

# PRODUÇÃO DE MONOCRISTAIS DE ALTA PERFEIÇÃO NA RÉDE CRISTALINA <sup>(1)</sup> <sup>(3)</sup>

ZENONAS STASEVSKAS <sup>(2)</sup>

## RESUMO

*São descritos equipamento e técnicas usados no Dep. de Materiais do IPD da Aeronáutica para a produção de monocristais de alta perfeição na réde cristalina. O método é baseado no de Teal-Czochralski, adaptado e modificado. São apresentados e discutidos resultados obtidos. Incluem pequeno estudo experimental sôbre a distribuição de defeitos no corpo do cristal. É feita uma análise das causas que dão origem a êsses defeitos; decorre uma lista de recomendações e cuidados necessários para melhorar a perfeição cristalina.*

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da teoria atômica e molecular desdobrou-se recentemente em dois caminhos, com resultados técnicos bastante promissores: o da Teoria dos Sólidos e o da Teoria Intratômica. O primeiro caminho deu origem a uma técnica de dispositivos eletrônicos, enquanto que o segundo permitiu técnicamente o aproveitamento de uma nova fonte de energia, que é a energia atômica. Ainda o estudo dos estados sólidos, de um ponto de vista teórico, prevê que as propriedades mecânicas (tais como dureza, resistência à tração e à compressão) sejam de cem a mil vezes maiores do que as obtidas na prática hodierna. Tais estudos levam a concluir que, quando os metais estiverem no estado de monocristais

---

(1) Contribuição Técnica n° 379; apresentada ao XIV Congresso Anual da ABM; Belo Horizonte, julho de 1959.

(2) Membro da ABM; Licenciado em Física pela USP; Auxillar de Pesquisa do CTA; São José dos Campos, SP.

(3) Ver neste Boletim "Metalografia de monocristais puros" pelo Eng. George Soares de Moraes.

perfeitos, suas propriedades devem se aproximar das indicadas pela teoria. Por esta e outras razões, o estudo do estado sólido é do interesse do Dep. de Materiais do IPD do Centro Técnico de Aeronáutica.

Inicialmente procede-se nesse Departamento ao estudo dos sólidos semicondutores, dado que a técnica eletrônica<sup>1</sup>, bem como a produção de dispositivos que transformem as energias luminosas<sup>2</sup>, térmicas<sup>3</sup> e atômicas<sup>4</sup> em energia elétrica, dependem em grande parte da produção desses materiais de alto grau de pureza e de perfeição cristalina.

A indústria eletrônica exige processos simples e cômodos para a produção de monocristais. Dêles, os principais são o de Czochralski e Teal<sup>5, 16 e 17</sup> e o de fusão por zona<sup>6</sup>. Em nosso Departamento foi desenvolvido um processo baseado na técnica de Teal-Czochralski.

## 2. GENERALIDADES

Em princípio êsse processo consiste no seguinte: um pedaço de monocristal, previamente orientado nos raios X, cortado em forma de paralelepípedo, cuja base é a do plano (111), mantido frio, é introduzido num banho fundido do mesmo material, como esquematizado na fig. 1.

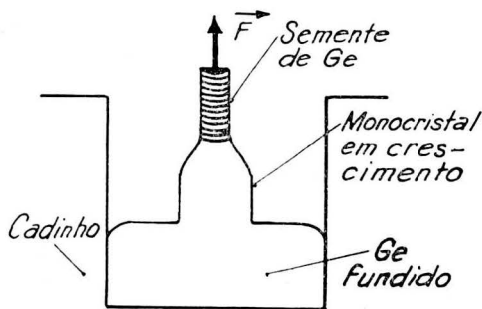


Fig. 1 — Esquematização do princípio da produção de monocristais. O conjunto é encerrado numa câmara de vácuo.

A temperatura do material fundido deve estar acima da de nucleação espontânea, de modo que a *semente*, sendo mais fria, será o único ponto onde se processará a cristalização. À medida que o cristal vai crescendo, procura-se retirá-lo do banho, lentamente e na direção (1, 1, 1) indicada por F na figura. À medida que o cristal vai sendo retirado, vai perdendo calor e ficando assim abaixo do ponto de fusão, o que

permite que o mesmo continue sendo o centro único de cristalização. O cristal assim produzido apresenta a mesma orientação da semente.

### 3. DETALHES TÉCNICOS

Em nosso Departamento produzimos monocristais de germânio segundo a técnica citada. A fig. 2 dá uma vista de conjunto do aparelho, modificado e adaptado; suas partes essenciais são:

- Bomba rotativa ou de pré-vácuo, A.
- Painel de controle contendo:

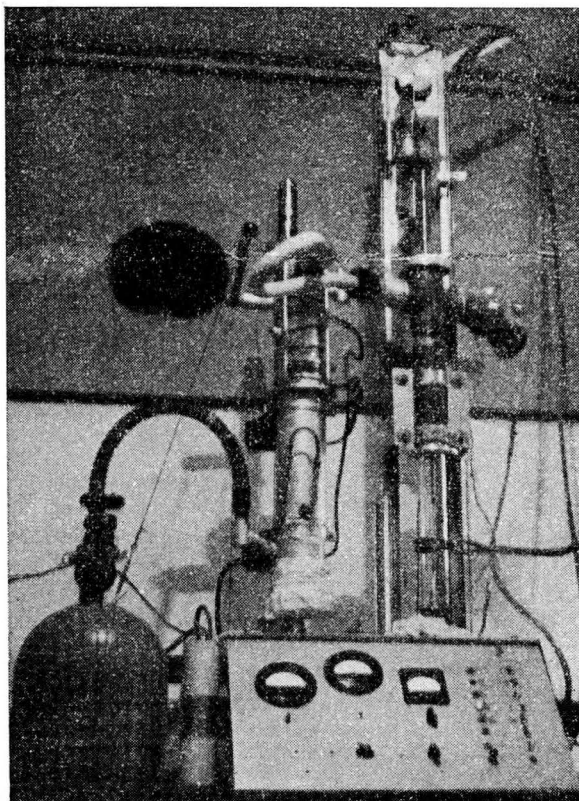


Fig. 2 — Vista do conjunto do aparelho de Teal-Czochralski, modificado e adaptado, para a produção de monocristais.

- a) Corrente de alimentação do circuito "Pirani" miliamperímetro;
  - b) Micro-amperímetro onde é feita a leitura da pressão na câmara de vácuo. A leitura é feita em mA, cuja tabela permite a conversão em mm/Hg ou Torr;
  - c) Miliamperímetro que controla a velocidade de puxamento;
  - d) Sistema de puxar o monocristal com a câmara de vácuo.
- Bomba de difusão, ou de alto vácuo, B; câmara de vácuo, C.
- Sistema de puxar, D.

A fig. 3 esquematiza o aparelho utilizado para o puxamento do monocristal; a fig. 4 dá detalhes da Câmara de Vácuo, C, quando aberta e quando fechada.

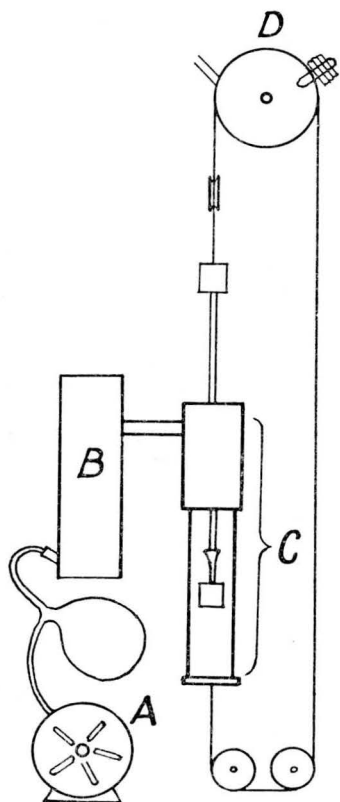


Fig. 3 — Esquema geral do processo Teal-Czochralski para a produção de monocristais. A — Bomba rotativa ou pré-vaácuo; B — Bomba de difusão; C — Câmara de vácuo, na qual é feito o monocristal; D — Sistema de puxamento.

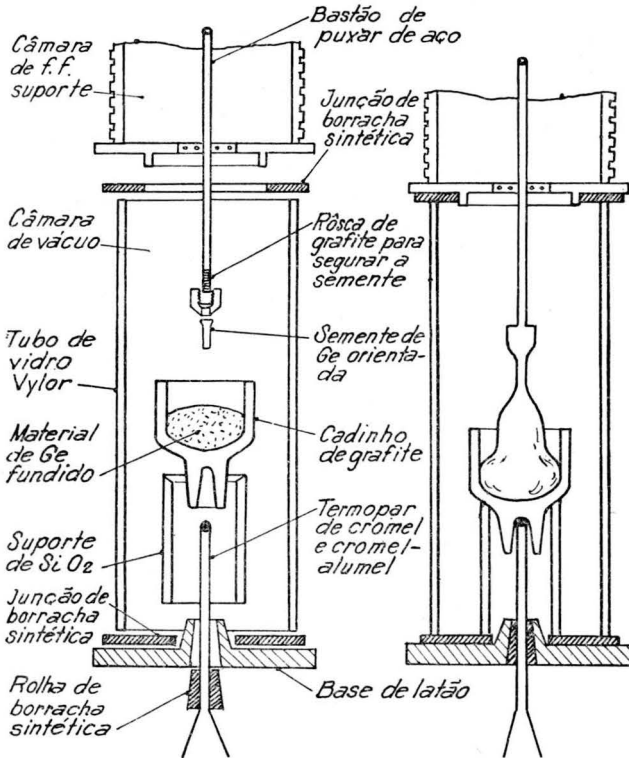


Fig. 4 — Detalhes esquemáticos da câmara de vácuo "C", quando aberta e quando fechada.

Na fig. 5 temos a representação esquemática do cadinho, de grafita de alta pureza e denominado carvão "morganite"; provém da Union Carbide (USA).

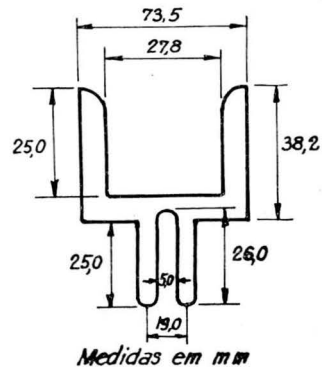


Fig. 5 — Representação esquemática do cadinho de "morganite", grafita de alta pureza da Union Carbide.

Para operar, fecha-se o sistema conforme indica a fig. 4; em seguida faz-se o vácuo na câmara de Vycor, da ordem de  $10^{-4}$  mm/Hg. Funde-se o Ge por indução eletromagnética, cuja potência é controlada conforme a temperatura necessária. Para o Ge precisamos  $950^{\circ}\text{C}$ . A fonte de indução é um gerador de R.F. de 10 kW. A temperatura é lida por intermédio de um par termo-elétrico cromel: cromel alumel, com um circuito potenciométrico. A temperatura é lida em milivolts, cuja conversão em  $^{\circ}\text{C}$  pode ser feita por intermédio de uma tabela para os materiais citados.

Em nosso caso, uma vez determinada a temperatura de nucleação espontânea e o patamar de fusão, procuramos puxar o monocristal mantendo a temperatura de G fundido dentro de um intervalo de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}$  (aproximadamente) acima do seu ponto de nucleação espontânea<sup>8</sup>. O gráfico da fig. 6 ilustra o caso acima, pois é um dos gráficos correspondentes ao contróle de temperatura.

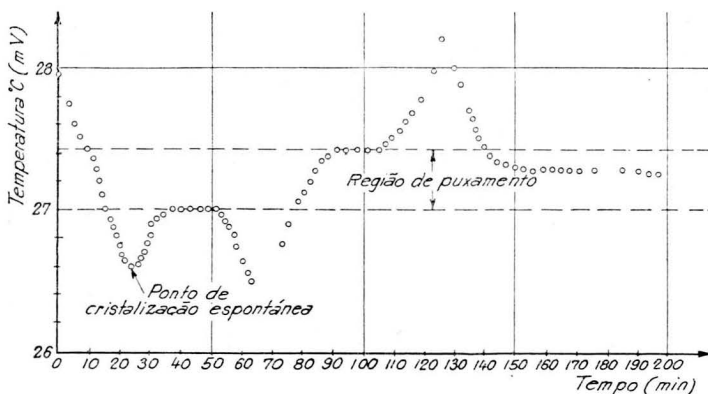


Fig. 6 — Gráfico da variação da temperatura durante o puxamento de um monocristal.

Mergulha-se em seguida a semente na massa fundida de Ge, logo acima do ponto de fusão. Quando a semente sofre a fusão da extremidade mergulhada, abaixa-se a temperatura pelo contróle da potência do forno e inicia-se o puxamento do monocristal, isso quando a temperatura estiver pouco acima do ponto de nucleação espontânea. Deve-se tomar cuidado em manter a potência induzida constante, a fim de man-

ter a temperatura o mais constante possível, dentro do intervalo citado.

Neste caso a cristalização somente se realizará, tendo por ponto de nucleação único a semente introduzida.

A velocidade de puxamento deverá estar dentro do seguinte intervalo: 2,5 cm/h a 17 cm/h, aproximadamente <sup>9 e 13</sup>. A velocidade de puxamento, uma vez fixada, deverá ser mantida. Para conseguir êste objetivo, o processo usado neste Departamento é o seguinte: uma turbina de ar comprimido aciona um cabo de aço, o qual encontra-se prêso a uma haste também de aço e que serve de guia ao puxamento. A turbina encontra-se acoplada com um freio magnético, que limita a velocidade da mesma. Temos, assim, para cada corrente elétrica no freio, uma determinada velocidade de puxamento.

Imprime-se também uma rotação ao cristal, a fim de manter o resfriamento e as condições de cristalização tão uniformes quanto possível. A velocidade de rotação pode variar entre 60 a 170 rotações por minuto (\*).

Desde que o monocristal apresente as dimensões desejadas, procura-se elevar lentamente a temperatura, para destacar o mesmo da parte fundida restante e evitar assim que a parte final do monocristal sofra deformações plásticas, ocasionadas pelo atrito contra o fundo do cadinho. Como foi visto, a parte de maior importância no puxamento de um monocristal é a do contrôle da temperatura de puxamento.

---

(\*) Antes de introduzir o Ge no sistema a vácuo para processar a fusão, é preciso evitar que as impurezas superficiais penetrem no Ge, contaminando-o durante a operação. Para obtermos isso procedemos da seguinte maneira:

- a) Lava-se o Ge e a semente de monocristal com CP-4;
- b) Lava-se com H<sub>2</sub>O destilada para a remoção do CP-4 e dos sais formados pela reação do reativo com Ge;
- c) Lava-se com água desionizada para retirada dos íons que porventura não foram retirados com H<sub>2</sub>O; e
- d) Lava-se com álcool metílico puro, para secagem.

A lavagem com CH<sub>3</sub>OH permite uma secagem rápida a frio, evitando assim a oxidação da superfície do Ge. Esse processo elimina tôdas as impurezas superficiais.

*Alguns resultados experimentais* — Temos abaixo as características médias de alguns monocristais de G produzidos no Departamento:

Amostra	Cristal n.º	Resistividade média ( $\Omega$ cm)	Tempo médio de vida ( $\mu$ s)
1	57.10.16	30,0	188
2	57.11.27	30,0	131
3	58.07.03	7,5	169
4	58.10.24	37,2	130
5	não numerada	43,0	100

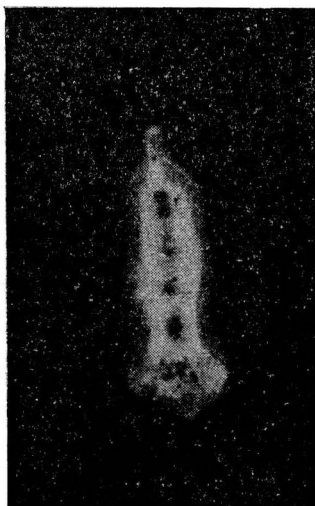


Fig. 7 — Aspecto de um monocristal obtido no Departamento; tamanho natural.

#### 4. ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DOS DEFEITOS NUM MONOCRISTAL

Os monocristais foram cortados, conforme a fig. 8, em fatias e medidas as suas resistividades e os seus tempos de vida conforme o quadro que segue:



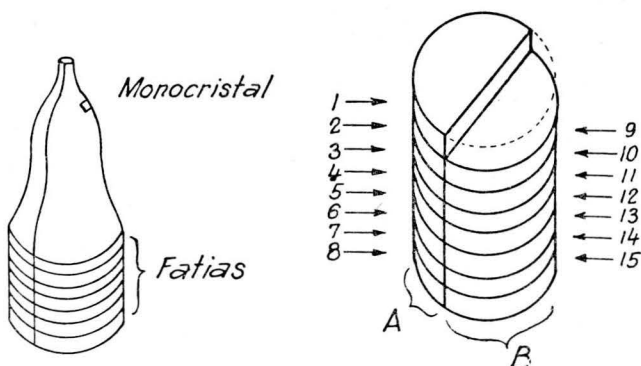


Fig. 8 — A figura esquematiza, da esquerda para a direita, o monocrystal, com os cortes das amostras para a determinação do tempo de vida e da resistividade.

Tabela de medidas das amostras A, da fig. 8:

Amostra	Tempo de vida ( $\mu$ s)	Resistividade ( $\Omega$ cm)
1	173	8,0
2	152	8,8
3	184	8,9
4	166	7,6
5	199	7,3
6	134	7,0
7	151	7,3
8	120	

Tabela de medidas das amostras B, da fig. 8:

Amostra	Tempo de vida ( $\mu$ s)	Resistividade ( $\Omega$ cm)
9	163	7,9
10	175	8,0
11	166	7,9
12	173	7,3
13	155	7,6
14	131	7,5
15	130	

Para um estudo da variação longitudinal do tempo de vida e da resistividade, tomemos as médias da seguinte maneira:

Amostra	Tempo de vida ( $\mu$ s)	Resistividade ( $\Omega$ cm)
1 + —	173	8,0
2 + 9	157	8,3
3 + 10	179	8,4
4 + 11	166	7,7
5 + 12	186	7,3
6 + 13	144	7,3
7 + 14	141	7,3
8 + 15	129	

Colocando as amostras nas abscisas e tempo de vida com a resistividade na ordenada, temos os gráficos que permitem uma análise conjunta.

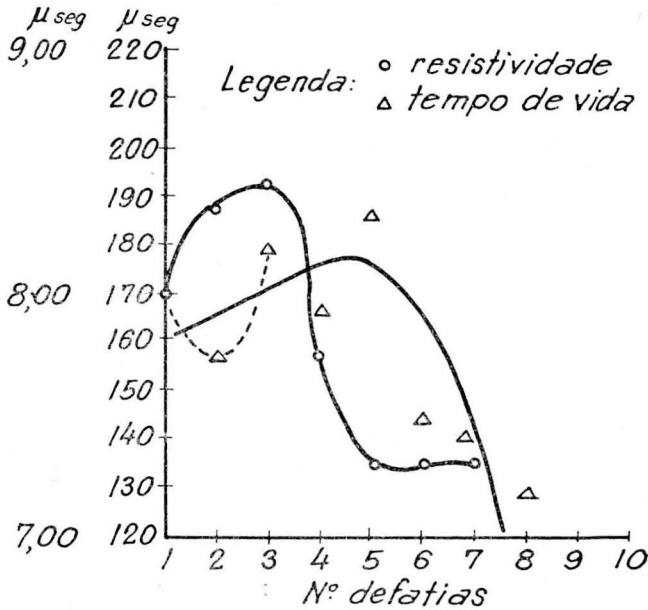


Fig. 9 — Curvas experimentais da distribuição das impurezas e dos defeitos na rede de um monocristal.

O cristal do gráfico da fig. 9 foi dopado com As. A curva da resistividade permite dizer que o arsênio foi segregado para a parte final do cristal. O tempo de vida inicialmente é razoável, caindo na parte final, onde deve ter havido um aumento dos defeitos na rede cristalina.

*Contrôles da perfeição na rede do monocristal*<sup>10</sup> — Os controles da perfeição na rede cristalina podem ser feitos pelos raios X; pela medida do tempo de vida<sup>11</sup> e usando mordentes químicos<sup>12 e 15</sup> (\*). O método de raios X é o mais

(\*) Damos a seguir alguns dos reativos usados no Departamento:

CP-1	CP-2	CP-3	CP-4	Silver Etch
2 cc HNO <sub>3</sub>	10 cc HF	56 cc HF	50 cc HNO <sub>3</sub>	40 cc HF
4 cc HF	10 cc H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	56 cc HNO <sub>3</sub>	30 cc CH <sub>3</sub> COOH	20 cc HNO <sub>3</sub>
4 cc H <sub>2</sub> O	40 cc H <sub>2</sub> O	12,5 cc H <sub>2</sub> O	30 cc HF	40 cc H <sub>2</sub> O
20 mg CuNO <sub>3</sub>			0,6 cc Br <sub>2</sub>	2,0 g AgNO <sub>3</sub>

trabalhoso, mas permite um estudo mais detalhado de toda a rede. Importa essencialmente na medição da menor ou maior variação (Rocking) do ângulo de Bragg. Este processo ainda não é praticado no C.T.A., principalmente por falta de aparelho de difração com equipamento registrador das intensidades de radiação refletida em diferentes ângulos.

A medida do tempo de vida é também um processo de controle da perfeição cristalina. Somente possível nos semicondutores, é o menos trabalhoso dos três. Permite controle de perfeição da rede cristalina de grande significação para as aplicações do semi-condutor para dispositivos eletrônicos.

Finalmente, o ataque com mordentes químicos tem a dupla vantagem de não só permitir a contagem dos defeitos (locais onde a corrosão é preferencial), como também dizer aproximadamente a orientação do cristal pelas figuras de corrosão obtidas (\*).

Já foi feita uma determinação longitudinal da distribuição dos defeitos na rede cristalina de um monocristal de Ge. Vamos agora procurar saber como variam os defeitos na mesma rede, segundo uma secção transversal do monocristal, isto é, no plano (111). Com esta finalidade, foi escolhida uma das amostras (a de n.º 12 do cristal n.º 5807031 da fig. 8). A amostra foi cotada como indica a fig. 10. Nas novas amostras assim obtidas, foram medidos os tempos de vida, os quais nos permitem ver como variam os defeitos segundo a secção transversal do monocristal. Os resultados obtidos estão na fig. 10.

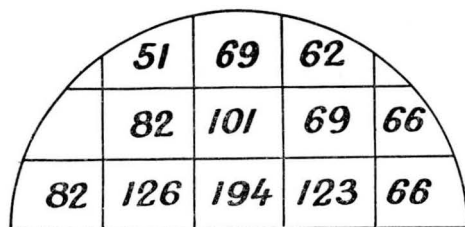


Fig. 10 — Representação esquemática da fatia nº 12 do monocristal nº 5.807.031, a qual foi utilizada para a medida da variação do tempo de vida segundo o plano (111). Os valores constantes do quadrilado exprimem  $\mu$  seg.

(\*) Ver trabalho citado "Metalografia de monocristais puros" do Eng. George Soares de Moraes.

## 5. ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A observação da curva "tempo de vida" no gráfico da fig. 9 permite têrmos idéia da distribuição dos defeitos segundo o eixo longitudinal do monocristal. O tempo de vida, segundo aquêle gráfico, cresce da semente até a fatia n.º 5 (isto é, até ao meio do monocristal), caindo na extremidade final. Essa distribuição corresponde à da distribuição dos defeitos no monocristal. Isto quer dizer que os defeitos diminuem da semente para a parte central do cristal, aumentando bruscamente na parte final.

Para poder avaliar a distribuição dos defeitos segundo uma secção transversal do monocristal, basta analisar a fig. 10, a qual representa o plano (111), onde temos, na parte central, um tempo de vida elevado, caindo na periferia.

A distribuição acima foi analisada numa meia fatia, porque o cristal (quando está sendo produzido) está em contínua rotação; esta faz com que as condições sejam as mesmas para a outra fatia, que passa a ser imagem especular da estudada.

*Causas que produziram os defeitos e a sua distribuição*  
— Os defeitos na rêde cristalina podem ter origens as mais diversas. Em nosso caso, as mais prováveis são as seguintes:

- a) Origem devida ao crescimento;
- b) Origem devida às energias externas e internas que deformam a rêde;
- c) Origem devida a átomos intersticiais de outras substâncias que impurificam a rêde (as impurezas podem ser de origem controlada ou não).

No primeiro grupo estão os defeitos já existentes na semente, que se propagam para o interior do monocristal. Êstes, provavelmente, são os que provocam a baixa distribuição inicial do tempo de vida do cristal, crescendo para o centro em perfeição. Em outras palavras, os defeitos que aparecem na região perto da semente (e que vão se refazendo para a parte central) devem ter como origem a propagação dos defeitos da própria semente para o interior do monocristal. Isso explicaria o tempo de vida crescer da semente para o centro do monocristal.

A segunda origem dos defeitos é a devida às energias internas ou externas; nelas podemos incluir as energias externas a todos os defeitos provenientes das forças externas

que atuam no monocristal (mecânicas, tais como devido a rotação do cristal).

Em nosso caso, as forças externas existentes (pêso, rotação) são mínimas comparadas com a energia de coesão do monocristal; mas têm significação devido à alta temperatura a que o cristal está sujeito no interior do forno.

Quanto às energias que se originam internamente, efetivamente são da mesma ordem e, por conseguinte, capazes de provocar as deformações. O processo pelo qual as mesmas aparecem pode ser assim explicado: sabe-se que a densidade do germânio líquido é maior do que a do sólido. Como o resfriamento do monocristal é radial, forma-se uma camada sólida na periferia, solidificando-se de fora para dentro. Quando a parte interna solidifica-se, aumenta de volume; não encontrando espaço, exerce pressão na camada envolvente, produzindo assim tensões na crosta e nela provocando defeitos.

No decorrer do processo de resfriamento do cristal, êste, já sólido, sofre um efeito inverso, isto é, resfria-se primeiro no anel exterior, que se contrai, fazendo pressão radial sobre o miolo do cristal; êste, estando ainda quente, tende a escorregar verticalmente na direção dos planos de "slip". Isto foi comprovado por Billig e outros, por meio de macrofiguras de corrosão.

Ainda como causa que influi no aumento dos defeitos na parte final da nossa distribuição, podemos ter a do acúmulo das impurezas, provocando o aparecimento dos átomos intersticiais. O monocristal em questão foi dopado com As; isto aumentará a probabilidade de que tal fato se tenha processado. Sabe-se que a concentração das impurezas de uma maneira geral é maior na fase líquida do que na fase sólida, quando se estabelece o equilíbrio. À medida que o cristal foi se solidificando na semente, a concentração das impurezas na parte líquida foi aumentando, provocando assim um acúmulo das mesmas na parte final. Êste acúmulo pode provocar, quando em excesso, átomos intersticiais.

##### 5. ALGUMAS SUGESTÕES PARA A ELIMINAÇÃO DOS DEFEITOS NA RÊDE DOS MONOCRISTAIS SEGUNDO A TÉCNICA AQUI ESTUDADA

Para evitarmos os defeitos oriundos dos da rêde da semente, precisamos fazer a escolha de sementes com rêdes as mais regulares possíveis. Esta escolha sucessiva permitirá obter sementes cada vez melhores e mais perfeitas.

No caso de precisarmos evitar os defeitos que surgem na periferia, sugere-se um resfriamento por condução, isto é, um resfriamento ao longo do monocristal, diminuindo-se o resfriamento radial. Isto seria possível de se obter aumentando-se as bordas do cadinho de grafite quanto a altura. Esse aumento não permitiria o resfriamento radial.

Deve-se aumentar a condução de calor pela haste de puxamento, para podermos ter um resfriamento ao longo do monocristal. Poderemos obter este aumento tomando-se as seguintes providências:

- a) O suporte da semente é, em nosso caso, de grafite, que é um mau condutor de calor. Vamos fazê-lo de molibdênio, pois o mesmo difunde-se pouco no Ge e é melhor condutor.
- b) Procuraremos aumentar a diferença de temperatura nos extremos do bastão de puxamento. Este último efeito pode ser obtido fazendo-se circular água através da haste. O aumento da diferença de temperatura entre os extremos da haste aumentaria a perda de calor por condução através da mesma.

Finalmente, devemos puxar o monocristal a uma temperatura o mais longe possível do seu ponto de nucleação espontânea. Isto permitirá evitar centros de nucleação microscópicos, criando microestruturas no interior da estrutura total.

Para evitarmos os defeitos devidos à distribuição de impurezas, isto é, átomos intersticiais, devemos interromper o puxamento, fazendo com que sobre uma grande quantidade de Ge no fundo do cadinho, onde vai haver o acúmulo das impurezas.

## 5. RESUMO

Os defeitos na rede cristalina são devidos:

- a) Defeitos da semente que se difundem.
- b) Defeitos devidos ao resfriamento, cujas tensões criadas os provocam.
- c) Defeitos que aparecem pela não uniforme distribuição das impurezas, provocando o aparecimento de átomos intersticiais.
- d) Puxamento o mais longe da temperatura de nucleação espontânea, pois, do contrário, podemos produzir microestruturas cristalinas.

Sugestões para uma melhor utilização da técnica aqui estudada:

- a) Escolha sucessiva das sementes cada vez melhores.
- b) Resfriamento longitudinal do monocristal.
- c) Deixar uma grande quantidade de Ge no fundo do cadinho para que nela fique todo o excesso das impurezas.
- d) Puxando o monocristal a uma temperatura o mais longe possível do ponto de nucleação espontânea.

### *Agradecimentos*

Agradeço ao Eng. George Soares de Moraes, Chefe do PRM-IPD-CTA, pela orientação deste trabalho. Agradeço ao Eng. Talmir Canuto pela medida do tempo de vida e resistividade, e ao Sr. Ferenc Fabian pela colaboração no sistema de vácuo.

### BIBLIOGRAFIA

1. W. SHOCKLEY — *Electron and Holes in Semiconductors*. D. van Nostrand Co. Inc. Princeton, N.J., 1956.
2. D. M. CHAPIN, C. S. FULLER, G. L. PEARSON — A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into electrical Power. *Journal of Applied Physics*, 1954, vol. 25, n.º 5, pg. 676.
3. A. F. IOFFE — *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, pg. 86 a 92. Printed in Great-Britain by Trio-Litho Offset Ltd.; 1956; Infosearch Ltd.; London.
4. W. SHORR, U.S.A. — *Proceedings of the International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*; vol. 15; pg. 310; United Nations Publications New York, 1956.
5. J. CZCHRALSKI — *S. Physik Chem.* 1918; vol. 92, pg. 219.
6. D. C. BENNETT and B. SAWYER — Single Crystals of Exceptional Perfection and Uniformity. *The Bell System Technical Journal*, May 1956, vol. XXXV; n.º 3, pg. 637.
7. A. F. IOFFE — *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, pg. 83 a 86. Printed in Great-Britain by Trio-Litho Infosearch Ltd., London, 1956.
8. HUNTER — *Handbook of Semiconductor Electronics*, pgs. 6 a 25, fig. 6.18. Mac Graw Hill Book Co. Inc.; New York, 1956.
9. HUNTER — *Handbook of Semiconductor Electronics*, pgs. 6 a 15, fig. 6.10. Mac Graw Hill Book Co. Inc., New York, 1956.
10. E. BILLIG — Defects in Germanium Crystals Grown from the melt. *British Journal of Applied Physics*, October; 1956; vol. VII; n.º 10, pg. 375.
11. DONALD. T. STEVENSON and ROBERT J. KEYS — Measurements of Carrier Lifetime in Germanium and Silicon. *Journal of Applied Physics*, 1955, vol. 26, pag. 190.



12. S. G. ELLIS — *Transistors R.C.A. Laboratories*, pgs. 97 a 111. R.C.A. Laboratories; Princeton, N.J., March 1956.
13. A. D. KURTS, S. A. KULIN and B. L. AVERBACH — Effects of Growth Rate on Crystal Perfection and Lifetime in Germanium. *Journal of Applied Physics*, November 1956; vol. 27, n.º 11, pgs. 12 a 87.
14. G. F. BOLLING — Growth Twins in Germanium. *Canadian Journal of Physics*, March 1956; vol. 34, n.º 3; pg. 234.
15. VON HANS — Achin Schell in Erlanger: Atzoversuche an Germanium Einkrystallen. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1956, setembro, n.º 9; vol. 47, pg. 614.
16. G. K. TEAL and J. B. LIHLE — Growth of Germanium Single Crystals. *Physical Rev.*, 1950; n.º 78; pg. 647.
17. G. K. TEAL, M. S. PARKS, E. BUCHLER — Single Crystal Germanium. *Proceedings of the I.R.E.*, 1952; pgs. 906 a 909; vol. 40, n.º 8.

---

## DISCUSSÃO

### PRODUÇÃO DE MONOCRISTAIS DE ALTA PERFEIÇÃO NA RÊDE CRISTALINA <sup>(1)</sup>

ZENONAS STASEVSKAS <sup>(2)</sup>

**T. D. Sousa Santos** <sup>(3)</sup> — Cumpre-nos agradecer à Srta. Otília Ribeiro de Castro a apresentação do trabalho do Dr. Stasevskas. Está aberta a discussão.

**W. Lima e Silva** <sup>(4)</sup> — Perguntaria qual a razão, ou razões, que levaram o CTA a pesquisar o germânio. Foi a pedido ou espontaneamente? A pesquisa visaria aplicações industriais?

**O. Ribeiro de Castro** <sup>(5)</sup> — Posso dizer que o CTA abordou a pesquisa de metais que pudessem ser usados com vantagens na Aeronáutica. Reporto-me, contudo, ao Coronel G. Soares de Moraes.

---

(1) Contribuição Técnica nº 379; discutida na Comissão "K" do XIV Congresso Anual da ABM; Belo Horizonte, julho 1959.

(2) Membro da ABM; do IPD do Centro Técnico de Aeronáutica; São José dos Campos, SP.

(3) Membro da ABM e Presidente da Mesa; Professor Catedrático da Escola Politécnica da USP; do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo.

(4) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista; do CNMM, Rio de Janeiro.

(5) Membro da ABM; do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento do CTA; São José dos Campos, SP.

**G. Soares de Moraes** (6) — O CTA iniciou a pesquisa do germânio já há algum tempo, antes mesmo de eu ali ter chegado. Minha reação inicial era a seguinte: achava que o CTA deveria investigar os metais úteis de preferência aos raros. Mais tarde, quando fizemos um estudo metucioso sobre nossas possibilidades de pesquisas, verificamos a conveniência de se trabalhar com certos metais pouco comuns. Na investigação dos últimos, trabalhámos na parte extrativa, que não foi relatada, na parte de transformações físicas ou da preparação para uso, e, finalmente, na parte de aplicações eletrônicas, que escapam ao âmbito deste Congresso.

Quanto às vantagens de pesquisar o Ge, temos que ver qual o interesse do promotor da pesquisa, o qual, no caso, é a Aeronáutica; seu interesse imediato é o da miniaturização do equipamento de bordo. Os equipamentos eletrônicos atingem quase 70% do custo de uma aeronave e ocupam uma crescente percentagem em peso e volume. Se considerarmos outros metais, tais como o alumínio, verificamos desde logo que esses materiais já são pesquisados e desenvolvidos em outros países, com recursos tão poderosos, que nossa contribuição seria como a de uma gota d'água no oceano. Agrava o fato de que no Brasil temos imensas dificuldades em encontrar engenheiros metalúrgicos. Trabalhos tecnológicos ou não fundamentais, só podem ser executados por quem tenha um preparo correspondente ao desses engenheiros. Ali uma de nossas limitações. De outro lado, os trabalhos fundamentais podem ser executados por físicos e químicos, que conseguimos mais facilmente. Isso não importa dizer que não estamos fazendo pesquisas tecnológicas. Estamos trabalhando com os poucos elementos de que dispomos; provavelmente, teremos oportunidade de apresentar alguns resultados em outros Congressos. Com o correr do tempo provavelmente faremos mais e mais pesquisas tecnológicas. A única questão é arranjar os engenheiros metalúrgicos ou prepararmos em tecnologia os elementos de que dispomos.

**O. Ribeiro de Castro** — Agora passo a responder à segunda pergunta. O método é usado industrialmente, principalmente nos Estados Unidos. Esse processo não foi o primeiro que utilizamos; tentámos antes o processo de crescimento horizontal, usando uma aparelhagem do tipo de purificação por zona. Esse método não deu bons resultados entre nós. Este com que trabalhamos atualmente é usado em geral; inclusive as grandes companhias que fornecem o equipamento necessário se interessam pelo aperfeiçoamento do método. O nosso equipamento é todo ele um equipamento prático, fabricado aqui mesmo. Recentemente, tive notícias de uma publicação sobre monocristais, feita pela «Westinghouse», crescidos a partir da fase vapor.

**W. Lima e Silva** — Minhas perguntas foram feitas mais no sentido de enaltecer o trabalho da Aeronáutica. O aparelhamento feito pelo CTA poderia ter sido invenção ou aprimoramento de outro menos perfeito.

**Raul Cohen** (7) — Perguntaria: Qual o limite de variação de temperatura permissível para obtenção de um monocristal?

(6) Membro da ABM; Engenheiro e Chefe do PMR do Inst. de Pesquisas e Desenvolvimento da Aeronáutica; São José dos Campos, SP.

(7) Membro da ABM; Professor Catedrático da Escola de Engenharia da Universidade do Rio Grande do Sul; Pôrto Alegre, RS.

**O. Ribeiro de Castro** — Não poderia responder ao certo qual o limite de variação de temperatura durante o processo de crescimento, uma vez que nunca fiz a conversão. O que posso informar é que a variação corresponde à de 1m V, utilizando-se termo par de cromel-alumel. Em média trabalha-se na faixa 36-37m V.

**G. Soares de Moraes** — Creio que posso esclarecer, respondendo porque a Srta. Otilia não se interessou em saber exatamente qual o limite. Para cada puxamento do cristal, ela faz a determinação dos limites. Esses são, em suma, o ponto de fusão, conforme está determinado no diagrama de temperatura e um ponto de nucleação espontânea. Ela não querará subir acima do patamar de fusão, porque fundiria a semente. Abaixo pode manter o material ligeiramente super-resfriado, porém tem que evitar a possibilidade de formação de outros núcleos. Para isso faz a determinação do ponto de nucleação espontânea resfriando o material fundido, e observando-o até o aparecimento do primeiro cristal. Registra então a temperatura correspondente. Determina, tal ponto a primeira, a segunda, a terceira vez, obtendo assim o limite inferior de temperatura durante o trabalho. Já cheguei à conclusão de que os limites variam em função da pureza do cristal, pois, como sabemos, a taxa de nucleação é função dessa pureza. É função também da temperatura anterior do material fundido.

Entre uma temperatura e outra, a temperatura deve ser bastante elevada, para eliminação de todos os núcleos remanescentes. Provavelmente os limites observados são mais afastados que os limites que consideramos por questão de segurança.

**Raul Cohen** — A segunda pergunta prende-se a esse “tempo de vida”, sobre cuja significação pediria uma explicação.

**O. Ribeiro de Castro** — A questão de tempo de vida consiste no seguinte: A possibilidade de condução num semicondutor aumenta com o número de portadores (eletrons-buracos). O tempo de vida nada mais é senão o tempo médio em que os portadores de minoria existem sem se combinar com os portadores de maioria. Esse tempo é inversamente proporcional ao número de defeitos no cristal, uma vez que estes agem como centros de recombinação. Em material considerado muito bom, esse tempo é da ordem de mile-segundo, ao passo que material que não atinge 100 micro-segundos de tempo de vida, é considerado mau. O método que usamos no IPD para determinar vida média consiste em excitar por fonte luminosa uma amostra. A excitação gera pares de portadores (eletron-buracos) em excesso. Cortando-se bruscamente a excitação, o número desses pares cai exponencialmente; a constante de tempo da exponencial é o “tempo de vida”. Como a condutividade é proporcional ao número de portadores, faz-se uma medida dinâmica de condutividade imediatamente após cortar a excitação.

**Raul Cohen** — Queria perguntar à expositora como se obtém essa semente e quais são as suas características.

**O. Ribeiro de Castro** — A semente é obtida inicialmente de um monocristal cortado, o mais puro e perfeito possível. Os materiais perfeitos, são orientados e cortados na direção conveniente. Nós usamos as sementes orientadas segundo direção (111).

**Prof. Vidal** — Queria inteirar-me de um pequeno detalhe. Parece-me que a Srta. falou sobre o interesse de terem os cadinhos uma espessura relativamente grande para um resfriamento mais lento.

**O. Ribeiro de Castro** — O que o Prof. Zenonas sugeriu foi que se fizesse um cadinho mais alto.

**Prof. Vidal** — Para se obter êsse resfriamento mais lento não seria interessante aumentar o cadinho e diminuir a temperatura?

**O. Ribeiro de Castro** — Isso já se faz: baixar lentamente a temperatura do cadinho.

**T. D. de Sousa Santos** — Gostaria de fazer uma pergunta: Como é controlada a pureza do óxido?

**G. Soares de Moraes** — O óxido de germânio que foi utilizado na metalurgia física foi importado de uma firma americana, a qual garante uma pureza de 100 partes por milhão. Êsse nível de pureza não foi verificado porque não temos métodos físicos ou químicos para medir impurezas em material tão puro.

O óxido é espectrográficamente puro. A análise será feita, portanto, por meios elétricos no material já reduzido.

Logo que fazemos a redução do germânio, nós o submetemos a um método de purificação por zona. As purificações por zona dão nível de pureza de 1/10<sup>8</sup>.

**T. D. Sousa Santos** — Uma segunda pergunta: êsse metal tem sido reduzido e purificado pela forma descrita? Boa parte dêle tem se originado do germânio extraído das cinzas e fuligens nacionais?

**O. Ribeiro de Castro** — Não; temos utilizado apenas o germânio importado.

**G. Soares de Moraes** — Entre os trabalhos de D<sup>a</sup> Ljuba e o da Srta. Otilia, deveria ter sido apresentado o de autoria do Eng. Addison, que no entanto ficou doente e não pôde comparecer (\*).

O senhor sabe que nós terminamos a parte extrativa em laboratório e estamos procurando transferir a experiência para uma instalação em escala-piloto. Já foram feitas algumas experiências e houve diversas dificuldades com a escória. O senhor mesmo colaborou na remoção de algumas dessas dificuldades. Foram feitas experiências, em maior escala, de dissolução do germânio, de uma transformação no tetracloreto, e da transformação dêstes em óxido por hidrólise. Não houve dificuldades, mas o que se obteve até hoje de Ge foram quantidades de laboratório.

**T. D. Sousa Santos** — Uma outra pergunta que me ocorre fazer é sobre o processo de purificação. Que ordem de grandeza possuem os lingotes obtidos na operação? Qual o rendimento em massa?

**O. Ribeiro de Castro** — Estamos fazendo o seguinte: do lingote purificado nós levantamos a curva de resistividade, medida que está correlacionada com a pureza do material. É considerado bastante puro, Ge de mais de 20  $\Omega$  cm. São aproveitados de  $\frac{1}{2}$  a  $\frac{3}{4}$  de lingotes.

**T. D. Sousa Santos** — Significa isso enriquecimento progressivo de impurezas nessas partes?

(\*) W. T. Addison; "Metalurgia extrativa do germânio"; publicação do Centro Técnico de Aeronáutica; São José dos Campos, SP.

**O. Ribeiro de Castro** — Sim; mas pode-se aproveitar o material residual por subseqüentes purificações ou pode-se também evitar essa concentração de impurezas pelo processo de nivelamento por zona.

**T. D. Sousa Santos** — Não houve tentativas nesse sentido?

**G. Soares de Moraes** — Tentei fazer um crescimento de cristal por zona. A RCA Victor tem adotado esse método. Faz uma progressiva diminuição dessa zona quente enquanto move o barco. Dessa forma, conseguem compensar o K... (fator de segregação) e conseguem um cristal uniforme. As experiências que fizemos eram justamente no sentido de se obter um cristal por esse processo. Não fizemos o cristal sómente porque não nos dedicamos a fazê-lo por essa forma. Mas sabemos exatamente como fazer; a Srta. Otilia vai ter a oportunidade de trazer esse método no próximo Congresso. O que há é sómente uma questão de uniformidade de temperatura no forno. O método de se obter essa uniformidade de temperatura é por meio de um tubo de grafite e um cadinho de sílica. Põe-se o cadinho de sílica no tubo de grafite e a grafite gera o calor que aquece o germânio. O cadinho de sílica não vai afetar a temperatura da zona. Temos parte desse equipamento pronto, mas não temos cadinho de sílica. A temperatura da zona de fusão deve ser absolutamente uniforme. É, também, uma dificuldade extra. No momento, temos outros problemas mais importantes para enfrentar, tal como a possibilidade de se aperfeiçoar mais ainda o cristal puxado pelo método Czochralski e Teal. Resolvemos dedicarnos a esse método, que é universal.

**T. D. Santos** — Uma outra pergunta: as fatias mostradas na fig. 4 seriam suscetíveis, tôdas elas, de utilização?

**O. Ribeiro de Castro** — Não há impedimento para a utilização de tôdas elas. Depende, é claro, das características de cada uma. Umass seriam melhores e outras piores. Mas tôdas elas podem ser utilizadas.

**Michael L. Pinkuss** (8) — Esse método é semelhante ao utilizado com gemas sintéticas que sofreram reductividade?

**G. Soares de Moraes** — O método não é igual, mas a idéia é a mesma. A diferença é a seguinte: nas gemas sintéticas, a alumina e outros ingredientes, são continuamente supridas por meio de alimentadores. O aquecimento se processa por combustão de gases, mas o cristal é também puxado como neste caso.

**M. L. Pinkuss** — Os métodos de gemas sintéticas parecem ter sido bastante aperfeiçoados e poderiam oferecer alguma contribuição.

**G. Soares de Moraes** — Não há dúvida. Mas não vejo porque, visto que a tecnologia do germânio está muito boa. Talvez esta é que possa contribuir para a tecnologia da produção de gemas sintéticas.

**Prof. Vidal** — Perguntaria se foram usados diferentes velocidades e quais os resultados. Pergunto isso porque a uma velocidade mais elevada pode resultar um cristal mais perfeito. Isso pode ocorrer?

(8) Sócio Estudante; da Escola Politécnica da USP; São Paulo.

**O. Ribeiro de Castro** — Ao que parece a velocidade deve ser mantida dentro de uma certa faixa, além da qual, segundo artigo recente, o número de defeitos introduzidos cresce muito com a velocidade. Deve-se notar que a variação de velocidade tem um compromisso com o da temperatura, dependendo de ambas a velocidade de crescimento do cristal. Nós temos variado a velocidade de puxada neste sentido, a fim de contrabalançar variações de temperatura e controlar o aumento do diâmetro do cristal.

**T. D. Sousa Santos** — É verdade que o Prof. Vidal diz. Não é efeito da velocidade, mas de retirar-se mais rapidamente o cristal da zona curva. Se fôr retirado mais rapidamente o resfriamento é mais rápido e, conseqüentemente, o defeito é menor. Mas, com o aumento de velocidade, é certo que irão aparecer mais defeitos.