



**FACULDADE DE EDUCAÇÃO E MEIO AMBIENTE**

**WALLAS DOS SANTOS RIBEIRO**

**SEMICONDUCTORES:  
UM PANORAMA GERAL COM ÊNFASE NA PURIFICAÇÃO  
DO SILÍCIO**

ARIQUEMES-RO

2013

**Wallas dos Santos Ribeiro**

**SEMICONDUCTORES:  
UM PANORAMA GERAL COM ÊNFASE NA PURIFICAÇÃO  
DO SILÍCIO**

Monografia apresentada ao curso de Graduação em Licenciatura em Física da Faculdade de Educação e Meio Ambiente – FAEMA, como requisito parcial a obtenção do grau de licenciado em Física.

Prof. Orientador: Ms. Gustavo José Farias

ARIQUEMES-RO

2013

**Wallas dos Santos Ribeiro**

**SEMICONDUCTORES:  
UM PANORAMA GERAL COM ÊNFASE NA PURIFICAÇÃO DO  
SILÍCIO**

Monografia apresentada ao curso de graduação em Licenciatura em Física, da Faculdade de Educação e Meio Ambiente como requisito parcial à obtenção do grau de Licenciado em Física.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Orientador Ms. Gustavo José Farias  
Faculdade de Educação e Meio Ambiente – FAEMA

---

Prof. Ms. Thiago Nunes Jorge  
Faculdade de Educação e Meio Ambiente – FAEMA

---

Prof. Ms. Nathália Vieira Barbosa  
Faculdade de Educação e Meio Ambiente – FAEMA

Ariquemes, 02 de Julho de 2013

*Aos meus pais.*

*Aos meus queridos sobrinhos, Caio e Maria.*

*À minha guerreira irmã, Kátia, e ao meu paciente e sensato cunhado, Leonardo.*

*E a minha amada, Aline.*

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho é o resultado de um esforço coletivo que envolve todas as pessoas que, de alguma forma, me ajudaram para que eu chegasse até aqui. E a essas pessoas registro minha sincera gratidão.

Primeiramente, à minha irmã, Kátia, pelo grande exemplo de força e foco que me inspira, pelo apoio, por sua presença e, sobretudo, pelo amor que tem me confortado ao longo de todos esses anos.

Aos meus pais, pelo amor e por acreditarem em minha educação e em meu potencial como ser humano.

Ao meu cunhado, Leonardo, por ter me dado uma grande oportunidade e por sua amizade.

À minha namorada, Aline, pelo sorriso sincero, pelo carinho, por seu espírito genial e por seu amor que já se tornou meu refúgio.

Aos meus grandes professores que me inspiraram a seguir por este caminho: Osvino e Ubirajara.

Ao Prof. Ms. Gustavo Farias, meu orientador, pela paciência, a amizade e fundamental contribuição neste trabalho.

Ao Prof. Ms. Thiago Nunes, coordenador do curso, pela orientação ao longo dos últimos anos e pela amizade.

À Fabiany, bibliotecária da Unir, pela ajuda no acesso a alguns dos bancos de dados utilizados neste trabalho.

Á todos os meus professores.

Aos meus colegas de turma pelo companheirismo e por fazerem parte desta caminhada: Isaac, Geiliani, Suelem, Érica, Raquel, Daiane e Danielle.

Aos meus amigos de longa data, pelos seus espíritos jovens e pelas conversas sempre enriquecedoras: Reginaldo, Rafael, Jones, Wesley e Ronnie.

*“Eu calço é 37, meu pai me dá 36.  
Dói, mas no dia seguinte eu aperto meu pé outra vez.”*

**Raul Seixas**

## RESUMO

A tecnologia dos semicondutores é predominante no campo da eletrônica desde meados do século XX, quando os primeiros transistores substituíram as válvulas termiônicas. Porém, podemos destacar também que a utilização dos semicondutores se estende a indústria metalúrgica e a produção de energia solar. Esse aproveitamento se deve as propriedades elétricas diferenciadas desses materiais aliadas ao tratamento industrial empregado na obtenção de matéria-prima. O silício é o principal elemento semicondutor empregado atualmente. Este trabalho de revisão bibliográfica aborda as teorias que sustentam as características dos semicondutores, assim como o processo de obtenção e purificação do silício, além de também descrever alguns dispositivos resultantes dessa tecnologia e selecionar avanços recentes pertinentes a esses materiais.

**Palavras-chave:** Semicondutores; purificação do silício, dispositivos semicondutores.

## **ABSTRACT**

The semiconductors technology is predominant in the field of electronics since the mid-twentieth century, when the first transistor replaced the thermionic valves. However, we also highlight that the use of semiconductors extends the metallurgical industry and solar energy production. This advantage is due to the different electrical properties of these materials combined with the industrial processing employed to obtain raw material. Silicon is the primary semiconductor element currently employed. This bibliographic review paper discusses the theories that underpin the characteristics of semiconductors, as well as the process of obtaining and purification of silicon, and also describe some devices resulting from this technology and recent advances selecting relevant to these materials.

**Keywords:** Semiconductors, silicon purification; semiconductor devices.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Bandas elétricas.....	17
Figura 2: Distribuição de bandas conforme condutividade .....	18
Figura 3: Átomos de cobre (a) e ouro (b). .....	19
Figura 4: Átomo de silício .....	20
Figura 5: Estrutura cristalina.....	20
Figura 6: Átomo pentavalente em cristal de silício .....	22
Figura 7: Átomo trivalente em silício cristalino .....	23
Figura 8: Variação dos valores de resistividade do Ge em função da temperatura ..	23
Figura 9: Óxido de silício nas formas de quartzo (a) e areia (b).....	24
Figura 10: Variação da estrutura cristalina do silício. ....	26
Figura 11: Amostras de silício grau metalúrgico.....	27
Figura 12: Níveis de pureza nos diferentes graus do silício. ....	29
Figura 13: Processo Czochralski.....	32
Figura 14: Células solares de silício monocristalino (a) e policristalino (b). ....	35
Figura 15: Esquema de funcionamento uma célula fotovoltaica. ....	35
Figura 16: Diodo.....	37
Figura 17: esquema de polarização direta (a) e inversa (b) do diodo em um circuito. .....	37
Figura 18: Transistores em arranjos NPN e PNP .....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Si-GM</b>	Silício grau metalúrgico
<b>Si-GE</b>	Silício grau eletrônico
<b>Si-GS</b>	Silício grau solar
<b>Cz</b>	Processo Czochralski
<b>C<sub>L</sub></b>	Concentração do soluto no líquido
<b>C<sub>S</sub></b>	Concentração do soluto no sólido
<b>k</b>	Coefficiente de distribuição de soluto no equilíbrio
<b>Unicamp</b>	Universidade Estadual de Campinas
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>Pa</b>	Pascal (unidade de pressão)
<b>kWh</b>	Quilowatts-hora (unidade de consumo)
<b>kg</b>	Quilograma (unidade de massa)
<b>Si</b>	Silício
<b>Au</b>	Ouro
<b>Cu</b>	Cobre
<b>Sb</b>	Antimônio
<b>In</b>	Índio
<b>Ge</b>	Germânio
<b>ddp</b>	Diferença de potencial elétrico

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	14
2.1 OBJETIVO GERAL .....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	15
<b>4 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	16
4.1 TEORIA DE BANDAS .....	16
4.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA .....	18
4.3 ESTRUTURAS CRISTALINAS .....	19
4.4 PROCESSOS DE DOPAGEM .....	21
4.5 PURIFICAÇÃO DO SILÍCIO .....	24
<b>4.5.1 Silício Grau Metalúrgico</b> .....	26
<b>4.5.1.1 Processo Carbotérmico</b> .....	26
<b>4.5.1.2 Lixiviação</b> .....	27
<b>4.5.2 Silício Grau Eletrônico</b> .....	29
<b>4.5.2.1 Processo Siemens</b> .....	29
<b>4.5.2.1 Union Carbide</b> .....	30
<b>4.5.3 Silício monocristalino</b> .....	31
<b>4.5.3.1 Processo Czochralski</b> .....	31
<b>4.5.3.2 Floating Zone</b> .....	32
<b>4.5.4 Outros processos de purificação do silício</b> .....	33
4.6 DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES .....	34
<b>4.6.1 Células fotovoltaicas</b> .....	34
<b>4.6.2 Eletrônica</b> .....	36
<b>4.6.2.1 Diodos</b> .....	36
<b>4.6.2.2 Transistores</b> .....	38
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	40
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	41

## INTRODUÇÃO

As propriedades dos semicondutores têm sido amplamente aproveitadas no campo da eletrônica, das telecomunicações e da produção de energia solar. Tais propriedades se explicam devido a sua condutividade peculiar e a sua estrutura atômica baseada no modelo de Rutherford-Bohr aliado a Teoria de Bandas que determinam os níveis de energia distintos onde os elétrons transitam gerando corrente elétrica (MALVINO, 1997). Apesar dos semicondutores intrínsecos se comportarem como isolantes elétricos, os processos de dopagem em sua estrutura cristalina os tornam materiais de características levemente condutoras, portadores de cargas excedentes tipo p ou n (SCHIMIDT, 2010).

Assim, o tipo de semicondutor é definido pela inserção de uma impureza dopante em sua estrutura. Essa impureza é apenas uma quantidade controlada de um átomo tri ou pentavalente, causando uma lacuna ou um elétron a mais no arranjo cristalino (SHAYANI, 2006). Porém, apesar de tradicionalmente a condutividade elétrica ser determinada pelo fluxo de elétrons e de suas lacunas (BASSALO, 1994), já foram observados correntes independentes da ocorrência e do fluxo de elétrons em supercondutores, as recém descobertas *unparticles* (DAVE et al, 2013).

No contexto dos semicondutores, o silício se destaca devido às suas características, tais como seu arranjo molecular, sua condutividade elétrica e sua ocorrência, sendo o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, correspondendo a 27,7% de sua composição (MEI, 2008). Por ser encontrado em quase todo o globo, seu comércio e sua utilização se dão em vários setores da indústria como a siderúrgica, na fabricação de ligas metálicas (CETEM, 2007), na construção de células fotovoltaicas para geração de energia solar devido a sua robustez e confiabilidade (SILVA, 2009), e no desenvolvimento de componentes eletrônicos (MOREIRA, 2009).

Por ser encontrado apenas combinado na natureza na forma de dióxido de silício, o quartzo e a sílica (areia) devem passar por processos de refino e purificação onde é levada em consideração a utilidade da matéria-prima (MEI, 2008). Esse tratamento acaba também por aumentar exponencialmente o valor do silício que em forma de lascas brutas custa menos que US\$ 1 por quilograma,

porém chegando a uma pureza da ordem de 99,9999%, o valor agregado pode alcançar US\$ 4000/kg (MOREIRA, 2009).

Os quartzos de óxido de silício são inicialmente tratados no processo carbotérmico que decorre da redução por carbono na forma de petróleo e carvão mineral ou vegetal no interior de um forno de arco elétrico a uma temperatura acima de 1900°C (MARQUES, 2013). A partir daí é obtido o silício grau metalúrgico (Si-GM), com pureza mínima de 98% (CETEM, 2007).

Daí em diante, os processos de purificação se tornam cada vez mais minuciosos com o objetivo de produzir uma matéria-prima de pureza definida. Para um alcance maior e mais específico às impurezas, recorre-se à lixiviação, que consiste na ação de agentes ácidos para a remoção de minerais e materiais específicos presentes no silício metalúrgico (PIRES, 2000).

Com níveis de pureza acima de 99%, o silício passa a ser classificado como grau solar (Si-GS) ou, ainda mais puro, em grau eletrônico (Si-GE) (MARQUES, 2013). Para tratar o silício nos graus solar e eletrônico, a indústria utiliza o processo Siemens, a mais popular rota de purificação que serviu de base para o desenvolvimento de outros processos (PAYO, 2008). Esse tratamento, desenvolvido na década de 1950 na Alemanha, consiste na destilação de compostos gaseificados do silício que reagem com ácido clorídrico, resultando em matéria-prima na forma de filamentos provenientes dos vapores das reações químicas e com nível de pureza de aproximadamente 99,9999% (MOREIRA, 2009).

Como alternativa às limitações do processo Siemens, existe a rota Union Carbide, proveniente da decomposição de silanos inicialmente moídos para que o alcance da reação dos ácidos seja maior. Trata-se de uma combinação da lixiviação ácida e do processo Siemens. Por não ser tão eficiente quanto o Siemens, o processo Union Carbide, também chamado de fusão em leito fluidizado é mais direcionado à fabricação de Si-GS, que admite um teor de impurezas maior (PAYO, 2008).

Para a obtenção de silício monocristalino, utilizam-se duas rotas principais: o método Czochralski e o processo Floating Zone (MOREIRA, 2009). O primeiro é basicamente o tratamento de uma semente de silício que reage térmicamente quando mergulhada em silício fundido formando os cristais em forma cilíndrica (SILVA, 2009). Já o método Floating Zone ou Fusão Zonal, consiste no aquecimento de uma barra de silício até que se forme uma parte líquida (fundida) com alto grau

de pureza que é movida e solidificada, deixando com que as impurezas se concentrem em um extremo da barra que é cortado em seguida (CETEM, 2007).

Além desses processos principais, também temos algumas rotas alternativas como o método Ethyl (MARQUES, 2013), o refino por plasma reativo (MOREIRA, 2009), o crescimento em fitas (ideal para produção de células fotovoltaicas, já que o seu produto final não precisa ser recortado em pastilhas ou placas) (SILVA, 2009), e a solidificação direcional (LIMA, 2011).

A partir do silício purificado, sua aplicação é notada em muitos setores da indústria. Na eletrônica, a tecnologia dos semicondutores a base de silício possibilitou um aumento na capacidade de processamento e armazenamento de dados, devido à criação de dispositivos como o diodo e o transistor (CAMPANÁRIO; SILVA; COSTA, 2009). Na produção de energia, os semicondutores se apresentam como uma alternativa aos combustíveis fósseis (SHAYANI, 2006). As células fotovoltaicas foram desenvolvidas em meados da década de 1950, nos laboratórios Bell, aproveitando o princípio do efeito fotoelétrico, descoberto em 1839 por Becquerel (MOREIRA, 2009; SHAYANI, 2006).

Este trabalho de revisão se justifica devido a grande vinculação das tecnologias que se utilizam dos semicondutores atualmente.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Fazer uma revisão bibliográfica acerca dos semicondutores e de sua tecnologia, assim como suas aplicações na indústria, enfatizando os processos de purificação do silício.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Discorrer sobre as bases teóricas que sustentam as propriedades semicondutoras desses materiais;
- Descrever os principais processos de purificação do silício;
- Identificar os avanços tecnológicos recentes que se referem à produção de novos materiais semicondutores;
- Citar tecnologias alternativas aos componentes semicondutores.

### 3 METODOLOGIA

Este é um trabalho de revisão de literatura acerca dos materiais semicondutores, em publicações recentes. As fontes de pesquisa foram artigos científicos, livros, dissertações de mestrado e doutorado e trabalhos apresentados em congressos e *workshops*. As seguintes bases de dados foram consultadas: Biblioteca Digital da Unicamp, Google Acadêmico, Portal Periódicos CAPES e Cornell University Library (arXiv.org).

As bibliografias utilizadas são concernentes ao período entre 1994 e 2013, nas línguas portuguesa, inglesa e espanhola. As principais palavras-chave utilizadas foram: semicondutores, teoria de bandas, dopagem do silício, purificação do silício, silício metalúrgico, células fotovoltaicas, dispositivos semicondutores, diodos e transistores.

## 4 REVISÃO DE LITERATURA

Os conteúdos abordados nos próximos itens relatam as teorias que servem de base no entendimento das propriedades semicondutoras e a relevância do silício no contexto desses materiais, assim como seus processos de obtenção e purificação. Na parte final, os principais componentes baseados na tecnologia dos semicondutores são tratados juntamente com os recentes avanços nessa área.

### 4.1 TEORIA DE BANDAS

Primeiramente, a estrutura da matéria em níveis subatômicos é definida conforme o modelo de Rutherford-Bohr, conhecido também como modelo planetário. Esse padrão adota o átomo sendo formado por um núcleo (composto por prótons e nêutrons) e uma eletrosfera (constituída de elétrons). Os elétrons orbitam por níveis determinados pela distância do núcleo do átomo (FELTRE, 2004). À medida que essa distância aumenta, a atração entre núcleo e elétrons se torna menor, tornando as cargas negativas vulneráveis a uma retirada quando o corpo é submetido a uma força eletromotriz. O fluxo de elétrons equivale, para níveis macroscópicos, a corrente elétrica. No caso dos condutores, essa fluidez de cargas é alta, devido à facilidade que os elétrons da última camada do átomo têm de serem “arrancados” da eletrosfera devido a uma tensão elétrica (SCHIMIDT, 2010). Os materiais dielétricos (isolantes) possuem elétrons com laços fortes em relação ao núcleo atômico, por essa razão, para que haja fluxo de energia, seriam necessárias quantidades elevadas de energia e condições de temperatura diferenciadas. A partir daí, pode-se entender que os níveis da eletrosfera estão divididos em bandas de energia que são definidas pela distância ao núcleo. A figura estrutura do átomo e seus níveis a partir das bandas de energia estão ilustrados na figura 1 (HAYT; BUCK, 2010).

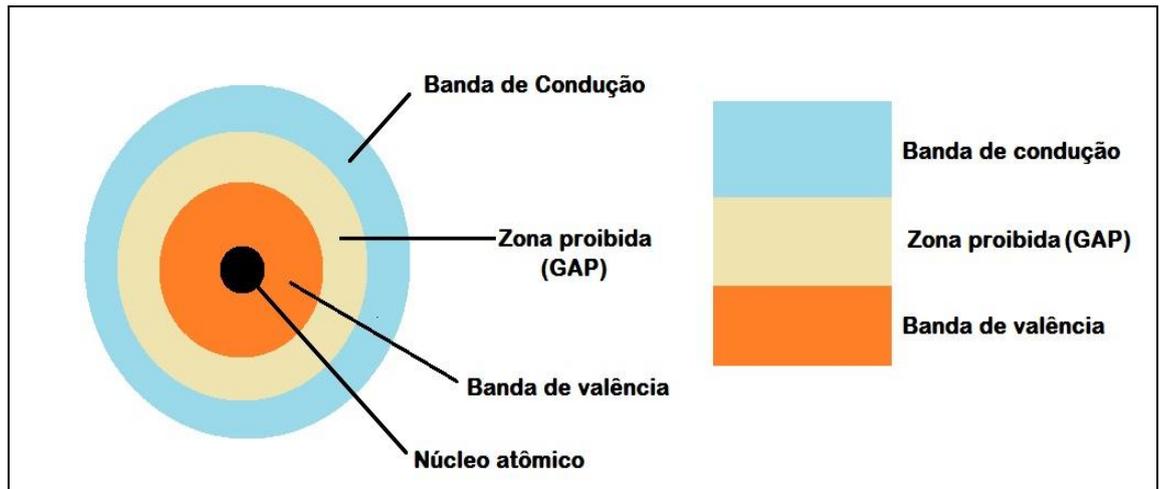


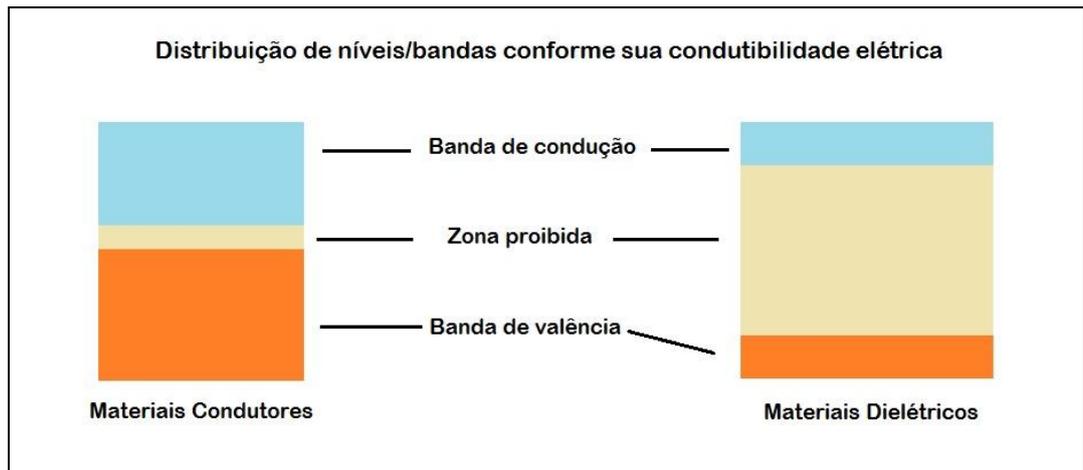
Figura 1: Estrutura do átomo segundo suas bandas elétricas.

Fonte: próprio autor.

A banda de valência é a parte da eletrosfera que mais está sujeita a força do núcleo. Nesse nível, é quase impossível a retirada ou entrada de elétrons, a não ser por uma ação intensa. No outro extremo, existe a banda de condução, onde os elétrons podem ser retirados com a aplicação de uma força elétrica cuja intensidade varia de material para material. A explicação para a vulnerabilidade dos elétrons nesse nível se deve a uma menor interação com o núcleo (SCHMIDT, 2010).

Entre essas duas camadas, encontra-se a zona proibida. Nessa região da eletrosfera, como o nome já sugere, os elétrons não permanecem, mas transitam de um nível para o outro. Embora um único átomo isolado possua esses níveis bem definidos, em uma estrutura com milhares (talvez milhões) de átomos interagindo, as bandas de condução se mesclam de forma que não pertencem a apenas um átomo, podendo ser consideradas bandas contínuas e não níveis discretos de energia (ARAÚJO, 2011).

A característica condutora do material depende essencialmente da largura da zona proibida. Quanto maior volume tiver, menor será a condutibilidade do material formado por aquele átomo. Por outro lado, os melhores condutores elétricos possuem um nível muito pequeno para essa região e em alguns casos quase nulo, como ilustrado na figura 2.



**Figura 2: Distribuição de bandas conforme condutividade. Fonte: próprio autor.**

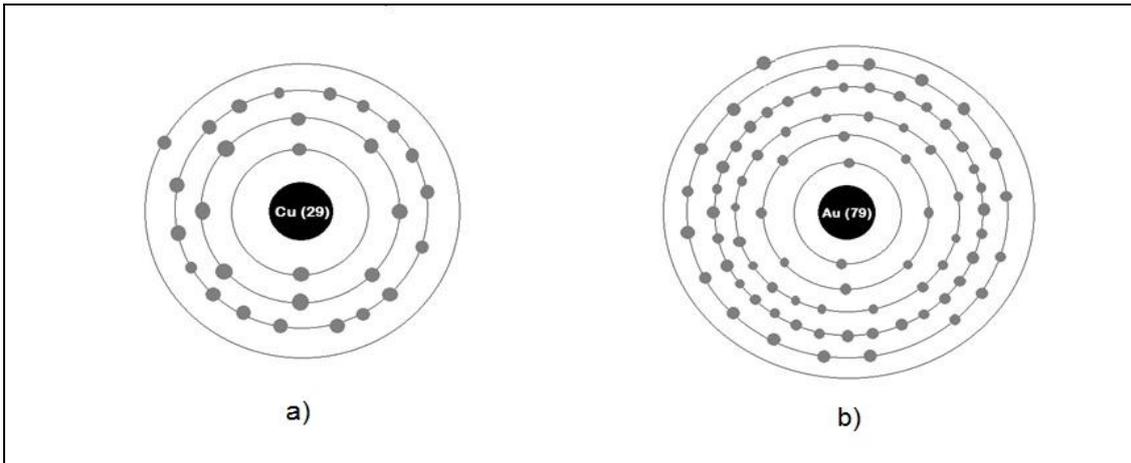
No caso dos semicondutores, a zona proibida possui uma dimensão intermediária. Embora a condutância definida seja a característica mais conhecida desses materiais, existem outros fatores que os tornam singulares. Na verdade, um material com resistividade numericamente próxima ou equivalente a de um semicondutor não pode ainda ser considerado necessariamente como um semicondutor antes de uma análise mais minuciosa. O seu comportamento possui algumas particulares que os diferenciam dos demais, e isso não se aplica necessariamente a condutividade (SCHIMIDT, 2010).

## 4.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os elétrons possuem órbitas estáveis que, de acordo com a teoria clássica, só são possíveis devido ao equilíbrio entre a atração do núcleo e a força centrífuga criada a partir do seu movimento de translação. Deve-se observar também que quanto maior a órbita, menor será a atração e por isso um elétron mais afastado deve girar mais lentamente, do contrário, sua força centrífuga o lançará para longe do alcance do núcleo atômico (MALVINO, 1997).

Para objeto de estudo da condutividade elétrica, as camadas mais baixas da eletrosfera não são muito importantes. Na verdade, apenas a última órbita é interessante para o estudo da condutividade, pois é nela que esta a quantidade de elétrons que pode ou não transformar o elemento em um potencial condutor (MALVINO, 1997).

Ao se observar a estrutura de bons condutores, como o cobre, o ouro e a prata, nota-se que as camadas de valência desses elementos possuem apenas um elétron cada. A idéia é que esse único elétron, devido à distância do núcleo, se torna vulnerável a uma tensão elétrica que facilmente o retira da eletrosfera, transformando-o em um elétron livre (MALVINO, 1997). Os átomos de cobre e ouro, que são bons condutores elétricos, são demonstrados na figura 3.



**Figura 3: Átomos de cobre (a) e ouro (b). Fonte: próprio autor.**

De forma mais detalhada, o deslocamento de cargas se deve a aplicação de uma energia externa que pode ter diferentes fontes além da elétrica. Podemos exemplificar origens térmicas, magnéticas, luminosas, entre outras como aproveitáveis para a produção de corrente. Quando essa energia externa é aplicada sobre um corpo, os elétrons elevam de nível. Essa elevação, de um ponto de vista mais prático, nada mais é que o afastamento das órbitas eletrônicas em relação ao núcleo atômico, fator que facilita o desprendimento das partículas (MALVINO, 1997). Porém, esse mecanismo não explica de maneira análoga o aumento da resistividade com a elevação da temperatura. O entendimento desse fenômeno se dá a partir do entendimento da teoria quântica (SCHIMIDT, 2010).

### 4.3 ESTRUTURAS CRISTALINAS

Apenas a partir do entendimento do modelo planetário de um átomo pode-se traçar um perfil para uma estrutura formada por vários átomos de um elemento semicondutor. O átomo de silício, cuja aplicação na microeletrônica é extensa, é retratado na figura 4 como exemplo.

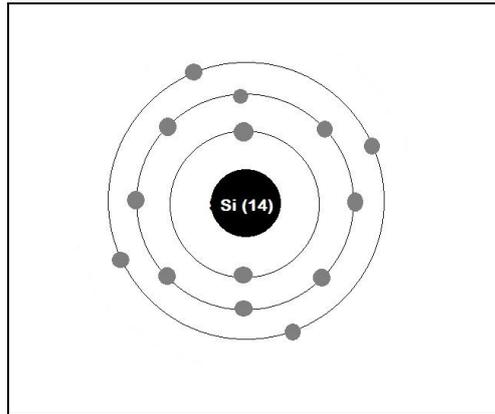


Figura 4: Átomo de silício. Fonte: próprio autor.

O Si isolado possui em sua camada de valência quatro elétrons. Para fins de ligações químicas, essa quantidade é ideal para que haja compartilhamento eletrônico. Assim, cada átomo cede a um átomo vizinho um elétron e em troca recebe outro. Isso ocasiona em quatro pares de elétrons compartilhados sendo que cada um desses pares é uma ligação covalente. Quando a camada de valência possui oito elétrons, o átomo chega à condição de estabilidade química. Nenhum destes átomos fica ligado de forma que haja elétrons livres. Esse arranjo cria uma estrutura ordenada chamada *crystal*, como é demonstrado na figura 5 (MALVINO, 1997).

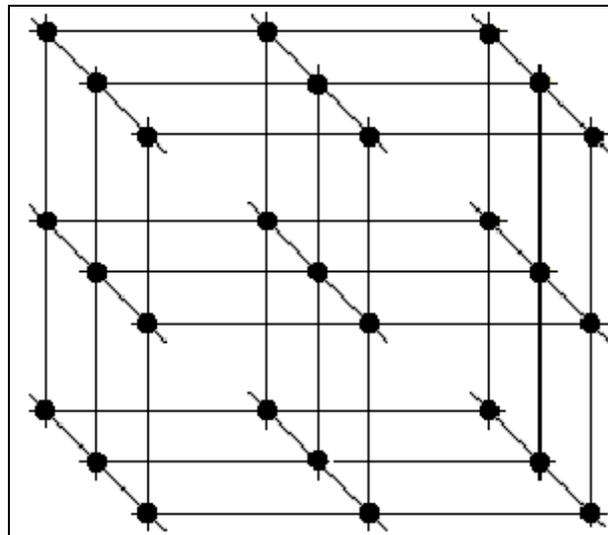


Figura 5: Estrutura cristalina. Fonte: próprio autor.

Apenas por esse arranjo tem-se um material por onde a corrente elétrica dificilmente passaria. Na verdade, um semicondutor puro, também chamado de intrínseco, se comporta como um isolante em temperatura ambiente. Porém, sabe-se que sua resistência elétrica é facilmente alterada a partir de uma simples

perturbação em sua estrutura cristalina. Essa perturbação estrutural é resultado do acréscimo artificial ou acidental de átomos externos que são capazes de “ativar” a condutividade do material (SCHIMIDT, 2010)

Por fatores convencionais, a eletricidade é composta por cargas positivas e negativas. Porém, na prática não há, de fato, cargas positivas. Os elétrons são os únicos portadores de carga na condutividade. As lacunas eletrônicas, que são os espaços vazios, se comportam como cargas positivas pelo simples fato de atraírem os elétrons para que as preencham. De maneira análoga, uma carga negativa sobrando é repulsa, não podendo ocupar um lugar fixo na estrutura (BASSALO, 1994). Essa regra, porém não se aplica a alguns supercondutores, materiais onde a eletricidade flui livremente abaixo de determinada temperatura, como o cuprato (uma cerâmica essencialmente feita de cobre) onde já se sabe que a condutividade pode ser determinada por *unparticles*, portadores que não obedecem Teorema de Luttinger. Esse teorema afirma que a quantidade de elétrons em um material equivale a soma de elétrons presentes em todos os seus átomos. No material cuprato, a condução elétrica depende também de portadores extras, as *unparticles* (DAVE et al, 2013).

Um fator natural capaz de produzir carga elétrica na estrutura é a variação de energia térmica que eleva o nível de energia dos elétrons gerando portadores (MALVINO, 1997).

#### 4.4 PROCESSOS DE DOPAGEM

A dopagem de material semicondutor, que lhe dá característica condutoras, consiste basicamente na aplicação de impurezas na sua estrutura cristalina. Essa concentração deve ser controlada tendo em vista a obtenção de um material de condutividade definida de acordo com seus fins. Trata-se de um processo meticuloso onde a ocorrência de impurezas deve atingir uma quantidade de 1 átomo para cada  $10^4$  átomos de elemento base (SCHIMIDT, 2010).

Como já mencionado, um material semicondutor puro se comporta como isolante. Se, a uma temperatura ambiente, lhe for aplicada uma diferença de potencial (ddp) de pequena ordem, não haverá corrente elétrica. A ativação da

condutividade elétrica se dá a partir de portadores de cargas na estrutura cristalina desse material (MALVINO, 1997).

Se adicionando um átomo de valência 5 (cinco elétrons na última camada), as ligações covalentes deixarão um único elétron livre que procurará uma lacuna para chegar à estabilidade. Do ponto de vista macroscópico, essa carga representa um fluxo elétrico relativamente pequeno, e dependendo da sua concentração no corpo de silício, até insignificante (SHAYANI, 2006). Um semiconductor do tipo n é obtido quando a impureza é um átomo pentavalente. Tem-se uma mistura eletronegativa, onde a carga é necessariamente o próprio elétron livre, como é mostrado na figura 6.

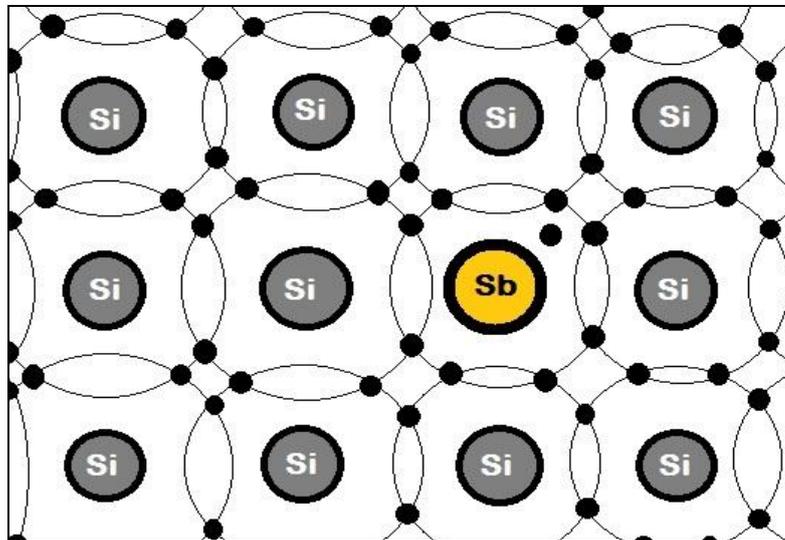


Figura 6: Átomo pentavalente (antimônio) em cristal de silício. Fonte: próprio autor.

Em um caso parecido, se ao mesmo corpo de silício for adicionado um átomo de valência 3 (três elétrons na última camada), um dos elétrons ficará sem ligação dupla, o que gerará uma lacuna. Como há cargas em falta, toda vez que esse espaço for preenchido, teremos um novo espaço em aberto. Essa mobilidade de lacunas também pode ser caracterizada do ponto de vista macroscópico como um fluxo de cargas elétricas (SHAYANI, 2006). O acréscimo de uma impureza trivalente produz um semiconductor do tipo p, também chamado de eletropositivo, já que seus portadores de carga são lacunas que tendem a receber elétrons. Em um sistema isolado uma vez que uma lacuna é ocupada, uma outra será aberta devido ao campo elétrico gerado (CETEM, 2007). A figura 7 exemplifica esse acréscimo.

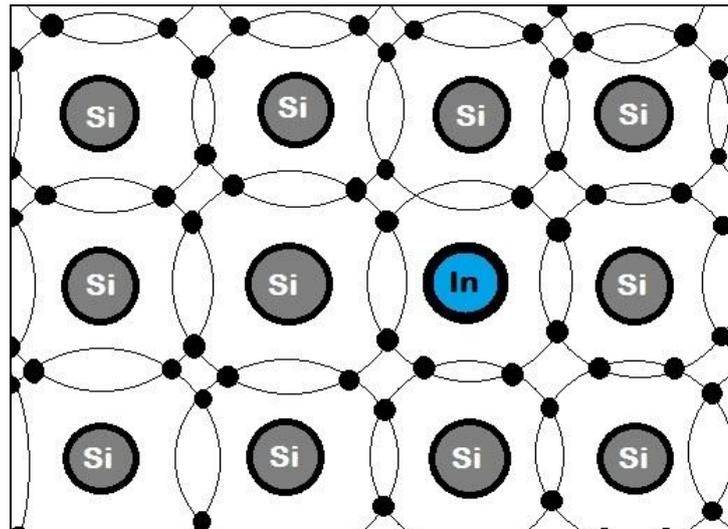


Figura 7: Átomo trivalente (índio) em silício cristalino

A concentração de impurezas influi diretamente na condutividade do material. Assim, se forem adicionados mais átomos pentavalentes ou trivalentes a um cristal de material semiconductor, tem-se maiores quantidades de portadores de carga. A modificação da composição química influi tanto no módulo quanto no tipo de condutividade (SCHMIDT, 2010)

Na figura 8 pode-se observar o quanto a concentração de impurezas e a temperatura influem na resistividade de um semiconductor. Onde *a* representa a curva do germânio puro, enquanto *b*, *c*, e *d* são as curvas para concentrações de 0,000025%, 0,0002% e 0,001% de antimônio em uma amostra de germânio inicialmente puro.

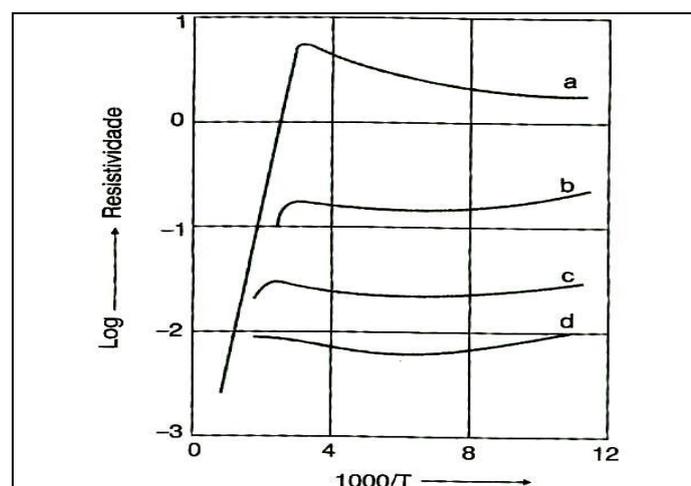


Figura 8: Variação dos valores de resistividade do Ge em função da temperatura conforme a quantidade de impurezas presentes na amostra. Fonte: SCHMIDT, 2010.

Fica claro também que a composição ideal pode ser prejudicada de algumas maneiras. Uma delas é quando existe a ocorrência de metais e ametais em

porcentagens elevadas que aliados a certos fenômenos, como efeito Hall e a força termoelétrica, podem levar a inversão de polaridade. Outro fator é a presença de impurezas indesejáveis, além daquelas utilizadas na dopagem. Por isso que o processo de purificação de um material semiconductor deve ser muito cuidadoso (SCHIMIDT, 2010).

#### 4.5 PURIFICAÇÃO DO SILÍCIO

Um dos principais materiais semicondutores é o silício, amplamente usado na indústria eletrônica devido a sua estrutura peculiar. Esse elemento, que é sólido a temperatura ambiente e apresenta brilho metálico, é abundante na natureza e compõe 27,7% da crosta terrestre podendo ser encontrado na forma de quartzos ou como sílica (areia), conforme é mostrado na figura 9 (MEI, 2008). É encontrado em quase todas as regiões do mundo, o que facilita o comércio e a utilização em diversas áreas da indústria. Sua aplicação se estende à siderúrgica como agente redutor e na obtenção de ligas metálicas (CETEM, 2007). Na área da produção de energia, o silício monocristalino é a matéria-prima predominante na tecnologia de células fotovoltaicas, cerca de 90% devido a sua robustez e confiabilidade (SILVA, 2009). No campo da eletrônica, o silício policristalino é fundamental como material cuidadosamente tratado no desenvolvimento de componentes eletrônicos que permitiram e ainda permitem grandes avanços na área (MOREIRA, 2009; CAMPANÁRIO; SILVA; COSTA, 2009). A figura 9 representa o óxido de silício na forma de areia e quartzo.



Figura 9: Óxido de silício nas formas de quartzo (a) e areia (b). Fonte: imagens da internet.

Porém, o silício só é encontrado combinado na natureza e, como já descrito, seu aproveitamento como semicondutor depende do grau de pureza elevado que esse material tem de apresentar. O quartzo é um mineral composto de dois átomos de oxigênio e um de silício e possui grande resistência física e química (CETEM, 2007). A sua extração se dá a partir de escavações de poços de pequena profundidade, a céu aberto ou com explosões para a obtenção de uma maior quantidade de lascas. Porém, esta última prática extrativista pode ser prejudicial ao meio ambiente, devido a fragmentação dos minerais (MARQUES, 2013). O processamento dessa matéria-prima leva em consideração a utilidade do produto final. A maior parte da produção do silício se destina a indústria na produção de aço, enquanto o restante é aproveitado para a fabricação de silicones de inúmeras aplicações, células solares e componentes eletrônicos como é mostrado na tabela 1 (MEI, 2008).

<b>Indústria</b>	<b>Forma</b>	<b>Aplicação</b>
Siderúrgica	Ligas de ferro Fe-Si, Fe-Si-Mn, Fe-Si-Ca, Fe-Si-Mg	Fabricação de aço e ferro fundido
Química	Silício metalúrgico	Silicones
Alumínio	Silício metalúrgico	Ligas Al-(5 a 20%)Si e Al-Si-Mg
Eletrônica	Silício metalúrgico purificado	Semicondutores e células solares

**Quadro 1: Aplicações do silício Fonte: MOREIRA, 2009.**

A classificação dos quartzos também se dá a partir da transparência que apresentam, mesmo que esta seja apenas subjetiva, já que a quantidade de impurezas pode ou não influenciar nesse aspecto visual, assim como na quantidade de fissuras e no teor de inclusões fluidas. Para fins de produção de dispositivos eletrônicos, o objetivo é a obtenção de lascas de quartzo e, posteriormente, o tratamento de monocristais de grandes proporções (MARQUES, 2013). O arranjo estrutural dos cristais é classificado basicamente entre monocristal, policristal e amorfo, como ilustrado na figura 10.

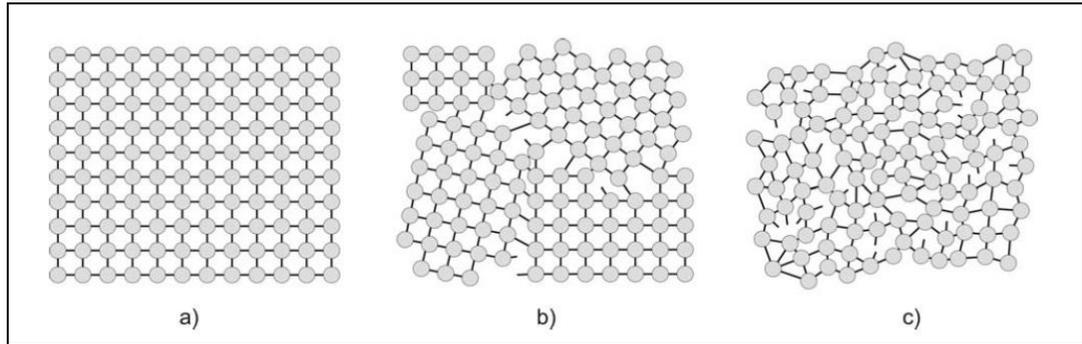


Figura 10: Variação da estrutura cristalina do silício que pode ser classificado em monocristalino (a), policristalino (b) e amorfo (c). Fonte: PEREIRA, 2008.

Uma vez tratado, o valor do silício sobe exponencialmente devido à tecnologia agregada no processo de purificação. As lâminas desse material podem chegar ao preço de US\$ 4000 por quilograma para uma pureza maior que 99,9999%, o que mostra um imenso contraste se compararmos ao valor das lascas não tratadas que foram exportadas pelo Brasil (o maior produtor de quartzo do mundo) a um preço médio de US\$ 0,27/kg nos últimos anos (MOREIRA, 2009; CETEM, 2007).

#### 4.5.1 Silício grau metalúrgico

##### 4.5.1.1 Processo Carbotérmico

A obtenção dos monocristais, que são estruturas moleculares extensamente organizadas, se dá a partir do silício metalúrgico. A purificação do quartzo bruto ocorre por redução, ganho de elétrons, em fornos de arco elétrico, a partir da mistura com o agente redutor que é o carbono, na forma de petróleo, carvão mineral ou vegetal. Esse tratamento sobre a matéria bruta é chamado de processo carbotérmico (MARQUES, 2013). A temperatura no interior desses fornos ultrapassa a marca de 1900°C devido a aplicação de uma corrente alternada em eletrodos de grafite que, submersos na carga, convertem entre 90% e 95% da energia absorvida em calor (MEI, 2008; MARQUES, 2013). Daí, a mistura de composto carbônico e silício é totalmente fundida, facilitando a redução. O óxido de silício se transforma em silício puro conforme a equação (PIRES, 2000):



Fatores como a matéria-prima, o balanço do agente redutor, porosidade da carga na superfície, e as vias de extração do produto final influenciam na eficiência do processo carbotérmico. O silício obtido deve alcançar uma pureza de, no mínimo, 98% (MOREIRA, 2009). Esse material, agora denominado como silício grau metalúrgico (Si-GM), será tratado para atingir um nível de pureza ainda mais alto, o silício ultrapuro (CETEM, 2007). A figura 11 é uma foto do silício já no grau metalúrgico.



Figura 11: Amostras de silício grau metalúrgico. Fonte: imagem da internet.

#### 4.5.1.2 Lixiviação

Um tratamento para aumentar a pureza do Si-GM é a lixiviação que consiste na extração de uma substância a partir da dissolução de um sólido em um líquido. Esse processo de purificação, assim como o carbotérmico, também depende de alguns fatores para que aumente sua eficiência, dentre eles a temperatura, a concentração do solvente, tempo de ação, tamanho das partículas, agitação do banho e tipo do ácido utilizado (MARQUES, 2013; PIRES, 2000). Usam-se ácidos específicos para dissolver cada impureza, e ao final pode-se alcançar uma pureza de 99,97% (PIRES, 2000). Pesquisadores da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) conseguiram reduzir de, aproximadamente, 3000 partes por milhão (ppm) para 400 ppm a concentração de metais em uma amostra de Si-GM apenas utilizando esse processo. Sua eficiência só é barrada quando os ácidos não alcançam as impurezas presentes dentro dos grãos de sílica que são da ordem de

70  $\mu\text{m}$  (MOREIRA, 2009). Os principais agentes lixiviantes e seus minerais de efeito são representados no quadro 2.

Agentes lixiviantes comuns	
Mineral / Metal	Reagente
Óxidos	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Sulfatos	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$
Sulfetos	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$
Cu, Ni	Ni $\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4\text{CO}_3$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{NaOH}$
Au, Ag	$\text{NaCN}$

Quadro 2: Agentes lixiviantes comuns Fonte: MARQUES, 2013.

A partir desse processo é possível chegar ao silício metalúrgico num grau mais puro, porém ainda sem o mesmo grau de pureza do silício grau eletrônico (Si-GE) ou do silício grau solar (Si-GS). O quadro 3 apresenta algumas impurezas encontradas no Si-GM:

Concentração de impurezas no SiGM		
Elemento	Baixo (ppm)	Alto (ppm)
O	100	5000
Fe	300	25000
Al	300	5000
Ca	20	20000
C	50	1500
Mg	5	200
Ti	100	1000
Mn	10	300
V	1	300
B	5	70
P	5	100
Cu	5	100
Cr	5	150

Quadro 3: Concentração de impurezas no silício grau metalúrgico. Fonte: próprio autor.

Além da fabricação de componentes eletrônicos, o Si-GM também pode ser tratado para a obtenção de outros graus diferentes do Si-GE (CETEM, 2007). Esses valores de pureza estão exatamente relacionados ao tipo de produto que se deseja encontrar, como é representado na figura 12.



Figura 12: Níveis de pureza nos diferentes graus do silício. Fonte: MARQUES, 2013.

## 4.5.2 Silício grau eletrônico

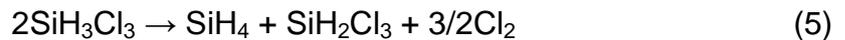
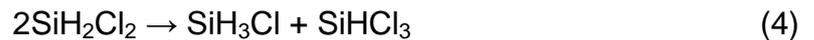
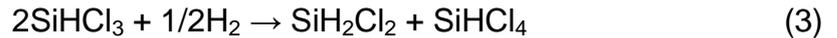
### 4.5.2.1 Processo Siemens

O processo mais utilizado de purificação do silício grau eletrônico é o Siemens. Desenvolvido na Alemanha na década de 1950, esse tratamento se desenrola em três etapas: gaseificação do Si-GM, destilação e deposição. Além de ser o mais difundido, o Siemens serviu de base para outras rotas de tratamento do silício (MARQUES, 2013; PAYO, 2008). Apesar da inconveniente geração de resíduos altamente tóxicos, esse processo é capaz de fornecer uma matéria-prima com um grau de pureza maior que 99,9999%. Isso se traduz em uma cifra de menos de 1 ppm em materiais indesejáveis (MOREIRA, 2009).

O processo Siemens consiste na gaseificação por hidrogenação do silício em um leito fluidizado reagindo com uma quantidade de ácido clorídrico. Essa mistura é aquecida à 350°C produzindo a seguinte reação (MARQUES, 2013):



O triclorsilano obtido é útil pois possui uma alta taxa de deposição, além de ponto de ebulição diferenciado e alta volatilidade (MARQUES, 2013). Daí em diante, uma série de reações, descritas nas equações 3 a 6, para destilar o silício monocristalino ocorre (CETEM, 2007):



O silício deposto em vapores se deposita em filamentos aquecidos como Si-GE em forma de barras podendo alcançar nove polegadas de comprimento (MARQUES, 2013; CETEM, 2007).

Além de ser utilizado para a obtenção do Si-GE, o processo Siemens já foi o principal na obtenção do silício solar, matéria-prima na fabricação das células fotovoltaicas. A questão é que a qualidade e o custo do Si-GS são menores que os do silício destinado a indústria eletrônica. Por isso, existem alternativas para suplementares à demanda de silício grau solar: processos químicos derivados do próprio processo Siemens e o tratamento do Si-GM para chegar ao grau solar sem necessariamente fabricar matéria-prima de altíssima qualidade e pureza. Até pouco tempo, o silício grau solar era apenas uma “sucata” do silício eletrônico (MOREIRA, 2009).

#### 4.5.2.2 Union Carbide

O processo Union Carbide foi desenvolvido nas décadas de 1970 e 1980 com o objetivo de suprir as limitações do processo Siemens (PAYO, 2008). Dentre essas limitações, destacam-se a produção de compostos tóxicos e corrosivos como clorossilanos e o gás clorídrico, a paralisação do processo no caso de uma simples falha de energia e a possibilidade de contaminação causado pelos eletrodos feitos de grafite que aquecem o sistema. Nesse processo, os compostos químicos encontrados no Si-GM aproveitáveis na obtenção do Si-GE são o triclorsilano

( $\text{SiHCl}_3$ ), o tetracloreto de silício ( $\text{SiHCl}_4$ ) e o silano ( $\text{SiH}_4$ ) devido a facilidade de reação que apresentam diante de determinados agentes. A princípio, mói-se o Si-GM para que a ação do agente químico (no caso, o ácido clorídrico anidro na forma gasosa) atinja um alcance maior, já que se não estivesse na forma de grãos, a limpeza ficaria limitada à superfície do corpo (CETEM, 2007; MARQUES, 2013). A aplicação desse gás é o que diferencia do processo Siemens, já que a sua injeção promove a suspensão das partículas de silício. Em seguida, a mistura é submetida a uma temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , onde resultará a produção de compostos intermediários como diclorosilano e o silano, além dos já mencionados triclorosilano e o tetracloreto de silício. Esses produtos passam por uma série de processos de destilação para que os cloretos metálicos e o carbono sejam removidos de sua composição (MARQUES, 2013). Porém, o Union Carbide apresenta algumas desvantagens, a principal delas é a operação de um sistema de natureza química muito agressiva com altas condições de temperatura e pressão, além do mais, a formação de produtos secundários exige a utilização de materiais com grande resistência química e mecânica. Por outro lado, a eficácia na decomposição do triclorosilano é maior que no processo Siemens (PAYO, 2008).

#### **4.5.3 Silício monocristalino**

Na solidificação para obter silício monocristalino, há duas rotas mais difundidas na indústria metalúrgica: o Czochralski e o, seu processo alternativo, Floating Zone (crescimento em zona flutuante) (MOREIRA, 2009).

##### **4.5.3.1 Processo Czochralski**

O processo Czochralski, conhecido também como método Cz ou apenas Cz, consiste no mergulho de uma haste contendo um cristal semente de quartzo em silício fundido. Quando mergulhada, a haste provoca o resfriamento da parte líquida, formando monocristais. Esse contato provoca solidificação e formação de uma estrutura em volta da haste que é gradualmente puxada fazendo com que o cristal se torne cada vez maior. Alguns lingotes chegam a superar 1 m de altura, com forma cilíndrica de 150 mm de diâmetro e mais de 200 kg, dependendo de alguns fatores

como a rotação, o tempo de mergulho, a temperatura e o material utilizado (SILVA, 2009).

Esse mecanismo, representado na figura 13, é produzido dentro de uma câmara de atmosfera composta apenas por argônio. A haste pode se romper caso não seja puxada para fora do silício fundido. A formação de cristais em volta da haste pode aumentar a pressão devido ao aumento do volume do material solidificado (MOREIRA, 2009).

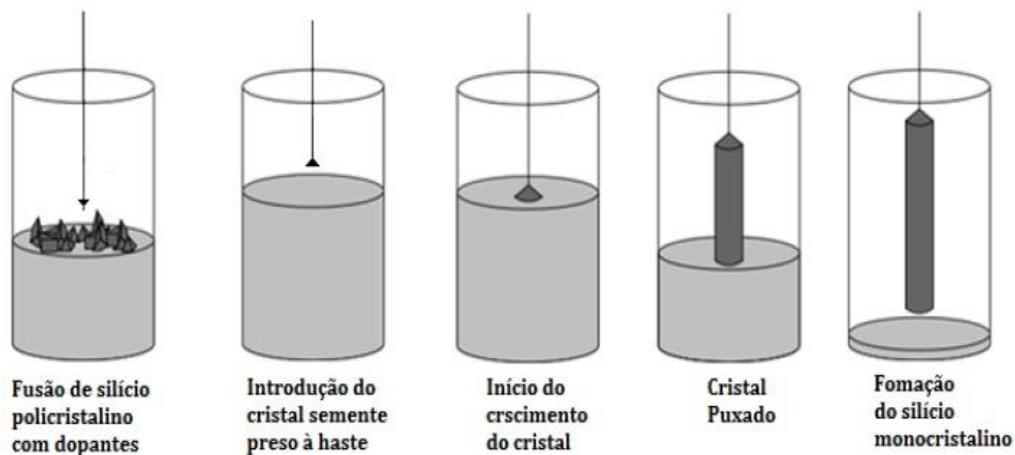


Figura 13: Processo Czochralski. Fonte: MARQUES, 2013.

Esse processo apresenta vantagens como a obtenção de matéria-prima de elevadíssima pureza tanto para a produção fotovoltaica quanto para a indústria eletrônica ao passo que ainda nessa etapa, já podem ser produzidos as pastilhas com dopagem destinada a indústria eletrônica ou fotovoltaica; os lingotes obtidos possuem baixa deformação e alta rigidez (MARQUES, 2013).

#### 4.5.3.2 Floating Zone

Alternativo ao processo Czochralski, existe a fusão zonal. Ela basicamente é baseada na fusão localizada de uma barra de silício. A principal vantagem desta técnica é que, ao contrário do método Cz, é possível cristalizar o material sem precisar do contato de substâncias estranhas (SILVA, 2009). A fusão zonal foi desenvolvida entre 1950 e 1951, no Bell Lab pelo engenheiro William Pfann com o objetivo de purificar o germânio destinado a fabricação de dispositivos transistores, que haviam sido inventados em 1947, no mesmo laboratório, por Bardeen e Brattain (MOREIRA, 2009). O aquecimento localizado na barra faz com que o silício se funda

e com isso, a parte líquida é movida até que os compostos indesejados se concentrem em uma parte da barra que será cortada logo em seguida (CETEM, 2007).

Atualmente, algumas técnicas e equipamentos vêm sendo aperfeiçoadas no processo de fusão zonal. A Unicamp utiliza a fusão por feixe de elétrons, a partir de um forno com essa tecnologia adquirido no início da década de 1990. Esse forno acelera os elétrons a partir do aquecimento do cátodo que pode ser formado por tungstênio, tântalo ou hexaboreto de lantânio. As principais vantagens são a taxa de fusão e facilidade na remoção das impurezas; fusão em alto vácuo, na faixa entre  $10^{-4}$  e  $10^{-2}$  Pascal (Pa), temperatura de fusão ilimitada e alta densidade de potência (MOREIRA, 2009). Alguns autores vêm pesquisando ao longo das últimas três décadas, os níveis de pureza obtidos na fusão zonal com o objetivo de melhorar a técnica (PIRES, 2000).

#### **4.5.4 Outros processos de purificação do silício**

Os métodos descritos anteriormente são as principais rotas de purificação do silício, embora ainda possam ser destacadas outras técnicas como a rota Ethyl, semelhante aos processos Siemens e Union Carbide, porém, produzindo silício de pureza inferior a partir do tetrafluoreto de silício, um subproduto da indústria de fertilizantes (MARQUES, 2013). Existe também a fusão e refino por plasma reativo, onde uma tocha de plasma é usada para fundir uma camada perto da superfície do silício. Os gases reagem com as impurezas metálicas tornando-se impurezas voláteis. Pode ser utilizado para a remoção do boro e do fósforo (MOREIRA, 2009). O crescimento de silício em fita é feito a partir de processos parecidos ao método Czochralski, porém sem utilizar hastes e sim fitas postas sobre o líquido que formarão o Si-GS nas medidas certas para utilização em painéis solares, sem a necessidade de recorte (SILVA, 2009).

Também pode-se ressaltar o processo de solidificação direcional, baseado no fenômeno da segregação de solutos com coeficientes de partição menores que 1. Esse coeficiente, como demonstrado na equação 7, é dado por:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (7)$$

onde  $C_S$  e  $C_L$  são a concentração de soluto no sólido e no líquido, respectivamente. Durante a solidificação, as impurezas são segregadas para uma extremidade do lingote utilizado no processo e depois podem ser removidas (LIMA, 2011; MARQUES, 2013).

Além desses processos, existe uma técnica que usa uma mistura de substâncias químicas que possuem afinidade com as impurezas presentes no silício. Esse método é chamado de escória ou adição de cálcio e a separação pode ser feita a partir da deposição da impureza, filtração ou com solventes ácidos (lixiviação) (MOREIRA, 2009).

## 4.6 DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES

Após os processos de purificação, o silício pode ser transformado em componentes úteis tanto à produção de energia, como é o caso das células fotovoltaicas, quanto à eletrônica, na fabricação de componentes como o diodo e o transistor (CETEM, 2007).

### 4.6.1 Células fotovoltaicas

O efeito fotovoltaico, também chamado fotoelétrico, decorre da movimentação de elétrons a partir da incidência de luz solar. O fóton atinge a banda de valência do átomo liberando o elétron dessa camada e o empurrando para a camada de condução, gerando uma lacuna e com isso, um fluxo de portadores elétricos (MARQUES, 2013). Foi descoberto em 1839, quando Edmond Becquerel relatou o aparecimento de uma diferença de potencial nos extremos de um corpo semiconductor que absorvia luz (MOREIRA, 2009). Em 1954, nos laboratórios Bell, foram produzidas as primeiras células solares utilizando o efeito fotovoltaico e que logo despertaram o interesse da indústria espacial americana, devido à potência por unidade de peso (SHAYANI, 2006). Na figura 14 são representadas duas células solares com graus de organização do silício diferentes.

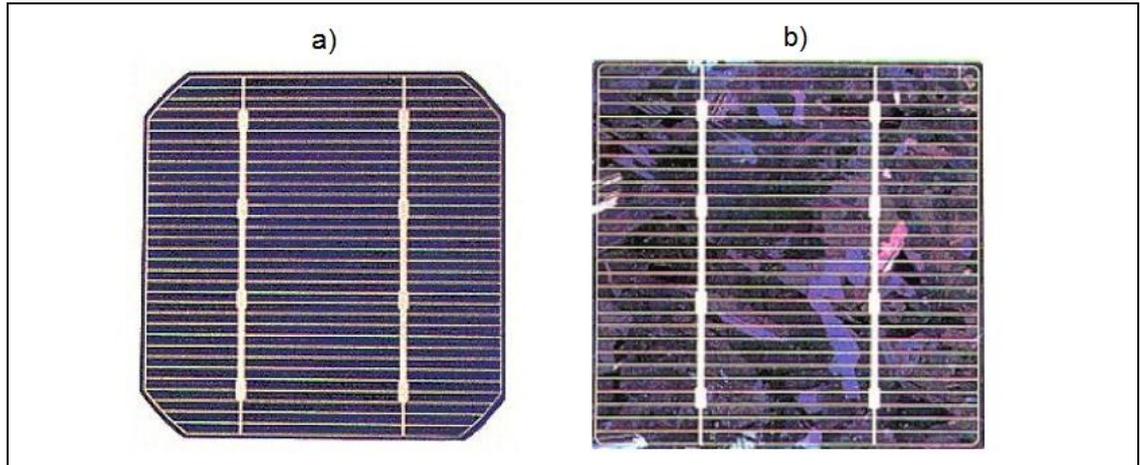


Figura 14: Células solares de silício monocristalino (a) e policristalino (b). Os cristais individuais ficam nítidos na placa policristalina. Fonte: SHAYANI, 2006.

A partir do processo de dopagem, é possível tornar o silício em matéria-prima da fabricação de células solares. O mecanismo é, basicamente, a junção de dois tipos de semicondutores, o p e o n. Quando associados, formam um campo elétrico interno proveniente da passagem de elétrons da camada n para a camada p, provocando acúmulo de portadores n. Se essa camada for associada a um conector elétrico, um fio de material condutor por exemplo, gerará uma diferença de potencial que ocasionará uma corrente elétrica (MARQUES, 2013). Esse funcionamento é esquematizado na figura 15.

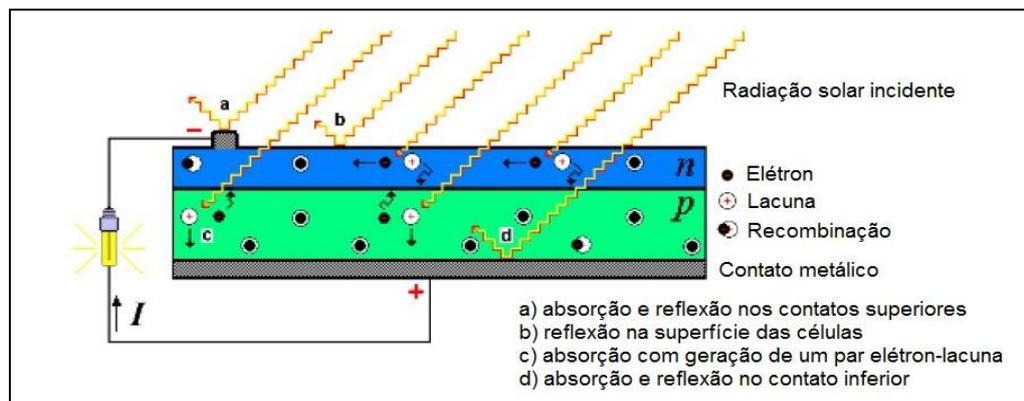


Figura 15: Esquema de funcionamento uma célula fotovoltaica a partir do efeito fotoelétrico.

Fonte: MARQUES, 2013.

A discussão em torno das células solares para a indústria fotovoltaica vem crescendo nos últimos anos em razão da demanda por uma fonte de energia limpa e renovável. Entende-se que a matriz energética mundial deve se afastar cada vez mais dos combustíveis fósseis, que detêm mais de 80% do consumo da energia primária no mundo, devido à sua oferta cada vez menor e ao problema da emissão

de CO<sub>2</sub> na atmosfera (SILVA, 2009) Além do mais, a energia solar, pelo seu grande potencial, não deveria ficar limitada a uma forma de energia alternativa ou secundária. Para se ter uma noção do potencial energético que está sendo tratado, deve-se levar em consideração a taxa de energia que a Terra recebe do Sol durante um ano que equivale a  $1,5 \times 10^{18}$  quilowatts-hora (kWh), aproximadamente 10 mil vezes o consumo mundial nesse mesmo período. Isso, em cifras recentes, ilustra que a incidência de energia solar durante um único dia seria igual ao consumo mundial nos próximos 27 anos. Em 3 dias, o Sol fornece a mesma quantidade energética disponível nas reservas conhecidas de combustíveis fósseis, que não são renováveis, como o petróleo, o gás natural e o carvão (SHAYANI, 2006).

#### **4.6.2 Eletrônica**

A tecnologia dos semicondutores se estendeu à eletrônica, vindo a substituir muitos equipamentos analógicos, como a válvula termiônica, devido a sua poderosa capacidade de processamento e armazenamento de dados. O alcance dos componentes eletrônicos se tornou claro com a famosa Lei de Moore onde se afirma que a capacidade de processamento dos dispositivos semicondutores dobraria a cada 18 meses. Tal previsão permanece fazendo justiça ao cenário atual, mesmo depois de quatro décadas (CAMPANÁRIO; SILVA; COSTA, 2009).

##### **4.6.2.1 Diodos**

De maneira simplificada, o mecanismo do diodo, representado na figura 16, é parecido com o da célula fotovoltaica, porém com outros objetivos, um deles é a de retificar, isto é, direcionar em apenas um sentido, a corrente em um circuito. O princípio empregado na construção de um diodo é a junção de dois semicondutores, um do tipo p e outro do tipo n. Quando essa junção ocorre, tem-se uma rápida ocupação das lacunas pelos elétrons na região de encontro. Nessa parte, não há portadores de carga, já que os elétrons e as lacunas se combinaram formando uma barreira que não permite a corrente elétrica dentro do dispositivo. Essa barreira é chamada de camada de depleção (MALVINO, 1997).



Figura 16: Diodo. Fonte: imagem da internet.

Quando uma ddp é aplicada no terminal do lado n do diodo (cátodo), a força eletromotriz rompe a camada de depleção, fazendo com que haja corrente elétrica a fluir por esse dispositivo. Porém, se a corrente elétrica entrar pelo terminal p do diodo (ânodo), os elétrons se combinarão com as lacunas do semicondutor, aumentando a camada de depleção e como resultado, o fluxo será interrompido. Essas duas combinações de posicionamento do diodo com relação à fonte de ddp são representadas na figura 17 e podem ser chamadas de polarização direta e inversa, respectivamente. Vale ressaltar que se o diodo estiver no sentido inverso e lhe for aplicada uma tensão maior do que ele suporta, a corrente fluirá por rompimento, danificando o componente (MALVINO, 1997).

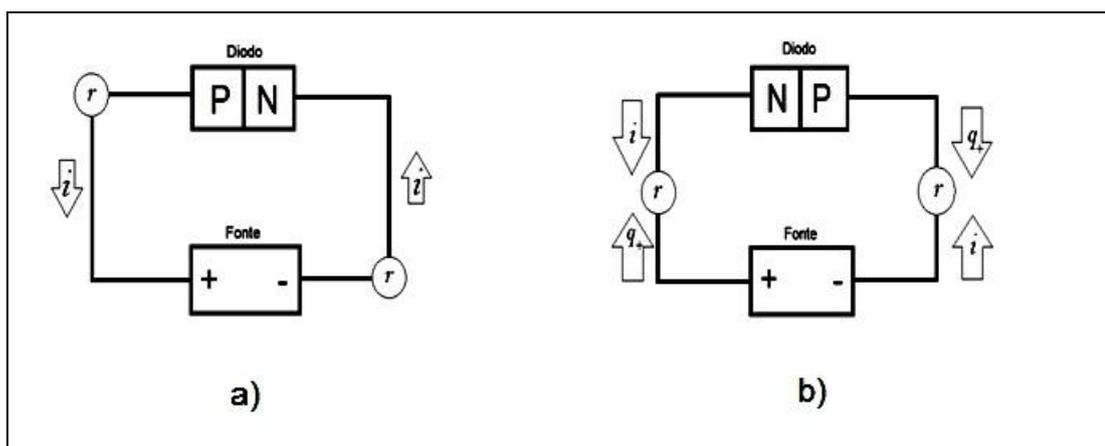


Figura 17: esquema de polarização direta (a) e inversa (b) do diodo em um circuito. Fonte: próprio autor.

#### 4.6.2.2 Transistores

A principal função do transistor é funcionar como uma chave analógica. Possui três camadas de materiais semicondutores tipo p e n polarizados. Assim, temos as combinações pnp e npn, ilustradas na figura 18. Cada uma dessas camadas possui um nível de dopagem diferente com o objetivo de defini-los em coletor, base e emissor. Como resultado, as junções dos semicondutores produzem um fluxo e amplificação de sinal dentro do componente e que flui de volta ao circuito pelo emissor (MALVINO, 1997).

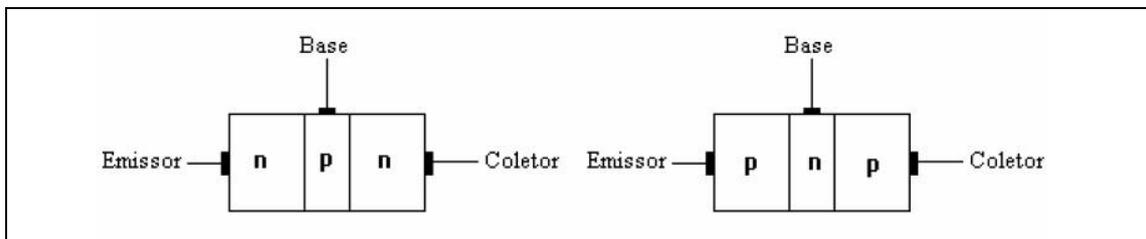


Figura 18: Transistores em arranjos NPN e PNP

O transistor é, provavelmente, o componente eletrônico a base de semicondutores mais utilizado e importante para a revolução que tornou possível o desenvolvimento dos computadores atuais. Essa tecnologia se aplica tanto ao processamento quanto ao armazenamento de informações. Começaram a ser desenvolvidos em 1947, utilizando o germânio como matéria-prima, nos laboratórios Bell, a partir da necessidade de dispositivos eletrônicos mais eficientes que as espaçosas e frágeis válvulas termiônicas (CAMPANÁRIO; SILVA; COSTA, 2009). Na verdade, o desenvolvimento do transistor se confunde com as pesquisas sobre os semicondutores, até porque não se acreditava que esses materiais pudessem ser importante para a tecnologia. A princípio, os pesquisadores que desenvolveram o transistor pensaram em uma válvula que utilizava os semicondutores como matéria-prima (CHIQUITO; LANCIOTTI, 1998).

De modo geral, o futuro dos transistores, como é conhecido, é um tanto incerto, uma vez que a dimensão desses componentes tem diminuído cada vez mais, tornando o spin do elétron uma propriedade aproveitável para o campo do processamento de dados. A teoria quântica presente na spintrônica está substituindo os transistores assim como estes substituíram as válvulas. Com isso, as pesquisas se direcionam para outros materiais semicondutores e metamateriais. Como exemplo, tem-se o desenvolvimento das junções magnéticas separadas por uma

barreira ferroelétrica que alterna o material entre metálico e isolante que são capazes de aproveitar as propriedades elétricas e magnéticas na fabricação, ainda que experimental, de componentes com muito mais estados do que os tradicionais bits que são a base da eletrônica de microprocessadores atual (YIN et al, 2012). Segundo alguns especialistas, o silício não poderá chegar a dimensões muito pequenas. Por essa razão, a molibdenita é uma opção para a eletrônica pós-silício já que as pesquisas experimentais já criaram transistores com 3 a 4 átomos de espessura com esse material, o equivalente a  $0,7 \mu\text{m}$  (SUNDARAN et al, 2012). Outros estudos aproveitam o rearranjo da estrutura de transistores para aumentar a eficiência em circuitos eletrônicos (GU et al, 2012).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dispositivos semicondutores são a base da eletrônica atual, apesar dos avanços científicos no campo de materiais projetarem uma possível mudança para outras formas de tecnologia, como a spintrônica. A questão é que as propriedades semicondutoras ainda são muito úteis para muitos campos da indústria, principalmente na fabricação de microprocessadores e células solares. A demanda energética futura exigirá fontes renováveis, e daí entrarão em cena as células fotovoltaicas que se utilizam de propriedades semicondutoras na produção de energia. Mesmo que o silício seja um elemento abundante na crosta terrestre, novos materiais estão sendo estudados com o intuito de substituí-lo, ou pelo menos rivalizá-lo, e isso se deve ao valor agregado ao seu processo de purificação que o torna muito caro quando comparado com a matéria bruta. Também, observa-se um grande paradoxo na questão das células solares, uma vez que a obtenção do silício metalúrgico que dará origem ao silício solar exige um alto consumo de energia através do processo carbotérmico que também utiliza como agente redutor o carbono presente em substâncias como o petróleo e o carvão mineral e vegetal.

Esta revisão pode ser útil como um estudo acerca dos materiais semicondutores, assim como as principais inovações tecnológicas dos últimos anos.

## REFERÊNCIAS

- ARAUJO, Wagner Leite. Algoritmo para simulação de zonas proibidas em estruturas eletrônicas de bandas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. V. 34. Março de 2011.
- BASSALO, José Maria Filardo. A crônica do estado sólido III: a teoria de bandas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. Vol 16. 1994.
- CAMPANÁRIO, Milton de Abreu; SILVA, Marcelo Muniz da; COSTA, Tiago Ribeiro. Política Industrial de Apoio ao Desenvolvimento da Indústria Brasileira de Semicondutores. **Revista de Ciências da Administração**. Vol 11. Nº 24. Maio/Agosto 2009.
- CETEM – Centro de Tecnologia Mineral – **Série Tecnologia Ambiental, Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais/ CETEM/MCT**, Rio de Janeiro, 2007.
- CHIQUITO, Adenilson J.; LANCIOTTI, Francesco Jr. O Transistor, 50 anos. **Revista Brasileira do Ensino de Física**. Vol. 20. Fevereiro de 1998.
- DAVE, Kiaran B.; PHILLIPS, Philip W.; KANE, Charles L. Absence of Luttinger's Theorem due to Zeros in the Single-Particle Green Function. **Physical Review Letters**. Vol 110. Março 2013.
- FELTRE, Ricardo. **Química. Vol. 1: Geral**. 6ª ed. São Paulo, SP: Moderna, 2004.
- GU, J.J. et al. **III-V Gate-all-around nanowire MOSFET process Technology: from 3D to 4D**. 2012.
- HAYT, William H. Jr.; BUCK, John A. **Eletromagnetismo**. 7ª ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2010.
- LIMA, Moysés Leite de, et al. REFINO DE SILÍCIO METALÚRGICO POR SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL TRANSIENTE. In: 66º CONGRESSO ABM. **ABM**. São Paulo. Pág. 964 – 974. 2011.

LIU, Tong. et al. Large scale purification of metallurgical silicon for solar cell by using electron beam melting. **Journal of Crystal Growth**. Abril de 2012.

MALVINO, Albert Paul. **Eletrônica: volume 1** / São Paulo, SP. Pág. 24 – 54. 1997.

MARQUES, Péricles Sávio Garcia. **Caracterização e Purificação de Quartzo para a Indústria Fotovoltaica**/ Péricles Sávio Garcia Marques - Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

MEI, Paulo Roberto. SILÍCIO: GRAUS DE PUREZA E APLICAÇÕES. In: CADEIA PRODUTIVA DO SILÍCIO SOLAR: A IMPORTÂNCIA DA MATÉRIA-PRIMA. 2008. CETEM-MCT, Rio de Janeiro, RJ. **Unicamp**. 2008.

MOREIRA, Simone de Paula. **Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons** / Simone de Paula Moreira. --Campinas, SP: [s.n.], (tese de doutorado) 2009.

PAYO, María Jesus Recamán. **Purificación de triclorosilano por destilación em El proceso de obtención de silício de grado solar**. Madri (tese de doutorado) 2008.

PEREIRA, Luis Miguel Nunes. **Produção e caracterização de silício policristalino e sua aplicação a TFTs**. Lisboa (dissertação de doutorado), 2008.

PIRES, José Carlos dos Santos. **Purificação de silício grau metalúrgico em forno de fusão por feixe de elétrons**. Campinas, SP (dissertação de mestrado) 2000.

SCHMIDT, Alfredo. **Materiais elétricos: condutores e semicondutores** / 3ª Ed. São Paulo, SP. 2010.

SHAYANI, Rafael Amaral. **Medição do rendimento global de um sistema fotovoltaico isolado utilizando módulos de 32 células**. Distrito Federal. 2006.

SILVA, José Almeida. **Dopagem de fitas de silício durante a cristalização a partir de uma zona fundida**. Lisboa (dissertação de doutorado) 2009.

SUNDARAN, R. S.; et al. Electroluminescence in single layer MoS<sub>2</sub>. **Nano Letter**. Novembro de 2012.

YIN, Y. W. et al. Enhanced tunnelling electroresistance effect due to a ferroelectrically induced phase transition at a magnetic complex oxide interface. **Nature Materials Letters**. Fevereiro de 2013.