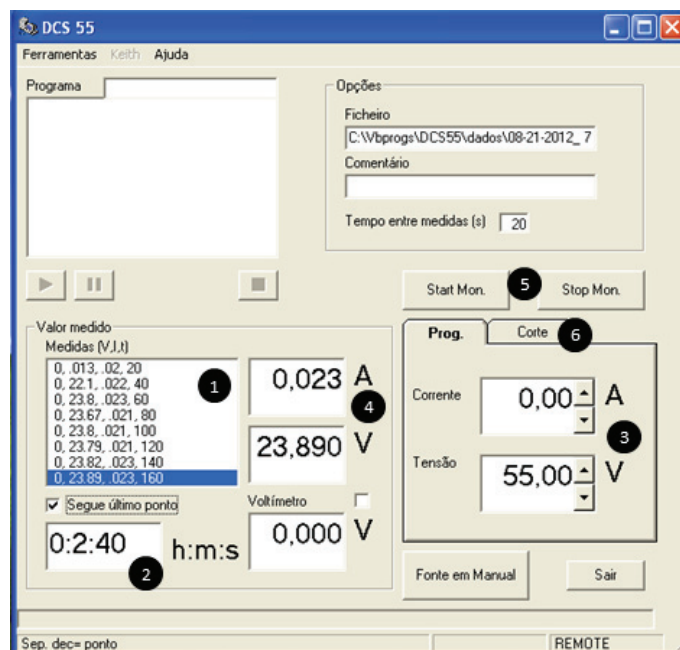


Figura 19: Janela de aplicação de controlo e aquisição e dados. Apenas os campos utilizados durante o trabalho experimental se encontram assinalados, correspondendo a: 1) Campo de apresentação de medidas, que serão guardados em cada ficheiro de texto; 2) Momento do último registo desde o início da monitorização; 3) Área de controlo da fonte; 4) Valores medidos aos terminais da fonte; 5) Área de controlo do início e fim da monitorização; 6) Área que permite especificar a corrente de resposta rápida a algum acontecimento existente durante a experiência.

2.1.1.2.3 Registo de imagens

Para monitorização visual de cada cristalização a efetuar, foi montada uma câmara de filmar digital em posição vertical no cimo do forno, através de um suporte fixo. Nesta zona da campânula existe uma abertura circular de 50 mm de diâmetro que permite a montagem de uma ocular para visualização do próprio experimentalista, bem como para a filmagem contínua da experiência. De forma a manter o forno completamente fechado, esta abertura apresenta um vidro de quartzo de qualidade ótica. Para reduzir a intensidade de luz proveniente do interior do forno é ainda colocado na ocular um filtro passa-banda. A câmara permite-nos visualizar a experiência em fases posteriores à cristalização de forma a observar fenómenos ocorridos com maior atenção. Para registo das experiências existe também uma máquina fotográfica ao qual é útil para fotografar experiências antes de cristalizações, bem como em fases posteriores à cristalização. Permite-nos obter imagens de elevada resolução (10 Megapixéis), bem como visualização adequada às condições experimentais, como distância à amostra ou altura.

2.1.2 Procedimento experimental

2.1.2.1 Preparação das amostras

2.1.2.1.1 Processo de limpeza

Para os testes descritos nesta tese, foram usadas amostras de silício multicristalino dopadas do tipo p apresentando partículas à superfície resultado da fase final do processamento, em especial devido ao corte. Desta forma deve-se considerar a limpeza das amostras iniciais, mergulhando-as em um banho de Ácido Fluorídrico (HF) com concentração a 10%, para remoção das impurezas à superfície, bem como corroer alguns μm da superfície da amostra mergulhando-as num banho designado de *Polish* químico. Este banho químico é composto por 75% de Ácido Nítrico (HNO_3), 15% de Ácido Fluorídrico e 10% de Ácido Acético (CH_3COOH).

2.1.2.1.2 Estimativa da espessura

A espessura de uma amostra pode ser estimada através do seu peso. Para isso a equação (1) deve ser tida em conta, no qual o termo m corresponde à massa da amostra (em grama), ρ a densidade do silício sólido (em grama/cm³), c o comprimento e l a largura da amostra (ambas em centímetro) e assim a espessura (e) será expressa em μm devido ao fator multiplicativo.

$$e = \frac{m}{c \times l \times \rho} \times 10000 \quad (1)$$

A densidade do silício sólido considerada corresponde a 2.33 g/cm³ segundo [Pickett *et al.*, 2008].

2.1.2.1.3 Fotografia da amostra

Após a lavagem de cada amostra com *Polish* e HF, o aspeto de cada amostra será semelhante ao exemplo apresentado na figura 20. As cristalizações efetuadas, e resultados posteriormente obtidos são resultado de cristalizações de amostras com este tratamento químico inicial. A amostra apresenta assim uma superfície mais limpa, evitando a introdução de contaminantes, resultado do pós-processamento da bolacha, durante a cristalização. No entanto a superfície apresenta-se mais espelhada ao invés de amostras sem lavagem, o que não favorece a formação da zona fundida por necessitar de mais potência ótica.

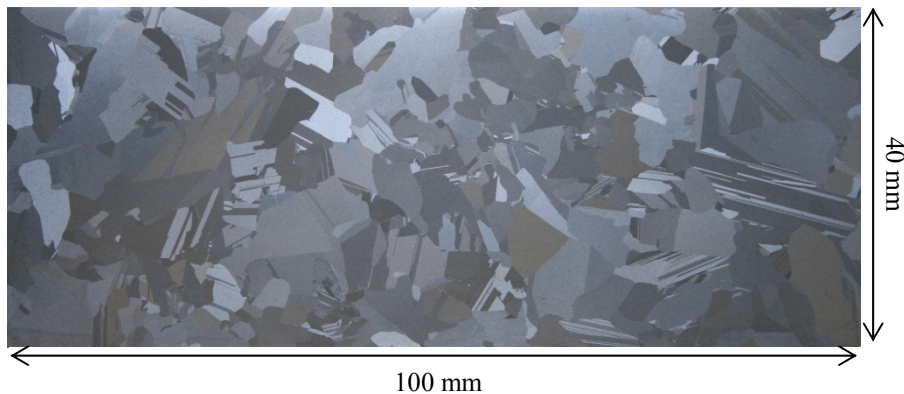


Figura 20: Amostra de silício após lavagem com *Polish* e HF.

2.1.2.2 Montagem das amostras

De forma a realizar uma cristalização, as amostras são encaixadas no porta-amostras. Para o efeito, são cortados contactos de lã de grafite, aproximadamente com a mesma largura das amostras a cristalizar (40 mm). São posteriormente colocados dois pedaços de lã de grafite em cada um dos lados da amostra, um frontal e outro traseiro, para que a corrente atravessasse toda a amostra e tenha base de contacto ao longo da cristalização. Os contactos por lã de grafite permitem alguma acomodação da deformação plástica das amostras, devido à elevada maleabilidade característico deste material. A figura 21 representa o posicionamento dos contactos na amostra antes de proceder à sua montagem no porta-amostras. Esta base de contacto é importante para obter uma cristalização regular, tanto no centro como nos bordos da amostra, já que existe sempre contacto para a manutenção da zona fundida com uma forma aproximadamente horizontal (sentido da cristalização). A dimensão vertical dos contactos é de aproximadamente 40 mm enquanto a dimensão horizontal é de aproximadamente 10 mm. Os contactos montados desta forma têm a desvantagem de se aplicarem tensões um pouco aleatórias e pouco reproduzíveis, dependentes da sensibilidade do operador.



Figura 21: Disposição dos eletrodos de grafite sobre uma amostra de silício, antes da respetiva montagem no porta-amostras.

Além dos contactos, placas dissipadoras de silício com dimensão vertical superior à da amostra (aproximadamente 50 mm) e 20 mm de largura são colocadas entre os contactos e a superfície da amostra que se encontra na direção do espelho parabólico. A figura 22 representa as placas dissipadoras que são utilizadas durante cada cristalização. A função destas placas dissipadoras é alargar localmente a espessura efetiva da amostra e dissipar o calor de Joule gerado junto dos contactos, promovendo assim a distribuição da densidade de corrente elétrica, o que evita que a zona líquida chegue aos contactos de lã de grafite muito porosa. Se isso sucedesse, por efeito de capilaridade, o silício líquido seria ‘puxado’ pela lã, levando à rutura da zona fundida.

As condições experimentais podem variar devido às dimensões das placas dissipadoras. Placas dissipadoras de relativa grande dimensão podem retirar grande parte do calor disponibilizado à zona fundida, o que provoca aumento da corrente para a sustentar. Caso sejam de relativa reduzida dimensão, não é possível evitar o contacto com os eletrodos de grafite.

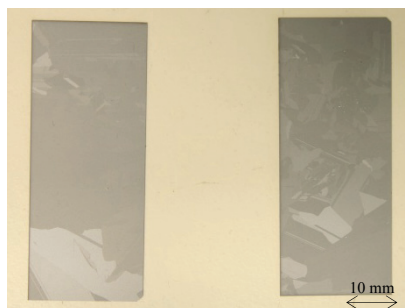


Figura 22: Imagem de duas placas dissipadoras a utilizar durante a cristalização. Estas devem ser colocadas entre os contactos de grafite e a amostra experimental, apenas no lado correspondente à direção do espelho parabólico.

Depois da conjugação dos vários elementos, o conjunto é montado sobre os portas-amostras, começando por se introduzir os contactos de grafite no interior das fendas, seguido da amostra e dissipadoras. O varrimento horizontal controlado dos porta-amostras permite uma adequação da posição do conjunto a montar, facilitando a montagem cuidadosa, necessária devido à fragilidade das amostras. Uma montagem robusta e a existência de paralelismo entre as duas extremidades são necessários para uma cristalização controlada. Placas dissipadoras e contactos de grafite são substituídos a cada montagem experimental.

2.1.2.3 Cristalização

A formação da zona fundida é iniciada com um pré-aquecimento da amostra em campânula fechada, previamente lavada. Este pré-aquecimento é levado a cabo durante a fase de lavagem do forno em atmosfera inerte e apenas é aquecida a zona onde pretendemos iniciar a cristalização. Durante esta fase, a lâmpada encontra-se ligada a baixa potência (tensão no autotransformador entre 30 e 50V),

criando assim um gradiente de temperatura inicial ao longo da amostra. Após este período, procede-se ao incremento da corrente fornecida à amostra (com um passo de 0.1 A/ 5 segundos) em paralelo com o incremento da tensão fornecida à lâmpada. Este processo poderá levar 3 minutos, obtendo-se no final uma corrente de aproximadamente 3A e uma tensão na lâmpada de 100V, altura em que o silício entra na fase plástica e se deforma aliviando tensões. O incremento tanto da corrente como da tensão da lâmpada deve continuar até se atingir a tensão máxima na lâmpada (220V). Desta fase em diante controla-se somente a corrente, incrementando-a até surgir a formação da zona fundida. A formação é traduzida por um decréscimo repentino da emissividade da zona quente, bem como um decréscimo da tensão medida aos terminais dos contactos. A formação da zona fundida acontece dos bordos para o centro. Esse efeito pode ser associado a uma maior concentração de radiação nas zonas laterais resultado da menor deformação plástica nessa zona da amostra ou a outros efeitos de concentração de corrente associado à circulação de gás na campânula (e.g. perdas de calor por convecção são eficientes na região central da amostra). Após a sua formação um controlo da corrente fornecida tem de ser considerada de forma a assegurar a sua estabilidade inicial da zona fundida. Este último passo é necessário, por exemplo, quando é visível que a zona fundida está a entrar pelas placas dissipadoras e potencialmente poderá atingir os elétrodos de grafite. Para este caso deve-se reduzir a corrente até se verificar a restrição da zona fundida à parte central da amostra, tendo em atenção que a corrente não deve ser reduzida em demasia, pois a zona fundida pode desaparecer ou ficar muito fina.

Depois da formação da zona fundida, deve-se proceder à cristalização da amostra. Para isso, o passo inicial deve ser escolher a velocidade de cristalização (através do comando) e ligar o motor no sentido da cristalização (cima para baixo). Preferencialmente a corrente de cristalização deve ser fixada desde o início, mas pode sofrer alterações durante a cristalização, conforme o comportamento da zona fundida. Devido à deformação plástica do material, o contacto entre a amostra e os elétrodos de grafite não é o mesmo ao longo da cristalização, resultando em resistência de contacto diferente ao longo da amostra. Este acontecimento provoca na maioria das vezes irregularidades na cristalização, que poderão por vezes ser compensados, aumentando ou diminuindo a corrente. Uma monitorização contínua e atenta da fase de cristalização é fundamental para controlo da corrente, bem como para evitar ou mitigar eventuais incidentes. Antes da zona fundida alcançar o bordo da amostra, o motor dever ser parado, dando por terminada a fase de cristalização do material.

No final do processo é necessário uma fase de recozimento (ou termalização), de forma a aliviar alguma das tensões internas existentes no material por termalização da zona cristalizada. Evita-se assim que a maioria das amostras se partam ao serem retiradas do porta-amostras. Para se proceder à termalização da amostra, o varrimento é efetuado no sentido contrário à cristalização à velocidade de 15 mm/min com corrente fixa de 10 a 11 A. Após alcançar o topo da amostra cristalizada, o percurso de translação do conjunto ótico é desligado. A tensão fornecida à lâmpada, bem como a corrente fornecida à amostra são então reduzidas em paralelo, lentamente para evitar o rápido arrefecimento e consequentes quebras da amostra, até as variáveis atingirem o valor nulo. A fase de redução destas duas variáveis deve demorar no mínimo 10 minutos.

2.2 Caracterização

2.2.1 Caracterização térmica

A distribuição de temperatura na amostra durante o processo de cristalização por zona fundida elétrica é essencial para a sua compreensão. Para o efeito procedeu-se à sua caracterização utilizando uma câmara de micro-bolómetro modelo Gobi-640 da Xenics. O funcionamento baseia-se no facto da radiação na região do infravermelho, ao atingir o micro-bolómetro (constituído maioritariamente por silício amorfo) no interior da mesma, leva ao seu aquecimento e assim a alterações na resistência elétrica do material. Esta alteração na resistência elétrica é convertida em temperatura, tendo como referencia a temperatura ambiente (parâmetro de entrada do software da câmara) [Song *et al.*, 2006].

Ao serem realizadas medições experimentais após a formação de zona fundida elétrica, verifica-se que a temperatura medida pela câmara térmica diminui drasticamente nessa zona da amostra. Este efeito deve-se ao facto da câmara estar calibrada para silício sólido e não para silício líquido, no qual a emissividade do líquido é relativamente inferior ao do sólido, daí medidas de temperatura, especificamente da zona fundida, não apresentam qualquer significado. Apesar da emissividade do sólido variar com a temperatura e comprimento de onda, o valor de 0.6 é muitas vezes utilizado [Timans, 1993]. A contrastar com a emissividade do silício sólido, a emissividade do silício líquido tem o valor de 0.2 [Kimura *et al.*, 1997].

Como a montagem experimental não permite a obtenção de imagens térmicas a partir do exterior, porque não tem uma janela apropriada, esta análise foi conduzida sem atmosfera controlada, i.e. ao ar. A presença de oxigénio provoca o crescimento de uma camada espessa de óxido à superfície o que pode alterar a emissividade da superfície (que foi calibrada assumindo tratar-se de silício) e até a própria distribuição de calor na amostra (e.g. a variação da refletividade altera a energia absorvida opticamente). Por outro lado, uma vez que para a realização desta experiência a campânula não se encontrava montada, a circulação de gás junto da amostra não é a de uma experiência típica pelo que as perdas por convecção devem ser bastante diferentes. Devemos ainda notar que os resultados experimentais apresentados referem-se a uma amostra estacionária e não em movimento como no processo de cristalização. O facto de a velocidade ser relativamente pequena (da ordem de alguns milímetros por minuto) sugere que o efeito do movimento não deve ser criticamente relevante. Assim sendo, podemos considerar que este tipo de caracterização se trata de uma boa indicação, sobretudo qualitativa, da distribuição de temperaturas na amostra durante a experiência.

2.2.2 Largura da zona fundida

Como referido anteriormente, a zona fundida é caracterizada por uma zona central mais escura correspondente ao líquido e apresenta menor emissividade que o sólido em redor. A largura da zona aumenta com a corrente e com a potência da lâmpada fornecidas. A sua largura pode ser determinada opticamente, através de uma fotografia obtida durante a experiência. Após o final da experiência deve-se obter uma fotografia focada de papel milimétrico, sem alteração das definições da máquina aquando a obtenção da fotografia da zona fundida. Através da contagem do número de pixéis equivalentes da zona fundida e sabendo à partida a quantos pixéis do papel milimétrico equivale um milímetro, é possível determinar a sua largura com algum rigor. Este método foi demonstrado por [Costa *et al.*, 2012] e apresenta um bom acordo com a abordagem numérica.

2.2.3 Espessura das amostras

A espessura das amostras é um parâmetro relevante para o processo de cristalização por zona fundida elétrica pois, por exemplo, antecipa-se que numa amostra mais fina as perdas de calor por condução deverão ser menores, levando a uma distribuição de temperatura na amostra diferente de uma amostra menos fina.

As amostras deste estudo são amostras cortadas de bolachas comerciais de silício multicristalino com espessura de $240 \pm 40 \mu\text{m}$.

As amostras de silício multicristalino foram mergulhadas em ácido fluorídrico, com concentração de 10% e durante 5 minutos, bem como em *Polish* (composto por 75% de HNO_3 , 15% de HF e 10% de CH_3COOH) durante 2 minutos para remoção do *saw damage*, proveniente do corte do lingote em bolachas, obtendo-se uma redução média da espessura de $7 \mu\text{m}$.

Para a caracterização do efeito da espessura da amostra no processo de cristalização por zona fundida elétrica, produziram-se amostras com espessuras diferentes. Para reduzir a espessura das amostras utilizou-se uma solução de Hidróxido de Potássio (KOH).

A taxa de corrosão desta solução é anisotrópica pois é fortemente afetada pela orientação cristalográfica do material. A tabela 2 indica a taxa de corrosão para os diferentes planos cristalográficos para uma concentração de 30% de KOH. Podemos observar que a taxa de corrosão é muito lenta para planos (111), relativamente lenta para planos (100) e (221), e pouco sensível a outras orientações cristalográficas.

Tabela 2: Taxa de corrosão para diferentes planos cristalográficos.

Orientação cristalográfica	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{min}$)
100	0,797
110	1,455
210	1,561
211	1,319
221	0,714
310	1,456
311	1,436
320	1,543
331	1,160
530	1,556
540	1,512
111	0,005

Naturalmente, a taxa de corrosão também depende da concentração da solução. A figura 23 apresenta a taxa de corrosão média, para todos os planos, em função da concentração de KOH, de acordo com [Virginia].

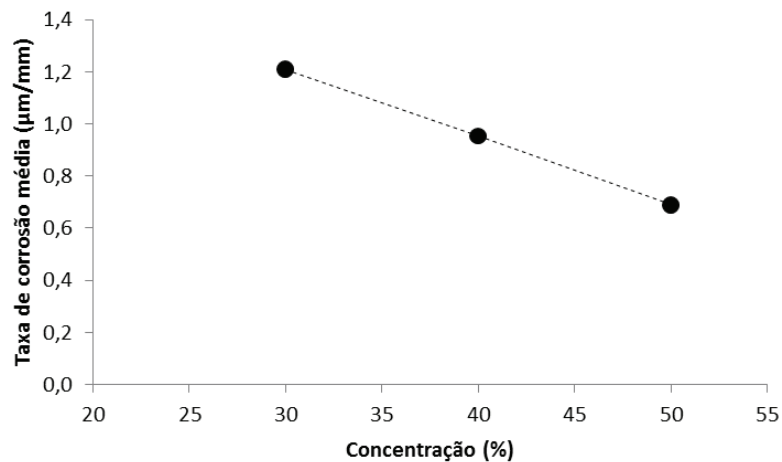


Figura 23: Variação da taxa média de corrosão de silício multicristalino em função da concentração da solução de KOH.

Para este estudo foi usada uma solução de 30% de KOH com temperatura controlada entre 70 e 80°C durante 60 minutos. A espessura foi medida, utilizando um espessômetro desenvolvido no laboratório [Maia Alves *et al.*, 2004], para seis grãos diferentes em cada amostra, obtendo-se as espessuras finais indicadas através da figura 24. Foram analisadas 4 amostras, sendo uma delas mergulhada em *Polish* + HF (controle), enquanto as restantes 3 mergulhadas em KOH, conforme os procedimentos anteriormente descritos. Este valor foi confirmado independentemente por medida do peso da amostra, considerando a densidade do silício sólido de 2.33 g/cm^3 [Pickett *et al.*, 2008].

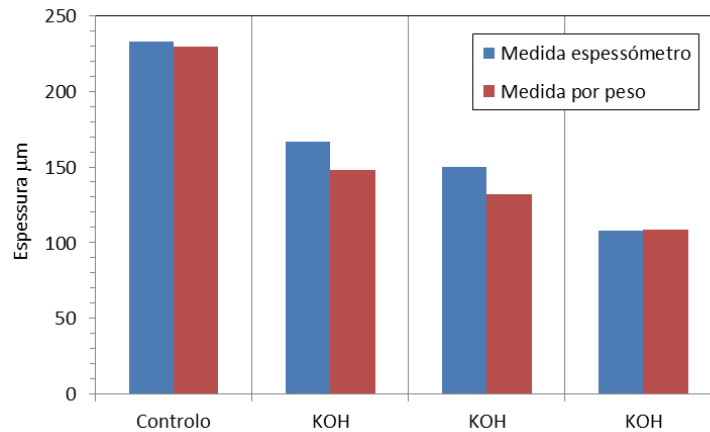


Figura 24: Média das espessuras das amostras em μm , obtidas por medida direta e através do peso.

A figura não apresenta as barras de erro uma vez que a estimativa de erro de medida é de apenas $\pm 1 \mu\text{m}$ no caso da medida com o espessómetro e $\pm 0.05 \mu\text{m}$ na medida através do peso da amostra. É interessante notar que, embora exista uma forte concordância entre as duas técnicas de medida, observa-se que a medida com o espessómetro varia até 10% relativamente à medida através do peso. Essa diferença é atribuída ao facto de na medida com o espessómetro estarmos a concentrarmo-nos apenas em 6 grãos aleatórios da amostra enquanto na medida através do peso estarmos de facto a medir a espessura média de toda a amostra.

2.2.4 Medida de tempos de vida

2.2.4.1 Fotocondutância por micro-ondas

Tempo de vida de um semiconductor é definido como o tempo médio necessário para um portador de carga minoritário recombinar. Vários tipos de mecanismos de recombinação contribuem para a taxa de recombinação de portadores de carga minoritários em silício cristalino, tais como recombinação radiativa, recombinação de Auger, recombinação de Shockley-Read-Hall e recombinação à superfície [Green, 1998].

Um sistema Semilab Microwave Photo Current Decay WT-1000 foi usado nas medidas de tempo de vida. Informação relevante acerca do sistema e suas características, como é o caso da área de excitação, resolução ou profundidade de penetração, podem ser encontradas no manual informativo do mesmo [Micro-PCD].

Bolachas de silício multicristalino podem alcançar tempos de vida na ordem dos 200 μs (medidas com $\mu\text{-PCD}$) após passivação da superfície [Cuevas, 1998].

A técnica utilizada é baseada na medida da constante de tempo do decaimento de uma amostra iluminada por uma pequena e intensa luz pulsada. Um excesso de portadores é gerado pela luz pulsada, seguido de monitorização das micro-ondas refletidas diretamente pela superfície da amostra, proporcional ao número de portadores da amostra [Macdonald, 2001]. Através da constante de decaimento, o sistema automaticamente calcula o tempo de vida efetivo da amostra medida. Este método frequentemente sobrestima o tempo de vida em materiais não homogêneos, em particular silício multicristalino, e deve ser apenas utilizado como medidor de tempos de vida de baixa injeção e não para alta concentração de portadores [Cuevas, 1998]. A figura 25 representa a curva de iluminação ao longo do tempo (eixo vertical direito), disponibilizada pelo feixe pulsado de luz, bem como a variação da fotocondutância ao longo do tempo (eixo vertical esquerdo). Este gráfico apenas tem o intuito de referência qualitativa, já que o pico de potência de iluminação pode diferir de sistema para sistema e conseqüentemente levar a diferenças na variação da fotocondutância.

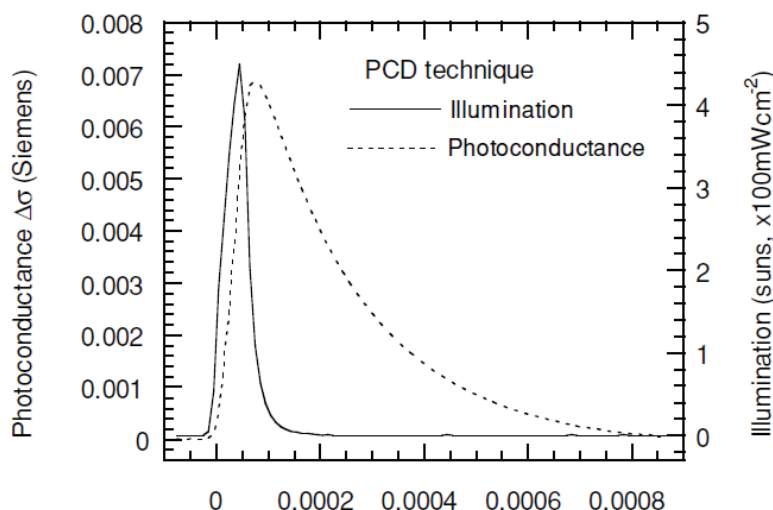


Figura 25: Evolução da fotocondutância ao longo do tempo, em resposta à iluminação do material por luz laser [Macdonald, 2001].

2.2.5 Fotoluminescência

Ao aplicar técnicas de luminescência sobre amostras de silício, a superfície da amostra é excitada com o objetivo de a tornar luminescente. Este efeito resulta da emissão de luz pelo efeito de recombinação dos portadores de carga, ao qual superfícies mais luminescentes determinam menor recombinação dos portadores. Usualmente são utilizadas duas técnicas de luminescência, caso da eletroluminescência (EL) e da fotoluminescência (PL) [Trupke *et al.*, 2011].

Em PL a excitação é alcançada opticamente, utilizando iluminação externa. A iluminação externa normalmente é fornecida por uma fonte laser de comprimento de onda bem definido, densidade de potência na ordem das unidades de W/cm^2 e elevada profundidade de penetração no silício (ordem das dezenas de μm) [Trupke *et al.*, 2011]. Esta técnica não utiliza contactos e portanto pode ser aplicada a uma vasta gama de amostras. Uma câmara de elevada sensibilidade e resolução deve ser utilizada para adquirir imagens luminescentes [Binetti *et al.*, 2005].

Para a nossa análise, utilizou-se o sistema desenvolvido em laboratório no decorrer de uma tese de mestrado [Madeira, 2012]. A única amostra utilizada apresenta as dimensões $25 \times 40 \text{ mm}^2$ e constitui uma parte de uma amostra originalmente cristalizada à velocidade de $4 \text{ mm}/\text{min}$ com corrente de 20 A e termalização a $15 \text{ mm}/\text{min}$ a 10 A . A amostra analisada pode ser visualizada pela figura 26. O contorno na figura representa os limites de toda a amostra original.



Figura 26: Imagem da amostra analisada, com contorno representativo dos limites de toda a amostra original. A dimensão da amostra analisada corresponde ao verso da amostra com dimensão corresponde de 25x40 mm².

A necessidade de utilização de um filtro de banda na montagem experimental prende-se com o facto de o silício ser foto ativo principalmente para comprimentos de onda entre os 300 e 950 nm [Green, 1998]. A obtenção de sinal para comprimentos de onda para além dos considerados poderá constituir uma fonte de erro na imagem, normalmente originada por ruído no interior da montagem experimental. Para a montagem experimental da amostra sobre o suporte, recorreu-se a cera de abelha para reduzir fugas e adequar a deformação da amostra à estrutura plana de apoio.

2.2.6 Densidade de deslocações

Defeitos estruturais são desvios permanentes em relação à perfeição estrutural. Estes defeitos podem ser divididos em diversos tipos:

- 1) Defeitos pontuais incluem vagas, intersticiais e impurezas;
- 2) Defeitos a 1D ou linha de defeitos no qual se incluem deslocações;
- 3) Defeitos a 2D ou defeitos planares, no qual se incluem fronteiras de grão, *twins*, *stacking faults* e superfícies;
- 4) Defeitos a 3D ou defeitos volúmicos como espaços vazios ou precipitados;

Os diferentes tipos de defeitos podem interagir entre si e em condições de equilíbrio térmico. Apenas defeitos pontuais têm suficientemente baixa energia de formação para se formarem, enquanto defeitos estruturais de dimensão não nula podem ocorrer apenas durante o crescimento ou processamento do material [Holt *et al.*, 2007]. Precipitados são comumente observados junto a fronteiras de grão. A figura 27 é composta por um conjunto de duas figuras no qual a da esquerda representa precipitados de óxido de silício sobre uma deslocação e ao mesmo tempo junto a uma fronteira de grão enquanto na figura da direita existe a formação de precipitados sobre uma *twin* [Binetti *et al.*, 2009].

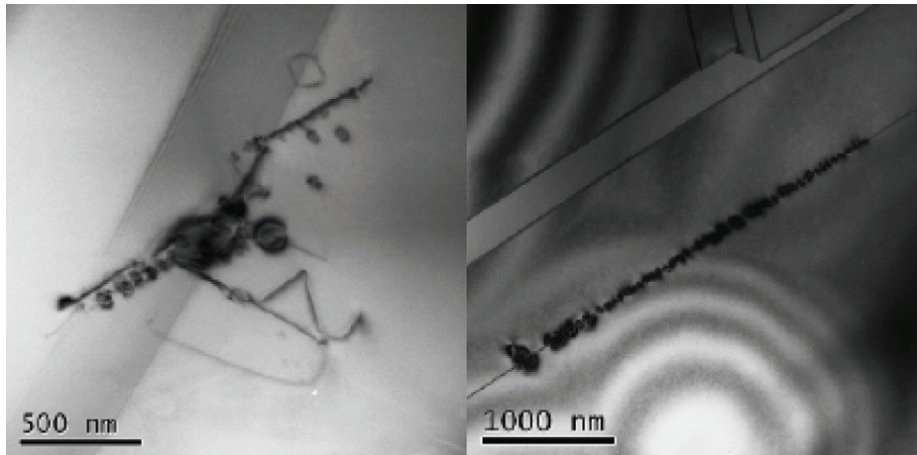


Figura 27: Imagem de precipitados de óxido de silício sobre uma deslocação, formada sobre uma fronteira de grão (esquerda) e formação de precipitados sobre uma *twin* [Binetti *et al.*, 2009].

As deslocações são conhecidas por atuar como locais de elevada recombinação em semicondutores, afetando as propriedades fotovoltaicas do silício de grau solar. O efeito das deslocações sobre o tempo de vida dos portadores depende da sua geometria, densidade e atividade individual [Donolato, 1998].

A formação de deslocações dá-se a altas temperaturas (1000-1300°C) em condições de stress interno durante o crescimento e subsequentemente durante o arrefecimento. Durante este processo, fontes de formação de deslocações poderão ser, por exemplo [Yacobi, 2002]:

- 1) Precipitados que podem expandir ou contrair diferentemente devido aos gradientes térmicos;
- 2) Mudanças na composição atômica do material (contaminação);
- 3) Migração de fronteiras de grão durante a cristalização;
- 4) Crescimento de um grão à custa de outro;

Uma forma de reduzir a densidade de deslocações em silício multicristalino é alterar as condições do processo de solidificação ou removê-las após crescimento recorrendo ao processo de *annealing* [Gregori *et al.*, 2012].

Diversas soluções químicas para revelação de defeitos tais como Dash, Sirtl, Secco, Yang ou Wright têm sido validadas e usadas em silício para identificação de defeitos. A questão da solução a utilizar depende da orientação cristalográfica da superfície do silício e da sua topografia [Fathi, 2006]. A figura 28 representa esquematicamente alguns tipos de defeitos antes (em cima) e depois (em baixo) da aplicação do banho de revelação.

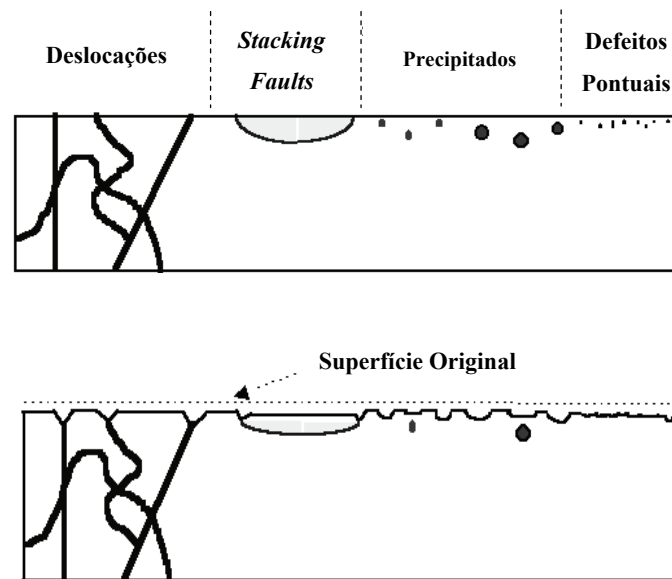


Figura 28: Esquema de alguns tipos de defeitos antes (em cima) e depois (em baixo) da aplicação do banho de revelação [Foll, 2012, adaptado].

Amostras de silício multicristalino tipicamente apresentam densidade de deslocações entre 10^4 e 10^6 cm^{-2} [Bertoni *et al.*, 2010]. No caso do silício monocristalino que normalmente se encontra disponível no mercado, o conteúdo em densidade de deslocações situa-se entre uma a duas ordens de grandeza abaixo do silício multicristalino [Arafune *et al.*, 2006].

2.2.6.1 Procedimento

2.2.6.1.1 Polimento mecânico

As amostras cristalizadas pelo método da zona fundida são naturalmente polidas mas as amostras comerciais não polidas requerem um passo de polimento mecânico antes do polimento químico para relevação de defeitos, de forma a remover os danos provocados pela serra de corte e resíduos suspensos na superfície. Para o efeito é necessário aplicar um polimento mecânico com auxílio a uma polideira mecânica de movimento rotacional em conjunto com lixas de densidade de grão variada. Desta forma, apenas para remover as partículas de maior dimensão começou-se por utilizar uma lixa de densidade de grão de 400 mm^{-2} , seguido de 1200 mm^{-2} , 2400 mm^{-2} e por fim de 4000 mm^{-2} (lixas cada vez mais finas). Cada amostra apresenta o seu tempo específico de polimento, sendo necessário verificar a superfície das amostras durante e entre aplicação e várias lixas, utilizando o microscópio óptico. Logicamente que o tempo de polimento aumenta com a densidade de grão da lixa utilizada, sendo o tempo para as primeiras lixas apenas de alguns segundos por serem bastante agressivas para a superfície. O sentido do polimento será perpendicular ao sentido do polimento para a lixa imediatamente antes e este será feito sempre com água corrente. Após o polimento com lixas, verificou-se que as amostras ainda se encontravam com a superfície muito riscada, o que levou à utilização posterior de panos de polimento. Foram utilizados dois panos circulares que encaixam diretamente no prato rotativo da polideira, ao qual se adicionou um *spray* contendo silício policristalino com dimensões de $6 \mu\text{m}$ e posteriormente de $1 \mu\text{m}$. Durante este processo foi necessário adicionar lubrificante, ao invés de água pela potencial existência de partículas da ordem de grandeza do grão do pano a utilizar, adicionando por isso riscos de sentido aleatório na superfície.

A figura 29 ilustra a superfície da amostra durante o processo de polimento mecânico. Todas imagens microscópias de superfície de amostras de silício foram obtidas recorrendo a uma câmara adequada para captação de imagem em microscópios [Dino]. Podemos observar riscos paralelos com

espaçamento associado à dimensão do pano de menor grão. As irregularidades ainda verificadas na superfície são de ordem de grandeza inferior à dimensão das deslocações, podendo no futuro ser removidas através da utilização de um pano de grão inferior.



Figura 29: Fotografia de superfície após o processo de polimento mecânico.

As amostras analisadas no que toca a densidade de deslocações estão representadas pelas figuras 30a), 30b) e 30c). Cada amostra foi cristalizada para cada uma das três velocidades de cristalização consideradas (2, 4 e 7.5 mm/min). A determinação da densidade de deslocações foi apenas considerada em uma parte de cada amostra, considerando várias medições, regularmente espaçadas (passo de aproximadamente 2 mm), ao longo de uma linha vertical e uma linha horizontal escolhida aleatoriamente.

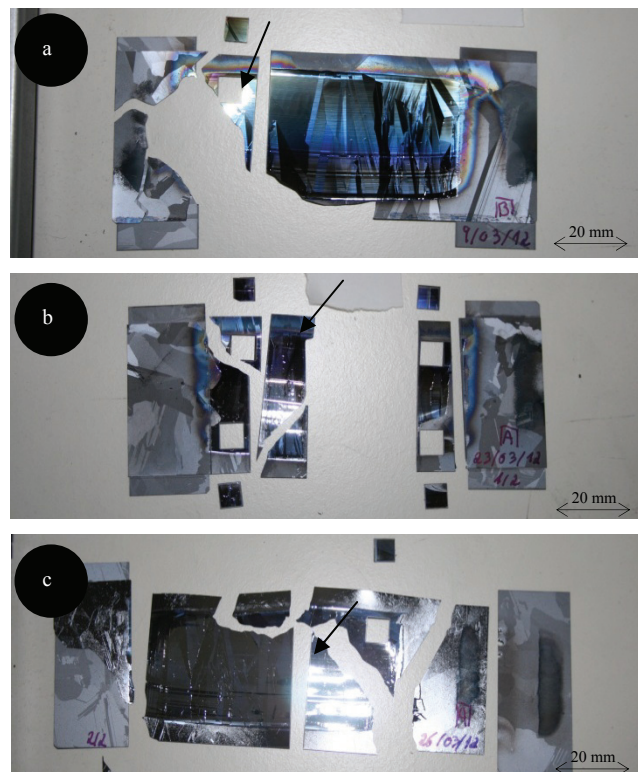


Figura 30: Amostras cristalizadas à velocidade de a) 2 mm/min, b) 4 mm/min e c) 7.5 mm/min que se procedeu à contagem da densidade de deslocações (apenas parte assinalada).

2.2.6.1.2 Polimento químico

De forma a podere ser observado o traçado das deslocações no material semiconductor, é necessário aplicar um polimento químico. Este traçado consiste na ação de um agente decapante seletivo que é capaz de decapar mais rapidamente as zonas de defeitos cristalinos que as zonas de cristal perfeito. Deve-se ao facto que em regiões de defeitos, o distúrbio na rede cristalina causa bandas atómicas fracas. O traçado de deslocações tem lugar apenas ao nível do cristal, enquanto as zonas de fronteira de grão são uniformes e mais rapidamente reveladas porque as bandas atómicas são mais fracas nestas regiões [Fathi, 2006].

Entre os diversos banhos químicos para revelação de defeitos testados, foi escolhido o banho Secco [Secco d'Aragona, 1972], por revelar defeitos em todas as direções cristalográficas, por expor deslocações com forma circular (fácil identificação), tempos de revelação relativamente reduzidos (ordem das dezenas de segundo) [Gregori *et al.*, 2012] e por haver disponibilidade laboratorial dos compostos químicos que o constituem.

O banho de revelação é composto pela mistura de uma parte de solução $K_2Cr_2O_7/H_2O$ a (0.15M) ou (44g $K_2Cr_2O_7$ num litro de H_2O) com duas partes de ácido fluorídrico (HF a 49%). Assim, a formulação do banho Secco será $HF/K_2Cr_2O_7/H_2O$, tendo como taxa de corrosão média de $1.1\mu m/min$ [Fathi, 2006]. Os agentes oxidantes utilizados em banhos de revelação de defeitos são normalmente baseado em compostos tóxicos de crómio, que no caso do banho utilizado será o $K_2Cr_2O_7$. O agente oxidante forma compostos com o silício fracamente ligado à superfície, enquanto o HF tem a função de os remover [Kolbesen *et al.*, 2008]. A temperatura é um parâmetro importante na revelação de defeitos, já que o tempo de revelação diminui com o aumento da temperatura. A temperatura utilizada nos banhos de revelação foi aproximadamente a temperatura ambiente (em média $20^\circ C$).

Uma vez definido a solução de polimento químico importa definir os parâmetros ótimos para revelação de defeitos cristalográficos. Para o efeito, escolheram-se duas amostras diferentes e procedeu-se de seguida à aplicação do banho de revelação com uma resolução temporal de 10 segundos, rigorosamente monitorizada. Após cada aplicação do banho de revelação, a amostra é colocada em banho de ultra-sons seguida de secagem através de ar comprimido. A captação da imagem é realizada sempre no mesmo local da amostra, para verificar a evolução da revelação de defeitos. Para captação das imagens é utilizado o microscópio ótico, tendo cada imagem uma ampliação total de 400x resultado da ampliação conjunta da lente de 20x existente no microscópio com a ampliação de 20x da câmara fotográfica. O banho em agitação por ultra-sons durante um período sempre superior a 1 minuto, revelou-se importante durante o procedimento experimental, devido às partículas oxidadas da superfície ainda se encontrarem suspensas sobre a mesma e assim se confundirem com defeitos cristalográficos, nomeadamente com deslocações.

A figura 31 ilustra uma sequência de imagens da superfície de uma das amostras para tempos progressivamente mais longos de polimento químico. Podemos observar que o polimento mecânico preliminar não foi completo pois as marcas paralelas são claramente visíveis na superfície, podendo dever-se ao facto do menor grão utilizado no pano ($1\mu m$) não ser suficiente para a aplicação desejada. A fotografia inicial evidencia ainda a presença de resíduos na superfície. Através do conjunto das imagens é possível verificar que o tempo adequado à revelação de defeitos será de 40 segundos, já que entre os 30 e os 40 segundos existe a revelação de novos defeitos, mas no intervalo seguinte o mesmo não se verifica, existindo apenas um alargamento daqueles já existentes. A experiência foi levada a cabo até aos 3 minutos, verificando-se em certas imagens novas deslocações reveladas. No entanto, as deslocações já existentes encontram-se sobrepostas entre si, dificultando a sua leitura. Para demonstrar esta afirmação a figura 32 poderá ser um bom exemplo, considerando que esta foi sujeita ao banho de revelação durante aproximadamente 2 minutos. Verifica-se o aparecimento de novas deslocações face, no entanto não será fácil de identificar as deslocações já existentes.

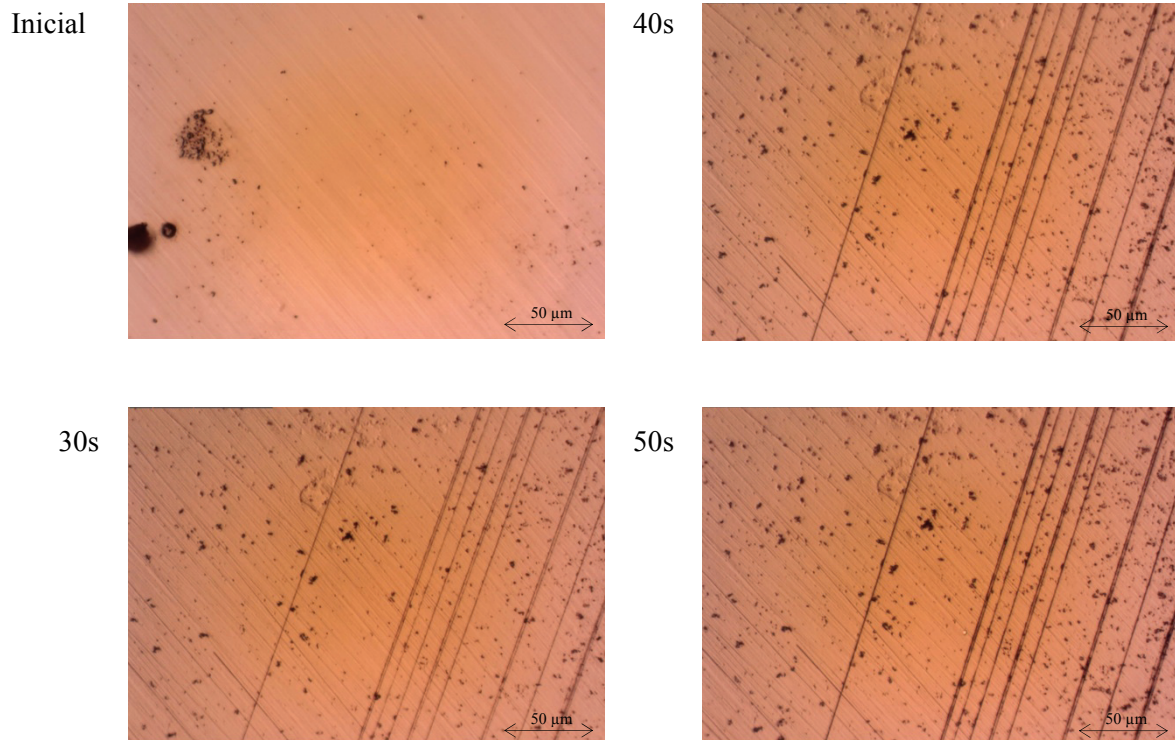


Figura 31: Sequência de fotografias da superfície da amostra para sucessivos polimentos.

Desta forma, o tempo adequado e utilizado em todos os banhos de revelação será de 40 segundos, tendo em conta que existe um compromisso entre sobreposição de deslocações e o aparecimento de novas deslocações para tempos de exposição superiores na solução.

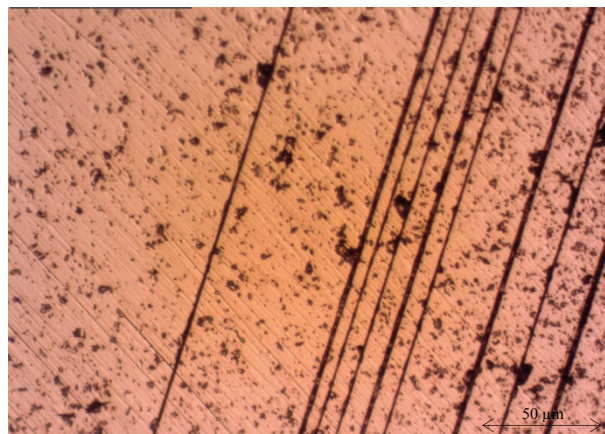


Figura 32: Ilustração da sobre-revelação da mesma amostra, onde a dimensão exagerada das várias deslocações dificulta a sua contagem.

2.2.6.1.3 Medida de densidade de deslocações

Antes da utilização do microscópio ótico, amostras de silício multicristalino foram analisadas recorrendo a uma lupa disponível no laboratório (modelo Olympus SZ30), após aplicação do banho químico de revelação de defeitos. Recorreu-se em primeiro lugar a este tipo de sistema devido à maior versatilidade de utilização e de acesso ao equipamento, em comparação com o microscópio ótico disponível. A figura 33 representa uma imagem da superfície de uma amostra de silício multicristalino com a aplicação de 90s de banho Secco. A imagem foi captada com a câmara com ampliação de 20x, anteriormente descrita. A lupa utilizada tem uma ampliação fixa de 4x o que perfaz uma ampliação total de 80x. Verifica-se através da imagem que utilizando a lupa disponível não seria fácil de identificar as deslocações existentes e conseqüentemente, proceder à calibração do banho químico bem como ao cálculo da densidade de deslocações. A reduzida ampliação associada à iluminação deficiente da amostra levou a que se abandonasse esta forma de registo ótico.

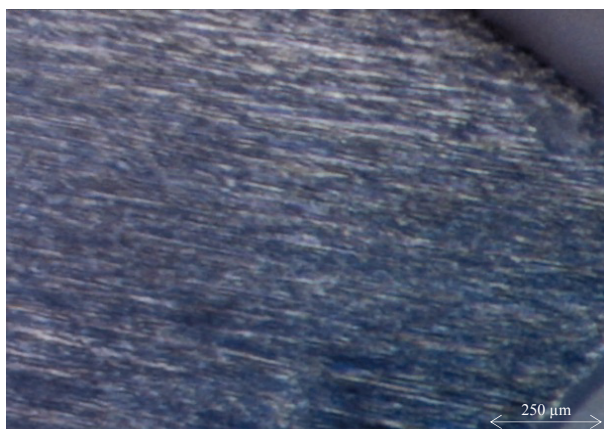


Figura 33: Imagem parcial de uma amostra de silício multicristalino através de uma lupa.

Para se proceder à calibração do banho químico, verificação do polimentos e por fim contagem de deslocações foi necessário recorrer a um microscópio ótico. O microscópio disponível corresponde ao modelo Nikon AFX-IIA com ocular de ampliação máxima de 100x. Verificou-se que à medida que se aumentava a ampliação do microscópio, a imagem torna-se progressivamente mais desfocada. Este efeito deve-se à existência da deformação plástica e à conseqüente variação da distância ao foco que impossibilita a focagem de toda a imagem. Com isto, utilizou-se a lente de 40x, no qual apenas existia a desfocagem parcial da imagem ao invés da lente de 100x que não era possível observar nitidamente a maioria dos defeitos existentes. O acoplamento da câmara ao microscópio foi realizado inserindo-a verticalmente em uma abertura existente no próprio microscópio. A utilização de um anel de dimensão exterior de 38 mm, incluído na câmara e onde esta pode ser inserida, permitiu um encaixe perfeito na abertura do mesmo. Desta forma, as medidas de densidade de deslocações foram realizadas com um ampliação total de 800x resultados da ampliação da câmara e da lente de 40x. A iluminação própria do microscópio, é obtida por uma lâmpada de filamento associada a um tubo cilíndrico para canalização da luz, permitindo assim uma iluminação bastante homogênea das amostras levando à fácil visualização dos defeitos cristalográficos.

Para determinar a densidade de deslocações é preciso identificar a área em análise e proceder-se à contagem das deslocações. No âmbito de um projeto de licenciatura a decorrer, estamos a desenvolver um procedimento automático para contagem de deslocações, usando um *software* de tratamento de imagem [IMAGE]. Para este trabalho, porém, a contagem foi manual.

Para determinar a área importa calibrar a imagem. Esta calibração foi levada a cabo para a ocular utilizada (40x), utilizando uma escala de referência da própria câmara. A figura 34 ilustra o efeito já anteriormente referido, ao qual não será possível focar toda a imagem devido à deformação plástica da mesma. Apenas a parte da imagem que se encontra focada será considerada, tomando como referencia

a área do contorno, que neste caso é de aproximadamente $5688 \mu\text{m}^2$. A densidade de deslocações será assim calculada dividindo o número de deslocações (pontos negros) pela área circunscrita.

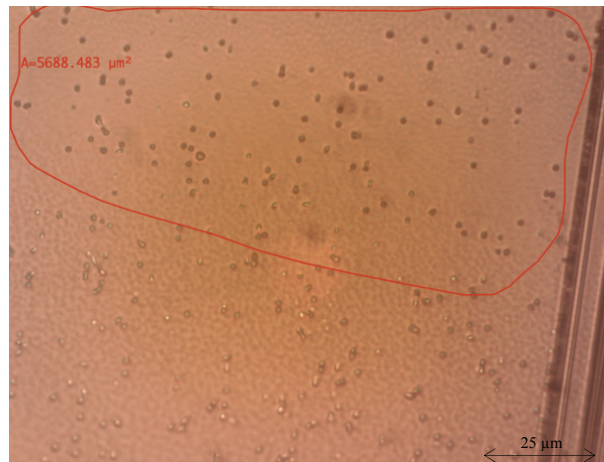


Figura 34: Imagem de superfície para contagem de deslocações. Apenas a região circunscrita pela linha (região focada) foi analisada.

3. Resultados

3.1 Caracterização térmica

A figura 35 apresenta o mapa com a distribuição de temperatura na amostra imediatamente antes e depois da formação da zona fundida elétrica. A gama de temperaturas na amostra varia entre cerca de 500 °C e a temperatura de fusão do silício. Podemos observar que, em ambos os casos, a zona quente é aproximadamente horizontal na região central da amostra mas curva para baixo junto dos eléctrodos. Uma possível justificação para este efeito é a existência de placas dissipadoras junto dos eléctrodos que protegem a amostra da radiação concentrada do espelho, eliminando portanto a ancoragem ótica da corrente eléctrica que se prefere deslocar para baixo, mais equidistante entre os dois bordos.

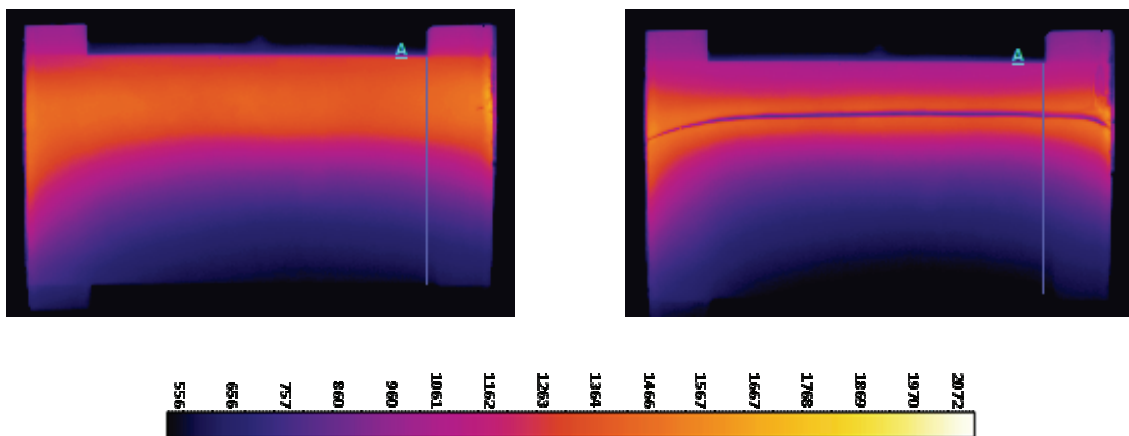


Figura 35: Distribuição de temperatura na amostra (em °C) antes (esquerda) e depois (direita) da formação da zona fundida eléctrica. A corrente de fecho da zona fundida corresponde é de 27 A

É particularmente interessante notar que no momento em que se forma a zona fundida eléctrica, a região mais quente do sólido fica muito mais estreita. Este efeito é justificado pelo facto de a condutividade eléctrica do silício líquido ser muito mais elevada do que a do sólido quase à mesma temperatura. A partir do momento em que se forma a zona fundida, a corrente concentra-se ainda mais, reduzindo a dissipação de Joule no sólido.

A figura 36 apresenta a distribuição de temperatura ao longo da direcção de cristalização, imediatamente antes e depois da formação da zona fundida. Como mencionado acima, verificamos que a concentração da corrente eléctrica no silício líquido leva a menor dissipação de calor no silício sólido e portanto o pico de temperatura em torno da zona fundida é agora mais estreito. De notar que a região imediatamente a seguir à zona fundida apresenta valores de temperatura inferiores, possivelmente por perturbação da menor emissividade do silício líquido, pelo que não são apresentados.

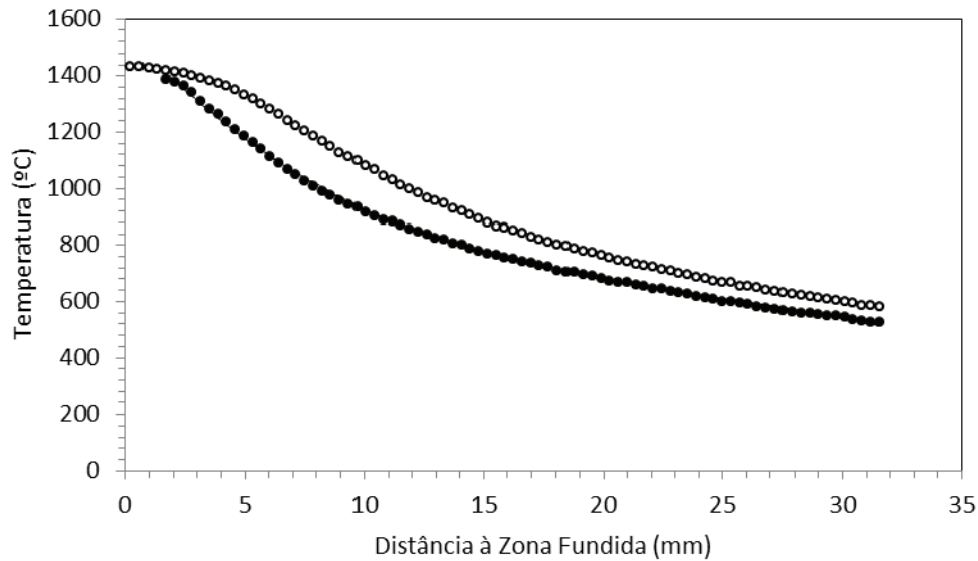


Figura 36: Distribuição da temperatura ao longo da direção de cristalização, imediatamente antes (círculos branco) e depois (círculos negros) da formação da zona fundida.

Quando se determina o gradiente térmico ao longo da direção de cristalização (c.f. figura 37) podemos observar comportamentos muito distintos.

Antes da formação da zona fundida, um perfil térmico típico de uma zona fundida formada óticamente, o gradiente térmico começa por aumentar um pouco até 6 mm (ou 1100°C), decrescendo exponencialmente a partir daí.

O perfil de temperatura depois da formação da zona fundida elétrica apresenta maior complexidade, conseguindo identificar-se 4 regiões bem demarcadas:

- 1) Junto da zona fundida o gradiente térmico também aumenta (até 4 mm; 1250°C);
- 2) Segue-se uma região com gradiente térmico mais ou menos constante até aos 1100°C (7 mm);
- 3) Entre os 7 e os 12 mm, a redução do gradiente térmico é descrita por uma exponencial acentuada;
- 4) Para temperaturas inferiores a 900°C (> 12 mm), a redução do gradiente térmico com a distância à zona fundida é exponencial, com uma constante característica semelhante ao do caso ótico.

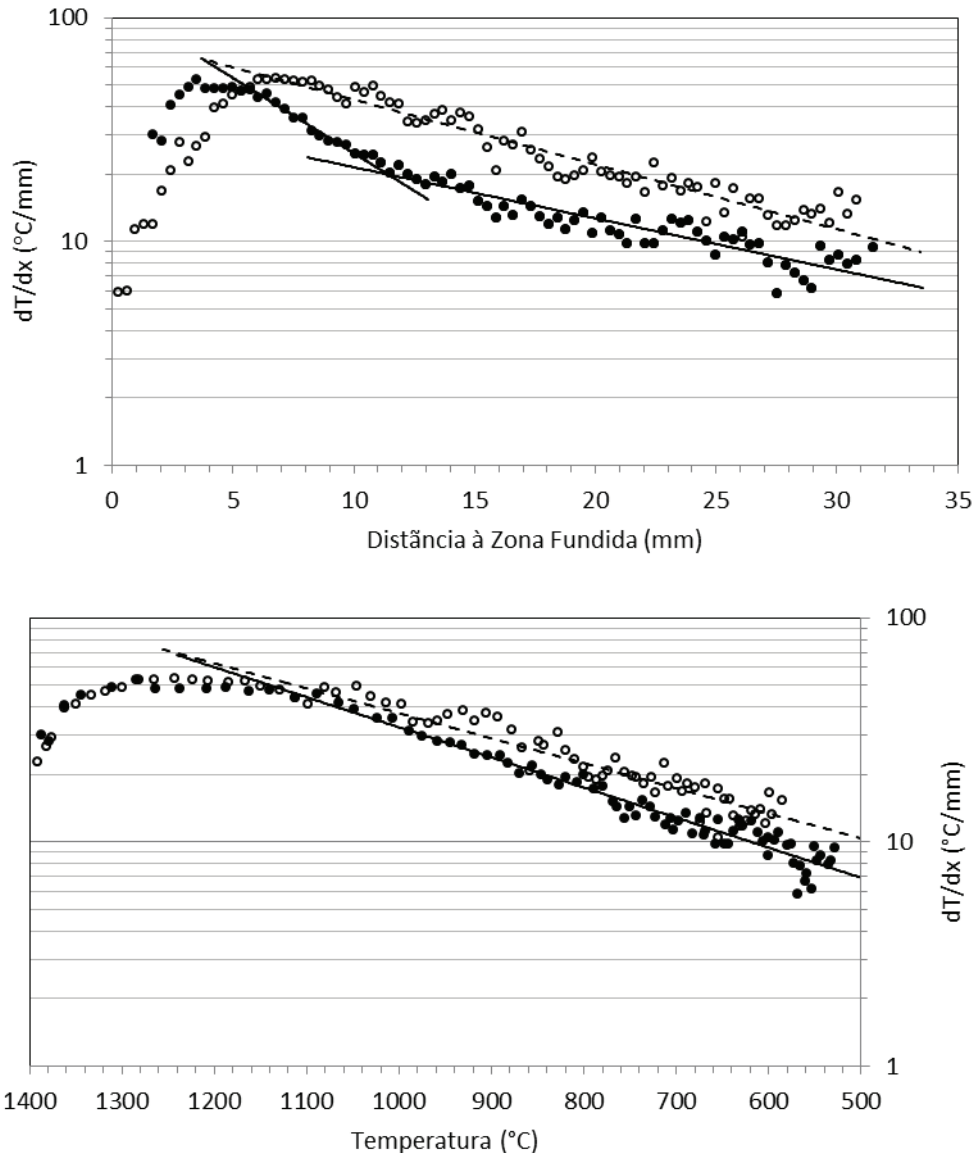


Figura 37: Gradiente térmico ao longo da direção de cristalização a jusante da zona fundida elétrica (pontos negros) e imediatamente antes da formação da zona fundida (pontos brancos) em função da distância à zona fundida (imagem superior) e em função da temperatura (imagem inferior).

O gradiente térmico na região na vizinhança da zona fundida é $117^{\circ}\text{C}/\text{mm}$, tanto para cima como para baixo, o que sugere que o efeito da convecção nesta região é de segunda ordem. Este valor é relativamente superior aos típicos $50^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ da zona fundida ótica.

Do ponto de vista de geração de tensões térmicas, mais importante do que o gradiente térmico é a sua variação. Podemos portanto determinar a segunda derivada da temperatura em ordem à distância. Os resultados estão representados na figura 38. Os resultados experimentais apresentam um grande ruído, apesar de ter sido aplicado um filtro de *moving average* com 3 pontos, o que tornam a sua interpretação mais difícil.

Ainda assim podemos observar diferenças fundamentais entre os dois perfis de temperatura. No caso ótico (e.g. antes da formação da zona fundida elétrica) a segunda derivada da temperatura flutua em torno de um valor médio, com uma depressão entre os 6 e 10mm (1300 a 1150°C).

No caso da zona fundida elétrica podemos identificar uma depressão semelhante (entre os 3 e os 6 mm, que corresponde a 1300 a 1100°C) seguida de uma região com valores mais elevados (embora da

mesma ordem de grandeza do perfil ótico). Para temperaturas inferiores a 900°C (> 12 mm), d^2T/dx^2 diminui exponencialmente.

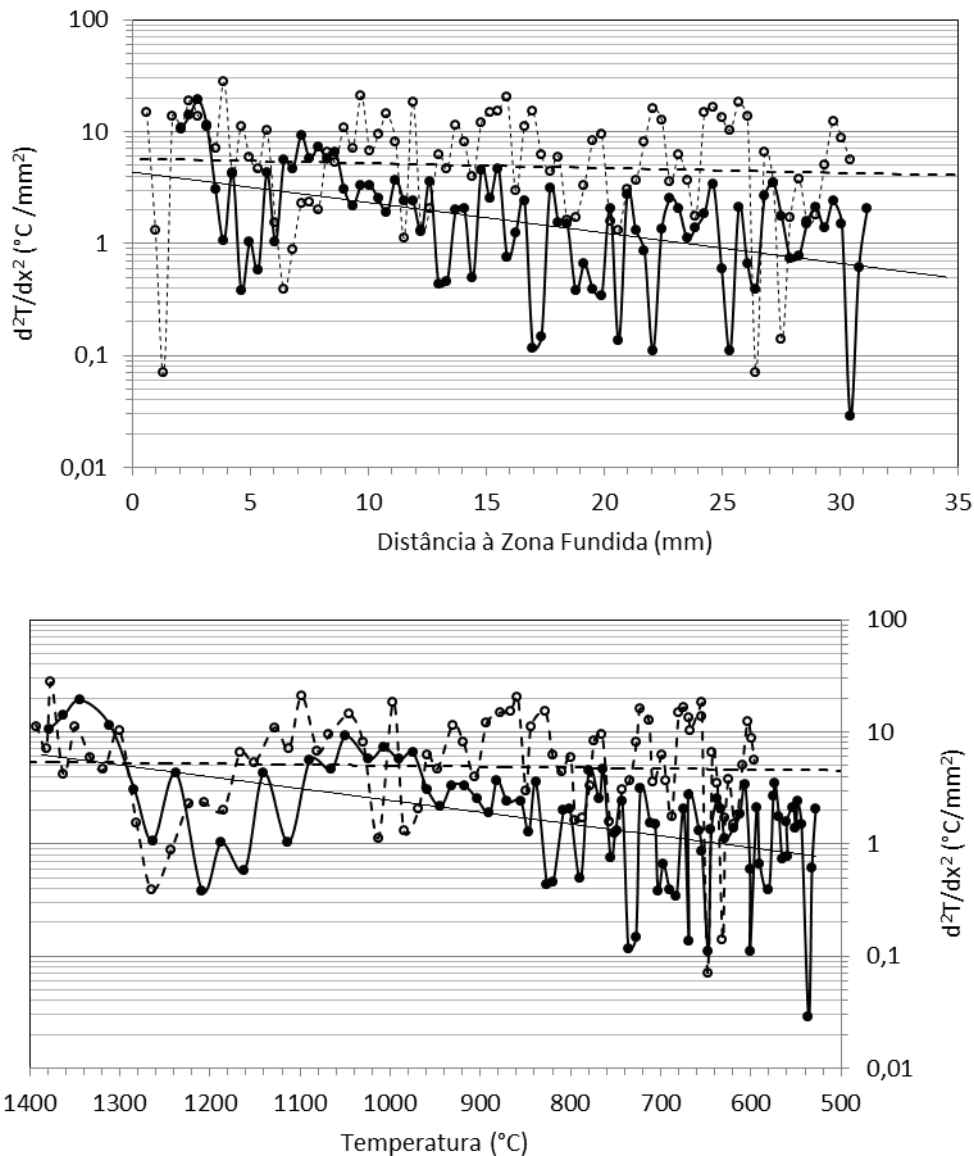


Figura 38: Segunda derivada da temperatura ao longo da direção de cristalização a jusante da zona fundida elétrica (pontos negros) e imediatamente antes da formação da zona fundida (pontos brancos) em função da distância à zona fundida (imagem superior) e em função da temperatura (imagem inferior).

Considerando que a temperatura de transição plástica do silício é da ordem dos 700-800°C [43] podemos antecipar que a geração de tensões residuais no processo de cristalização por capilar fundido será inferior a amostras cristalizadas por zona fundida ótica, como de facto foi observado experimentalmente [Augusto, 2011].

Acima dessa temperatura, as tensões geradas por d^2T/dx^2 são relaxadas pela geração de deslocações e outros defeitos cristalográficos. A análise da figura 3b sugere que do ponto de vista das deslocações, não se antecipa diferenças significativas entre os dois métodos, facto também verificado experimentalmente.

Por outro lado, a figura 38 sugere que para reduzir a densidade de deslocamentos nas amostras cristalizadas por zona fundida elétrica interessa suavizar a variação do gradiente térmico entre os 6 e os 9mm (que correspondem a temperaturas entre os 1100°C e os 900°C). Com referência à figura 37, isso poderia ser feito com aquecimento ótico suplementar em torno dos 12 mm da zona fundida. Idealmente esse aquecimento suplementar seria feito por meio de um laser (linear, segundo a direção perpendicular à cristalização) bem localizado.

3.2 Largura da zona fundida

A figura 39 representa a sobreposição da imagem da zona fundida sobre a obtida para o papel milimétrico, com o objetivo de elucidar acerca da largura da zona fundida. A sobreposição foi levada a cabo através de um programa realizado em Matlab que além dessa função permite cortar a imagem e um acerto do contraste da zona fundida através da utilização de filtros. Este caso corresponde a uma zona com corrente de 25.8 A e resistência de 0.75 Ohm. Neste caso em particular, a sua largura apresenta em média 33 pixéis (espessura ligeiramente variável em todo o seu comprimento) e cada milímetro corresponde a 59 pixéis na imagem.

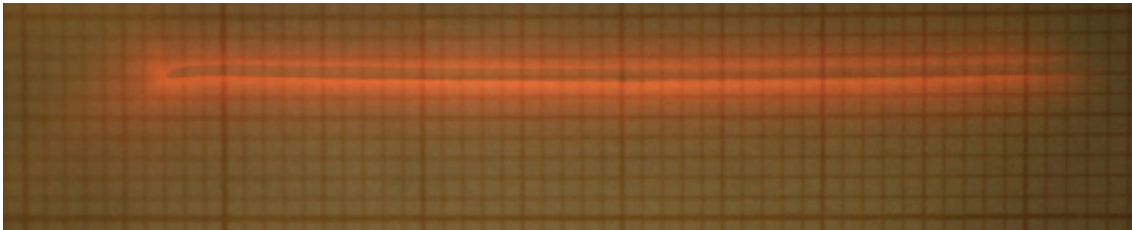


Figura 39: Imagem com sobreposição da fotografia da zona fundida com a fotografia obtida para o papel milimétrico. Desta forma é possível ter a percepção de qual a dimensão da zona fundida, sabendo que a escala mínima do papel milimétrico é de 1 mm.

A espessura da zona fundida foi determinada em três amostras diferentes e obtiveram-se os resultados representados pela figura 40. Segundo [Costa *et al.*, 2012] a espessura função da condutividade apresenta uma relação linear, o que vem de acordo com os resultados obtidos nas experiências levadas a cabo.

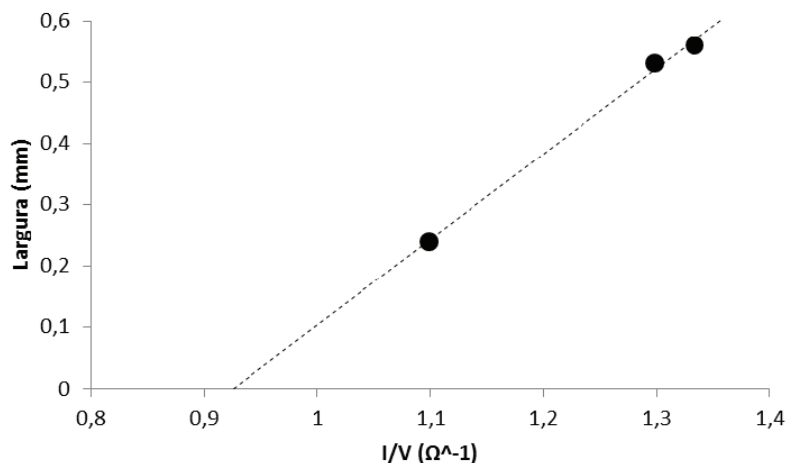


Figura 40: Largura da zona fundida em função da condutividade da respetiva amostra. A tracejado a reta de regressão linear.

Atualmente, a montagem experimental tem por objetivo estudar a dinâmica da zona fundida e cristalizar amostras de silício. Em tempos anteriores, a mesma montagem tinha por objetivo estudar

parâmetros relevantes para a formação da zona fundida [Costa *et al.*, 2012]. Desde então tem vindo a sofrer modificações de forma a adequar-se aos objetos desejados no presente. A principal alteração prende-se com o facto dos contactos anteriormente serem pontuais através de pinças condutoras. A figura 41 apresenta a variação da espessura em função da condutividade da zona fundida para a primeira montagem experimental. Na fase de formação da zona fundida, a condutividade do líquido predomina sobre a condutividade do sólido.

Segundo os resultados obtidos, as grandezas espessura e condutividade relacionam-se linearmente, tal como existente na montagem experimental anterior. Para a mesma largura de zona fundida, a condutividade do material apresenta valores inferiores na montagem atual, traduzindo-se em um maior declive. Maior declive significa menor resistência, indiciando menor espessura da zona fundida (considera-se a aproximação à espessura da amostra), vindo de encontro à menor espessura das amostras utilizadas na experiência atual (0.24 mm) face às utilizadas na montagem anterior (0.30 mm).

A montagem experimental anterior apresentava contactos pontuais, logo a zona fundida era formada próxima dos bordos da amostra. Pelo contrário, a montagem atual tem como objetivo cristalizar amostras bem como que a zona não contacte com os eléctrodos. A introdução de placas dissipadoras levou à formação da zona fundida à distância de cada bordo correspondente à largura de cada dissipadora. Isto levou à redução do comprimento da zona fundida em 40 mm face à montagem anterior. Uma zona fundida mais curta reduz a condutividade, o que é verificável através da comparação entre as duas montagens. A título de exemplo, para uma largura de zona fundida de 0.2 mm a condutividade é de $1.4 \Omega^{-1}$ no caso da montagem com contactos pontuais, enquanto para o mesmo valor de largura de zona fundida se obtém o valor aproximadamente $1 \Omega^{-1}$, para a montagem com contactos de grafite. Podemos então afirmar que a condutividade apresenta uma redução de $0.01 \Omega^{-1}/\text{mm}$ de comprimento da zona fundida reduzido.

Ao serem utilizados contactos de lâ de grafite, a resistência série aumenta, resultado do contacto irregular e com pouca pressão. Este aumento da resistência série traduz-se numa redução da condutividade elétrica que deveria ser verificável para uma zona fundida com largura infinitamente pequena. Através da reta de regressão linear verifica-se uma largura da zona fundida infinitamente pequena para valores de aproximadamente 0.8 e 0.9 para a montagem experimental anterior e para a presentemente utilizada, respetivamente. Como não se verifica, podemos afirmar que a resistência de contacto, apesar de contribuir para a redução da condutividade elétrica, tem pouca relevância face a fatores como o encurtamento da zona fundida devido aos contactos.

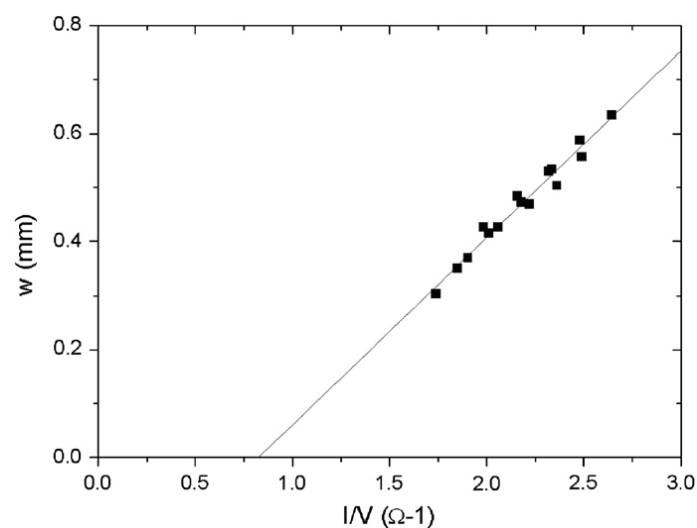


Figura 41: Relação entre a largura da zona fundida e a condutividade medida. Estes resultados foram obtidos para uma montagem experimental anterior, apresentado como principal diferença contactos pontuais [Costa *et al.*, 2012].

3.3 Cristalização típica

Durante o período experimental, diversas amostras foram cristalizadas. Cada cristalização apresenta as suas próprias características, tanto da amostra inicial (antes de cristalizada) como da amostra cristalizada. Como referido no capítulo 2, as amostras cristalizadas e analisadas foram colocadas em HF (10%) seguido de *Polish*. É de salientar que o banho de KOH restringe-se apenas às amostras analisadas no capítulo da análise do efeito da espessura, não fazendo parte do procedimento nos restantes testes realizados.

3.3.1 Região cristalizada

Em primeiro lugar a amostra a cristalizar e depois de cristalizada devem ser analisadas visualmente. A análise visual neste caso prende-se com o facto da distribuição dos cristais, bem como como pormenores da cristalização propriamente ditos. A figura 42 a) representa uma imagem da amostra a cristalizar enquanto a figura 42 b) representa a mesma amostra depois de cristalizada, sobre a montagem experimental.

Podemos verificar através das duas imagens que a distribuição cristalina difere entre elas, significando que o método de cristalização por zona fundida elétrica reorganiza a distribuição cristalina da amostra inicial. O processo de cristalização inicia-se por formação da zona fundida na parte superior da amostra, levando à fusão do material ao longo de uma linha horizontal. Ao forçar a zona fundida a deslocar-se na direção vertical provocará o crescimento da zona inicialmente fundida. Ao longo da formação do cristal, existirá a interferência da organização dos cristais vizinhos. O crescimento deste cristal continuará até que seja dominado pelos cristais vizinhos.

Através da amostra cristalizada verifica-se que no momento de formação da zona fundida, houve uma migração desta pela placa dissipadora. Neste caso poderia se ter verificado a abertura de um fenda, caso a zona chegasse aos contactos de grafite. Este fenómeno poderia se verificar devido à porosidade da lâ de grafite, como já foi referido anteriormente. A abertura de fenda deve-se, na maioria das vezes, à formação da zona fundida a correntes relativamente elevadas. A formação da zona a tais correntes, pode dever-se ao facto da lâmpada não estar suficientemente bem focada e a corrente não se concentrar em uma zona suficientemente estreita da amostra para que a sua formação se verifique a menores correntes. Observa-se que quanto mais fina a linha de concentração da radiação proveniente da lâmpada, menor será a corrente de formação da zona fundida. Verifica-se também a existência de uma camada de óxido relativamente pouco extensa (aproximadamente até ao centro da zona cristalizada), com aparente reduzida espessura devido à cor azul pouco explícita. Ao longo de algumas experiências tem-se verificado um atraso da zona fundida do lado direito em relação ao lado esquerdo, como é verificável no exemplo analisado. Este acontecimento pode dever-se ao facto da lâmpada não se encontrar focada uniformemente na amostra. Outra possível explicação poderá ser a existência de um arrefecimento diferencial dos dois contactos e consequente diferença entre a taxa de calor dissipado.

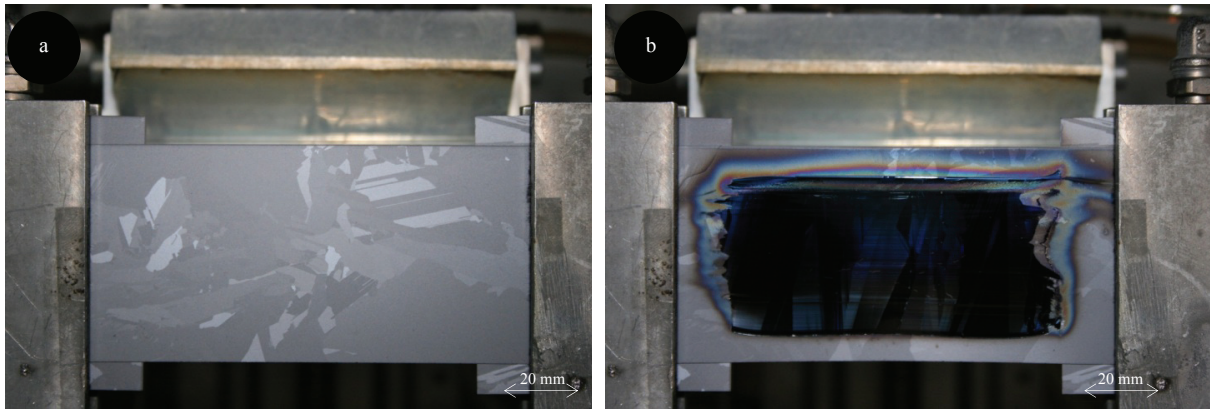


Figura 42: Representação da montagem experimental com amostra antes (esquerda) e depois (direita) da cristalização.

3.3.2 Óxido

Devido às elevadas temperaturas praticadas no interior do forno, ao relativo tempo de exposição da superfície e à presença de oxigénio residual na atmosfera, a formação de dióxido de silício (SiO_2) à superfície da amostra ocorre. Esta capa de SiO_2 cresce à superfície durante o aquecimento a temperaturas abaixo dos 1300°C . Acima desta temperatura, existe destruição progressiva da camada de SiO_2 originando SiO gasoso [Serra, 1995]. Podemos verificar a sua presença através do tom azulado presente na superfície da amostra representada pelas figuras 43 a) e b). A sua presença verifica-se assim de igual modo na superfície frontal e traseira da amostra. A camada formada será tanto mais espessa quanto maior o tempo de exposição e a concentração de oxigénio presente na atmosfera. A elevada pressão interna devido ao fluxo de gás inerte durante a experiência, traduz-se em uma reduzida probabilidade de incorporação de oxigénio proveniente do exterior pelos canais de despejo do gás de lavagem. Desta forma, considerando que não existem fugas no sistema, o oxigénio existente no interior provem da lavagem defeituosa (no caso considerado foi de 50 min a 5l/min), compostos de oxigénio intersticial existentes nos substratos de silício (exemplo dos precipitados), ou resíduos ainda presentes da fase de lavagem das amostras.

A segunda linha da figura 43 apresenta as mesmas amostras, após remoção do óxido à superfície. Podemos verificar assim o desaparecimento do tom azulado bem como melhor perceção das direções cristalinas e efeitos de superfície da fase de cristalização.

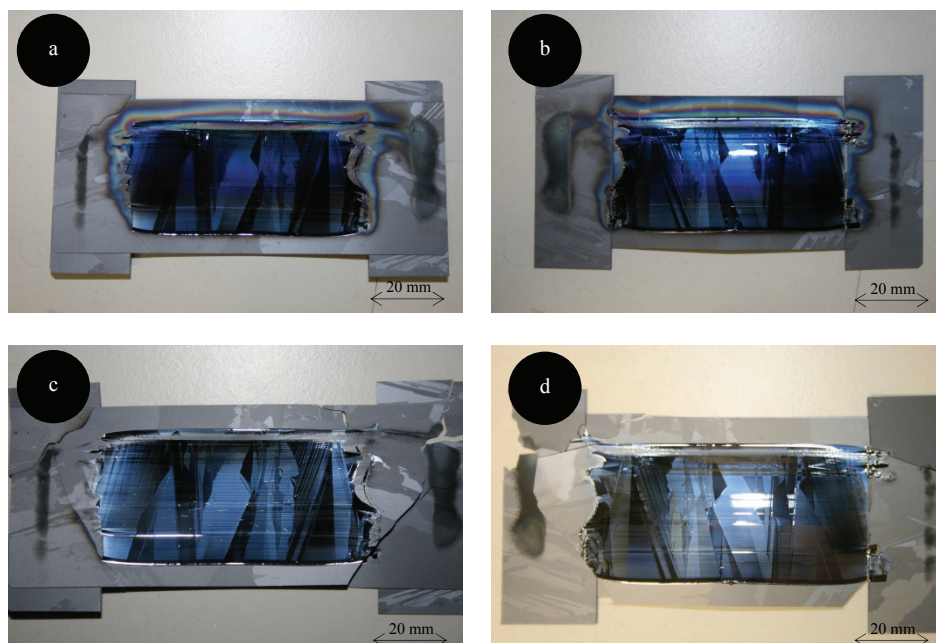


Figura 43: Imagem da superfície frontal e traseira da mesma amostra com (a) e b) respetivamente) e sem óxido (c) e d) respetivamente).

Como pode ser verificado através das imagens e do diagrama de cores presente na figura 44, a camada de SiO_2 apresenta uma espessura média de aproximadamente 100 nm, decrescendo em espessura desde a superfície superior até aproximadamente ao final da zona cristalizada. Podemos afirmar que a camada formada durante o aquecimento foi esticada até que o material inicial se esgotou perto do final da zona cristalizada, altura que apresenta espessura muito reduzida em comparação com a existente na parte superior.

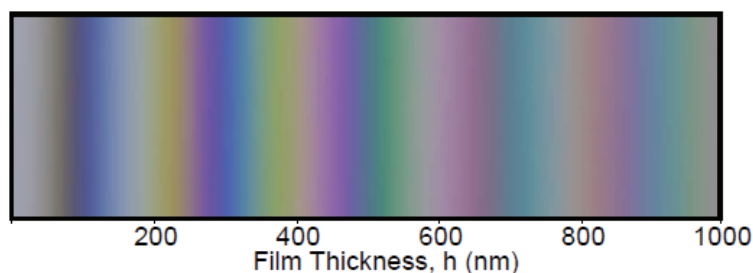


Figura 44: Cor aparente de um filme de SiO_2 em silício como função da espessura [Henrie *et al.*, 2004].

3.3.3 Espessura

Com o objetivo de determinar a espessura da amostra cristalizada, procedeu-se ao mapeamento da espessura da amostra original, seguido da amostra cristalizada com óxido e por fim depois da remoção de óxido, utilizando HF (10%) durante um período de 5 minutos. O mapeamento foi realizado delimitando cada amostra a uma área regular, num total de seis áreas distintas ao longo de toda a amostra (áreas de A a F). Em cada uma das áreas foram monitorizados 5 pontos e calculado o seu valor médio. Os valores médios das seis áreas identificados são representados pela segunda coluna da figura 45. Desta forma, apesar de pouca representatividade, podemos inferir acerca da distribuição da espessura após cristalização e após consequente remoção de óxido, relativamente à amostra original. O erro correspondente a $\pm 1 \mu\text{m}$ em cada medida efetuada.

A figura 45 a) representa a imagem original da área da amostra cristalizada. Através da figura 45 b) podemos verificar que a distribuição da espessura não é homogênea ao longo da amostra, apresentando espessura média de 236 μm . Após cristalização verifica-se uma redução média de 4 μm da espessura média da amostra, tendo uma redução mais significativa nas áreas C e F. Ao remover a camada de óxido, verifica-se uma redução da espessura média de 2 μm . Apesar de pouco significativa pois é da mesma ordem de grandeza do erro de medida, esta redução não é consistente com a espessura de óxido identificada no capítulo anterior (aproximadamente 0.3 μm), o que sugere que não foi apenas retirada a camada de óxido, mas também corroída a superfície pela presença de HF.

Analisando a figura 46 verificamos que após o processo de tratamento completo de cristalização por zona fundida elétrica, não é possível verificar uma relação direta entre a redução da espessura na parte superior e inferior da amostra. A figura revela uma redução significativa da espessura da amostra na parte direita face à parte esquerda e central. Este efeito pode estar associado à assimetria no condicionamento térmico da amostra já mencionado, fazendo com que a solidificação do material ocorra da direita para a esquerda.

Notar que a redução média da espessura da amostra depois da cristalização não representa perdas de material mas está associado ao aumento da sua área devido à deformação plástica.



Figura 45: Imagem da superfície da mesma amostra a) antes da cristalização, b) depois da cristalização e com óxido e c) depois da cristalização e sem óxido. A segunda coluna corresponde ao respetivo mapeamento da espessura de cada amostra.

1	3	4
2	2	4

Figura 46: Mapeamento da percentagem de redução da espessura de cada amostra entre a fase antes da cristalização e depois da cristalização com remoção de óxido.

3.3.4 Tempo de vida

A determinação do tempo de vida ao longo da amostra, antes e depois da cristalização, é relevante para inferir acerca da qualidade do material resultante. O mapeamento do tempo de vida foi realizado da mesma forma que no caso da espessura.

A amostra inicial apresenta uma distribuição relativamente homogênea do tempo de vida, apresentando um valor médio de 2.45 μ s. Após cristalização e antes da remoção de óxido, o tempo de vida médio estimado foi de 0.34 μ s, verificando-se uma substancial redução deste parâmetro que é dos principais indicadores da qualidade do material. A amostra foi mergulhada em HF e após retirada e secada, foi imediatamente medido o tempo de vida da amostra, porque a superfície apresenta-se passivada apenas durante alguns minutos. Através da figura 47 c) verifica-se um aumento do tempo de vida médio de 0.04 μ s e um substancial aumento do tempo de vida no canto superior direito. Podemos verificar também que depois da cristalização, o tempo de vida na parte central da amostra apresenta-se homogêneo (valor superior e inferior semelhantes), sendo inferior relativamente ao lado esquerdo e direito. Estes resultados são evidentes na figura 48, que apresenta a variação do tempo de vida antes e depois da cristalização. Mais uma vez esta assimetria pode estar associada à assimetria do condicionamento térmico, no momento da solidificação. Para melhor entender este efeito é necessário analisar em detalhe esta assimetria térmica, por medida da temperatura da amostra ao longo da zona fundidas nas condições de funcionamento (campânula fechada).

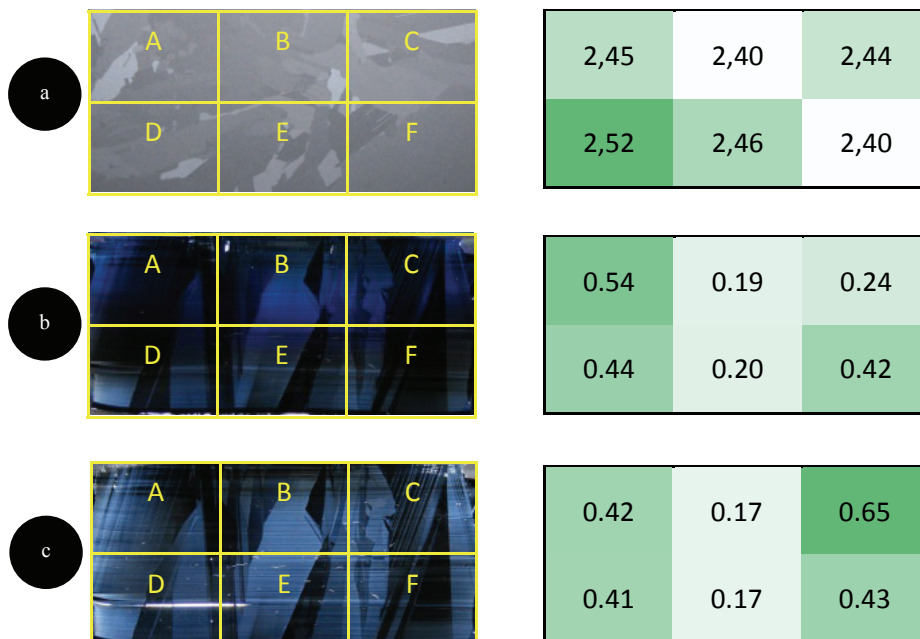


Figura 47: Imagem da superfície da mesma amostra a) antes da cristalização, b) depois da cristalização e com óxido e c) depois da cristalização e sem óxido. A segunda coluna corresponde ao respetivo mapeamento do tempo de vida de cada amostra.

83	93	73
84	93	82

Figura 48: Mapeamento da percentagem de redução do tempo de vida da cada amostra entre a fase antes da cristalização e depois da cristalização com remoção de óxido.

Correlacionando a distribuição espacial da espessura e do tempo de vida da amostra final podemos verificar que no que respeita ao lado direito da amostra existe menor redução do tempo vida e maior redução espessura após a cristalização e conseqüente remoção do óxido. Por outro lado, a zona do centro da amostra representa a zona com maior redução do tempo de vida, enquanto a diferença de espessura apresenta um valor intermédio. Desta forma, não é possível estabelecer uma relação direta entre o tempo de vida e a espessura da amostra.

3.3.5 Deformação plástica

A tensão induzida pelos gradientes térmicos durante o processo de arrefecimento da amostra traduz-se no seu empenamento. A deformação plástica pode ser definida pelo ângulo de empenamento da amostra (figura 49). Para isso foi colocada uma amostra de silício multicristalino assente nas duas extremidades da amostra cristalizada, servindo como referência ao ângulo de empenamento. Estas extremidades apresentavam as únicas superfícies horizontais na amostra analisada.

A forma da deformação plástica foi considerada como sendo um triângulo retângulo, onde a corresponde ao cateto oposto, b o cateto adjacente, c a hipotenusa e α o ângulo de deformação (c.f. figura 50)

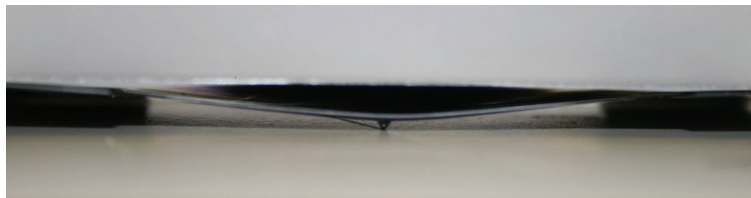


Figura 49: Visão frontal da amostra analisada.

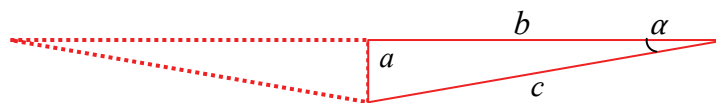


Figura 50: Esquema da abordagem efetuada para determinação do ângulo de empenamento.

Procedendo à medida de a (o valor de b não é necessário porque corresponde a metade do comprimento de uma amostra normalmente utilizada), é possível calcular os parâmetros de deformação plástica através das equações 2 e 3.

$$a = 4.40mm; b = 50.00mm$$

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{a}{b}\right) \quad (2)$$

$$c = \frac{a}{\sin \alpha} \quad (3)$$

Através dos resultados podemos verificar que o ângulo de deformação plástica apresenta um valor de aproximadamente 5°, enquanto o comprimento de deformação plástica acresce de aproximadamente 0.2 mm do valor de referência.

3.3.6 Caracterização elétrica

A figura 51 representa a evolução da corrente e tensão em função do tempo da experiência. A cristalização é marcada por quatro fases:

- 1) Fase de aquecimento até à formação da zona fundida;
- 2) Fase de cristalização da amostra com movimento vertical de cima para baixo;
- 3) Fase de termalização para aliviar tensões e evitar o arrefecimento brusco da amostra através do movimento vertical debaixo para cima sem zona fundida;
- 4) Fase de arrefecimento com o espelho imóvel na zona superior da amostra com a redução da corrente e potência da lâmpada;

Estas quatro fases podem ser identificadas individualmente através da diferença de cores nos gráficos abaixo apresentados. A corrente e tensão são representadas por linhas contínuas e tracejadas, respetivamente. A fase de aquecimento e arrefecimento é característica do operador, através do aumento e redução da corrente e da potência da lâmpada, respetivamente. A fase de cristalização revela os ajustes de corrente que foram necessários efetuar para controlar a deriva da zona fundida. A fase de termalização caracteriza-se por ser uma fase monótona em termos de ajuste da corrente durante o processo. Relativamente à tensão medida, esta reagirá conforme a corrente e a consequente variação da condutividade do material.

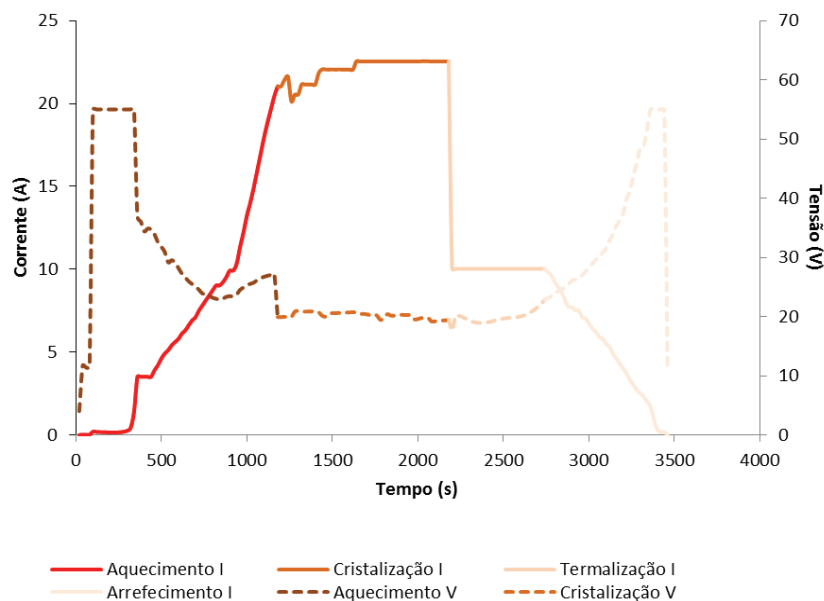


Figura 51: Corrente (linha contínua) e Tensão (linha tracejada) em função do tempo decorrida de experiência. As diferentes cores para a mesma linha delimitam as diferentes fases do processo.

Destacando as zonas de formação e extinção da zona fundida do gráfico acima mencionado, podemos verificar os fenômenos físicos que caracterizam a presença da zona fundida. Através da figura 52 podemos verificar uma redução brusca da tensão aquando a formação da zona fundida, que para o exemplo referido foi de aproximadamente 8 V. No que toca à extinção da zona fundida (figura 53) podemos verificar que na transição para a fase de termalização, extinguindo-se a zona fundida ao reduzir a corrente para 10 A, verifica-se uma redução da tensão seguido de um rápido aumento. Este efeito pode ser interpretado como o silício se encontrar em uma fase metastável na transição entre líquido e sólido, até obter o equilíbrio.

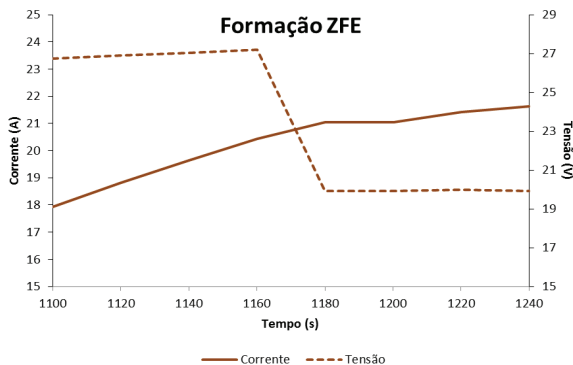


Figura 52: Corrente (linha contínua) e Tensão (linha tracejada) em função do tempo decorrida de experiência. Esta zona caracteriza-se por ser a zona de transição de sólido para líquido.

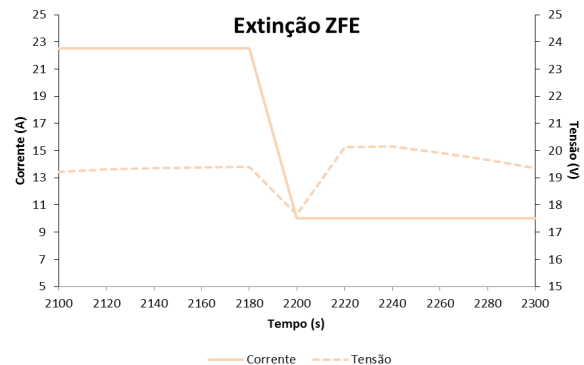


Figura 53: Corrente (linha contínua) e Tensão (linha tracejada) em função do tempo decorrida de experiência. Esta zona caracteriza-se por ser a zona de transição de líquido para sólido.

Além dos parâmetros já abordados é necessário calcular a potência dissipada pela amostra bem como a condutividade. Estes parâmetros apresentam igual relevância que os anteriores, mas apresentam vantagem no que toca à interpretação do comportamento do material e da zona fundida durante a cristalização.

Utilizando as equações 4 e 5 é possível calcular a potência de efeito de Joule (P) e a condutividade elétrica (σ), respetivamente através da monitorização unicamente da tensão (V) e corrente (I). Através da figura 54 é possível verificar a evolução destes dois parâmetros em função do tempo.

$$P = V \times I \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{I}{V} \quad (5)$$

Quando se dá a formação da zona fundida verifica-se uma redução abrupta da potência de Joule dissipada no material. Esta redução da potência está associada ao já mencionado aumento significativo da condutividade da amostra no momento da fusão.

Outros efeitos de segunda ordem podem também ser considerados. A absorção da radiação auxiliar irá diminuir significativamente (o silício líquido é transparente) e portanto diminui a potência ótica. No sentido contrário, a emissividade do sólido é muito superior à do líquido (0.6 e 0.2 respetivamente) e por isso as perdas por radiação vão diminuindo no momento da fusão.

Através da figura é possível também verificar que a condutividade aumenta ao longo do tempo, durante a fase de cristalização e fase de termalização. No caso da cristalização, a zona fundida vai aquecendo a amostra à medida que a percorre, deixando uma zona a uma temperatura muito superior aquela ainda a percorrer. O mesmo caso se passa na termalização, a fonte de calor reaquece a amostra,

deixando uma zona mais quente que aquele ainda a percorrer, apesar da amostra ainda se encontrar a uma temperatura muito elevada resultado da cristalização.

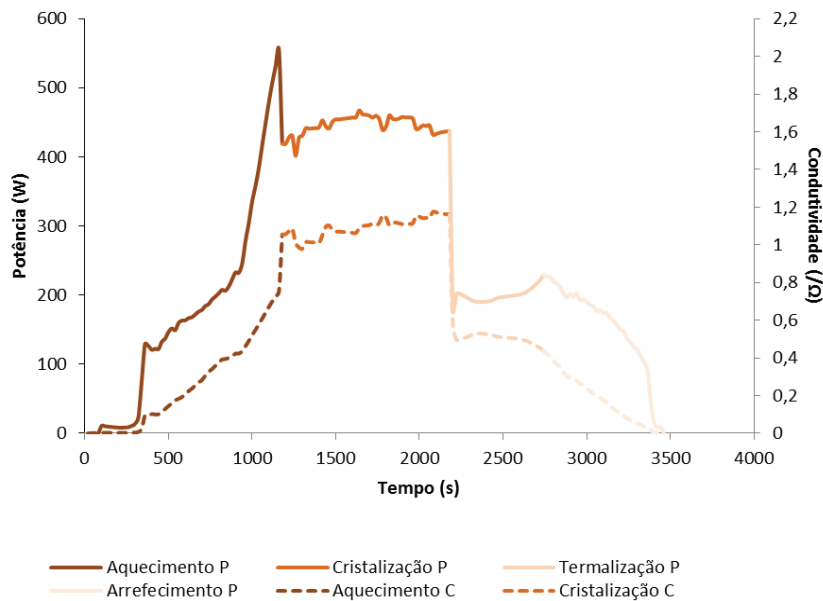


Figura 54: Potência (linha contínua) e Condutividade (linha tracejada) em função do tempo decorrida de experiência. As diferentes cores para a mesma linha delimitam as diferentes fases do processo.

Destacando também para este caso a zona de formação e extinção da zona fundida podemos verificar mais ao pormenor através da figura 55 a redução brusca da potência dissipada quando a formação da zona fundida, como já foi referido anteriormente. A condutividade elétrica por si só apresenta um aumento de aproximadamente $0.4 \Omega^{-1}$ durante esta transição devido ao facto da condutividade do líquido ser muito superior à do sólido. No caso da figura 56 podemos verificar a fase de extinção da zona fundida, que é marcada pela redução brusca da condutividade bem como pela diminuição da potência dissipada seguido de um pequeno incremento. Esta situação reflete o que acontece com a tensão, a possível presença de uma fase metastável do material imediatamente após a transição do líquido para o sólido, até atingir o equilíbrio.

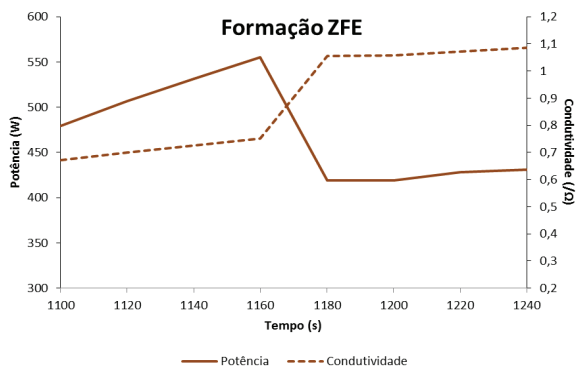


Figura 55: Potência (linha contínua) e Condutividade (linha tracejada) em função do tempo decorrida de experiência. Esta zona caracteriza-se por ser a zona de transição de sólido para líquido.

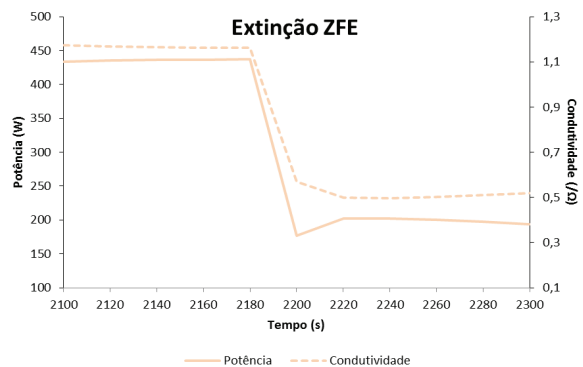


Figura 56: Potência (linha contínua) e Condutividade (linha tracejada) em função do tempo decorrida de experiência. Esta zona caracteriza-se por ser a zona de transição de líquido para sólido.

Mais uma vez podemos verificar o aumento da potência dissipada com o aumento da corrente, durante a fase de aquecimento, através da figura 57. A fase de formação é mais uma vez bem assinalada pelo decréscimo brusco da potência. Parece interessante verificar que a potência dissipada durante a fase de arrefecimento apresenta um evolução diferente da fase de aquecimento, revelando um efeito de histerese térmica, possivelmente condicionado pelas perdas por convecção e radiação. Esta fase apenas poderá ser verificada para corrente menor que 10 A, já que a corrente após cristalização da amostra é reduzida drasticamente e não gradualmente com no caso do aquecimento.

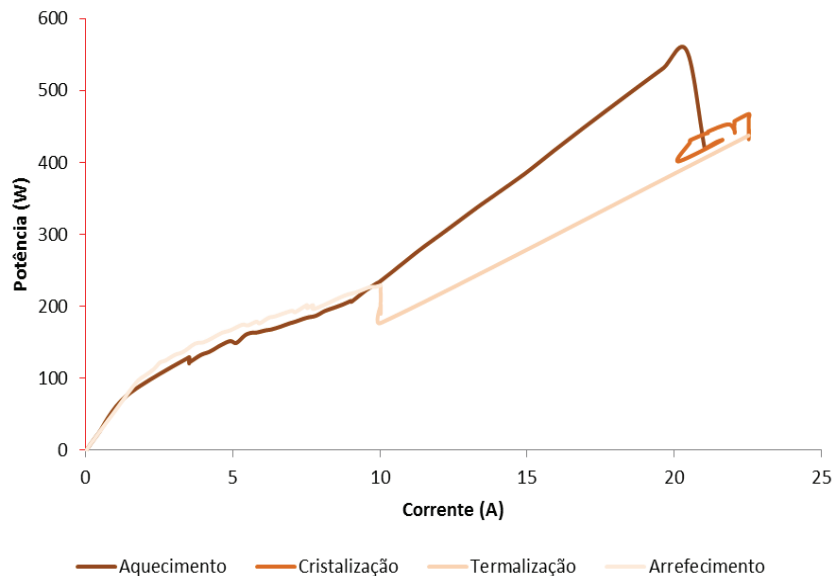


Figura 57: Potência em função do tempo da corrente. As diferentes cores para a mesma linha delimitam as diferentes fases do processo.

3.4 Exploração da janela de funcionamento

3.4.1 Efeito da corrente elétrica

Durante este trabalho experimental foram levadas a cabo diversas experiências de forma a explorar qual a influência de diversos parâmetros característicos da experiência sobre variáveis como é o caso do tempo de vida.

Após diversas cristalizações a três velocidades diferentes, procedeu-se ao mapeamento dos tempos de vida após remoção de SiO_2 da superfície, como descrito na análise de tempos de vida descrito no capítulo de cristalização típica. Os dados encontram-se resumidos nas figuras 58 a 60 no qual cada círculo negro corresponde a cada uma das amostras mapeadas com correspondente barra de desvio padrão, para velocidades de cristalização de 2 mm/min, 4 mm/min e 7.5 mm/min respetivamente.

Através da figura 58 podemos verificar que não existe uma relação direta entre tempo de vida e corrente de cristalização para velocidade de 2 mm/min, apesar de correntes superiores indicarem tempos de vida menores. Observando a figura 59 podemos verificar que, tal como para velocidade de 2 mm/min, não existe uma relação direta entre tempo de vida e corrente de cristalização, existindo tempos de vida superiores para correntes de cristalização intermédios, o que não está de acordo com a possibilidade de correntes maiores originarem tempos de vida menores, como se verificou na figura 58. Através da figura 60 podemos verificar que, tal como para as velocidades anteriores, para uma velocidade de 7.5 mm/min não existe uma relação direta entre tempo de vida e velocidade de cristalização, apesar de pouca representatividade.

Os dados dos três gráficos encontram-se resumidos na figura 61. Podemos verificar que existe um tendencial decréscimo do tempo de vida com o aumento da corrente de cristalização, apesar da reta de regressão ter um valor de R^2 de aproximadamente 0.51, valor considerado relativamente reduzido. Desta forma, apesar de tendencial, não podemos afirmar que o tempo de vida decresce com o aumento da corrente de cristalização.

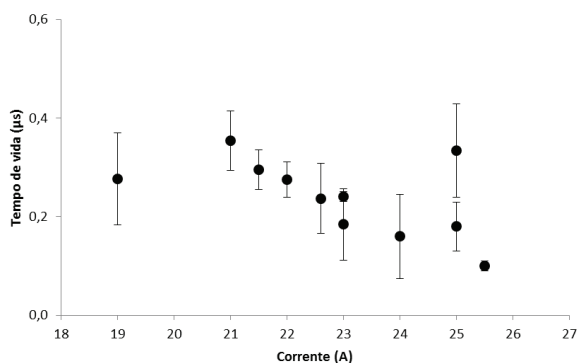


Figura 58: Tempo de vida em função da corrente de cristalização para velocidade de 2 mm/min.

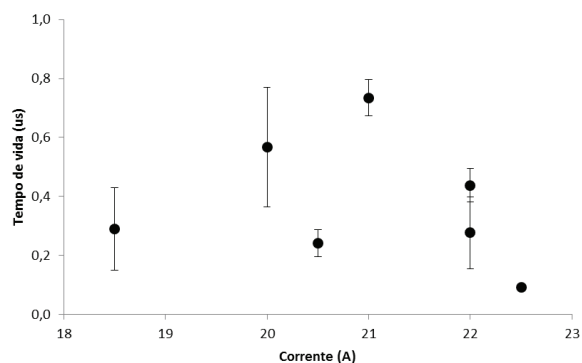


Figura 59: Tempo de vida em função da corrente de cristalização para velocidade de 4 mm/min.

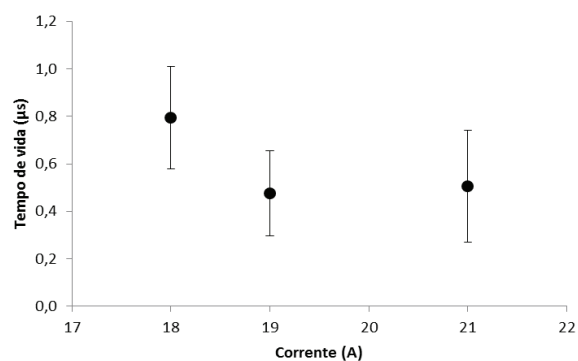


Figura 60: Tempo de vida em função da corrente de cristalização para velocidade de 7.5 mm/min.

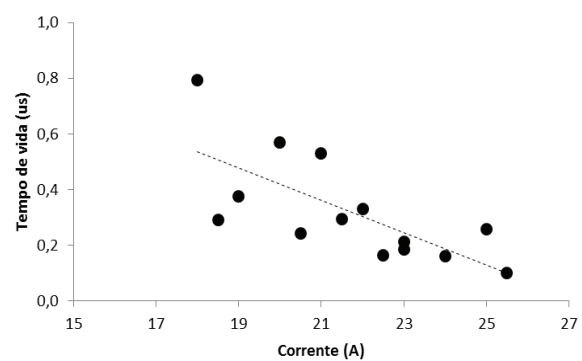


Figura 61: Resumo do tempo de vida em função da corrente de cristalização, incluindo reta de regressão com R^2 de 0.51.

Verificou-se durante as experiências que existia maior tendência das amostras partirem, ou abrirem fendas para correntes de cristalização superiores. Apesar da tendência de *yield* menor para correntes superiores, não se verificou este acontecimento durante todas as experiências realizadas.

Em termos de deformação plástica, verificou-se que existe uma tendência para a existência de um ângulo de deformação superior para correntes de cristalização superiores. Tal como o *yield*, este efeito não se verificou em todos os casos.

Através da tendência do *yield* e da deformação plástica aumentarem para correntes superiores, indicia que correntes de cristalização superiores induzem tensões interna superiores nas amostras utilizadas. Este efeito pode ser compreendido se considerarmos que uma corrente maior significa uma zona fundida mais larga e portanto maior a potência elétrica dissipada na amostra. Quanto maior for o papel da potência elétrica dissipada localmente na amostra (relativamente à potência ótica, menos localizada devido à largura do foco e à radiação difusa) mais abrupto deverá ser o perfil térmico, gerando mais defeitos cristalográficos e reduzindo os tempos de vida. Do ponto de vista operacional, correntes menores reduzem a energia utilizada no processo de cristalização, favorecendo a técnica de cristalização de amostras de silício por zona fundida elétrica.

3.4.2 Efeito da velocidade

Velocidades superiores apresentam menor *yield*, apesar de a diferença não ser estatisticamente significativa entre as três velocidades ensaiadas. A deformação plástica é superior para maiores velocidade não sendo contudo a diferença significativa ou sequer reprodutível para as várias velocidades.

Através do resumo dos valores de tempo de vida das amostras analisadas a diferentes velocidades bem como a contagem de deslocações das amostras (uma amostra para cada velocidade), obtiveram-se os dados representados na figura 62. Podemos observar que quanto maior a velocidade de cristalização maior é o tempo de vida. O valor mínimo corresponde à menor velocidade e enquanto o valor máximo corresponde à maior velocidade, apresentado valores médios de aproximadamente 0,24 μs e 0,6 μs , respetivamente. O tempo de vida em função da velocidade de cristalização apresenta uma relação linear com R^2 de 0,999. A mesma correlação é observada para densidade de deslocações, com R^2 de 0,984. O valor mínimo corresponde à maior velocidade enquanto o valor máximo corresponde à menor velocidade, apresentado valores médios de aproximadamente $4,0 \times 10^6$ e $7,6 \times 10^6$ respetivamente.

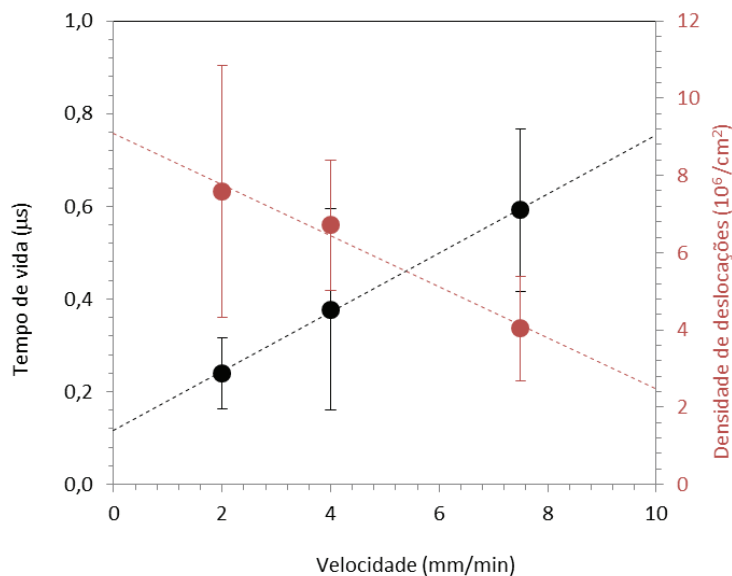


Figura 62: Tempo de vida e densidade de deslocações em função da velocidade de cristalização.

Baseado nos dados da figura 62, procedeu-se à análise do tempo de vida em função da densidade de deslocações, representados pela figura 63. O A figura sugere que o tempo de vida é inversamente proporcional à densidade de deslocações com R^2 de 0,975. Os resultados sugerem que maior número de deslocações induz maior número de centros de recombinação de portadores e assim menores tempos de vida, como seria de esperar.

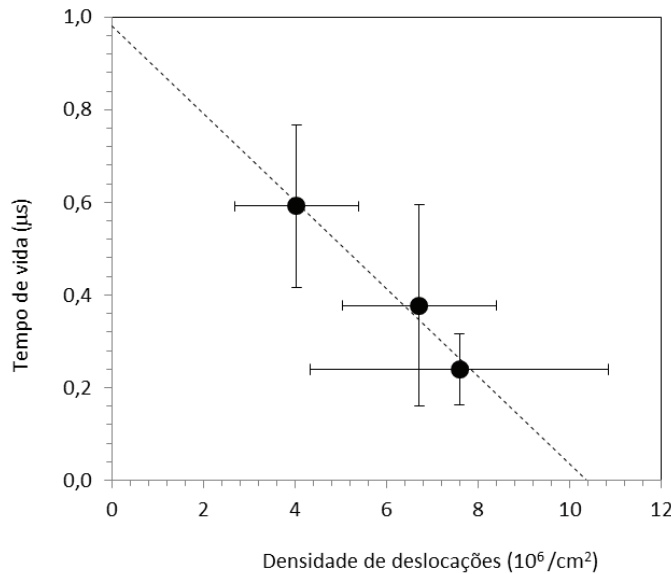


Figura 63: Tempo de vida em função da densidade de deslocações.

Os resultados obtidos para a densidade de deslocações em função do tempo de vida sugerem que para maiores velocidades as deslocações geradas têm menos tempo para se multiplicarem.

Assim sendo, de modo a obter-se material de maior qualidade devemos utilizar a velocidade máxima praticável. A limitação da velocidade verificada foi de 15 mm/min para as condições de operação utilizadas, pelo que pode ser interessante alterar a geometria dos elétrodos e a fonte de radiação de modo a permitir atingir velocidades maiores. Verificou-se que à velocidade mencionada já não é possível à zona fundida acompanhar a fonte de radiação, resultando em cristalizações irregulares. Deve-se ao facto da resistência de contacto entre o eléctrodo de grafite e a amostra ser irregular, tendendo a zona fundida a aparecer em zonas da amostra onde a resistência de contacto é menor. A irregularidade entre a resistência de contacto associado ao perfil de radiação relativamente distribuído e pouco concentrado em uma linha horizontal permite obter uma forma irregular da zona fundida e consequentemente um acréscimo de dificuldade no seu controlo ao longo da cristalização. Este efeito revela-se mais significativo para velocidades superiores, o que alterações nos dois parâmetros da montagem experimental mencionados poderão ser relevantes para o incremento da velocidade de cristalização e consequente aumentando da qualidade do material final.

3.4.3 Efeito da espessura

O efeito da espessura sobre variáveis como tempo de vida e corrente de cristalização foi analisado reduzindo alguns μm da espessura inicial através de um banho em KOH, como descrito em capítulos anteriores. Esta redução foi aplicada a diversas amostras ao qual se procedeu à tentativa de cristalização.

Verificou-se que as amostras apresentavam um yield muito reduzido, no qual se verificou que, em média, era possível cristalizar completamente apenas 2 em cada 10 amostras. Este efeito deve-se ao facto das amostras apresentarem elevada fragilidade na montagem bem como à abertura de fendas tanto durante a formação inicial da zona fundida como durante a fase de cristalização.

Observou-se também a dificuldade em se obterem zonas fundidas lineares, possivelmente devido às significativas variações da espessura da amostra (devido às variações da taxa de corrosão com a orientação cristalina durante o polimento químico). Finalmente, a deformação plástica durante aquecimento e processo de cristalização, mais evidente para as amostras mais finas, leva frequentemente a problemas de continuidade nos contactos de grafite, deformando ainda mais a zona fundida.

A figura 64 representa os valores de corrente e tensão ao longo do tempo de cristalização de uma amostra com banho em KOH cristalizada a 4 mm/min com corrente de 14 A e termalização a 15 mm/min a 10 A. Foi incluído na figura os dados elétricos de uma cristalização padrão a 4 mm/min com corrente de 20 A e termalização a 15 mm/min a 10 A. Verifica-se um decréscimo na corrente de cristalização enquanto a tensão apresenta aproximadamente os mesmos valores, comparando com amostras sem redução da espessura inicial (padrão).

Através da figura podemos ainda verificar a existência de grandes oscilações do valor de tensão ao longo da cristalização, resultado da diferença de espessura entre cristais ao longo da amostra. Esta diferença de espessura resulta em diferenças instantâneas da resistência do material e pela lei de Ohm, se a fonte é controlada por corrente e a resistência varia, então a tensão também terá de variar. A respectiva evolução da potência e condutividade foi calculada e representada na figura 64 para as duas amostras consideradas. O mesmo efeito pode ser verificado na figura 65 onde diferenças assinaláveis tanto na potência de Joule como na condutividade do material durante a fase de cristalização podem ser visualizadas. Verifica-se que os valores de potência e de condutividade são ligeiramente inferiores ao verificado em amostras padrão.

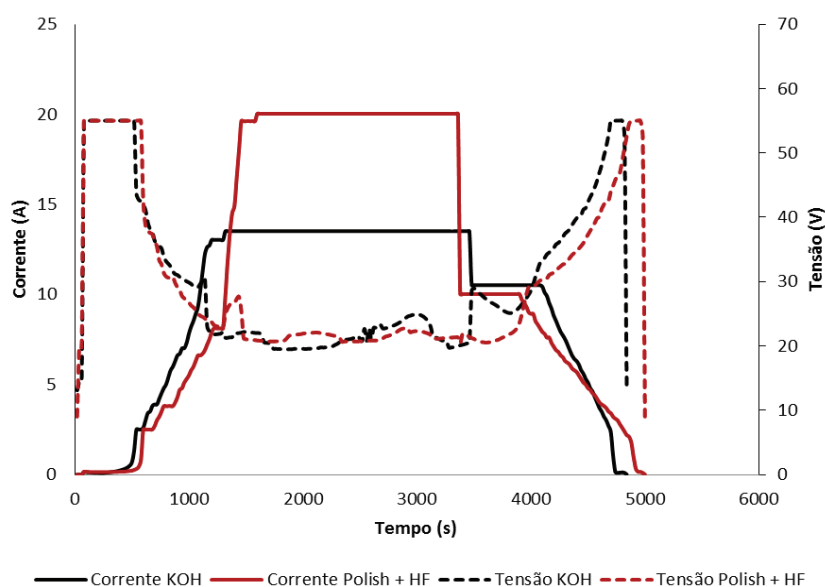


Figura 64: Variação da tensão e corrente ao longo da cristalização de uma amostra com redução de espessura através de banho em KOH e para uma amostra padrão. A amostra com KOH foi cristalizada a 4 mm/min com corrente de 14 A e termalizada a 15 mm/min a 10 A, enquanto a amostra com *Polish* e HF foi cristalizada a 4 mm/min com corrente de 20 A e termalização a 15 mm/min a 10 A.

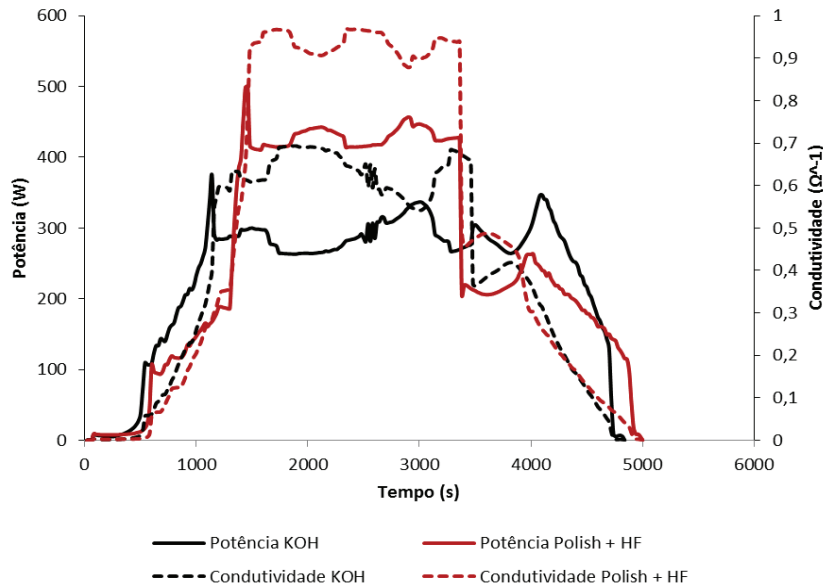


Figura 65: Variação da potência e condutividade ao longo da cristalização de uma amostra com redução de espessura através de banho em KOH e para uma amostra padrão. A amostra com KOH foi cristalizada a 4 mm/min com corrente de 14 A e termalizada a 15 mm/min a 10 A, enquanto a amostra com *Polish* e HF foi cristalizada a 4 mm/min com corrente de 20 A e termalização a 15 mm/min a 10 A.

Diversas amostras foram cristalizadas às velocidades já mencionadas anteriormente (pelo menos duas para cada velocidade). Os respectivos dados de tempo de vida em função da velocidade de cristalização são resumidos na figura 66. Podemos verificar que não existe uma relação linear entre tempo de vida e velocidade de cristalização como acontece para amostras sem redução seletiva da espessura. Verificam-se menores valores de tempo de vida bem como menor variação entre as diferentes velocidades que no caso de amostras sem redução de espessura. Tendo em conta as barras de erro, no limite o tempo de vida poderia apresentar aproximadamente o mesmo valor para todas as velocidades de cristalização.

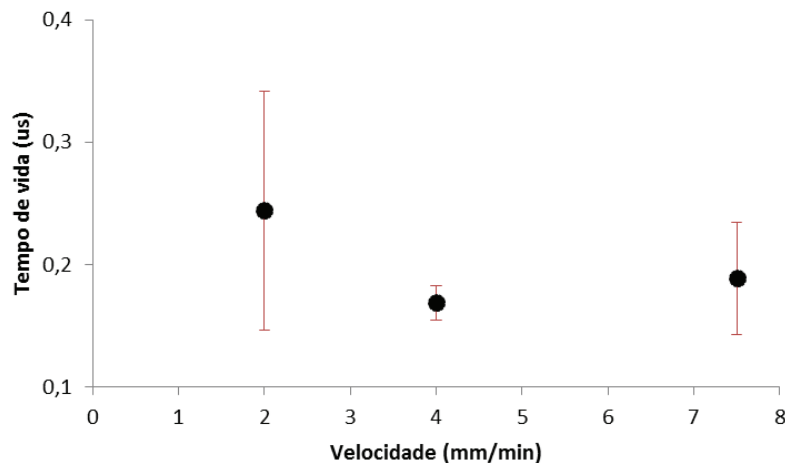


Figura 66: Tempo de vida em função da velocidade de cristalização e respetivo erro padrão, para amostras com espessura reduzida.

Resumindo os valores de tempo de vida e calculando a média global para todas as correntes de cristalização, obteve-se os dados representados na figura 67. O ponto a preto corresponde às amostras com redução significativa da espessura (usando banho de KOH) enquanto o ponto a vermelho corresponde às amostras normalmente utilizadas. Existe uma redução de 40% e 34% do tempo de vida e corrente de cristalização (diretamente ligada à corrente de fecho), respetivamente ao proceder à redução da espessura das amostras.

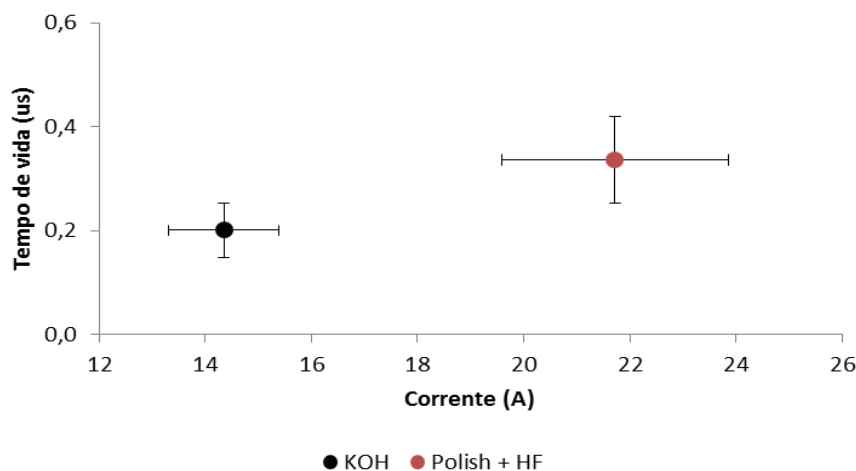


Figura 67: Tempo de vida médio de todas as amostras cristalizadas com redução da espessura (KOH, círculo a preto) e com insignificante redução da espessura (usando Polish + HF, com círculo a vermelho) em função da corrente de cristalização com respetivas barras de erro padrão.

3.5 Fotoluminescência

A figura 68 corresponde à imagem PL obtida sem e com a utilização de um filtro de 950 nm. As imagens resultantes têm apenas o objetivo de uma medida qualitativa e não quantitativa, daí não existir uma escala predefinida. As partes menos escuras apresentam mais luminescência, logo maior tempo de vida, enquanto partes mais escuras apresentam menores tempos de vida.

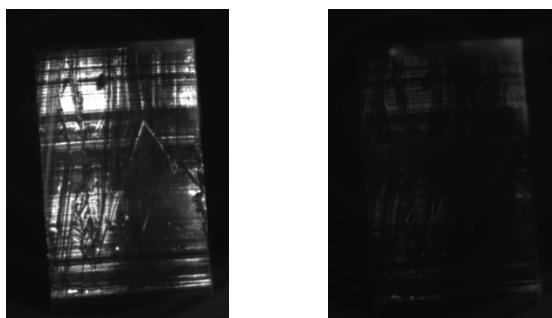


Figura 68: Conjunto de duas imagens da experiência PL levada a cabo representando imagem obtida sem a utilização de filtro de banda (esquerda) e a mesma imagem sem a utilização do filtro de banda (direita).

As imagens com e sem filtro apresentam luminescência diferente, indiciando a presença de informação irrelevante no interior da experiência. O efeito da deformação da superfície pode apresentar interferência no que respeita aos resultados obtidos, em especial resultando numa maior claridade das imagens. Através dos resultados podemos verificar que existe uma mancha pouco luminescente na zona mais à direita e ao longo de toda a amostra. Esta zona situa-se aproximadamente ao centro da amostra original, o que indica que toda a zona central da amostra cristalizada por zona fundida elétrica

apresenta menores tempos de vida que a zona dos bordos, o que é consistente com a análise do tempo de vida no capítulo de cristalização típica.

3.6 Óxido de silício

Após diversas cristalizações a velocidades diferentes verificou-se que a camada de SiO_2 diferia entre diferentes velocidades. A figura 69 é constituída por duas figuras correspondentes à visão frontal (direção do operador) e visão traseira (direção do espelho parabólico) de amostras cristalizadas. A primeira e segunda coluna de cada imagem correspondem a velocidades de cristalização de 4 e 7.5 mm/min. Os casos analisados apresentam aproximadamente o mesmo número de renovações com argon, aproximadamente a mesma corrente de cristalização e mesmas condições de termalização. A diferença significativa entre as duas colunas prende-se com o facto da velocidade de cristalização. Através das imagens podemos verificar que velocidades de cristalização superiores correspondem a espessuras de SiO_2 inferiores. Considerando a figura 44 podemos inferir que a espessura da camada de SiO_2 para velocidade de 4 mm/min, varia de aproximadamente 100 até 25 nm desde o cimo até à base da amostra, respectivamente. Para velocidade de 7.5 mm/min a espessura da camada de SiO_2 varia de 50 até 25 nm desde o cimo até á base, respectivamente. Este efeito de existência de menos óxido para maiores velocidades está associado ao facto de velocidades maiores terem tempos de exposição menores.

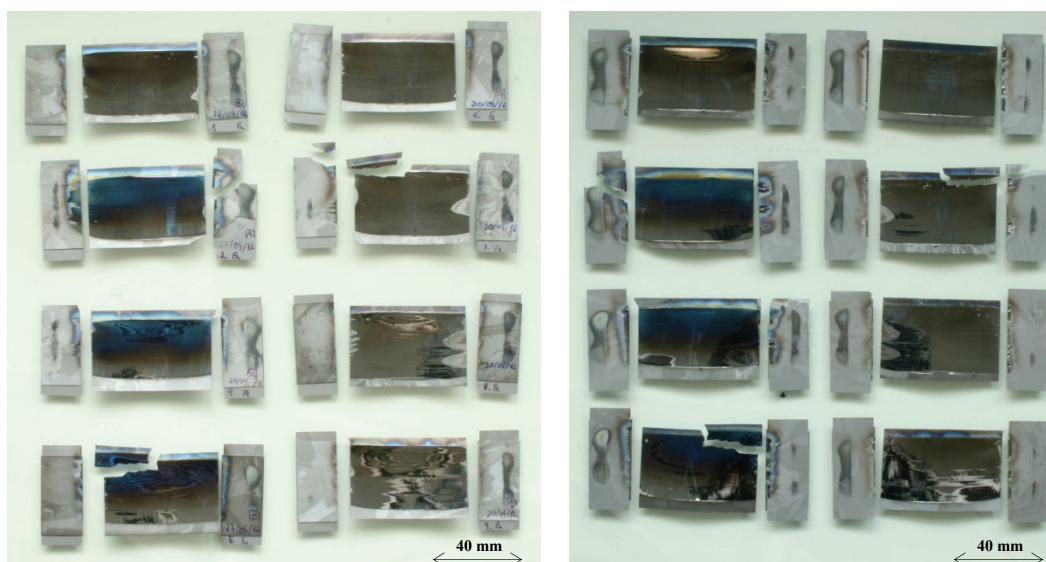


Figura 69: Imagem de visões frontal (esquerda) e traseira (direita) de amostras cristalizadas. A primeira coluna de cada imagem corresponde a velocidade de cristalização de 4 mm/min enquanto a segunda coluna corresponde a velocidade de cristalização de 7.5 mm/min.

Verificou-se que a camada de óxido apresenta espessura superior para velocidades menores, bem como variação da espessura ao longo da direção vertical. Na tentativa de justificar esta diferença recorreu-se aos perfis térmicos antes e depois da formação da zona fundida apresentados na secção 1 deste capítulo, e construíram-se as figuras 70 e 71 respectivamente. As linhas a tracejado representam o limite de temperatura acima do qual existe destruição da camada de óxido.

No que toca à formação do óxido durante a fase de aquecimento, se numa primeira aproximação for admitido que o perfil de temperatura apresenta um menor declive para temperaturas inferiores devido à menor concentração de corrente, é possível afirmar que existe a formação de SiO_2 ao longo da maioria da amostra. Naturalmente que quanto maior a proximidade à zona do foco, maior será a espessura de óxido formado, devido ao tempo de exposição a temperaturas superiores. Se o declive aumentar com o aumento da corrente e for evoluindo para o perfil representado pela figura 70, a espessura de óxido formada durante o aquecimento vai sendo reduzida na proximidade do foco. Desta forma existe um

aumento da espessura da camada em toda a amostra (especialmente na zona próxima ao foco) seguida da sua destruição (mais significativa na zona do foco) ao mesmo tempo que vai se formando óxido nas zonas mais próximas da extremidade superior e inferior. Após a formação da zona fundida (próximo dos 1400°C, figura 71) a zona da amostra com temperatura superior a 1300°C apresenta menor largura que imediatamente antes da sua formação, o que leva a uma maior redução da espessura de óxido na zona de formação da zona fundida e um consequente aumento na área adjacente a esta. Nesta fase, a zona da amostra propícia à formação de óxido é muito superior à da zona propícia à reação de formação de SiO gasoso a partir de SiO₂.

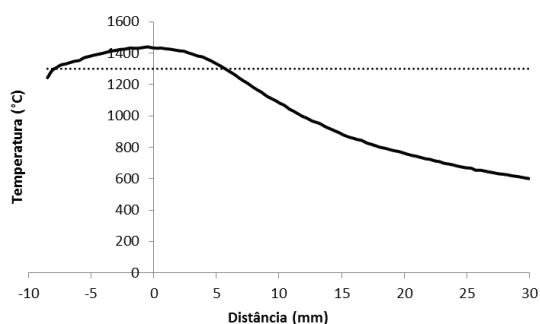


Figura 70: Distribuição da temperatura em função da distância ao centro do foco da lâmpada antes da formação da zona fundida. Linhas a tracejado constituem o limite de formação de SiO₂.

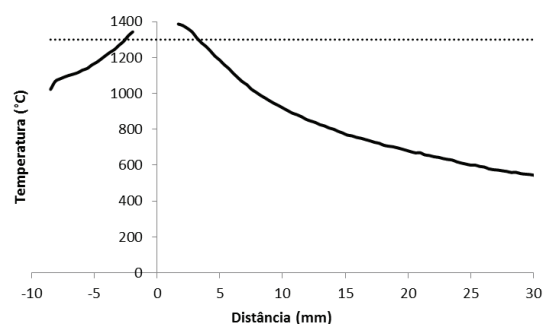


Figura 71: Distribuição da temperatura em função da distância ao centro da zona fundida. Linhas a tracejado constituem o limite de formação de SiO₂.

Admitindo que o perfil designado na figura 71 é o perfil que percorre as amostras durante a cristalização, é possível afirmar que quanto maior o tempo de exposição, e consequentemente menor velocidade, maior será a probabilidade de formação de óxido pelo perfil térmico existente antes zona fundida. Quanto maior for a velocidade menor será o tempo de exposição, logo menor tempo para formação de óxido após a sua destruição pela zona fundida. Amostras a diferentes velocidades apresentam grandes diferenças na espessura de óxido na zona superior, o que indicia que a fase de termalização e redução da temperatura nessa zona é feita a temperaturas inferiores à temperatura de formação de óxido. Baseado nesta interpretação, existe então um limite de temperatura propício à formação da camada de SiO₂.

Assim sendo, de modo a obter uma redução da camada de óxido, sobretudo a velocidades de cristalização mais baixas, deve-se garantir uma maior concentração de radiação durante a fase de aquecimento e de cristalização de modo a que o perfil térmico da amostra apresente um declive superior. Esta alteração permite uma concentração da corrente mais restrita e consequentemente um declive superior do perfil térmico, levando a um decréscimo do tempo de exposição de zonas alargadas da amostra a temperaturas propícias à formação de SiO₂.

3.7 Análise de contaminação

Com o objetivo de explorar o efeito de segregação elétrica no processo de cristalização por zona fundida elétrica foi produzido um conjunto de amostras deliberadamente contaminadas com Ferro com concentração de 10 ppm. O nível de contaminação apresenta pelo menos três ordens de grandeza acima da contaminação normalmente existente em amostras comuns de silício cristalino. O excesso de contaminação tem como objetivo assinalar a presença do contaminante a estudar face aos restantes contaminantes existentes nas amostras utilizadas.

A contaminação foi realizada por evaporação a 800°C de um disco central, com um diâmetro de 5 mm, usado uma máscara de papel de prata. As amostras foram enviadas para grupos parceiros na Universidade de Oviedo e Trondheim, para medida de impurezas por LAMS [Becker, 2002] e GDMS [Di Sabatino *et al.*, 2011].

Os resultados obtidos, ainda muito preliminares, são apresentados na figura 72, onde é possível observar a existência de picos alargados de contaminante em sucessivas linhas paralelas perpendiculares à direção de cristalização, bem como o seu deslocamento aparente para a direita. O eixo horizontal define a distância horizontal ao centro da amostra, enquanto o eixo vertical define o número de contagens do elemento ferro ao longo da linha horizontal.

Quanto maior a distância ao local de contaminação, maior é o pico de contaminante e o seu deslocamento para a direita. Assim existe movimento vertical da mancha de contaminante (efeito óptico), bem como deslocamento horizontal (efeito elétrico). Estes resultados apresentam pouca representatividade e por isso são pouco conclusivos, daí não ser possível afirmar que existe o efeito da segregação elétrica. Os dados resultantes da análise foram verificados para outras linhas ao longo da amostra, mas não apresentaram efeitos relevantes no que toca á análise de distribuição do contaminante na amostra.

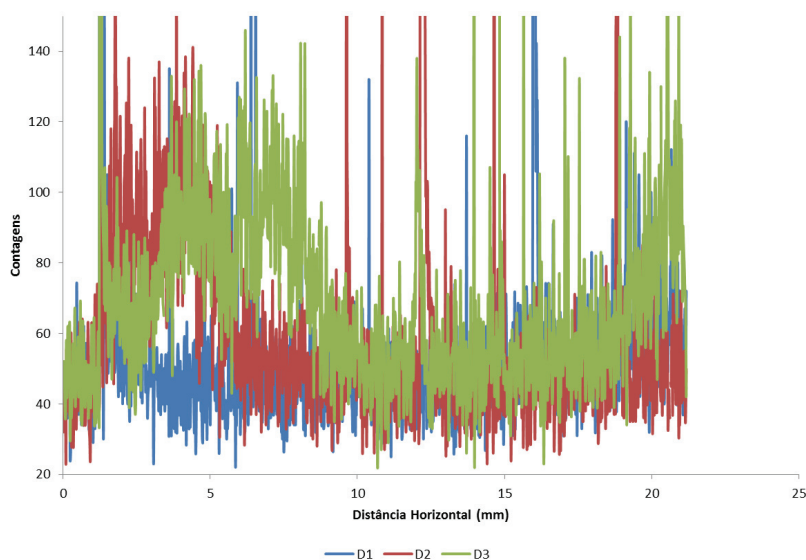


Figura 72: Número de identificações do elemento Ferro em função da distância horizontal ao centro da amostra, para três linhas distintas. As linhas identificadas correspondem ao canto inferior direito da amostra, sendo a linha D1 a localizada mais acima.

4. Conclusão

Um novo método de cristalização de amostras de silício cristalino tem sido estudado com o objetivo de alcançar material de elevada qualidade e pureza, associando estas melhorias à dispensa da fase de corte em bolachas que se caracteriza pelas excessivas perdas de material. As experiências têm sido realizadas numa montagem experimental existente ao que se procedeu ao seu melhoramento e manutenção sempre que necessário.

Amostras de silício multicristalino com espessura inicial de aproximadamente 240 μm foram cristalizadas ao longo do trabalho experimental. Algumas cristalizações foram levadas a cabo com redução da espessura inicial ou contaminação propositada. Diversas amostras foram então caracterizadas no que diz respeito ao tempo de vida, densidade de deslocações, análise de impurezas, espessura das amostras ou caracterização do óxido formado à superfície. Durante o trabalho experimental, procedeu-se à análise estacionária da zona fundida no que toca à sua largura e perfil térmico, recorrendo a uma análise ótica e a uma camara térmica, respectivamente.

Através do mapeamento do tempo de vida, utilizando um sistema μ -PCD, para uma cristalização típica, bem como recorrendo à técnica de Fotoluminescência verifica-se uma tendência para menores tempos de vida na zona central das amostras. Este efeito pode estar relacionado com a maior deformação plástica das amostras, na zona central, zona essa mais desfocada durante a cristalização em comparação com a zona dos bordos.

Ao se recorrer a uma análise simplista do ângulo de deformação plástica, verifica-se um valor na ordem de 5° para a cristalização típica, bem como para outras amostras não representadas, nem analisadas nesta secção. Resultados indiciam que velocidades de cristalização superiores originam ângulos de deformação plástica superiores.

Analisando os resultados de tempo de vida em função da corrente para as diversas velocidades de cristalização é possível concluir que não existe uma relação expressa entre corrente de cristalização e tempo de vida.

Uma redução na ordem dos 40% da espessura das amostras normalmente utilizadas, através de uma solução e KOH para corrosão da superfície, origina uma redução média na corrente de formação da zona fundida de 34% bem como uma redução de 40% do tempo de vida, face a amostras já cristalizadas.

Recorrendo à câmara térmica verifica-se que para melhorar a qualidade do material, reduzindo a densidade de deslocações, é necessário suavizar a variação do gradiente térmico entre os 6 e 9 mm de distância ao local de formação da zona fundida de forma a aliviar tensões internas, se possível recorrendo a uma fonte localizada de radiação.

Verificou-se através da análise de espessura da zona fundida em função da condutividade da amostra, recorrendo a um método óptico, que factores como o comprimento da zona fundida e a espessura da amostra revelam-se importantes na redução da condutividade elétrica do material.

De forma a estabelecer uma relação entre a velocidade de cristalização e o tempo de vida procedeu-se à revelação de defeitos utilizando o banho Secco, após calibração. Velocidades de cristalização superiores tendencialmente favorecem o aumento da qualidade do material final, verificando-se maior tempo de vida e menor densidade de deslocações para valores crescentes de velocidade. O tempo de vida apresenta uma redução linear com o aumento da densidade de deslocações. Velocidades superiores às praticadas só serão possíveis se forem alterados determinados factores na montagem experimental, como é o caso dos contactos de grafite e substituição da fonte de luz atualmente utilizada por uma fonte de luz localizada, como é o caso de um laser.

Através da análise da camada de óxido formado à superfície verifica-se que velocidades menores levam à formação de espessuras superiores de óxido, diminuindo a espessura no sentido da cristalização. Espessura de óxido na ordem de grandeza das espessuras analisadas não leva a variações significativas do tempo de vida, caso não seja removido antes de efectuar as respetivas medições.

Recorrendo à contaminação propositada e localizada com Ferro seguido de análise de contaminantes por LAMS, não foi ainda possível provar a existência do efeito de segregação elétrica, devido à pouca representatividade e dados pouco conclusivos.

5. Referências

Augusto, A., 2011, private communication;

Apel, M., Franke, D., Steinbach, I., Simulation of the crystallisation of silicon ribbons on substrate, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **72**, 201-208 (2002);

Arduino, Uno, <http://www.inmotion.pt/store/arduino-uno-rev-3>, informação do sistema, acessado em Agosto 2012;

Arafune, K., Sasaki, T., Wakabayashi, F., Terada, T., Ohshita, Y., Yamaguchi, M., Study on defects and impurities in cast-grown polycrystalline silicon substrates for solar cells, *Physica B: Condensed Matter*, **376-377** (2006) 236-239;

Arnberg, L., Di Sabatino, M., Øvrelid, E.J., State-of-the-art growth of silicon for PV applications, *Journal of Crystal Growth* (2012);

Becker, J.S., Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science, *Spectrochimica Acta Part B* **57** (2002) 1805-1820;

Bertoni, M., Colin, C., Buonassisi, T., Dislocation Engineering in Multicrystalline Silicon, *Solid State Phenomena* **156-158** (2010) 11-18;

Binetti, S., Libal, J., Acciarri, M., Di Sabatino, M., Nordmark, H., Øvrelid, E.J., Walmsley, J.C., Holmestad, R., Study of defects and impurities in multicrystalline silicon grown from metallurgical silicon feedstock, *Materials Science and Engineering: B* **159-160** (2009) 274-277;

Binetti, S., Le Donne, A., Acciarri, M., Processing step-related upgrading of silicon-based solar cells detected by Photoluminescence spectroscopy, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **86** (2005) 11-18;

Brito, M.C., Amaral, A., Maia Alves, J., Serra, J.M., Costa, I., Vallêra, A.M., Modeling a linear electric molten zone in a silicon ribbon, *Progress in Photovoltaics* **17**, 365-371 (2009);

Buonassisi, T., Istratov, A.A., Pickett, M.D., Heuer, M., Kalejs, J.P., Hahn, G., Marcus, M.A., Lai, B., Cai, Z., Heald, S.M., Cizek, T.F., Clark, R.F., Cunningham, D.W., Gabor, A.M., Jonczyk, R., Narayanan, S., Sanar, E., Weber, E. R., Chemical Natures and Distribution of Metal Impurities in Multicrystalline Silicon Materials, *Progress in Photovoltaics: Research Applications 2006*, **14**, 513-531;

Coletti, G., Bronsveld, P.C.P., Hahn, G., Warta, W., Macdonald, D., Ceccaroli, B., Wambach, K., Le Quang, N., Fernandez, J.M., Impact of metal contamination in silicon solar cells, *Advanced Functional Materials* **21**, 879-890 (2011);

Coletti, G., Kvande, R., Mihailetchi, V.D., Geerlings, L.J., Arnberg, L., Øvrelid, E.J., Effect of iron in silicon feedstock on p- and n-type multicrystalline silicon solar cells, *Journal of Applied Physics* **104**, 104913 (2008);

Costa, I., Brito, M.C., Serra, J.M., Maia Alves, J., Vallêra, A., Experimental characterization of a linear electric molten zone in silicon, *Journal of Crystal Growth* **354** (2012) 198-201;

Costa, I., Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa, 2008;

Cuevas, A., Lifetime studies of multicrystalline silicon, Presented at NREL Conference, Colorado 1998;

Di Sabatino, M., Dons, A.L., Hinrichs, J., Arnberg, L., Determination of relative sensitivity factors for trace element analysis of solar cell silicon by fast-flow glow discharge mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **66** (2011) 144-148;

Dino, Eye/Dino Capture 2.0 1.3Mpixéis, <http://www.anmo.com>, informação complementar da câmara, acessado em Agosto 2012;

- Donolato C., Modeling the effect of dislocations on the minority carrier diffusion length of a semiconductor, *Journal of Applied Physics* **84**, 2656 (1998);
- Fathi, M., Delineation of Crystalline Extended Defects on Multicrystalline Silicon Wafers, *International Journal of Photoenergy* **2007**, 18298 (2006);
- Foll, H., *Defects in Crystals*, 2012;
- Green, M., *Solar cells: Operation principles, technology and system application*, Kensington (Australia), 1998;
- Gregori, N.J., Murphy, J.D., Sykes, J.M., Wilshaw, P.R., Chemical etching to dissolve dislocation cores in multicrystalline silicon, *Physica B: Condensed Matter* **407** (2012) 2970-2973;
- Hall, Position Sensor/Encoder, relatório informativo;
- Henrie, J., Kellis, S., Schultz, S.M., Hawkins, A., Electronic color charts for dielectric films on silicon, *Optics Express* **12**, 1464-1469 (2004);
- Henriques, J., Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 2002;
- Holt, D.B., Yacobi, B.G., *Extended Defects in Semiconductors*, 1st edition, Cambridge 2007;
- IMAGEJ, <http://rsbweb.nih.gov/ij/>, download free, acedido em Agosto de 2012;
- Jonczyk, R., Rand, J.A., Grenko, A.J., Moyer, J.G., Effect of high levels of transition metals on SiliconFilm sheet silicon material, *Proceedings of The 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Jun. 2004, Paris, France;
- Kalejs, J.P., Silicon ribbons and foils-state of the art, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **72** (2002) 139-153;
- Kieliba, T., Reber, S., Enhanced zone-melting recrystallization for crystalline silicon thin-film solar cells, *Proceedings of The 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Glasgow (2000);
- Kimura, S., Terashima, K., A review of measurement of thermophysical properties of silicon melt, *Journal of Crystal Growth* **180** (1997) 323-333;
- Kolbesen, B.O., Mähliß, J., Possner, D., Recent progress in etching chemistries for defect delineation in silicon, *Proceedings of The 5th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials*, Nov. 2008, Kona, Hawaii, USA;
- Macdonald, D., PhD thesis, The Australian National University, 2001;
- Madeira, J., Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa, 2012;
- Maia Alves, J., Brito, M.C., Serra, J.M., Vallêra, A.M., A differential mechanical profilometer for thickness measurement, *Review of Scientific Instruments* **72** (2004);
- Nakajima, K., Usami, N., *Crystal Growth of Si for Solar Cells*, Springer, 2009;
- Micro-PCD, Manual informativo;
- Pfann, W.G., *Zone Melting*, 2nd edition Wiley, New York, 1966;
- Pickett, M.D., Buonassisi, T., *Applied Physics Letters* **92**, 122103 (2008);
- Pololu1, <http://www.pololu.com/catalog/product/1445>, informação do motor utilizado, acedido em Agosto de 2012;
- Pololu2, <http://www.pololu.com/catalog/product/1392/specs>, informação do controlador utilizado, acedido em Agosto de 2012;
- Pololu3, Pololu Jrk USB Motor Controller, Guia do Utilizador;
- Secco d'Aragona, F., Dislocation Etch for (100) planes in silicon, *Journal of the Electrochemical Society* **119** (1972) 948-951;

- Song, W., Talghader, J.J., Design and characterization of adaptative microbolometers, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **16** (2006) 1073-1079;
- Serra, J.M., Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 1995;
- Timans, P.J., Emissivity of silicon at elevated temperatures, *Journal Applied Physics* **74** (1993) 6353-6364;
- Trupke, T., Nyhus, J., Haunschild, J., Luminescence imaging for inline characterization in silicon photovoltaics, *Physica Status Solidi* **5**, 131-137 (2011);
- Vallêra, A.M., Maia Alves, J., Serra, J.M., Brito, M.C., Gamboa, R., Linear electric molten zone in semiconductors, *Applied Physics Letters* **90**, 232111 (2007);
- Virginia, Semiconductor Inc., Wet-Chemical Etching and Cleaning of Silicon, report 2003;
- Yacobi, B.G., *Semiconductor materials: An introduction to basic principles*, Kluwer 2002;
- ZEMAX, Optical Design Program, Guia do Utilizador;