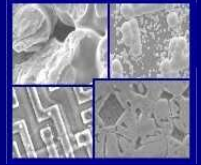




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

**SEGREGAÇÃO DO ÍNDIO EM CRISTAIS  $Ga_{1-x}In_xSb$  OBTIDOS PELO  
MÉTODO BRIDGMAN VERTICAL**

**KENDRA D'ABREU NETO FERNANDES**  
ENGENHEIRA QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

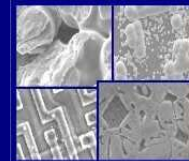
**Agosto, 2012**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **SEGREGAÇÃO DO ÍNDIO EM CRISTAIS $Ga_{1-x}In_xSb$ OBTIDOS PELO MÉTODO BRIDGMAN VERTICAL**

**KENDRA D'ABREU NETO FERNANDES**

ENGENHEIRA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). BERENICE ANINA DEDAVID

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*Trabalho vinculado aos Projetos: MCT/CNPq/CT-INFO nº 17/2009- GM e GD- Microeletrônica 2010-2012; Casadinho/Procad-CNPq 2011-2015 e subprojeto NANO2020- FINEP-PUCRSINFRA- 2011- 2014*

**Porto Alegre  
Agosto, 2012**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## SEGREGAÇÃO DO ÍNDIO EM CRISTAIS $Ga_{1-x}In_xSb$ OBTIDOS PELO MÉTODO BRIDGMAN VERTICAL

CANDIDATA: KENDRA D'ABREU NETO FERNANDES

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. BERENICE A. DEDAVID - ORIENTADORA

### BANCA EXAMINADORA

  
DR. JAIME ALVARES SPÍM JUNIOR - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS  
DR. ADRIANO MOEHLECKE - DO PGETEMA - FENG - PUCRS

PUCRS

**Campus Central**

Av. Ipiranga, 6681 - P. 30 - sala 103 - CEP: 90619-900

Fone: (51) 3353-4059 - Fax (51) 3320 - 3625

E-mail: [engenharia.pg.materiais@pucrs.br](mailto:engenharia.pg.materiais@pucrs.br)

[www.pucrs.br/feng/pos](http://www.pucrs.br/feng/pos)

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a minha mãe,  
pelo apoio, pela compreensão e amor  
incondicional, que foram  
fundamentais nesta caminhada.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Profa. Dra. Berenice pela orientação, incentivo, dedicação e confiança em mim depositada para que este trabalho fosse executado.

A minha família que mesmo longe sempre me apoio e incentivou.

Ao CNPq pelo suporte financeiro do projeto e pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos pela infra-estrutura cedida e colaboração.

A todos do CEMM, Miriam e Wagner pela acolhida. A Doutoranda Morgana pela acolhida e por estar sempre disposta a me ajudar.

Ao Doutorando André (GEPSI) pelas análises de Fluorescência de Raios-X.

Ao Mestre Maurício Paz França pela medida do efeito Hall pelo Método de Van der Pauw.

Aos técnicos Sérgio e Nelson pela constante ajuda.

A minha amiga Awilsa pela disponibilidade em me ajudar.

Aos meus conterrâneos e amigos pelos momentos devidos ao longo desses anos que vou levar para toda a vida.

A PUCRS e ao PGTEMA pela acolhida.

A todos que de forma direta e indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA.....</b>	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>12</b>
<b>LISTA DE QUADROS.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>14</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>15</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>21</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Semicondutores .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2. Compostos Semicondutores III-V .....</b>	<b>26</b>
3.2.1. Liga ternária $Ga_{1-x}In_xSb$ .....	30
3.2.2. Dopantes e Impurezas .....	32
<b>3.3. Crescimento de Cristal .....</b>	<b>34</b>
3.3.1. Crescimento de Cristal por Método Bridgman Vertical .....	35
3.3.2. Segregação .....	37
3.3.3. Superesfriamento Constitucional .....	41
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
<b>4.1. Sistema de Crescimento.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2. Confeção das Ampolas.....</b>	<b>46</b>
<b>4.3. Preparação da Carga.....</b>	<b>47</b>
<b>4.4. Crescimento de Cristais .....</b>	<b>49</b>
4.4.1. Parâmetros do Processo.....	49
<b>4.5. Caracterização dos Cristais .....</b>	<b>50</b>
4.5.1. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) .....	51
4.5.2. Fluorescência de Raio-X.....	53

4.5.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-OES) .....	53
4.5.4. Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura .....	54
4.5.5. Medidas de Resistividade, Mobilidade e Portadores de Carga .....	55
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>57</b>
<b>5.1. Cristais de <math>Ga_{1-x}In_xSb</math> Obtidos pelo Método Bridgman Vertical.....</b>	<b>57</b>
<b>5.2. Espectroscopia por Dispersão de Energia .....</b>	<b>61</b>
5.2.1. Cristal 1 ( $Ga_{0,992}In_{0,008}Sb$ ).....	61
5.2.2. Cristal 2 ( $Ga_{0,996}In_{0,003}Sb$ ).....	66
5.2.3. Cristal 3 ( $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ ).....	71
5.2.4. Cristal 4 ( $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ ).....	75
<b>5.3. Fluorescência de Raio-X.....</b>	<b>79</b>
<b>5.4. Microscopia Óptica (MO) .....</b>	<b>80</b>
<b>5.5. Medidas de Resistividade, Mobilidade e Portadores de Cargas .....</b>	<b>83</b>
<b>5.6. Considerações Finais .....</b>	<b>84</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>89</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>90</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema ilustrando silício dopado com antimônio.....	24
Figura 3.2. Esquema ilustrando silício dopado com boro.....	24
Figura 3.3. Modelo de banda de energia para semicondutores, (a) antes e (b) após a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução em que ambos o um elétron livre e uma lacuna são gerados (Adaptado do Callister, 2007). .....	26
Figura 3.4. Energia da banda proibida em função da constante de rede para compostos III-V e ligas ternárias e quaternárias. Em destaque GaSb e InSb ( modificado de Dutta, 1997).....	28
Figura 3.5. Rede cristalina do GaSb (zincoblenda). .....	29
Figura 3.6. Esquema representativo do método Bridgman a) formação do núcleo crítico, b) crescimento do núcleo e c) sistema de crescimento. (Adaptado do Oliveira, 2001). .....	36
Figura 3.7. Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: a) $k_0 < 1$ ; b) $k_0 > 1$ . (Oliveira, 2001). .....	39
Figura 3.8. Concentração de impureza na interface sólido/líquido (Oliveira,2001). ..	41
Figura 3.9. Superesfriamento Constitucional à frente da interface, mostrando os dois gradientes de temperatura aplicados (Adaptado de Stelian, 2012).....	43
Figura 4.1. (a) Sistema Bridgman Vertical do LAM- FENG- PUCRS e (b) esquema representativo do equipamento Bridgman Vertical do LAM.....	45
Figura 4.2. Perfil térmico do Forno Bridgman, para temperatura do forno de 750° C.	46
Figura 4.3. Formatos de ampolas utilizados no crescimento de cristal. ....	47
Figura 4.5. Ampola de quartzo com a carga de $Ga_{1-x}In_xSb$ policristalino. Dimensões de 150 mm de comprimento e 11 mm de largura.....	49
Figura 4.5. Equipamento de corte marca Logitech modelo AXL1- Corte Anular. ....	50
Figura 4.6. Esquema de corte realizados nos cristais de $Ga_{1-x}In_xSb$ , a) corte longitudinal e b) corte radial. ....	51



Figura 4.7. Precipitado de Sb.....	54
Figura 4.8. Representação da medida de efeito Hall pelo método Van der Pauw (Nist, 2012).....	55
Figura 4.9. Amostra pronta para a realização das medidas elétricas.....	56
Figura 4.10. (a) Porta amostra utilizado para medição de resistividade e efeito Hall. (b) detalhe do contato entre a amostra e o sistema. Fonte: NUCLEMAT.	56
Figura 5.1. Cristais obtidos pelo Método Bridgman Vertical, (a) $Ga_{0,992}In_{0,008}Sb$ , (b) $Ga_{0,992}In_{0,003}Sb$ , (c) $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ e (d) $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ . ....	58
Figura 5.2. Imagem do corte longitudinal do cristal 1 (a) parte inicial, (b) parte final e (c) micrografia do final do cristal.....	59
Figura 5.3. (a) Imagem do corte longitudinal do cristal 2 e (b) micrografia do final do cristal.....	60
Figura 5.4. (a) Imagem do corte longitudinal do cristal 3 e (b) micrografia do final do cristal.....	60
Figura 5.5. (a) Imagem do corte longitudinal do cristal 3 e (b) micrografia do final do cristal.....	61
Figura 5.6. Distribuição longitudinal de índio no cristal 1. ....	62
Figura 5.7. Distribuição longitudinal de alumínio e cádmio no Cristal 1. ....	63
Figura 5.8. Distribuição radial do índio no Cristal 1. ....	64
Figura 5.9. Distribuição radial do alumínio e do cádmio no Cristal 1.....	64
Figura 5.10. Curvas teórica e experimental da distribuição do índio em relação à fração solidificada no cristal 1. ....	65
Figura 5.11. Curvas teóricas e experimentais da distribuição do alumínio e do cádmio em relação à fração solidificada no cristal 1.....	66
Figura 5.12. Distribuição longitudinal do índio no Cristal 2.....	67
Figura 5.13. Distribuição longitudinal do alumínio e do cádmio no Cristal 2. ....	67
Figura 5.14. Distribuição radial de índio no início, meio e final do Cristal 2.....	69

Figura 5.15. Distribuição radial do alumínio e do cádmio no Cristal 2.....	69
Figura 5.16. Curvas teórica e experimental da distribuição do índio em relação a fração solidificada no cristal 2. ....	70
Figura 5.17. Curvas teóricas e experimentais da distribuição do alumínio e do cádmio em relação a fração solidificada no cristal 2.....	70
Figura 5.18. Distribuição longitudinal do índio no Cristal 3.....	71
Figura 5.19. Distribuição longitudinal do alumínio e do cádmio do Cristal 3. ....	72
Figura 5.20. Distribuição radial do índio do Cristal 3. ....	73
Figura 5.21. Distribuição radial de alumínio e do cádmio no Cristal 3.....	73
Figura 5.22. Curvas teórica e experimental da distribuição do índio em relação a fração solidificada no cristal 3. ....	74
Figura 5.23. Curvas teóricas e experimentais da distribuição do alumínio e do cádmio em relação a fração solidificada no cristal 3.....	74
Figura 5.24. Distribuição longitudinal do índio no Cristal 4.....	75
Figura 5.25. Distribuição longitudinal do alumínio e cádmio no Cristal 4. ....	76
Figura 5.26. Distribuição radial do índio no Cristal 4. ....	77
Figura 5.27. Distribuição radial do alumínio e do cádmio no Cristal 4.....	77
Figura 5.28. Curvas teórica e experimental da distribuição do índio em relação a fração solidificada no cristal 4. ....	78
Figura 5.29. Curvas teóricas e experimentais da distribuição do alumínio e do cádmio em relação a fração solidificada no cristal 4.....	78
Figura 5.30. Micrografia óptica do cristal 1 com aumento de 100X, mostrando maclas.....	80
Figura 5.31. Micrografia óptica do cristal 2 mostrando morfologia típica dos precipitados e maclas, aumento de 100X.....	81
Figura 5.32. Micrografia óptica do cristal 3, mostrando Pit, maclas e contorno de grão, aumento de 100X.....	81

Figura 5.33. Micrografia óptica do cristal 4 mostrado contorno de grão, aumento de 200X.....82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades do Antimoneto de Gálio ( $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ).....	31
Tabela 3.2. Coeficientes de segregação de alguns dopantes de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ . ....	38
Tabela 4.1. Composição dos cristais, massa da carga e dopantes presentes.....	48
Tabela 4.2. Resumo dos quatros cristais obtidos.....	50
Tabela 5.1. Composição media longitudinal em % atômico do cristal 1 obtida por EDS.....	62
Tabela 5.2. Composição média radial em % atômico do cristal 1, obtida por EDS...	63
Tabela 5.3. Composição média longitudinal em % atômico no cristal 2, obtida por EDS.....	66
Tabela 5.4. Composição média radial em % atômico do cristal 2, obtida por EDS...	68
Tabela 5.5. Composição média longitudinal em % atômico no cristal 3 obtida por EDS.....	71
Tabela 5.6. Composição média radial em % atômico do cristal 3 obtida por EDS...	72
Tabela 5.7. Composição média longitudinal em % atômico no cristal 4 obtida por EDS.....	75
Tabela 5.8. Composição média radial em % atômico do cristal 4 obtida por EDS...	76
Tabela 5.9. Resultados do XRF. ....	79
Tabela 5.10. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados nos cristais.....	83

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Classificação de Semicondutores (Swart, 2003). .....	22
Quadro 3.2. Elementos formadores dos compostos semicondutores: grupo, símbolo, nome, número atômico a esquerda em cima e raio atômico direita embaixo (Streicher, 2011). .....	33

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	$m^2$
Eg	Band gap- banda proibida - intervalo entre e energia da banda de valência e de condução	
n	Portadores de cargas negativos	$cm^{-3}$
p	Portadores de cargas positivos	$cm^{-3}$
$n_i$	Concentração intrínseca de elétrons	
$k_B$	Constante de Boltzmann	
T	Temperatura absoluta	K
$C_L$	Concentração de soluto no líquido	
$C_S$	Concentração de soluto no sólido	
g	Fração do volume do banho já solidificado	
$C_0$	Concentração inicial do soluto no líquido	
$k_0$	Coeficiente de segregação no equilíbrio	
$v$	Velocidade de solidificação	cm/s
$V_{Ga}$	Vacância de gálio	
$K_{eff}$	Coeficiente de segregação efetivo	
D	Coeficiente de difusão	$cm^2/s$
$T_F$	Temperatura de fusão	$^{\circ}C$
$T_i$	Temperatura interfacial	
$T_L$	Temperatura <i>liquidus</i> de equilíbrio	
G	Gradiente de temperatura no líquido	$^{\circ}C/cm$

## RESUMO

D'ABREU NETO FERNANDES, Kendra. **Segregação do Índio em Cristais  $Ga_{1-x}In_xSb$  Obtidos pelo Método Bridgman Vertical**. Porto Alegre. 2012. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Este trabalho descreve o crescimento e a caracterização de cristais de compostos semicondutores III-V,  $Ga_{1-x}In_xSb$  levemente dopados com Alumínio (Al) e cádmio (Cd). O composto  $Ga_{1-x}In_xSb$  é um material interessante para o desenvolvimento de moduladores ópticos, lasers operando na faixa de infravermelho médio, multijunções de células solares e uso em células termofotovoltaicas. A metodologia apresenta a descrição do processo de crescimento dos cristais através do método Bridgman Vertical. A distribuição do índio e dos dopantes, analisada por Espectroscopia por Dispersão de Energia foi correlacionada com a resistividade, número de portadores e mobilidade ao longo dos cristais. A mudança da condutividade tipo n para tipo p em lâminas do mesmo cristal classifica a distribuição heterogênea do índio e dos dopantes e sugere a presença de defeitos nativos. A distribuição não uniforme do índio nos cristais e a segregação do antimoneto de índio para o final do cristal provavelmente esteja vinculada a desestabilidade da interface sólido/líquido durante o processo de crescimento dos cristais.

Palavras-Chaves: Semicondutores III-V, Bridgman Vertical,  $Ga_{1-x}In_xSb$ , Segregação.

## ABSTRACT

D'ABREU NETO FERNANDES, Kendra. **Indium Segregation in Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sb Crystals Obtained by Vertical Bridgman Method**. Porto Alegre. 2012. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This paper describes the growth and characterization of III-V compound semiconductors, Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sb lightly doped with aluminum (Al) and cadmium (Cd). The Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sb compound is an interesting material for the development of optical modulators, lasers operating in the mid-infrared range, multi-junction solar cell and thermophotovoltaic cell use. The methodology presents the description of the crystal growth process through Vertical Bridgman Method. The distribution of indium and dopants, analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy, was correlated to resistivity, carrier number and mobility throughout the crystals. The change of n-type conductivity to p-type in blades of the same crystals classifies the inhomogeneous distribution of indium dopant and suggests the presence of native defects. The inhomogeneous distribution of indium in the crystals and the segregation of indium antimonide at the end of the crystal is probably linked to destabilization of the solid-liquid interface during the process of crystal growth.

Key-words: III-V semiconductors, Vertical Bridgman, Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sb, Segregation.



## 1. INTRODUÇÃO

No século XIX muito pouco se sabia a respeito de semicondutores e dispositivos fabricados a partir destes materiais (Swart, 2003). Atualmente, os materiais semicondutores estão presentes em quase todas as áreas industriais e nas atividades do dia a dia, como telecomunicações, saúde, controles indústrias, indústria aeroespacial e aplicações militares.

O Brasil, segundo diagnóstico de componentes eletrônicos elaborado pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio (MDIC) é o maior mercado de componentes eletrônicos na América do Sul, sendo responsável por cerca de 60% das vendas na região. É também o maior usuário de componentes ativos (tubos, semicondutores discretos e circuitos integrados) entre os países latino-americanos, seja em termos de *consumo per capita*, seja na participação no PIB. Em contrapartida a participação do Brasil em indústrias de semicondutores é praticamente nula. Não existe atividade produtiva relevante de semicondutores na economia brasileira, o que tem provocado elevados déficits na balança comercial do setor (Carvalho Filho, 2006).

Segundo relato do professor Jacobus W. Swart, do Centro de Tecnologia de Informação Renato Archer – CTI/MCT, na Sessão Temática – Áreas Estratégicas – MICROELETRÔNICA em Brasília, 28 de maio de 2010, a atual situação brasileira é desafiadora para o governo e os centros de pesquisa, uma vez que, quase a totalidade dos circuitos integrados utilizados no Brasil é importada, logo o cenário atual é extremamente desafiador para o desenvolvimento de pesquisa em materiais semicondutores (Livro Azul, 2010).

O desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais semicondutores, nas últimas décadas, tem sido surpreendente e de grande impacto sobre a sociedade (Mishra, 2008). Grande parte deste avanço se deve as pesquisas relacionadas com a transmissão de dados através da luz, o aprimoramento da fibra ótica e a utilização dos compostos semicondutores III-V.

A maioria dos compostos semicondutores III-V são considerados optoeletrônicos, ou seja, tem a propriedade de processar a luz e eletricidade simultaneamente e por isso, tem apresentado ao longo dos anos uma promissora gama de aplicações em sensores, diodos emissores de luz (LED), lasers, fotodetectores e células termofotovoltaicas (Dedavid, 1994; Briki et al., 2009).

Os dispositivos optoeletrônicos e microeletrônicos são fabricados a partir de um substrato semicondutor ativo ou passivo, onde são depositadas ou crescidas epitaxialmente camadas semicondutoras. As camadas podem formar monojunções, multijunções e heterojunções eletrônicas, ou ainda paredes ou pontos quânticos (quantum walls-QW, quantum dots-QD) (Martyniuk et al., 2008).

O substrato, por sua vez, constitui-se de uma lâmina monocristalina de materiais semicondutores, ou de óxidos metálicos, como a safira ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbetto de silício (SiC) ou ainda, lâminas de compostos semicondutores III-V (Ai et al., 2007). Muitas vezes o substrato não participa eletronicamente do dispositivo (substrato passivo), possuindo somente a função estrutural. Geralmente as camadas depositadas ou crescidas sobre os substratos são na maioria das vezes ligas formadas com elementos III-V, que obedecem a expressão estequiométrica  $\text{A}_{x-1}\text{B}_x\text{C}$  e  $\text{A}_{x-1}\text{B}_x\text{C}_{y-1}\text{D}_y$  para x e y variando de zero a um. Por exemplo:  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ,  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{As}_{0,4}\text{Sb}_{0,6}$ ,  $\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{As}$  entre outros (Dutta, 1997).

No processo de fabricação do dispositivo propriamente dito cada etapa do processamento agrega valor ao produto, por isso, se fosse possível eliminar o

substrato não ativo e utilizar somente camadas ativas, uma das etapas do processo de fabricação seria reduzida, diminuindo o custo do produto final. Para tal, seria necessário que o substrato ativo fosse uma lâmina de uma liga ternária ou quaternária, conforme o estabelecido no projeto do dispositivo, tipo  $A_{x-1}B_xC$  e  $A_{x-1}B_xC_{y-1}D_y$  de alta pureza e monocristalina. Esta lâmina agrega a função de substrato mais a função ativa da junção eletrônica.

Além disso, em materiais semicondutores tipo  $A_{1-x}B_xC$  nas junções ativas, obtidas por deposição ou epitaxias, o valor de  $x$  ajusta a constante de rede do material dentro do intervalo permitido, minimizando a distorção cristalina quando um material é crescido sobre outro com diferentes constante de rede. Além das junções, o ajuste da constante de rede é condição necessária para a construção de *quantum walls* e *quantum dots*. Assim, com a variação da distancia interatômica, a largura da banda proibida e conseqüentemente o comprimento de onda para emissão e absorção da luz, variam proporcionalmente dentro do intervalo permitido. Por isso, essas ligas são consideradas a chave para o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos (Rogalski et al, 2006).

Na liga  $Ga_{1-x}In_xSb$  a banda proibida e a constante de rede podem variar entre  $1,8 \mu m$  e  $7 \mu m$  e entre  $6,1$  e  $6,5 \text{ \AA}$  respectivamente, com a variação composicional do índio (Kim et al, 2006). Diante disso, o crescimento de lingotes homogêneos e monocristalinos, obtidos a partir da fase líquida, tornam-se crucial para aplicações destas ligas como substratos ativos.

No entanto, crescer monocristais de ligas ternárias de compostos III-V a partir da fase líquida, com baixa densidade de defeitos, é muito difícil. A principal dificuldade está em manter a estequiometria do banho durante a solidificação do lingote. A inclusão de um ou dois elementos de liga em um composto III-V provoca o aumento no intervalo de solidificação que passa de uma temperatura única (exemplo  $GaSb=712^\circ C$ ) para um intervalo de temperatura entre as temperaturas *liquidus* e *solidus*. Por exemplo, para o  $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ , a temperatura *liquidus*  $T_{liqu} = 680^\circ C$  e temperatura *solidus*  $T_{sol} = 610^\circ C$ .

Na solidificação unidirecional de ligas que possuem um largo intervalo de temperatura ocorre um fenômeno denominado de segregação. A segregação que se instala durante o processo de solidificação, promove heterogeneidades composicionais ao longo do lingote, na direção de crescimento e radialmente (Kim et al, 2006; Kozhemyakin, 2007; Mitric, 2006). Heterogeneidades composicionais podem gerar defeitos tipo discordâncias, maclas ou desviar o lingote da monocristalinidade (Costa et al., 1997).

Grupos de pesquisadores chefiados por Hayakawa (no Japão) e Dutta (nos EUA) vêm se dedicando em desenvolver métodos que evite a segregação no processo de crescimento dos cristais de semicondutores ternários, GaInSb e GaAlSb, a partir da fase líquida. Ozawa, Hayakawa e colaboradores (2005) relatam o comportamento segregacional do índio no crescimento de cristais sob microgravidade e Dutta e colaboradores (2011) o crescimento de cristais ternários pelo método Bridgman Vertical.

A solidificação unidirecional de compostos semicondutores III-V pelo método Bridgman Vertical é atualmente um dos mais utilizados nas industriais de materiais eletrônicos (Stelian, 2004).

Baseado principalmente nos estudos destes dois pesquisadores, neste trabalho foram crescidos cristais de  $Ga_{1-x}In_xSb$  pelo método Bridgman Vertical com diferentes composições do  $x$ . O objetivo foi estudar a segregação do índio ao longo do cristal, frente aos parâmetros de crescimento. Cabe ressaltar que, a classificação dos elementos químicos descritos neste trabalho obedecerá à nomenclatura utilizada em trabalhos relativos a materiais semicondutores utilizados em microeletrônica.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a segregação do índio em cristais de  $Ga_{1-x}In_xSb$ , obtidos a partir da fase líquida pelo método Bridgman Vertical.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Obter cristais de  $Ga_{1-x}In_xSb$  crescido a partir da fase líquida pelo método Bridgman Vertical, e analisar o comportamento da distribuição longitudinal e radial do índio, alumínio e cádmio frente aos parâmetros de crescimento através de técnicas convencionais.
- Relacionar o comportamento eletrônico através de medidas de resistividade e efeito Hall com a quantidade de índio em amostra da liga  $Ga_{1-x}In_xSb$ , obtidas por Bridgman Vertical.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Semicondutores

Semicondutores são classificados como materiais que apresentam resistividade elétrica a temperatura ambiente na faixa de  $10^{-2}$  a  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . Os semicondutores são caracterizados por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia a temperatura de 0K, separados por um intervalo (*gap*) de energia relativamente pequeno, menor de 3 eV (Kittel, 2006). Por esse *gap* ser pequeno, a temperatura ambiente o número de elétrons na banda de condução é considerável, embora menor que nos metais, resultando numa condutividade intermediária entre a dos isolantes e a dos metais (Rezende, 1996).

Os semicondutores podem ser elementares e compostos. Nos elementares todos os átomos constituintes são do mesmo elemento químico, já os compostos são formados por átomos de diferentes elementos químicos. No Quadro 3.1 apresenta-se a classificação de alguns materiais semicondutores.

Quadro 3.1. Classificação de Semicondutores (Swart, 2003).

Classificação		Exemplos
Elementares ou naturais		Si, Ge
Compostos III-V	Binários	GaAs, InP, GaSb, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, InAs, InSb
	Ternários	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ , $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$
	Quaternários	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$
Compostos II-VI	Binários	ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS
	Ternários	$\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$

Os semicondutores também são classificados em intrínsecos e extrínsecos. Quando o comportamento elétrico está baseado na estrutura eletrônica inerente ao elemento puro, ou seja, semicondutores puros sem adição de impureza que alteram a concentração dos portadores, são chamados de intrínsecos. Por outro lado, quando as características elétricas dos semicondutores são ditadas pelos átomos de impurezas, são chamados de extrínsecos (Kittel, 2006).

Em um material semicondutor intrínseco pode-se considerar que o número de elétrons ( $n$ ) é igual ao número de lacunas ( $p$ ) (Equação 3.1). E o produto dos elétrons pelas lacunas é dado pela Equação (3.2).

$$n=p \quad (3.1)$$

$$n \times p = n_i^2 = kT^2 e^{\frac{-E_g}{K_b T}} \quad (3.2)$$

Onde  $n_i$  é a concentração intrínseca de elétrons (do material sem dopantes) e  $K$  é uma constante do material e  $E_g$  é a largura de banda proibida,  $K_b$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

A condutividade dos semicondutores pode ser alterada com a presença de impurezas na sua rede cristalina. As impurezas de elementos conhecidos, adicionados propositalmente num semicondutor são chamadas de dopantes e, esses semicondutores passam a ser chamados de semicondutores dopados ou extrínsecos.

Dependendo do tipo de dopagem, os semicondutores podem adquirir condutividade tipo p ou tipo n, sendo que a condutividade tipo n, é geralmente obtida quando a soma das cargas negativas (elétrons) do semicondutor e do dopante forem maiores do que a soma das cargas positivas (prótons), o inverso ocorre para semicondutores tipo p. A Figura 3.1 mostra um semicondutor extrínseco tipo n (silício dopado com antimônio) onde a impureza acrescentada é doadora de elétrons. Neste caso, o número de elétrons (cargas negativas) é superior ao número de cargas positivas (prótons) na rede do silício.

O antimônio é considerado uma impureza doadora de elétrons em relação ao silício que possui quatro elétrons na última camada. O antimônio possui cinco elétrons na última camada. Quando o antimônio substitui o silício doa um elétron para a rede cristalina, portanto, a condutividade do material permanece tipo n, e o número de portadores de carga negativa aumenta.

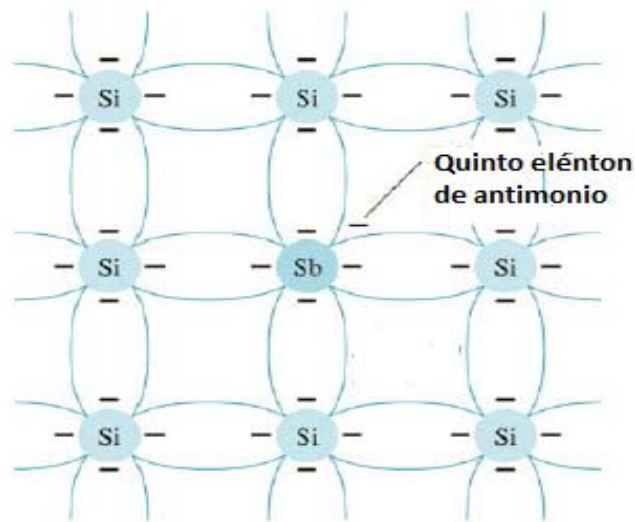


Figura 3.1. Esquema ilustrando silício dopado com antimônio.

A Figura 3.2 mostra um semiconductor extrínseco tipo p (silício dopado com boro) onde a impureza colocada é aceitadora.

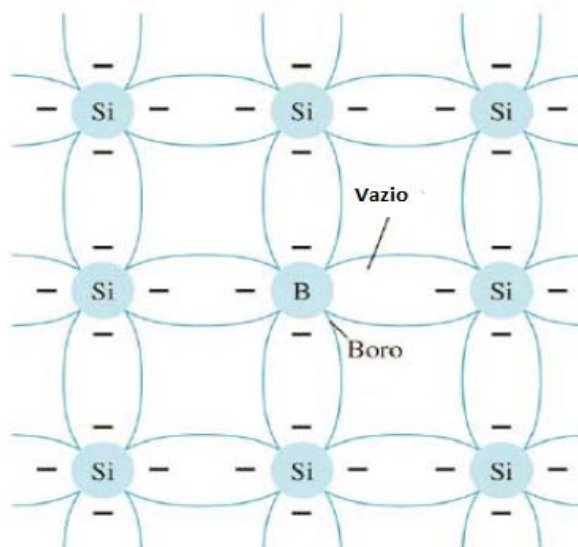


Figura 3.2. Esquema ilustrando silício dopado com boro.



Sendo o boro uma impureza com somente três elétrons na última camada, é considerada uma impureza aceitadora de um elétron em relação ao silício que possui quatro elétrons na última camada. Neste caso, quando o boro substitui o silício na rede, a condutividade do material passa a ser do tipo p, o número de portadores de carga negativa diminui e de cargas positivas aumenta.

O modelo de bandas de energias é importante para estudo do comportamento dos materiais semicondutores, pois as principais propriedades destes materiais podem ser explicadas pelo mesmo. Segundo o modelo, existem duas bandas permitidas chamadas de banda de valência e banda de condução e estas são separadas pela banda proibida nesses materiais. Os semicondutores apresentam uma largura da banda proibida ou *band gap* ( $E_g$ ) entre 0,5 e 3,0 eV (Kittel, 2006).

Na banda de valência estão localizados os elétrons das camadas mais externas, ou de valência, ligados aos átomos. Os elétrons desta banda de valência podem ser acelerados por um campo elétrico externo, ou receber energia por aquecimento, e passar para a banda de condução. Quando um elétron passa para a banda de condução, no seu lugar fica uma ausência de elétron, que é chamada de lacuna, vacância ou buraco (Figura 3.3). Assim, surgem dois portadores de carga elétrica: o elétron que se desloca para a banda de condução e a lacuna na banda de valência, o elétron vizinho pode ocupar a lacuna, deixando outra em seu lugar e assim sucessivamente (Oliveira, 2001). A concentração de elétrons na banda de condução de um semicondutor puro varia exponencialmente com a temperatura, o que faz com que a sua condutividade dependa fortemente da temperatura (Rezende, 1996).

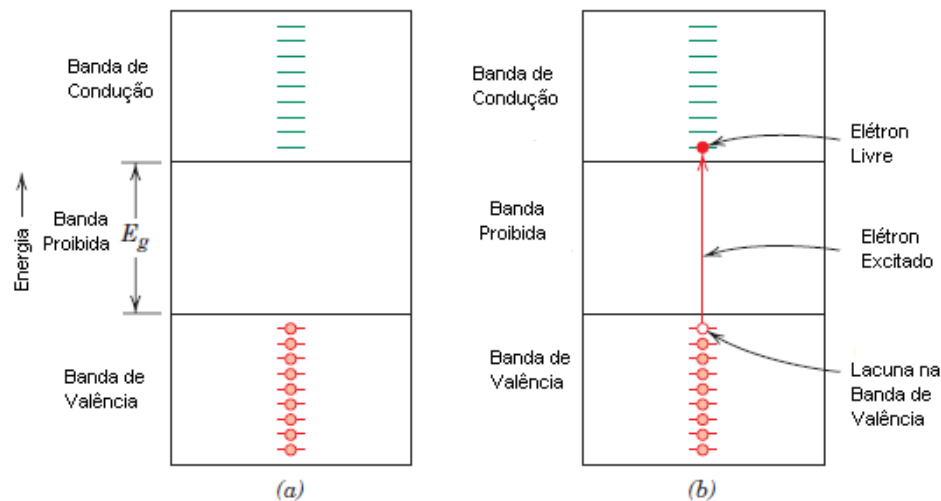


Figura 3.3. Modelo de banda de energia para semicondutores, (a) antes e (b) após a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução em que ambos o um elétron livre e uma lacuna são gerados (Adaptado do Callister, 2007).

### 3.2. Compostos Semicondutores III-V

Atualmente somente um semicondutor, o silício, está sendo utilizado na forma elementar, para a fabricação de dispositivos (opto e micro) eletrônicos, para (bio e eco) tecnologia, sensores e detectores. A maior parte dos outros materiais semicondutores é utilizada na forma de composto ou liga. Uma liga é simplesmente uma mistura de dois ou mais metais, ou um metal (ou vários metais) e um não metal (ou vários não-metais). As ligas podem ser misturas relativamente simples, como a liga Cu-Ni constituída de uma única solução sólida, ou muito complexa, como é o caso da superliga de níquel Inconel 718, usada para fazer diversas peças dos motores a jato, que tem na sua composição nominal cerca de dez elementos e seis fases (Shackelford, 2008).

Uma solução sólida é constituída por dois ou mais elementos dispersos atômicamente numa única fase. Em regra, existem dois tipos de soluções sólidas: a substitucional e a intersticial. Nas soluções sólidas substitucionais formadas por dois elementos, os átomos do soluto B podem substituir os átomos do solvente A na rede cristalina. Porém, quando os átomos do soluto B se acomodam nos espaços vazios (ou interstícios) da rede do solvente A, trata-se de uma solução intersticial.

Os semicondutores de fórmula química  $A_xB_y$ , para  $x=y$  e onde A é um elemento trivalente e B é um elemento pentavalente são chamados de compostos III-V (três-cinco) (Kittel, 2006). Formam uma solução sólida substitucional, onde os átomos do elemento A e o elemento B estão posicionados em pontos exclusivos na rede zincoblenda, somente na condição em A e B possuem a mesma molaridade.

O caráter semicondutor de um material é atribuído aos quatro elétrons da última camada, como no silício e no germânio. No caso dos semicondutores binários III-V a estequiometria molar entre os elementos A (III) e B(V) nos compostos garante a condução elétrica, envolvendo um total de oito elétrons na rede (três e cinco elétrons compartilhados entre A e B), de forma similar aos semicondutores elementares silício e germânio. Além desses, muitos outros elementos podem formar compostos semicondutores, como os compostos II-VI, compostos ternários e quaternários, e ainda, vários óxidos metálicos como o ZnO e o SnO<sub>2</sub>, desde que o caráter pentavalente seja mantido ( Swart, 2003, 2009).

Os semicondutores III-V são considerados materiais indicados para a transmissão e recepção de dados pela luz e tem demonstrado possibilidades de desempenho em termos de produção de dispositivos optoeletrônicos como diodos emissores de luz, diodo de laser, fotodetectores e sensores magnéticos. Os semicondutores compostos III-V tem sido estudados extensivamente desde década de 70, sendo focado nos materiais GaAs, GaSb, GaN, InSb, InP, GaP e suas ligas(Briki et al, 2009).

Entre os semicondutores III-V, o antimoneto de gálio (GaSb) é um material interessante para aplicações em sistemas de comunicação por fibra ótica (Ebnalwaled, 2010). Entre as aplicações do antimoneto de gálio destaca-se o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e sensores que operam na faixa do infravermelho, devido à emissão e absorção no comprimento de onda de 1,7 $\mu$ m (Figura 3.4).

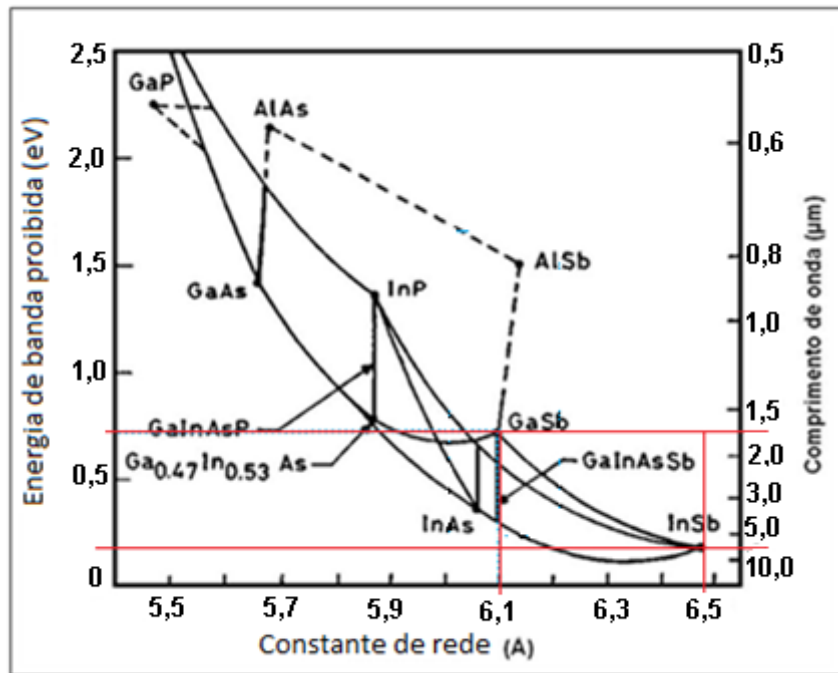


Figura 3.4. Energia da banda proibida em função da constante de rede para compostos III-V e ligas ternárias e quaternárias. Em destaque GaSb e InSb (modificado de Dutta, 1997).

Observa-se na Figura 3.4 que os compostos GaSb, AlSb e InAs possuem rede cristalina compatíveis, com constantes de rede muito semelhantes entre si. Esses compostos formam uma quase malha conhecida como a família 6.1Å (Rogalski et al, 2006; Steiner, 2004). E, sendo a rede compatível, podem ser crescido uns sobre os outros com baixa distorção cristalina (Yuana, 2003). A distorção da rede entre as junções promove defeitos cristalinos e podem desviar a epitaxias da monocristalidade, acarretando incoerências na condutividade elétrica entre elas e, portanto, defeitos no dispositivo. Cabe relatar a título de curiosidade, que quando dois materiais semicondutores, com constante de rede muito diferente são escolhidos para formar uma junção, um terceiro material com rede cristalina intermediária é crescido entre elas. Este procedimento é denominado de *buffer* (amortecedor) tendo função apenas estrutural, mas gerando custo e um procedimento a mais na fabricação do dispositivo (Swart, 2009).

O GaSb possui rede cristalina do tipo zincoblenda ( Figura 3.5) e sua constante de rede de 6,1 Å é compatível com a maioria dos compostos III-V, fazendo deste, um substrato ideal para o crescimento epitaxial de ligas ternárias como GaInSb, GaInAs, GaAlSb e InGaP (Dutta, 1997).

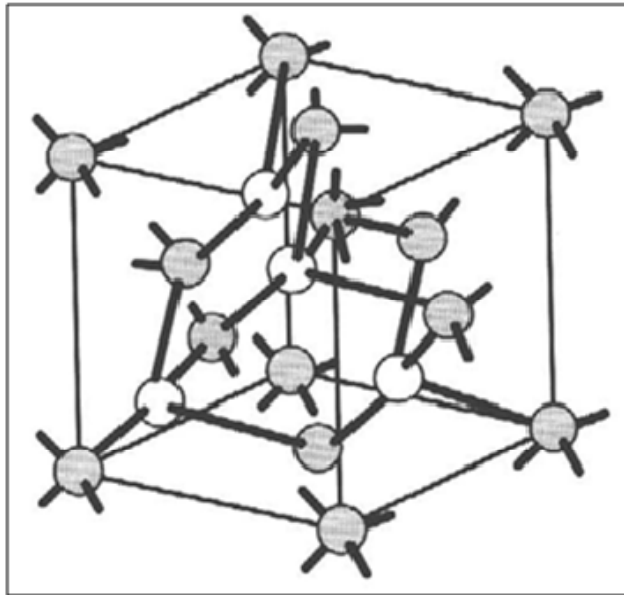


Figura 3.5. Rede cristalina do GaSb (zincoblenda).

Para aumentar a compatibilidade do GaSb com outras redes cristalinas, outros elementos do grupo III e do Grupo V foram incorporados formando ligas ternárias que obedece a expressão estequiométrica  $A_{x-1}B_xC$  para x variando de zero a um, como exemplo pode-se citar  $Ga_{1-x}In_xSb$ ,  $Ga_{0,6}In_{0,4}As$ ,  $In_xGa_{1-x}P$ , entre outros.

A grande vantagem de uma liga ternária de III-V está na possibilidade de ajustar a constante de rede em função do terceiro elemento de liga e assim, aumentar a compatibilidade cristalográfica do substrato com outros compostos (Mitric, 2005). A liga ternária  $Ga_{1-x}In_xSb$  tem despertado interesse devido a possibilidade de ajuste do constante de rede assim, consequentemente a energia de banda proibida através da variação do x.

No caso de GaSb e InSb formando  $Ga_{1-x}In_xSb$  a constante de rede pode variar dentro do intervalo de 6,1 para 6,5 Å; a banda proibida entre 0,17eV e 0,73 eV e, o comprimento de onda entre 1,8  $\mu m$  e 7  $\mu m$  conforme mostra a Figura 3.4.

### 3.2.1. Liga ternária $Ga_{1-x}In_xSb$

O  $Ga_{1-x}In_xSb$  é uma liga pseudobinária formada por dois semicondutores III-V binários: GaSb e InSb, onde x é a fração molar de InSb na liga e (1-x) fração molar de GaSb (Tsaur, 2003). Os compostos GaSb e InSb são totalmente miscíveis e as propriedades físicas, eletrônicas e ópticas da liga  $Ga_{1-x}In_xSb$ , variam continuamente com a composição InSb (Kim et al, 2006).

As ligas ternárias formadas a partir de  $Ga_{1-x}In_xSb$  possuem constantes de rede que permitem intervalos de banda proibida ( $E_g$ ) de 0,17 a 0,73 eV e vasta gama espectral que varia de 1,7 a 7 $\mu m$  dependendo da composição do x, para x variando de zero a um (Dutta, 1997). A inclusão do índio, como terceiro elemento, altera o constante de rede que pode variar de 6,1 a 6,48 Å.

$Ga_{1-x}In_xSb$  é um material interessante para o desenvolvimento de moduladores ópticos e lasers operando na faixa de infravermelho médio e transistores de efeito de campo. Além disso, a resposta de infravermelho deste semicondutor é de grande interesse para multijunção de células solares e no uso em células termofotovoltaicas, uma vez que a energia de banda proibida pode variar com o ajuste da composição do x (Díaz-Guerra, 2009). Também é um material interessante para experiências espaciais por possui a temperatura de fusão baixa (inferior a 985 K) e baixa pressão de vapor (Ozawa, 2005). Na Tabela 3.1 estão apresentados algumas características de  $Ga_{1-x}In_xSb$ .

Tabela 3.1. Propriedades do Antimoneto de Gálio ( $Ga_{1-x}In_xSb$ ).

Características	$GaInSb$	Importância
Constante de rede (Å)	6,479-0,383x	-----
Estrutura cristalina	zincoblenda	-----
Condutividade térmica (W/m.K)	7,8	Crescimento
Coefficiente de dilatação térmica ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$6,7 \times 10^{-6}$	Crescimento
Densidade ( $g/cm^3$ )	5,77-0,16x	-----
Ponto de fusão ( $^{\circ}C$ )	(530- 670) <sup>*</sup>	Crescimento
Estrutura de Banda	Direta	Propriedades óticas
Largura da banda a 300K (eV)	$0,172 + 0,139x + 0,145x^2$ <sup>*</sup>	Propriedades óticas
Resistividade intrínseca ( $\Omega.cm$ ) na temperatura ambiente	$49,9 \times 10^{-4}$ <sup>**</sup>	Propriedades elétricas
Concentração intrínseca de portadores de carga ( $cm^{-3}$ )	$1-2 \times 10^{-2}$ <sup>**</sup>	Propriedades elétricas
Massa efetiva de elétrons ( $m_e/m_0$ )	$0,013+0,016x+0,010x^2$ <sup>***</sup>	-----
Mobilidade $e^-$ ( $cm^2/Vs$ ) na temperatura ambiente	$5 \times 10^4$ <sup>***</sup>	Rapidez
Mobilidade de $e^+$ ( $cm^2/Vs$ ) na temperatura ambiente	$\leq 1000$	Rapidez

<sup>\*</sup>(Dutta, 2011); <sup>\*\*</sup>(Kozhemyakin et al, 2007); <sup>\*\*\*</sup>(Adachi, 2009)

O crescimento de cristais de ligas ternárias de compostos III-V a partir da fase líquida, com qualidade eletrônica, ainda é difícil, devido à segregação que se instala durante o processo de solidificação direcional, promovendo heterogeneidades composicionais ao longo da direção de crescimento e radialmente (Kim et al, 2006; Kozhemyakin, 2007; Mitric, 2006). Este assunto será tratado mais adiante quando se analisará o processo de solidificação das ligas ternárias III-V.

O intervalo de temperatura entre a linha liquidus e solidus no diagrama de fases pseudobinário da liga GaSb-InSb (Figura 3.6) favorece o superesfriamento constitucional e a segregação durante o crescimento do cristal (Kim, 2006), tornando difícil a obtenção de cristais homogêneos da liga  $Ga_{1-x}In_xSb$  pelo processo de solidificação unidirecional.

Devido à segregação, se estabelece no banho flutuações térmicas que provocam a decomposição da interface sólido-líquido originando o crescimento de cristais policristalinos e heterogeneidade composicional na liga. A solução para este problema é o crescimento de cristais em velocidades baixas, permitindo uma melhor homogeneização do InSb rejeitado por convecção e difusão (Murakami et al, 2008; Metric et al,2008).

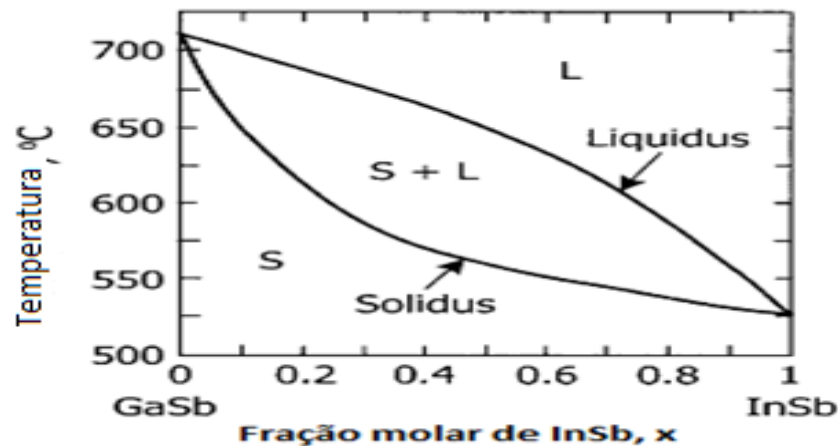


Figura 3.6. Diagrama de fase GaSb-InSb (Tsauro, 2003).

Pesquisadores como Corregidor, Duffar, Stelian, e Dutta vem se dedicando em estabelecer parâmetros adequados para o crescimento de cristais homogêneos de  $Ga_{1-x}In_xSb$ . Ozawa, Hayakawa e colaboradores (2005) estudaram o crescimento de ligas ternárias de GaInSb sob microgravidade. Dutta e colaboradores (2011) desenvolveram um processo de crescimento denominado de Gradiente de Congelamento Vertical (*Vertical Gradient freeze Technique*), uma modificação do Bridgman Vertical, que foi patenteado como sendo o método mais adequado para crescimento de monocristais ternários.

### 3.2.2. Dopantes e Impurezas

Materiais semicondutores são muito sensíveis a impurezas na rede cristalina (Kittel, 2006). A incorporação de impurezas em concentração altamente controlada em cristais semicondutores é conhecida como dopagem. A dopagem altera as



propriedades elétricas de materiais semicondutores, como condutividade (se a impureza for aceitadora de elétron será tipo p e se for doadora de elétron será tipo n), além de alterar o número de portadores de carga e mobilidade da mesma forma que para o silício como descrito no item 3.1.

Os elementos do grupo II como Zn e o Cd e os do grupo IV como S, Se e Te, destacados no Quadro 3.2, são os principais dopantes de semicondutores III-V e, portanto de suas ligas. O Zn e o Cd fornecem cargas positivas, e tende a ocupar os sítios do Ga na rede cristalina de  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ . Os elementos S, Se e o Te fornecem cargas negativas, ocupando preferencialmente o sítio Sb. Os elementos do grupo III e V como o Al e o As também costumam ser utilizados como dopantes, principalmente para ajustar e manter a qualidade estrutural do cristal diminuindo defeitos nativos (Costa, 1997; Lourenço, 2008; Dutta, 2011).

Quadro 3.2. Elementos formadores dos compostos semicondutores: grupo, símbolo, nome, número atômico a esquerda em cima e raio atômico direita embaixo (Streicher, 2011).

II B (12)	III A (13)	IV A (14)	V A (15)	VI A (16)
	5 B Boro 85	6 C Carbono 70	7 N Nitrogênio 65	8 O Oxigênio 60
	13 Al Alumínio 125	14 Si Silício 110	15 P Fósforo 100	16 S Enxofre 100
30 Zn Zinco 135	<b>31 Ga Gálio 130</b>	32 Ge Germânio 125	33 As Arsênio 115	34 Se Selênio 115
48 Cd Cádmio 155	49 In Índio 155	50 Sn Estanho 145	<b>51 Sb Antimônio 145</b>	52 Te Telúrio 140
80 Hg Mercúrio 150	81 Tl Tálio 190	82 Pb Chumbo 180	83 Bi Bismuto 160	84 Po Polônio 190

Segundo Dutta (2011) a seleção do elemento dopante é feita a partir da avaliação das propriedades que se deseja atribuir ao cristal. Por exemplo, a posição dos níveis de energia dentro da banda proibida ( $E_g$ ) associado aos dopantes, define o tipo e as propriedades de transporte de portadores de carga do semicondutor e,

consequentemente sua condutividade, a mobilidade e a número dos portadores de carga.

Cristais de compostos ternários, obtidos a partir da fase líquida tendem a apresentar a segregação de um ou outro dopante ou constituinte, mesmo sendo uma solução sólida homogênea. Por isso, é importante estabelecer o comportamento do dopante, das impurezas e dos elementos durante a solidificação do material. Conhecendo-se o coeficiente de segregação teórico ( $k$ ) do dopante pode-se definir a variação deste ao longo do comprimento do cristal. E assim estabelecer critérios, parâmetros de processo mais adequado para o crescimento de cristais com baixo índice de defeitos. Nos capítulos subsequentes será definido e mostrado que o coeficiente de segregação efetivo depende de vários parâmetros que se impõem durante o crescimento de um cristal e, portanto, será diferente do coeficiente de segregação teórico. Outro parâmetro que define a concentração do dopante incorporado no cristal é a taxa de crescimento do cristal, ou a velocidade de avanço da interface sólido líquido (Dutta, 2011).

### **3.3. Crescimento de Cristal**

De um modo geral, crescer um cristal é produzir uma solidificação ordenada, permitindo que a ligação entre os átomos ou moléculas ocorra de forma regular. O crescimento de cristais a partir da fase líquida ou vapor envolve essencialmente dois mecanismos fundamentais: nucleação e crescimento.

Nas técnicas convencionais de crescimento de cristais o material é obtido a partir do líquido por meio de uma semente cristalina cristalograficamente orientada e levemente mergulhada no fundido. O material desejado é conduzido ao crescimento regular orientado por resfriamento progressivo em torno da semente. Ou sem semente em ampolas evacuadas e seladas. No caso de ligas e materiais dopados, devido à alta segregação observada nesses tipos de crescimento, os dopantes normalmente apresentam-se distribuídos de forma irregular no cristal (Pereira, 1997).

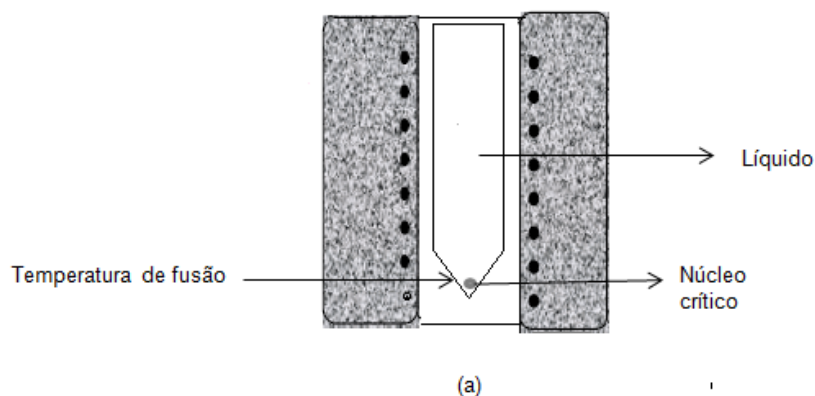
Os métodos convencionais de obtenção de monocristais são classificados em três grupos:

- i) Crescimento por método Czochralski;
- ii) Crescimento por método Bridgman Vertical e Horizontal;
- iii) Crescimento por método de Zona Flutuante.

O crescimento de cristais de compostos semicondutores III-V pelo método Bridgman Vertical é atualmente um dos mais utilizados nas industriais de materiais eletrônicos.

### 3.3.1. Crescimento de Cristal por Método Bridgman Vertical

O método Bridgman foi desenvolvido por P. W. Bridgman, em 1925. O método baseia-se no processo de solidificação com controle de regime de superesfriamento, possibilitando a obtenção de um monocristal. No método o material é fundido em uma ampola com configuração geométrica de base afinada, e deslocado ao longo de um gradiente de temperatura apropriado. A nucleação ocorre quando a parte inferior da ampola atinge a região do forno na temperatura de ponto de fusão do material. A base afinada da ampola permite a formação de um único núcleo crítico, devido ao pequeno volume de líquido que superesfriado. O fenômeno de superesfriamento começa quando a temperatura do líquido se encontra em alguns graus abaixo do ponto de fusão do material. Com o contínuo deslocamento da ampola ao longo do gradiente de temperatura, a interface sólido/líquido move através do líquido, obtendo-se no final do processo o monocristal (Figura 3.6) (Pereira, 1997).



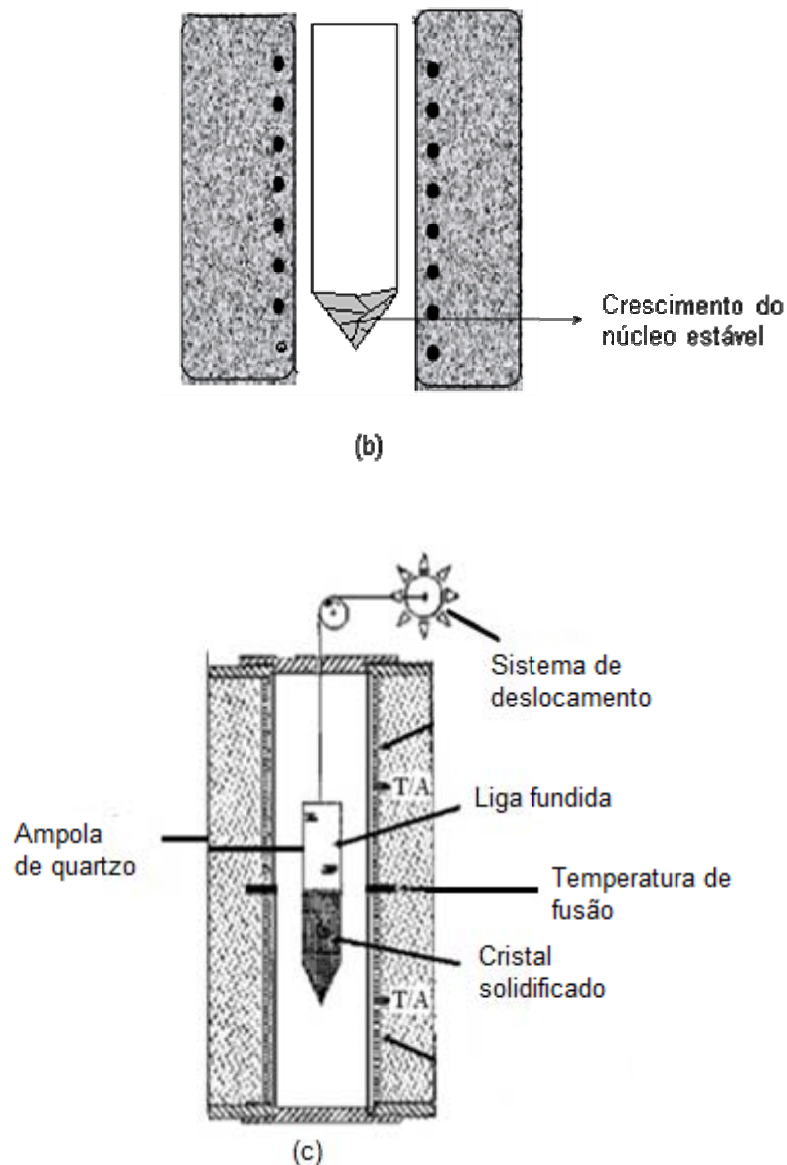


Figura 3.6. Esquema representativo do método Bridgman a) formação do núcleo crítico, b) crescimento do núcleo e c) sistema de crescimento. (Adaptado do Oliveira, 2001).

Dentre as vantagens do método, podemos citar a possibilidade de crescer cristais a partir de compostos com constituintes voláteis, podendo o crescimento ser efetuado em ampolas evacuadas e seladas. No método, a forma e o tamanho dos cristais dependem diretamente da geometria da ampola, ou seja, o tamanho de cristal é limitado pelo formato da ampola, podendo levar muitas vezes ao crescimento de cristais policristalinos. Os cristais crescidos por Bridgman não apresentam facetas, estrias e possuem boa qualidade, diferentemente de cristais crescidos por Czochralski, (Dutta, 1997; Pereira, 1997).

O contato do material com a parede da ampola durante o crescimento pode gerar tensões mecânicas, aumenta o nível de impureza e densidade de defeitos no cristal, constituindo assim a principal desvantagem do Bridgman (Braescu, 2010).

Udayashankar et al. (1999), cresceram cristais de  $Ga_xIn_{1-x}Sb$  com altas concentrações de GaSb por Bridgman Vertical. Eles observaram que com a síntese da carga com maior quantidade de gálio, os problemas relativos à heterogeneidade composicional e rachaduras nos cristais foram superados, apresentado homogeneidade composicional tanto axial como radial.

Murakami et al. (2008), cresceram cristais homogêneos de  $In_xGa_{1-x}Sb$  de alta qualidade por Bridgman Vertical sob microgravidade usando uma estrutura sanduíche de InSb(semente)/InSb dopado com telúrio/GaSb. Eles mediram a taxa de crescimento a partir da distância das estrias de Telúrio introduzidas intencionalmente no cristal pela técnica de pulso térmico o que permitiu estabelecer condições de crescimento, como taxa de crescimento e taxa de resfriamento para a obtenção de cristais de  $In_xGa_{1-x}Sb$  homogêneos.

Mitric et al (2006), cresceram cristais de GaInSb por Bridgman Vertical com campo magnético alternado. Os resultados mostram que com campo magnético alternado houve uma melhora na segregação radial, mantendo-se constante ao longo do lingote, como resultado da eficiente mistura do líquido próximo à interface sólido-líquido.

Dutta e colaboradores (2011) desenvolveram um processo de crescimento denominado de Gradiente de Congelamento Vertical (*Vertical Gradient freeze Technique*), uma modificação do Bridgman Vertical, que foi patenteado como sendo o método mais adequado para crescimento de monocristais ternários.

### 3.3.2. Segregação

A segregação é uma heterogeneidade composicional, resultante da forma como o soluto se redistribui na estrutura solidificada. O processo de segregação

induz a uma incorporação não uniforme das impurezas durante o crescimento de cristais (Campos Filho, 1978). A segregação ocorre em uma liga como resultado da rejeição do soluto na interface sólido/líquido, seguida por sua redistribuição durante o processo de solidificação através do mecanismo de transporte de massa (Garcia, 2001). Ela leva a não uniformidade espacial das propriedades elétricas, ópticas e da composição da liga. A intensidade de segregação está fortemente relacionada com o coeficiente de partição da impureza, também conhecido como o coeficiente de segregação no equilíbrio (Dutta, 2000; Martorano, 2011).

O coeficiente de segregação no equilíbrio ( $k_0$ ) pode ser definido como a relação entre a concentração do soluto no sólido ( $C_s$ ) e a concentração do soluto no líquido ( $C_l$ ) (Equação 3.3) (Garcia, 2001). Na Tabela 3.2 estão apresentados o coeficientes de segregação de alguns dopantes do  $Ga_{1-x}In_xSb$ .

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l} \quad (3.3)$$

Tabela 3.2. Coeficientes de segregação de alguns dopantes de  $Ga_{1-x}In_xSb$ .

Elementos	Coefficiente de segregação $k_0$
Cd	0,02
Te	0,4
In	1
Al	1,05-1,59
Si	1

O coeficiente de segregação no equilíbrio em função da concentração e da temperatura pode ser determinado pelos diagramas de fases. Em situações ideais, onde as linhas de *solidus* e *liquidus* são retas, conforme mostrado na Figura 3.7, o coeficiente de segregação de soluto é constante ( $k_0$ =constante). Quando a solubilidade do soluto no sólido é menor do que no líquido, o coeficiente de

segregação de soluto será menor que a unidade ( $k_0 < 1$ ) (Figura 3.7a), em situação oposta  $k_0 > 1$  (Figura 3.7b). No crescimento de cristal, ao se atingir a temperatura *liquidus*, o primeiro sólido a se formar deverá apresentar uma concentração de impureza (soluto) menor, rejeitando o soluto para parte líquida ( $k_0 < 1$ ), ou uma concentração maior, incorporando o soluto no sólido ( $k_0 > 1$ ). A rejeição do soluto provoca um acúmulo da mesma na interface sólido/líquido (Garcia, 2001). Para  $k_0$  igual a 1, o soluto se distribuirá uniformemente ao longo de todo o cristal.

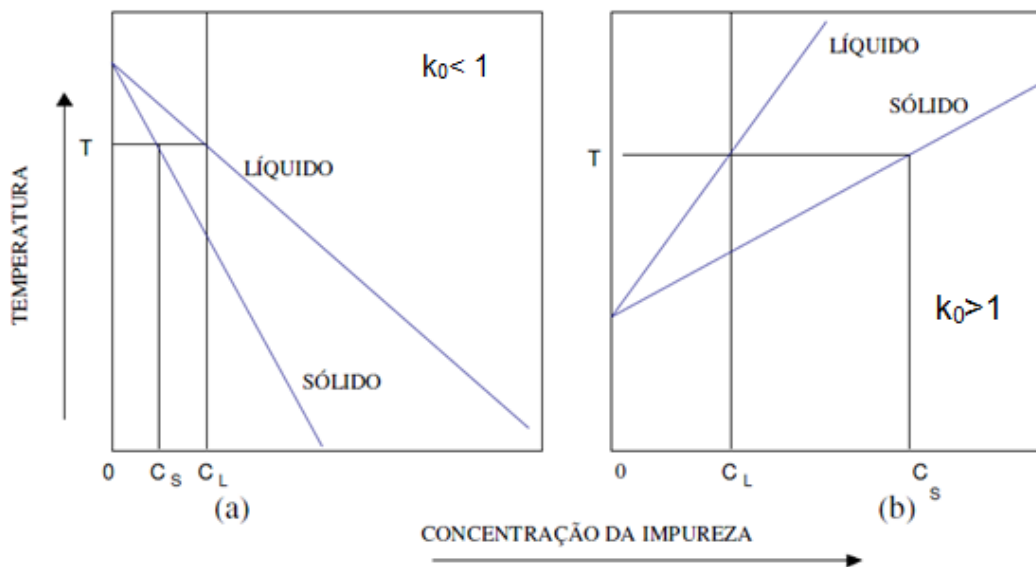


Figura 3.7. Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: a)  $k_0 < 1$ ; b)  $k_0 > 1$ . (Oliveira, 2001).

A rejeição do soluto pelo sólido em formação é mais rápida que a difusão deste no líquido, quando a velocidade de solidificação e a agitação no líquido são insuficientes. Ocorre a formação de um gradiente de concentração do soluto junto à interface sólido/líquido, conforme é mostrado na Figura 3.8, onde  $\delta$  é a largura da camada (Oliveira, 2001). A mistura parcial do soluto no líquido foi tratada por Burtom Prim e Slichter, que consideram que a mistura do soluto ocorre somente por difusão para  $0 < X < \delta$  e que, no volume de líquido restante, as correntes convectivas são suficientes para manter a concentração uniforme ( $C_L^*$ ) (Garcia, 2001). A Equação (3.4) descreve o movimento do soluto nessa situação, considerando o estado estacionário.

$$D \frac{d^2C(x)}{dx^2} + v \frac{dC(x)}{dx} = 0 \quad (3.4)$$

Onde  $D$  é o coeficiente de difusão,  $v$  velocidade de crescimento, e as condições de contorno são:

$$C(x) = C_L \quad \text{para } x = \delta \quad (3.5)$$

$$C(x) = C_L(0) \quad \text{para } x = 0 \quad (3.6)$$

A partir da expressão para a conservação do soluto na interface (Equação 3.7):

$$vC_L(0)(1 - K_0) + D \frac{dC_L(0)}{dx} = 0 \quad (3.7)$$

Os autores obtiveram coeficiente segregação efetivo do soluto (Equação 3.8).

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(\frac{-v\delta}{D}\right)} \quad (3.8)$$

Onde o  $D$  é o coeficiente de difusão e  $k_0$  coeficiente de segregação no equilíbrio.



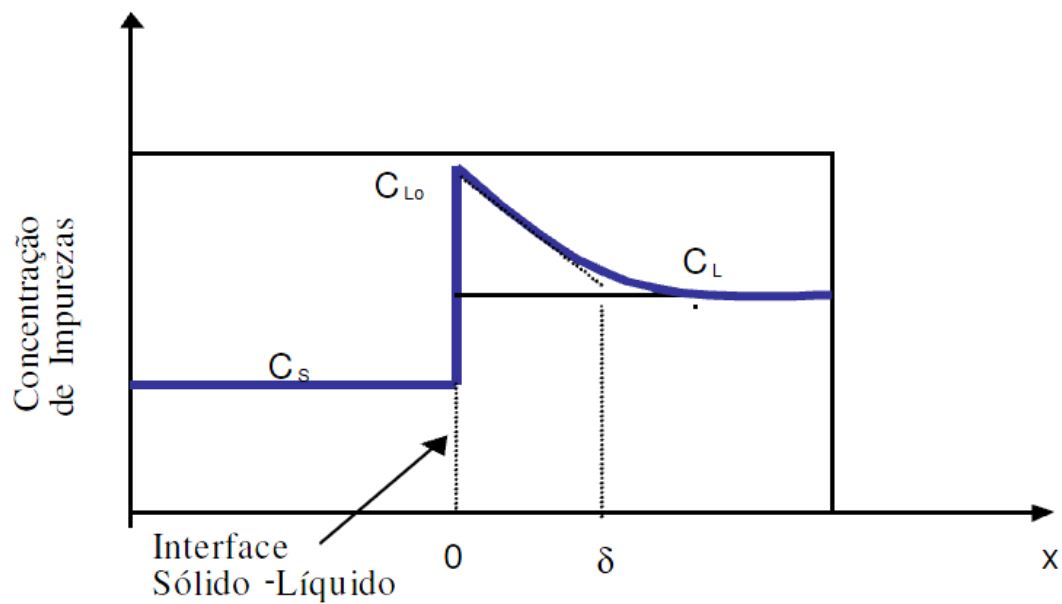


Figura 3.8. Concentração de impureza na interface sólido/líquido (Oliveira,2001).

Assumindo que a concentração inicial do soluto ( $C_0$ ) é uniforme, que é independente da fração solidificada ( $g$ ), que a difusão no estado sólido pode ser negligenciada, e que o componente considerado só é transportado através do líquido, pode-se expressar o perfil de concentração no sólido como (Equação 3.9) (Rosenberger, 1979), conhecida como a relação de Pfann:

$$C_s = K_{\text{eff}} C_0 (1 - g)^{K_{\text{eff}} - 1} \quad (3.9)$$

### 3.3.3. Superesfriamento Constitucional

Durante o crescimento de cristais por Bridgman Vertical, o gradiente de temperatura no líquido, na interface sólido/líquido e no cristal desempenha um papel significativo na definição da curvatura da interface. Gradientes de temperatura muito altos provocam interface sólido/líquido côncava e gradientes muito baixos favorecem o superesfriamento constitucional. A imposição da condição da interface ser plana durante a solidificação é difícil na prática. Porém, no caso do Bridgman Vertical, o superesfriamento constitucional parece ser o principal responsável

(Heinemann, 1995; Dutta, 2011). O termo superesfriamento constitucional foi introduzido pela primeira vez por Rutter e Chalmers para descrever a instabilidade de interface durante solidificação direcional (Stelian, 2012).

Em condições normais, existindo um gradiente de temperatura positivo no líquido, a partir da interface todo o líquido se encontra a uma temperatura acima da linha *liquidus* e não se observa o superesfriamento. Variações locais na composição, associadas com a redistribuição de soluto, podem provocar variação na temperatura *liquidus* efetiva, na região do líquido. Nessas circunstâncias, parte do líquido pode ser superesfriado constitucionalmente. Este superesfriamento é resultante da variação composicional no líquido. A variação da temperatura *liquidus* de equilíbrio  $T_L$  em função da composição é dada pela Equação (3.10) (Campos Filho, 1978):

$$T_L = T_F - mC \quad (3.10)$$

Onde  $T_F$  é a temperatura de fusão da liga, e  $C$  é a composição do líquido. Se houver mistura de soluto no líquido somente por difusão, a composição da interface de uma liga de composição inicial  $C_0$  será igual a  $C_0/K_0$ . A temperatura na interface,  $T_i$  será então determinada pela Equação (3.11):

$$T_i = T_F - \frac{m.C_0}{K_0} \quad (3.11)$$

A temperatura *liquidus* de equilíbrio correspondente a um ponto, numa distância  $x$  à frente da interface será dada por (Equação 3.12):

$$T_L = T_F - m.C_0 \left[ 1 + \frac{1-K_0}{K_0} \exp\left(-\frac{R.x}{D_L}\right) \right] \quad (3.12)$$

A Eq. (3.12) pode ser reescrita na forma:

$$T_L = T_i + \frac{m.C_0.(1-K_0)}{K_0} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{R.x}{D_L}\right) \right] \quad (3.13)$$

A temperatura real no líquido é dada por:

$$T = T_i + G \cdot x \quad (3.14)$$

Onde  $G$  é o gradiente de temperatura no líquido à frente da interface. Com a variação do  $G$ , a temperatura do líquido à frente da interface pode estar numa temperatura abaixo da sua temperatura *liquidus* de equilíbrio, existindo, neste caso, uma região superesfriada à frente da interface. O fenômeno do superesfriamento constitucional está representado na Figura 3.9, a condição limite é onde o gradiente de temperatura tangencia a curva *liquidus* na interface. Para gradientes de temperatura mais altos, não ocorrerá superesfriamento constitucional. Logo, para que não ocorra superesfriamento constitucional, é necessário que (Eq. 3.15) (Campos Filho, 1978):

$$G \geq \left. \frac{dT_L}{dx} \right|_{x=0} \quad (3.15)$$

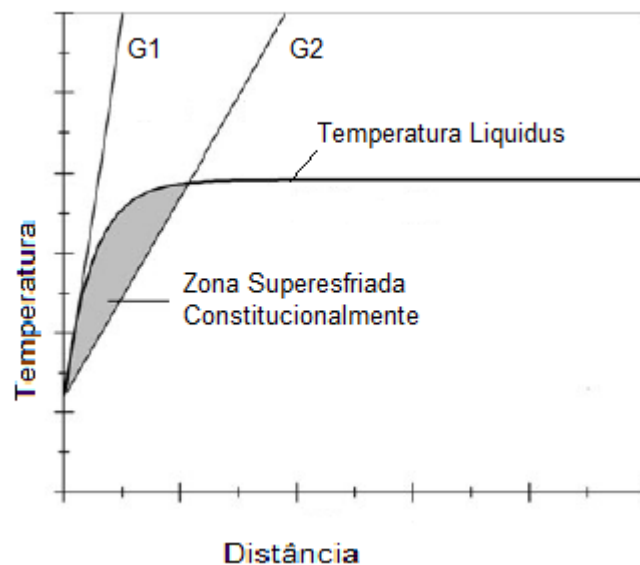


Figura 3.9. Superesfriamento Constitucional à frente da interface, mostrando os dois gradientes de temperatura aplicados (Adaptado de Stelian, 2012).

Usando a Equação (3.15) pode-se mostrar que a condição é dada por:

$$\left(\frac{G}{R}\right) \geq \frac{m.C_0}{D_L} \frac{(1-K_0)}{K_0} \quad (3.16)$$

Com base na Equação (3.16) podem-se definir condições que favorecerão o superesfriamento constitucional (Campos Filho, 1978):

- a) baixo gradiente de temperatura;
- b) altas velocidades de crescimento;
- c) linhas *liquidus* abruptas;
- d) baixa difusividade no líquido;
- e)  $K_0$  bem pequeno, para  $K_0 < 1$ , ou  $K_0$  bem grande, para  $K_0 > 1$ .

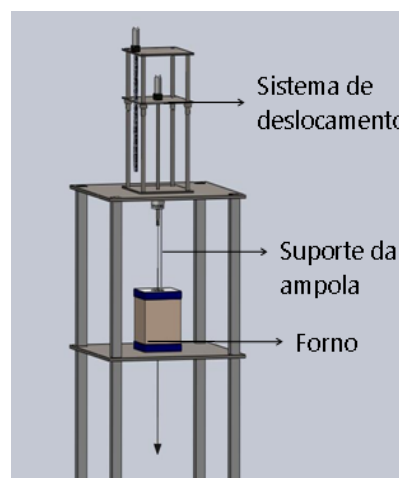
## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Sistema de Crescimento

Cristais ternários de Antimoneto de Gálio e Índio ( $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ) com três composições diferentes de  $x$ , foram obtidos em um equipamento Bridgman desenvolvido no LAM - Laboratório de Materiais, na FENG – Faculdade de Engenharia – PUCRS (Figura 4.1). O sistema de crescimento é composto por um sistema de deslocamento, com um suporte onde é fixada uma ampola de quartzo, selada e evacuada, onde está inserida a carga. A ampola é deslocada na direção vertical de cima para baixo, através de um forno resistivo de 2 kW de potência. Um peso preso na parte inferior da ampola garante a posição vertical durante o processo de fusão e solidificação do material. A Figura 4.2 mostra o perfil térmico do forno e a barra vertical indica a temperatura utilizada no processo ( $750^\circ\text{C}$ ).



(a)



(b)

Figura 4.1. (a) Sistema Bridgman Vertical do LAM- FENG- PUCRS e (b) esquema representativo do equipamento Bridgman Vertical do LAM.

O perfil térmico foi realizado com um termopar tipo-K preso ao sistema de deslocamento com velocidade de 2 mm/h, antes do crescimento dos cristais.

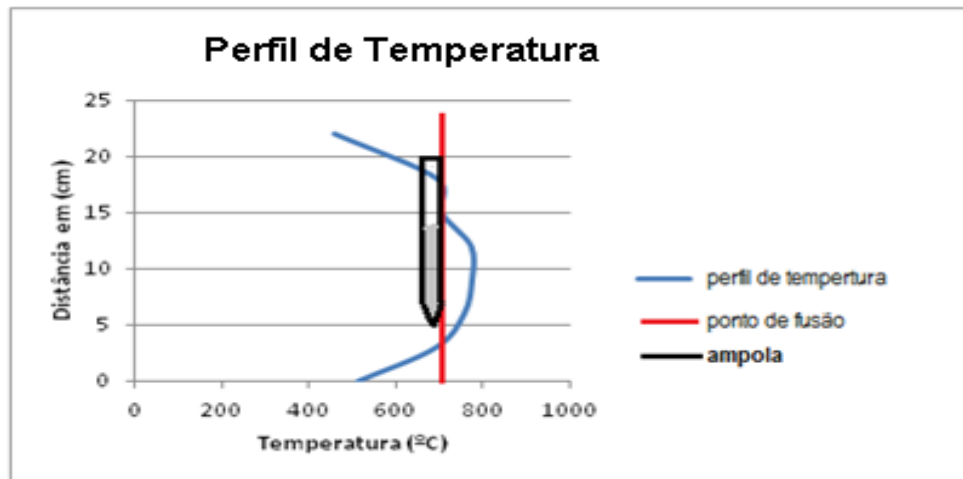


Figura 4.2. Perfil térmico do Forno Bridgman, para temperatura do forno de 750° C.

O sistema de deslocamento responde a uma fonte de tensão, a qual varia continuamente de 2 V até 12 V, sendo que a tensão de 2 V corresponde a 2mm/h.

#### 4.2. Confeção das Ampolas

O quartzo foi material escolhido para a confecção das ampolas, pois possui compatibilidade com as condições de crescimento, com o peso da carga e a temperatura do líquido. A temperatura limite de operação do quartzo é de 1250°C. Além disso, possui baixo índice de contaminação para a temperatura de crescimento do  $Ga_{1-x}In_xSb$  utilizada, uma vez que o crescimento é lento e demorado, aproximadamente 48h para cada cristal. Para testar a influência do formato da ampola na qualidade estrutural dos cristais, foram utilizados os perfis mostrados na Figura 4.3.

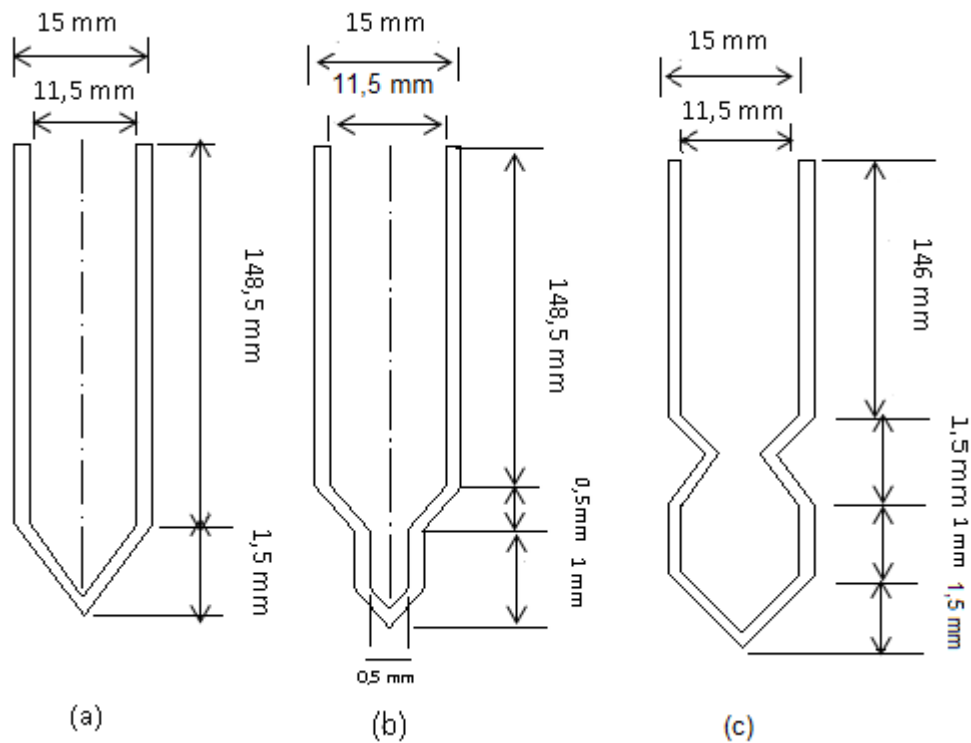


Figura 4.3. Formatos de ampolas utilizados no crescimento de cristal.

A ampola com o fundo cônico (Fig.4.3 a) favorece a competição entre os grãos que se formam na parede da ampola. A ampola com dois diâmetros (Fig.4.3 b) foi utilizada com a finalidade de favorecer que grãos formados no menor diâmetro atuassem como uma semente, efetuando a seleção, eliminando os cristais com orientação cristalina desfavorável em relação ao gradiente térmico. E a ampola com uma constrição (*neck*) (Fig. 4.3c) filtra os cristais indesejáveis que possam ter nucleado nas paredes da ampola, esta mesma técnica também foi utilizada por Heinemann (1995).

### 4.3. Preparação da Carga

Para o crescimento dos cristais foram utilizados cristais de  $Ga_{1-x}In_xSb$  e GaSb policristalinos, sintetizados pelo método Czochralski, Gálio 7N da marca Rhone-Poulenc e Sb 5N da marca Aldrich Chemical Company Inc. e Antimoneto de Índio doado pelo Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Japan.

A carga de  $Ga_{1-x}In_xSb$  e GaSb policristalina foi tratada com uma solução de HCl (ácido clorídrico) 50%, em banho de ultrassom por 10 minutos a fim de remover gorduras e oxidações da superfície e lavadas repetidas vezes com água destilada para a retirada de traços de ácido e posteriormente seca com nitrogênio ultra puro. Após a limpeza as cargas foram inseridas nas ampolas e então lavadas com vácuo e argônio sucessivamente durante 2 horas antes de serem selada sob vácuo.

As cargas de  $Ga_{1-x}In_xSb$  e GaSb utilizadas continham pequenas quantidades de elementos como alumínio (Al), cádmio (Cd) que foram identificados pela análise de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). Na Tabela 4.1 estão apresentados a composição dos cristais, massa da carga e os dopantes presentes.

Tabela 4.1. Composição dos cristais, massa da carga e dopantes presentes.

<b>Cristal</b>	<b>Composição da Carga</b>	<b>Massa da Carga (g)</b>	<b>Concentração de dopantes em átomos/cm<sup>3</sup> medido por EDS</b>
1	$Ga_{0,992}In_{0,008}Sb$	28,6978	Al ( $7,0312 \times 10^{20}$ )
			Cd ( $4,3163 \times 10^{20}$ )
2	$Ga_{0,996}In_{0,003}Sb$	28,0116	Al ( $1,3522 \times 10^{20}$ )
			Cd ( $3,0831 \times 10^{20}$ )
3	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$	28,4759	Al ( $1,00 \times 10^{20}$ )
4	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$	26,3700 (GaSb)	Al ( $1,487 \times 10^{20}$ )
		3,6200 (InSb)	

As ampolas foram mergulhadas em uma solução de limpeza (Extran MA 02 Neutro) por 4h e enxaguadas em água destilada. Em seguida foram mergulhadas em uma solução de HF (ácido fluorídrico) 20% por 4h. Após um novo enxágue, as ampolas foram mergulhadas em água destilada por 30 minutos. Terminado o processo de lavagem, as ampolas foram envolvidas em papel alumínio e colocadas em estufa para secagem por 3h na temperatura de 150°C. Este tratamento visa



amenizar o efeito da parede da ampola na carga e evitar possíveis contaminações (Oliveira, 2001).

#### 4.4. Crescimento de Cristais

##### 4.4.1. Parâmetros do Processo

O processo de crescimento foi realizado num forno Bridgman Vertical em 2 etapas. Nos cristal 1, 2 e 3 partiu-se de uma carga ternária policristalina, na primeira etapa a carga em ampolas seladas foi fundida (Figura 4.4) a temperatura de 750°C e misturada por 6h e solidificada a velocidade de 18 mm/h. Na segunda etapa, no processo de crescimento propriamente dito, a ampola com a carga solidificada foi aquecida até fundir por completo todo o material a temperatura de 750°C e mantida por 1 hora nesta temperatura, para garantir uma distribuição homogênea dos elementos da liga, a temperatura da ampola foi medida com um termopar acoplado ao sistema de deslocamento mantido próximo à ampola durante o crescimento. A ampola (11,5 mm de diâmetro interno e 150 mm de comprimento, Figura 4.4) fixa ao sistema de deslocamento, foi deslocada em direção à zona mais fria do forno dando início ao processo de crescimento.

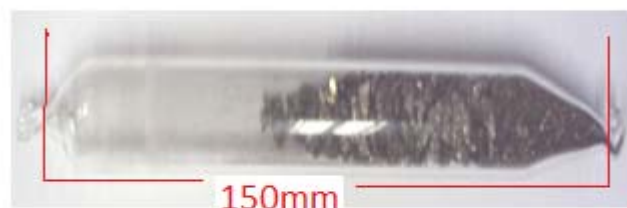


Figura 4.5. Ampola de quartzo com a carga de  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  policristalino. Dimensões de 150 mm de comprimento e 11 mm de largura.

No cristal 4, na primeira etapa foi feita a síntese da liga ternária a partir de GaSb e InSb, os compostos foram fundidos e misturados por 10h a temperatura de 750°C e solidificados a velocidade de 19,9 mm/h. Na segunda etapa a carga solidificada foi aquecida até fundir por completo todo o material a temperatura de 750°C e mantida por 1 hora nesta temperatura, para garantir uma distribuição

homogênea dos elementos da liga. A ampola fixa ao sistema de deslocamento foi deslocada em direção à zona mais fria do forno dando início ao processo de crescimento.

Na Tabela 4.2 estão apresentados os quatro cristais obtidos, a sua composição e a velocidade de crescimento.

Tabela 4.2. Resumo dos quatro cristais obtidos.

<b>Cristal</b>	<b>Composição da Carga</b>	<b>Velocidade de crescimento (mm/h)</b>
1	$\text{Ga}_{0,992}\text{In}_{0,008}\text{Sb}$	18
2	$\text{Ga}_{0,996}\text{In}_{0,003}\text{Sb}$	1,84; 8 e 12,3
3	$\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$	2,41
4	$\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$	2,55

#### 4.5. Caracterização dos Cristais

Após crescimento, os cristais foram retirados da ampola e colados em uma suporte cerâmica a fim de ser cortados num equipamento de corte de marca Logitech modelo AxL1- Corte Anular (Figura 4.5) para posterior caracterização.

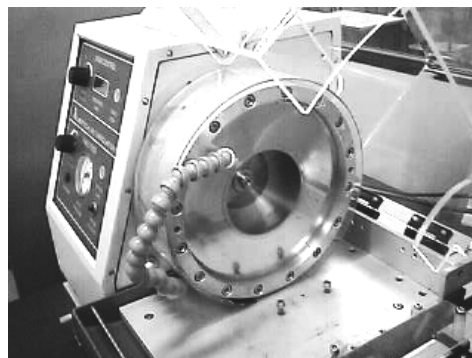


Figura 4.5. Equipamento de corte marca Logitech modelo AXL1- Corte Anular.

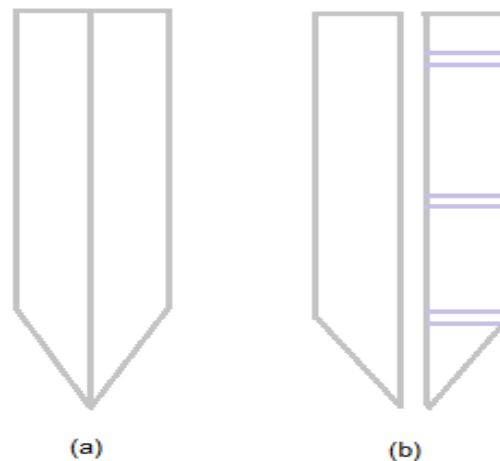


Figura 4.6. Esquema de corte realizados nos cristais de  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ , a) corte longitudinal e b) corte radial.

Os cristais foram cortados primeiramente longitudinalmente, para análise composicional ao longo da direção de crescimento e depois transversalmente para uma segunda análise composicional e para as medidas elétricas, conforme é mostrado na Figura 4.6. Após o corte os cristais previamente lixados com uma sequência de lixas d'água, seguindo a granulometria 400-600-1200-2000 grão/pol<sup>2</sup>. Em seguida foram polidos com uma mistura de sílica coloidal com hipoclorito de sódio. O hipoclorito de sódio serve para gelificar a sílica durante a operação de polimento formando uma pasta. A sílica gelificada mantém os resíduos do polimento em suspensão, fazendo com que estes não fiquem presas ao pano de polir diminuindo assim a probabilidade de riscos na superfície das amostras (Dedavid, 1994).

#### 4.5.1. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A Espectrometria de Energia Dispersiva é uma técnica não destrutiva, do ponto de vista da cristalografia cujo limite de detecção, em equipamentos convencionais, se estabelece do boro ( $Z= 5$ ) ao urânio ( $Z= 92$ ), sendo a concentração mínima 1,2% para elementos leves e de até a 1,0% para elementos pesados. Porém, alguns fabricantes sugerem, por segurança, considerar como limite

inferior de detecção o elemento sódio ( $Z=11$ ), devido às limitações físicas estabelecidas pela técnica para elementos com baixo número atômico (Goldstein,1992). O espectro apresentado muitas vezes indica elementos com concentrações inferiores a 1%, porém, estando fora do limite de detecção deve ser considerado apenas como “existente”. A porcentagem total dos elementos (em peso ou atômica) é calculada pelo *software* do equipamento sobre todos os elementos detectados, incluídos aqueles que estão fora do limite de detecção estabelecido. Por isso, é recomendado considerar os resultados obtidos por EDS como qualitativos.

EDS considera o princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ) pela relação (Equação 4.1)

$$E=h\nu, \tag{4.1}$$

Onde  $h$  é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-x atingem o detector de EDS quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo (Dedavid, 2007). Apesar de ser considerada uma análise qualitativa, a microanálise por EDS é largamente utilizada para verificação por comparação da variação de soluto ao longo dos cristais (Metric et al.,2005). Isto é , quando se utiliza os mesmos parâmetros em uma superfície plana, com baixa rugosidade ou pelo mesmo com a mesma altura em relação à porta amostra (mesa) do MEV.

Nas análises por EDS nos cristais, foram utilizados sempre os mesmos parâmetros de trabalhos, isto é, tensão de aceleração de 20 kV, spot de 4.0, distância de trabalho fator 10 e número de contagens de partículas entre 1700-1900, a fim de garantir a precisão na comparação das análises.

As análises por EDS foram realizadas na seção longitudinal e radial dos cristais, utilizando um espectrômetro acoplado a um Microscópio Philips® XL30 do CEMM- Centro de Microscopia e Microanálise da PUCRS.

#### 4.5.2. Fluorescência de Raio-X

A fim de determinar a concentração de elementos dopantes e do índio, foram efetuadas análises em amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ , por meio da técnica de fluorescência de raios-X, utilizando-se um Espectrômetro de Fluorescência de Raio-x marca Shimadzu® WXRF-1800. As análises de fluorescência foram realizadas no GEPSI (Grupo de estudo em Superfícies e Interface do PGETEMA-FAFIS PUCRS).

#### 4.5.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-OES)

O ICP-OES é frequentemente utilizado para análise de grandes quantidades de amostras líquidas ou sólidas dissolvidas em líquido. Na técnica a amostra é normalmente introduzida como solução, é nebulizada na forma de um fino aerossol e posteriormente é transportado para o centro do plasma onde sofre dessolvatação e vaporização em nível molecular e dissociação em átomos, sendo alguns deles ionizados, tornando-se excitados no plasma para emitir radiação eletromagnética (luz). Cada elemento emite um espectro característico na região ultravioleta e visível. A intensidade da luz e de comprimento de onda característico é proporcional à concentração do referido elemento na amostra o que permite identificar e quantificar elementos específicos (Brundle et al, 1992; Ferrarini, 2007).

As amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  foram digeridas em uma solução ácida de 5 mL de HCl + 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  + 10 mL de  $\text{HNO}_3$  sob aquecimento, chegou-se a esta solução depois de varias tentativas de digestão.

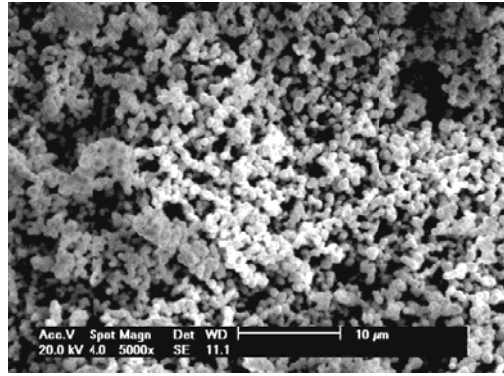


Figura 4.7. Precipitado de Sb.

Foi observado que com maior concentração de ácido o Sb precipitava. A Figura 4.7 mostra o precipitado do Sb obtido por MEV.

#### 4.5.4. Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia óptica foi empregada para a avaliação de defeitos formados durante o crescimento de cristal. Esta técnica permite a análise de grandes áreas, além de ser de simples operação, rápida e pouco dispendiosa.

Para a visualização de defeitos no microscópio óptico é necessário que a superfície a ser analisada esteja bem plana e que haja um bom contraste entre os componentes da microestrutura. O contraste foi obtido mediante ataque químico com uma solução de 10 ml de  $H_2O_2$  + 10 ml de  $H_2SO_4$ . A imagem é então formada porque a luz que incide sobre a amostra é refletida em diferentes direções, o que faz com que os raios refletidos apresentem diferentes intensidades de brilho.

A análise foi realizada utilizando-se o Microscópio Óptico Olympus acoplado a um sistema de digitalização e análise de imagem no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LAMETT) da FENG da PUCRS.

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura foram feitas em um Microscópio Philips XL30 do CEMM- Centro de Microscopia e Microanálise da PUCRS.

#### 4.5.5. Medidas de Resistividade, Mobilidade e Portadores de Carga

O método de Van der Pauw foi utilizado para as medições de resistividade, e efeito Hall, segundo a norma ASTM F76 de 2011. Esta técnica permite que se obtenha a resistência de folha, sem a necessidade de correção devido à forma geométrica de sua superfície (Baranauskas, 1989). A Figura 4.8 apresenta uma representação esquemática da diferença de potencial, ou voltagem Hall ( $V_H$ ) em uma amostra quando uma corrente  $I$  é aplicada sob um campo magnético transversal.

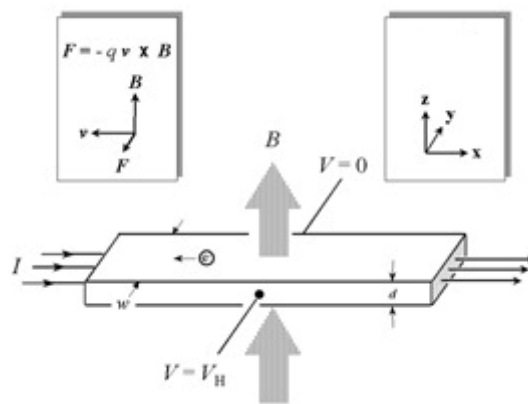


Figura 4.8. Representação da medida de efeito Hall pelo método Van der Pauw (Nist, 2012).

Este método fornece a resistência de folha da amostra, o número de portadores de carga, a mobilidade e a condutividade. Com estes dados foi possível encontrar a resistividade elétrica ( $\rho$ ), a densidade de portadores, e a condutividade do cristal.

Para tal, foram preparadas laminas de amostras do inicio, meio e final do cristal. As amostras foram seccionadas em uma maquina de corte (Figura 4.5), lixadas com lixas d'água, seguindo a granulometria de 400, 600, 1200 e 2000 grão/pol<sup>2</sup> para remover as marcas produzidas pela lamina de corte, até que o comprimento fosse maior que 15 vezes a espessura ( $l \geq 15t$ ) e polidos com uma mistura de sílica coloidal com hipoclorito de sódio como mostra a Figura 4.9.

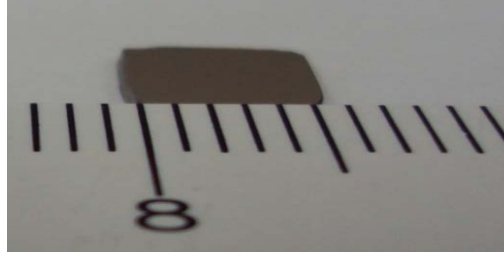
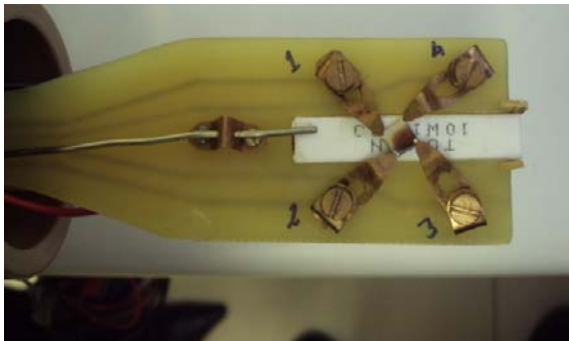
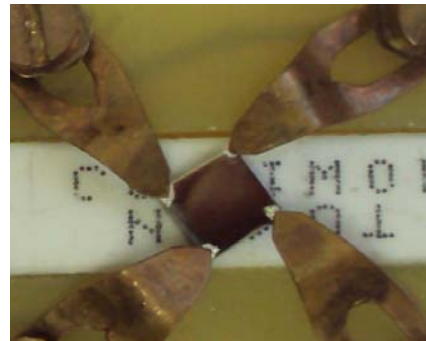


Figura 4.9. Amostra pronta para a realização das medidas elétricas.



(a)



(b)

Figura 4.10. (a) Porta amostra utilizado para medição de resistividade e efeito Hall. (b) detalhe do contato entre a amostra e o sistema. Fonte: NUCLEMAT.

Medida do efeito Hall pelo Método de Van der Pauw foi realizada a temperatura ambiente, utilizando-se amálgamas de Gálio-Índio como solda entre o contato de cobre-berílio (Figura 4.10), num sistema desenvolvido pelo grupo de pesquisa NUCLEMAT do PGETEMA-FENG- PUCRS (França, 2012).



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

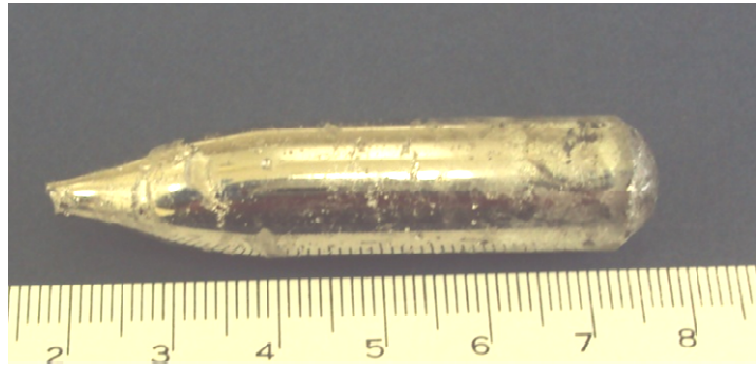
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com o crescimento e caracterização de quatro cristais ternários, crescidos a partir da fase líquida através do método Bridgman Vertical.

### 5.1. Cristais de $Ga_{1-x}In_xSb$ Obtidos pelo Método Bridgman Vertical

Foram obtidos quatro cristais com diferente composição de  $x$ , respectivamente,  $Ga_{0,992}In_{0,008}Sb$ ,  $Ga_{0,996}In_{0,003}Sb$ ,  $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$  e  $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$  pelo método Bridgman Vertical. Estes cristais foram denominados de cristal 1, cristal 2, cristal 3 e cristal 4, obedecendo a ordem de crescimento. Os cristais 1 e 3 com comprimento de 60 mm e 65 mm, foram crescidos na ampola de fundo cônica (Figura 4.3 a) descrita na seção 4.2, nas velocidades de 18 mm/h e 2,41 mm/h.

A alta velocidade de crescimento do cristal 1 devido ao fato de esta ser a mínima velocidade atingida inicialmente pelo sistema de deslocamento. Procedeu a substituição do motor microreductor do sistema de deslocamento onde se conseguiu atingir velocidade relativamente menor para os crescimentos subsequentes.

O cristal 2 com 75 mm de comprimento foi crescido na ampola com uma constricção (Fig.4.3c), com diferentes velocidades, 1,84mm/h, 8 mm/h e 12,3 mm/h. E o cristal 4 apresentando 60 mm, foi crescido na ampola com dois diâmetros (Figura 4.3b) na velocidade de 2,55 mm/h. A Figura 5.1 mostra as imagens dos quatro cristais obtidos.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.1. Cristais obtidos pelo Método Bridgman Vertical, (a)  $\text{Ga}_{0,992}\text{In}_{0,008}\text{Sb}$ , (b)  $\text{Ga}_{0,992}\text{In}_{0,003}\text{Sb}$ , (c)  $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$  e (d)  $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$ .

A Figura 5.2 mostra a imagem do corte longitudinal no cristal 1, onde pode ser observada uma mudança de estrutura no final de cristal (Figura 5.2 b), esta região foi analisado no MEV por meio de imagem BSE (Figura 5.2 c). Essa mudança estrutural no final do cristal indica a presença de diferentes fases, evidenciada na imagem BSE.

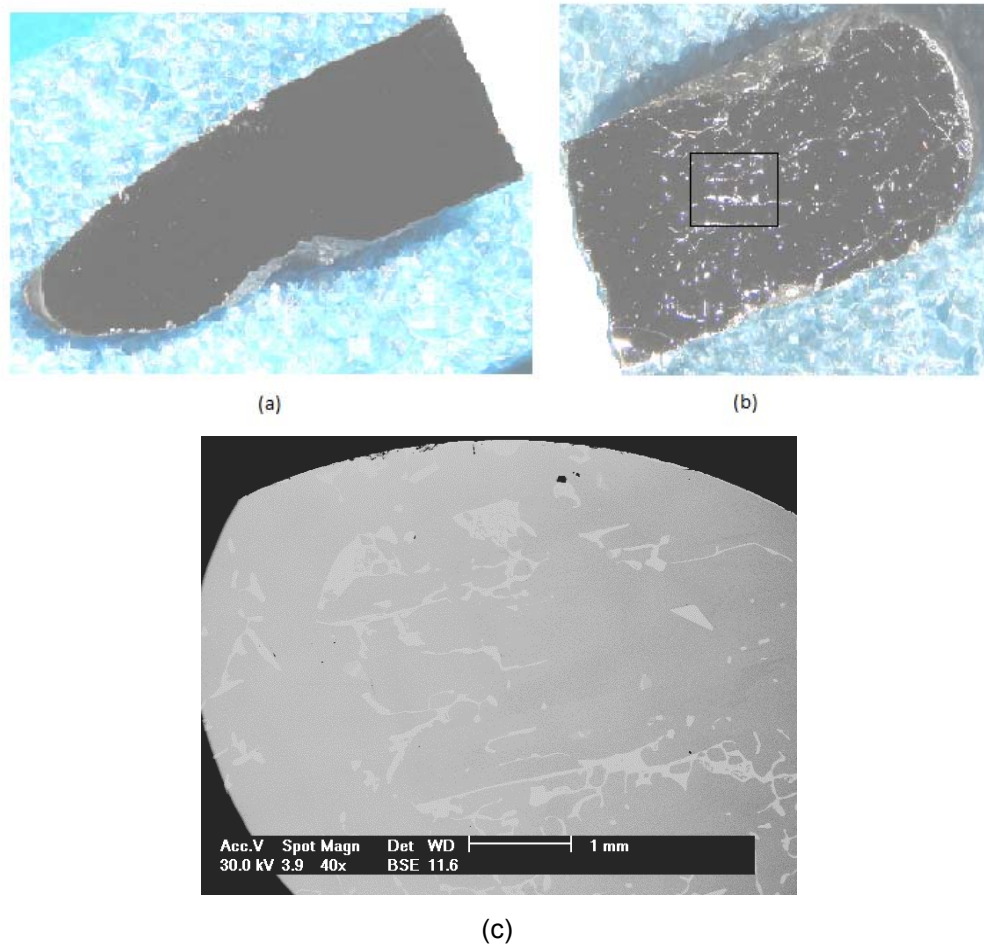


Figura 5.2. Imagem do corte longitudinal do cristal 1 (a) parte inicial, (b) parte final e (c) micrografia do final do cristal.

A Figura 5.3 mostra imagem do corte longitudinal no cristal 2, onde pode ser observada uma mudança de estrutura a partir do meio de cristal, a área destacada na Figura 5.3 b foi analisada no MEV por meio de imagem BSE.

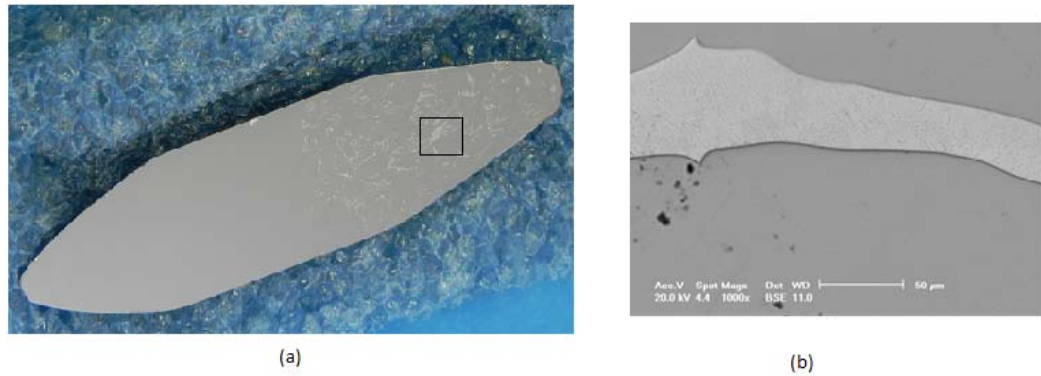


Figura 5.3. (a) Imagem do corte longitudinal do cristal 2 e (b) micrografia do final do cristal.

A Figura 5.4 ilustra a imagem do corte longitudinal no cristal 3, onde pode ser observada áreas mais claras no final do cristal caracterizando a mudança de estrutura nesta região, a fissura apresentada pelo cristal foi produzida no processo de corte, a área destacada foi analisada no MEV por meio de imagem BSE (Figura 5.4 b).

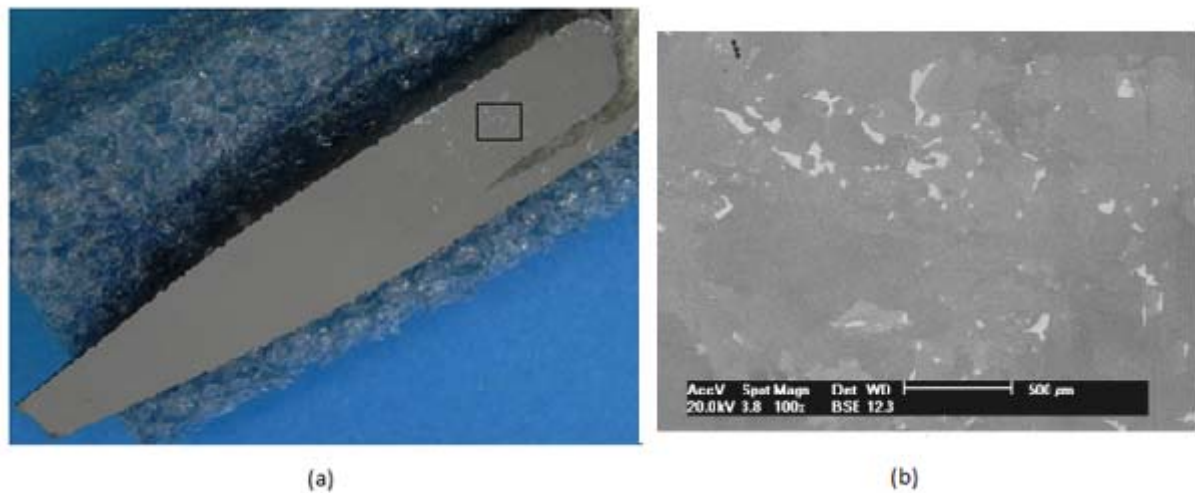


Figura 5.4. (a) Imagem do corte longitudinal do cristal 3 e (b) micrografia do final do cristal.

A Figura 5.5 ilustra a imagem do corte longitudinal no cristal 4, onde pode ser observada áreas mais claras a partir no meio do cristal caracterizando a mudança de

estrutura nestas regiões, a área destacada foi analisada no MEV por meio de imagem BSE (Figura 5.5 b).

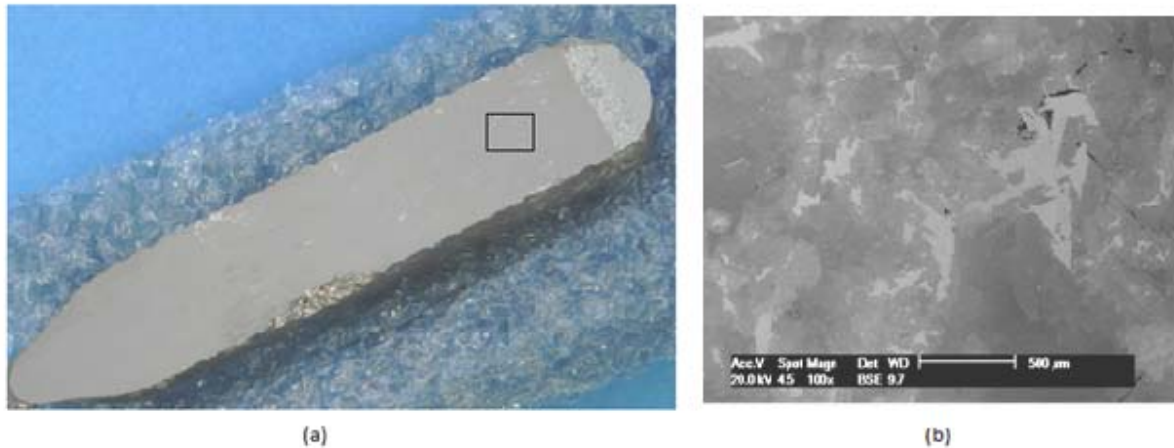


Figura 5.5. (a) Imagem do corte longitudinal do cristal 3 e (b) micrografia do final do cristal.

As fases mais claras encontradas nas micrografias feitas nos cristais (regiões cinza mais claras) são regiões com maior concentração de In. Estas áreas ricas em In contêm geralmente inclusões de Sb puros, caracterizando heterogeneidade composicional nessas áreas (Vincent, 2006).

## 5.2. Espectroscopia por Dispersão de Energia

A distribuição do índio (In) e dos elementos dopantes, cádmio (Cd) e alumínio (Al), ao longo do cristal foi analisada por EDS. Para melhor entendimento dos resultados obtidos optou-se pela descrição individual de cada cristal.

### 5.2.1. Cristal 1 ( $\text{Ga}_{0,992}\text{In}_{0,008}\text{Sb}$ )

Na Tabela 5.1 é apresentada a composição média do cristal 1 analisado longitudinalmente. Foram analisados vinte e nove pontos equidistantes entre si. Foram encontradas algumas impurezas como ferro (Fe) e silício (Si).

Tabela 5.1. Composição media longitudinal em % atômico do cristal 1 obtida por EDS.

Elemento % at	Ga	Sb	In	Cd	Al	Fe*	Si*
Média	48,82	48,49	0,40	0,24	0,34	0,44	0,44
Desvio padrão	±2,46	±2,29	±0,15	±0,16	±0,14	±0,12	±0,28

(\*)impurezas

A Figura 5.6 mostra a distribuição do In no cristal 1, analisando a Figura nota-se que o In se distribuiu heterogeneamente ao longo de todo o cristal, apresentando maior concentração no início e no final do cristal. O In apresenta coeficiente de segregação de equilíbrio igual a unidade ( $K_0=1$ ) e teria que apresentar a mesma concentração ao longo de todo o cristal, mas se observa grande variação composicional do mesmo no cristal, tendo a sua concentração diminuído no meio do cristal.

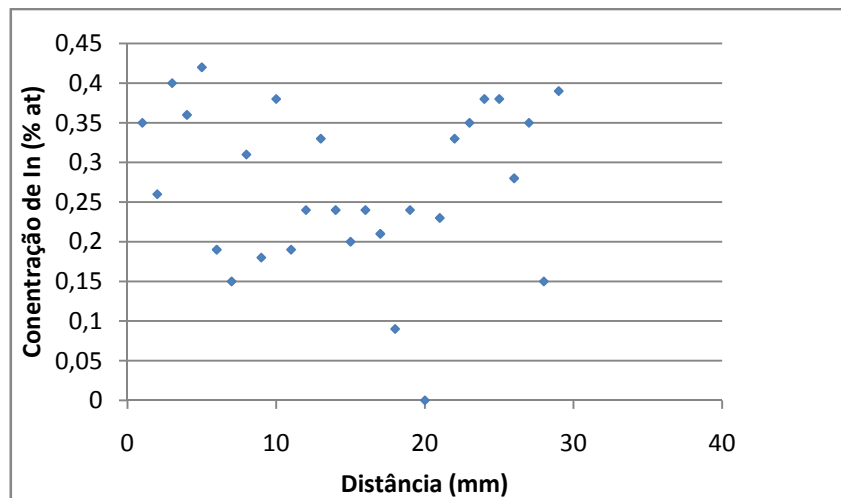


Figura 5.6. Distribuição longitudinal de índio no cristal 1.

A Figura 5.7 mostra a distribuição longitudinal dos elementos dopantes, Cd e Al ao longo do cristal. Analisando a Figura 5.7, pode se observar que Al se distribuiu heterogeneamente ao longo do cristal. Sendo o coeficiente de segregação do Al maior que a unidade ( $K_0=1,05-1,59$ ), o mesmo deveria apresentar maior incorporação no início do cristal segregando para o sólido.

O Cd apresentando coeficiente de segregação do equilíbrio menor que a unidade ( $K_0=0,02$ ), deveria segregar-se para o líquido e apresentar maior incorporação no final do cristal, mas o que se observou foi a distribuição de forma constante ao longo de todo o cristal.

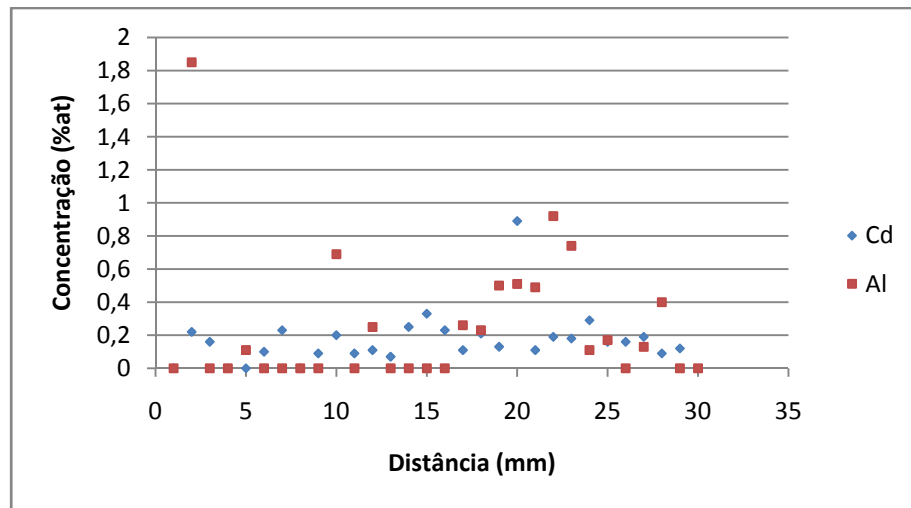


Figura 5.7. Distribuição longitudinal de alumínio e cádmio no Cristal 1.

A média dos pontos analisados radialmente está apresentada na Tabela 5.2. Foram analisados nove pontos equidistantes em amostras no início, meio e final do cristal. Observa-se na Tabela 5.2 o aumento da concentração de In e a diminuição da concentração do Al no final do cristal. Outros elementos como Ga, Sb e Cd se mantiveram praticamente constantes.

Tabela 5.2. Composição média radial em % atômico do cristal 1, obtida por EDS

Elementos (% at)	Ga	Sb	In	Cd	Al	Fe*	Si*
Início do cristal	49,04 ±0,66	48,54±0,65	0,72±0,09	0,24±0,11	0,42±0,15	0,52± 0,12	0,50±0,20
Meio do cristal	49,82±0,66	47,46±0,41	0,76±0,13	0,26±0,15	0,49±0,19	0,56±0,19	0,64±0,22
Final do cristal	49,09±0,95	48,11±0,71	0,96±0,17	0,24±0,09	0,37±0,13	0,61±0,16	0,63±0,16

(\*) Impurezas

A distribuição radial do In no cristal 1 esta representada na Figura 5.8. A semelhança da distribuição longitudinal o In se distribui heterogeneamente no inicio, meio e no final do cristal, tendo a sua concentração aumentada no final, o que caracteriza a segregação do mesmo para o final do cristal. Na Figura 5.9 esta apresentada a distribuição radial do Al e do Cd no cristal 1.

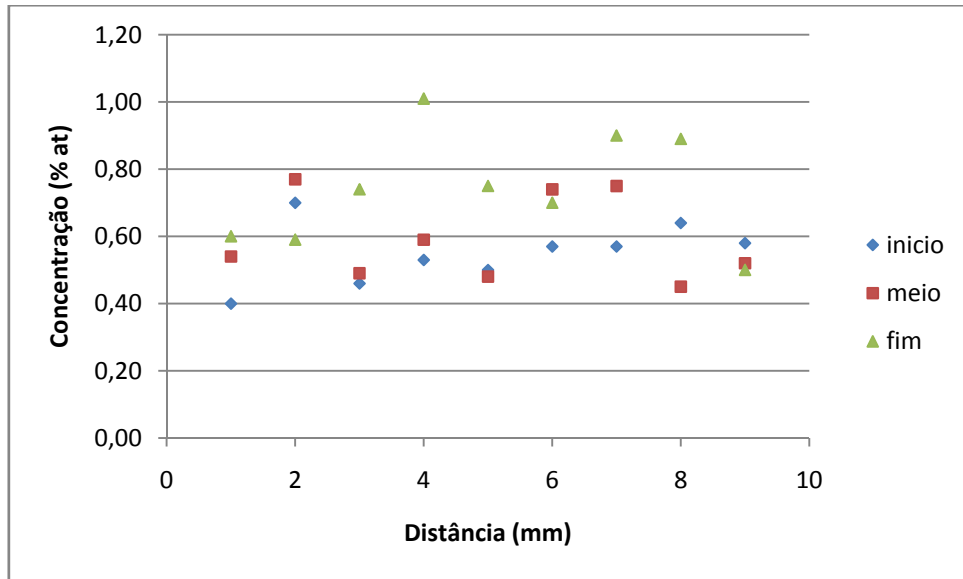


Figura 5.8. Distribuição radial do índio no Cristal 1.

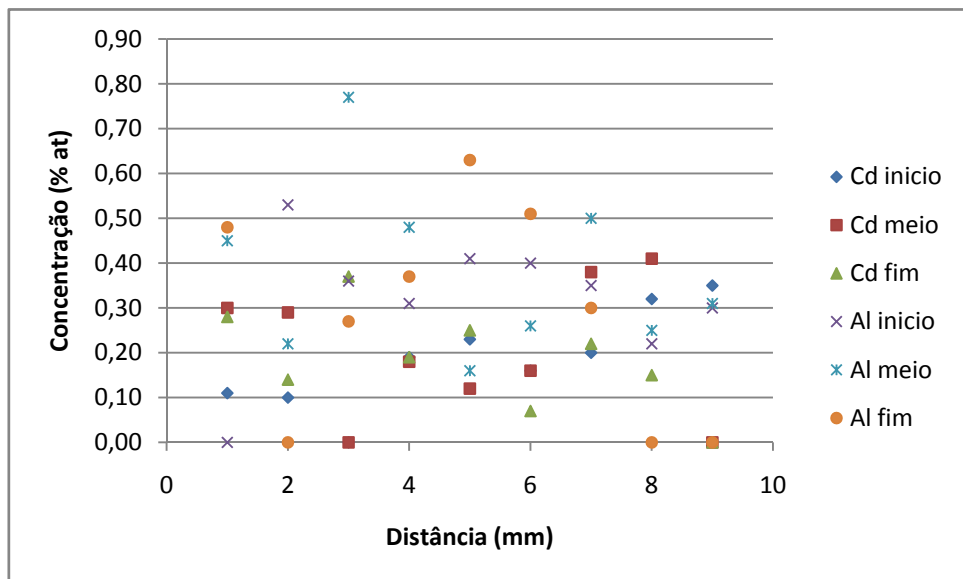


Figura 5.9. Distribuição radial do alumínio e do cádmio no Cristal 1.



O Al e Cd se apresentaram de forma dispersa no início, meio e no final do cristal no sentido radial.

A incorporação do soluto está intimamente relacionada com o coeficiente de segregação efetivo ( $k_{\text{eff}}$ ), que por sua vez, depende de vários parâmetros que se impõem durante o crescimento de um cristal de acordo com a Equação 3.7 (descrita na seção 3.2.2.2) e, portanto, será diferente do coeficiente de segregação no equilíbrio ( $K_0$ ). Outro parâmetro que define a concentração do dopante incorporado no cristal é a velocidade de avanço da interface sólido líquido e a homogeneidade do líquido.

A distribuição de In, Cd e Al ao longo do cristal 1 foi aproximada pela relação de Pfann (Equação 3.8, descrita na seção 3.2.2.2 ). Os dados experimentais foram ajustados graficamente à equação e são mostrados nas Figuras 5.10 e 5.11. O valor do coeficiente de segregação efetivo ( $K_{\text{eff}}$ ) do In é de 0,21, 0,15 para o Cd e 0,26 para o Al.

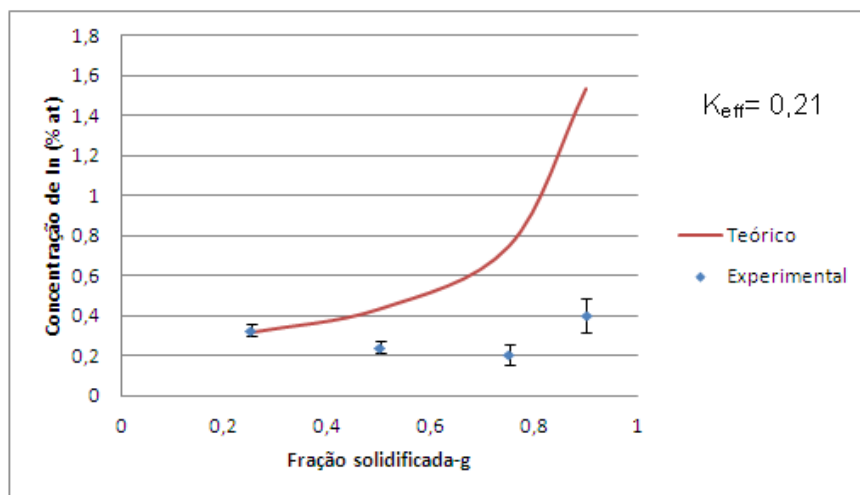


Figura 5.10. Curvas teórica e experimental da distribuição do índio em relação à fração solidificada no cristal 1.

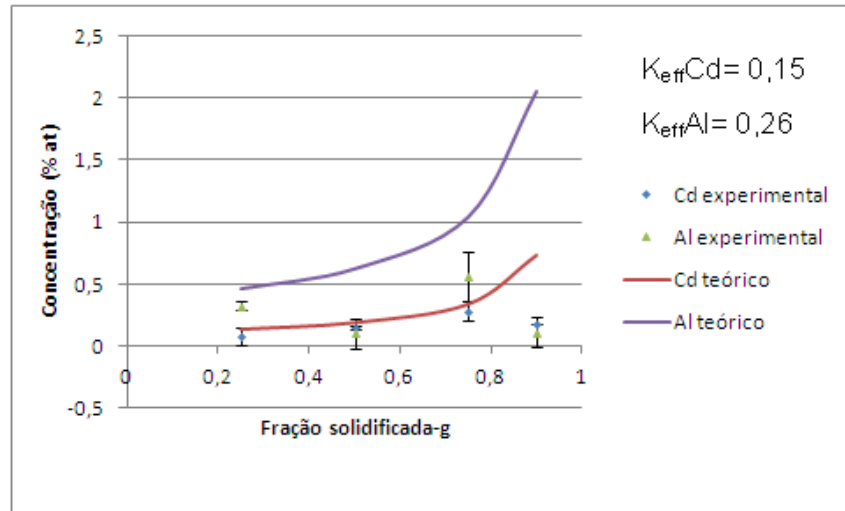


Figura 5.11. Curvas teóricas e experimentais da distribuição do alumínio e do cádmio em relação à fração solidificada no cristal 1.

Observa-se, que pelos resultados apresentados nas Figuras 5.10 e 5.11 que as concentrações teóricas se afastam das concentrações experimentais, isso porque na relação de Pfann se assume que a concentração inicial ( $C_0$ ) é uniforme, que é independente da fração solidificada ( $g$ ), que a difusão no estado sólido pode ser negligenciada, e que o componente considerado só é transportado através do líquido, quando na prática isso não ocorre, ou seja, a distribuição de In, Cd e Al não ocorreu de acordo com a relação de Pfann.

### 5.2.2. Cristal 2 ( $Ga_{0,996}In_{0,003}Sb$ )

Na Tabela 5.3 é apresentada a composição média de todo o cristal 2 analisado longitudinalmente. Foram analisados cinquenta e cinco pontos equidistantes entre si. O Fe aparece com impureza.

Tabela 5.3. Composição média longitudinal em % atômico no cristal 2, obtida por EDS.

Elementos (% at)	Ga	Sb	In	Cd	Al	Fe*
Média	48,34	48,25	0,21	1,51	0,50	0,51
Desvio padrão	±3,60	±2,35	±0,11	±0,13	±0,20	±0,14

(\*) Impureza

A Figura 5.12 mostra a distribuição do In no cristal 2, analisando a Figura pode-se observar que o In se distribuiu heterogeneamente ao longo de todo o cristal, apresentando maior composição no meio do cristal. A distribuição longitudinal do Al e do Cd no cristal 2 estão apresentadas nas Figura 5.13.

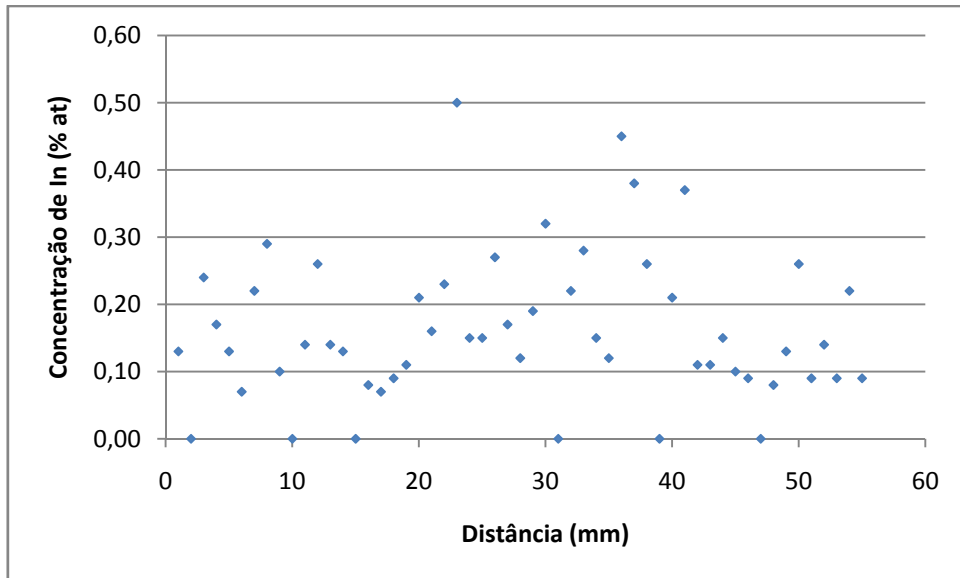


Figura 5.12. Distribuição longitudinal do índio no Cristal 2.

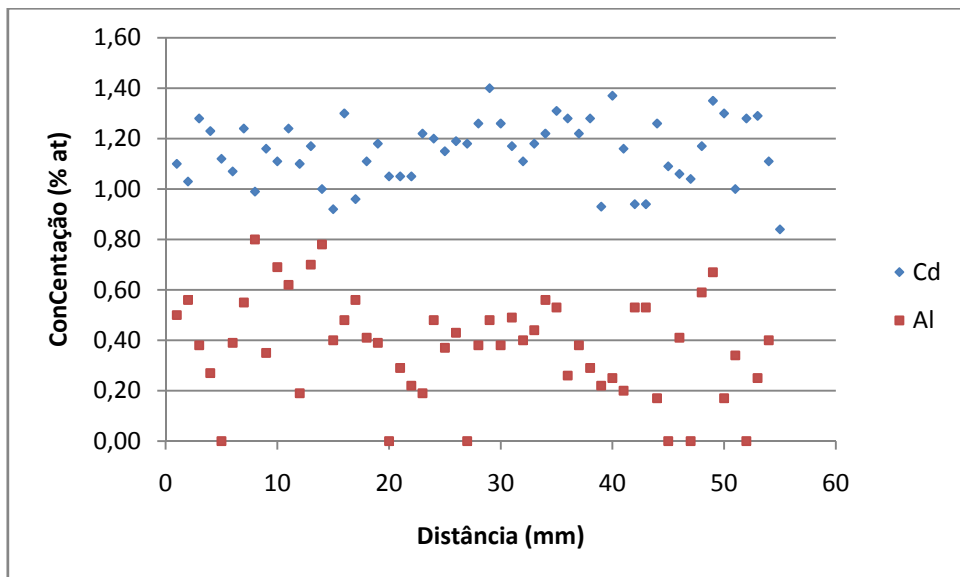


Figura 5.13. Distribuição longitudinal do alumínio e do cádmio no Cristal 2.

Ao analisar a Figura 5.13, nota-se que Cd se distribuiu de forma constante ao longo de todo o cristal 2, já o Al se dispersou por todo o cristal apresentando um decréscimo da concentração no meio do mesmo.

A média dos pontos analisados radialmente no cristal 1 está apresentada na Tabela 5.4. Foram analisados nove pontos equidistantes em amostras no início, meio e final do cristal. A concentração do In e do Ga diminuíram, já a do Al e do Cd aumentaram no final do cristal o Sb se manteve quase que constante.

Tabela 5.4. Composição média radial em % atômico do cristal 2, obtida por EDS.

<b>Elementos (% at)</b>	<b>Ga</b>	<b>Sb</b>	<b>In</b>	<b>Cd</b>	<b>Al</b>	<b>Fe*</b>
Início do cristal	49,70± 0,56	48,83±0,53	0,34±0,03	0,24±0,06	0,50±0,12	0,39±0,15
Meio do cristal	49,40± 0,98	49,10± 0,53	0,41±0,08	0,35±0,05	0,42±0,04	0,26±0,07
Final do cristal	47,84±3,04	49,2±1,63	0,19±0,07	1,57±0,09	0,68±0,18	0,62±0,11

(\*) Impurezas

A distribuição radial de In no cristal 2 é apresentada na Figura 5.14. Observando a Figura 5.14 pode-se notar grande variação concentração de In no início, no meio e no final do cristal, tendo a mesma, aumentado no meio e diminuído no final em relação ao início do cristal. O cristal 2 foi crescido com diferentes velocidades, no início do cristal a velocidade foi de 1,84mm/h, no meio a velocidade foi de 8 mm/h e no final a velocidade foi 12,3 mm/h. A mudança de velocidade pode ser uma das justificativas para o aumento da concentração do meio e diminuição no final do cristal. A distribuição radial do Al e do Cd no cristal 2 está apresentada na Figura 5.15.

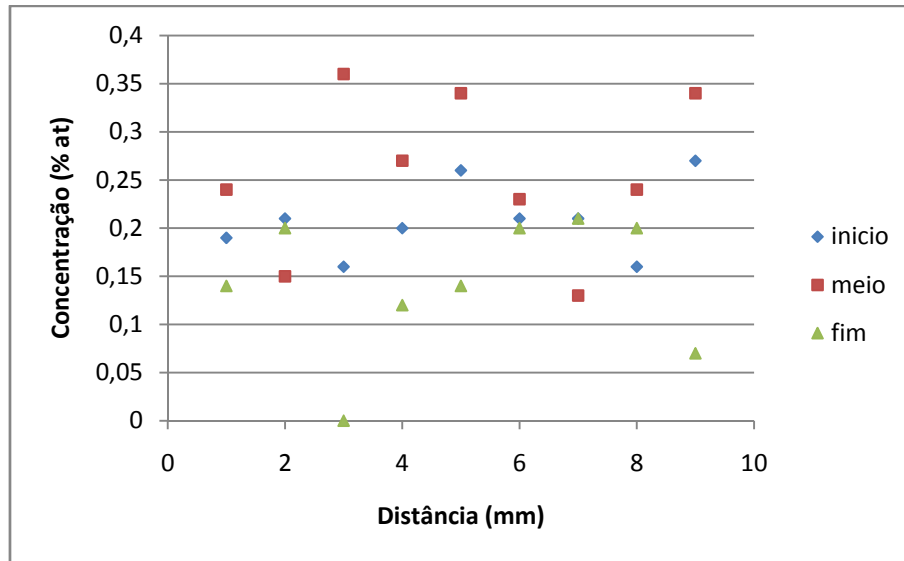


Figura 5.14. Distribuição radial de índio no início, meio e final do Cristal 2.

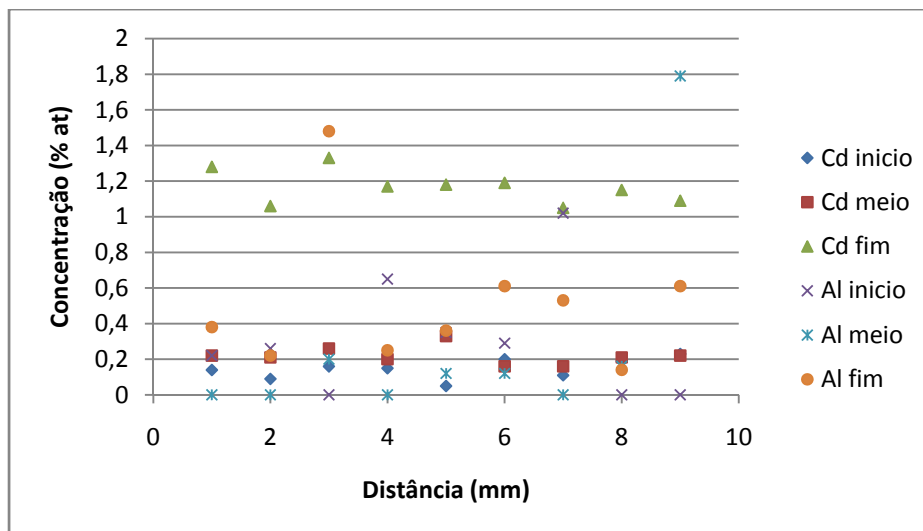


Figura 5.15. Distribuição radial do alumínio e do cádmio no Cristal 2.

Em relação à distribuição radial (Figura 5.15), o Cd a semelhança da distribuição longitudinal se apresentou de forma constante no início, no meio e no final do cristal. Já o Al se distribui dispersamente no início, no meio e no final do cristal.

Os dados experimentais da distribuição de In, Cd e Al ao longo no cristal 2 ajustados graficamente à relação de Pfann são mostrados nas Figuras 5.16 e 5.17.

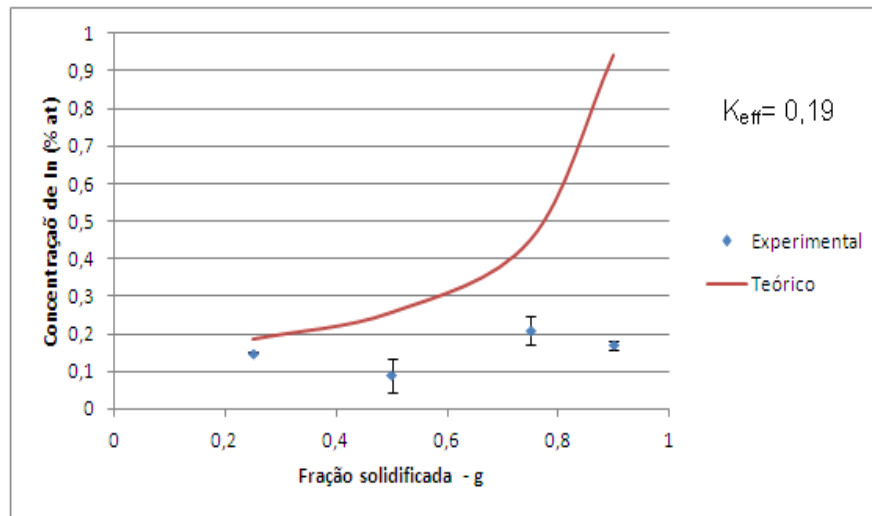


Figura 5.16. Curvas teórica e experimental da distribuição do índio em relação a fração solidificada no cristal 2.

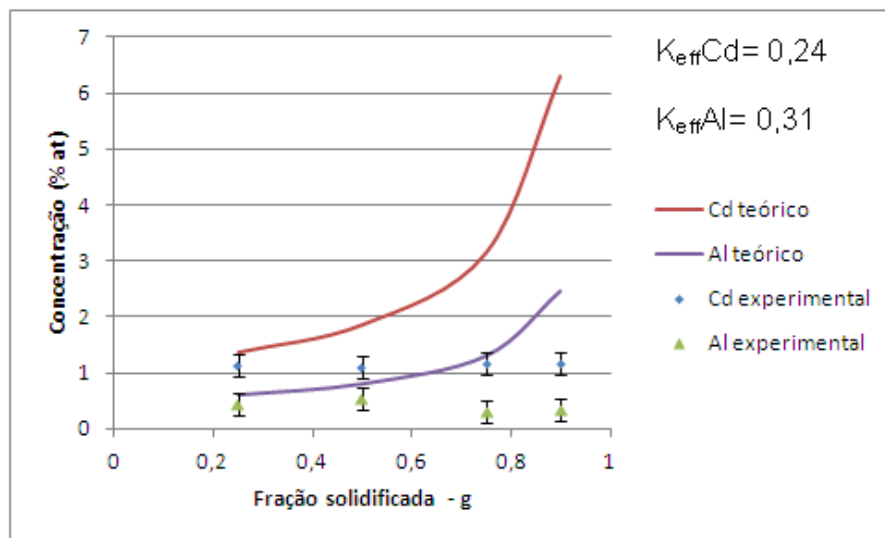


Figura 5.17. Curvas teóricas e experimentais da distribuição do alumínio e do cádmio em relação a fração solidificada no cristal 2.

O valor do coeficiente de segregação efetivo ( $K_{\text{eff}}$ ) do In é de 0,19, 0,24 para o Cd e 0,31 para o Al.

### 5.2.3. Cristal 3 ( $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$ )

Na Tabela 5.5 é apresentada a composição média de todo o cristal 3 analisado longitudinalmente. Foram analisados quarenta e quatro pontos equidistantes entre si. O Fe e Si aparecem com impureza, cabe destacar a presença de Cd, apesar do cristal não ter sido dopando com o mesmo.

Tabela 5.5. Composição média longitudinal em % atômico no cristal 3 obtida por EDS.

Elementos (% at)	Ga	Sb	In	Cd	Al	Fe*	Si*
Média	46,35	48,18	2,52	1,50	0,45	0,57	0,63
Desvio padrão	±2,04	±1,04	±1,13	0,12	±0,25	±0,13	±0,30

(\*) Impurezas

A Figura 5.18 mostra a distribuição longitudinal do In no cristal 3, observando a Figura nota-se que o In se distribuiu de forma constante até ao meio do cristal, no final do cristal se dispersou e houve o aumento da sua concentração, caracterizando a segregação do mesmo para final. A distribuição longitudinal do Al e do Cd no cristal 3 pode ser observada na Figura 5.19.

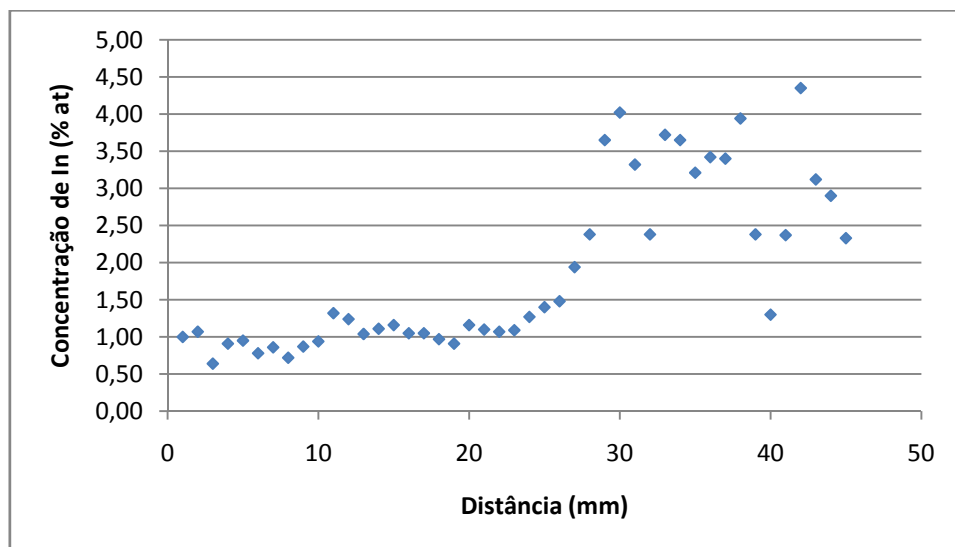


Figura 5.18. Distribuição longitudinal do índio no Cristal 3.

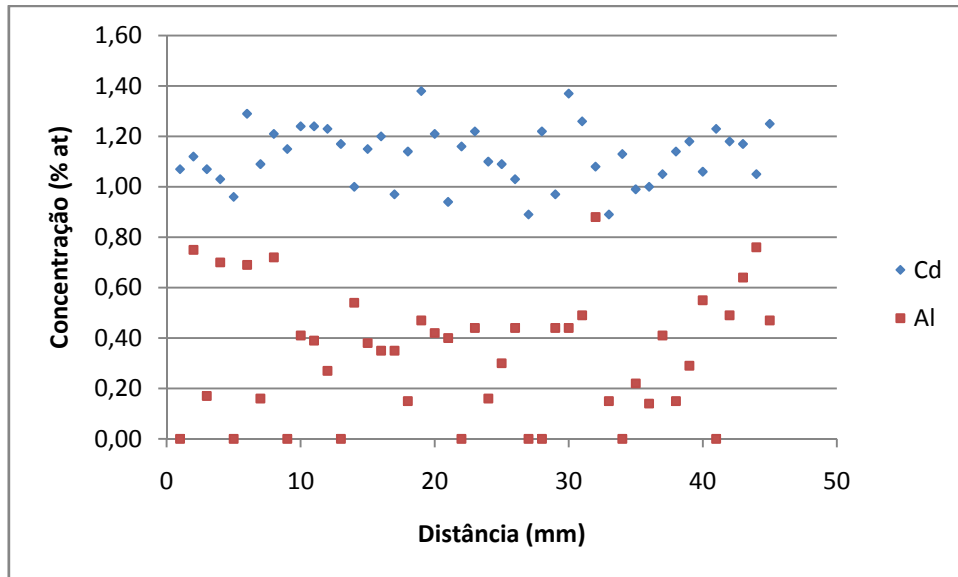


Figura 5.19. Distribuição longitudinal do alumínio e do cádmio do Cristal 3.

O Cd novamente se distribui de forma constante ao longo de todo o cristal. O Al em comparação ao Cd se apresentou mais disperso e se distribui ao longo de todo o cristal (Figura 5.19).

A média dos pontos analisados radialmente está apresentada na Tabela 5.6. Foram analisados nove pontos equidistantes em amostras de início, meio e final do cristal. A concentração do Ga diminui, do In, do Cd e Sb aumentaram no final em relação ao início e meio do cristal e a do Al no final diminui em relação ao início do cristal. A distribuição radial do In está apresentada na Figura 5.20.

Tabela 5.6. Composição média radial em % atômico do cristal 3 obtida por EDS.

Elementos (% at)	Ga	Sb	In	Cd	Al	Fe*	Si*
Início do cristal	48,85±0,61	47,69±0,63	1,67±0,08	0,33±0,09	0,37±0,19	0,49±0,21	0,60±0,27
Meio do cristal	48,67±0,82	48,00±0,49	1,73±0,09	0,35±0,12	0,23±0,10	0,58±0,10	0,45±0,14
Final do cristal	43,30±2,21	49,55±0,69	5,32±1,00	0,36±0,18	0,32±0,16	0,60±0,12	0,54±0,18

(\*) Impurezas



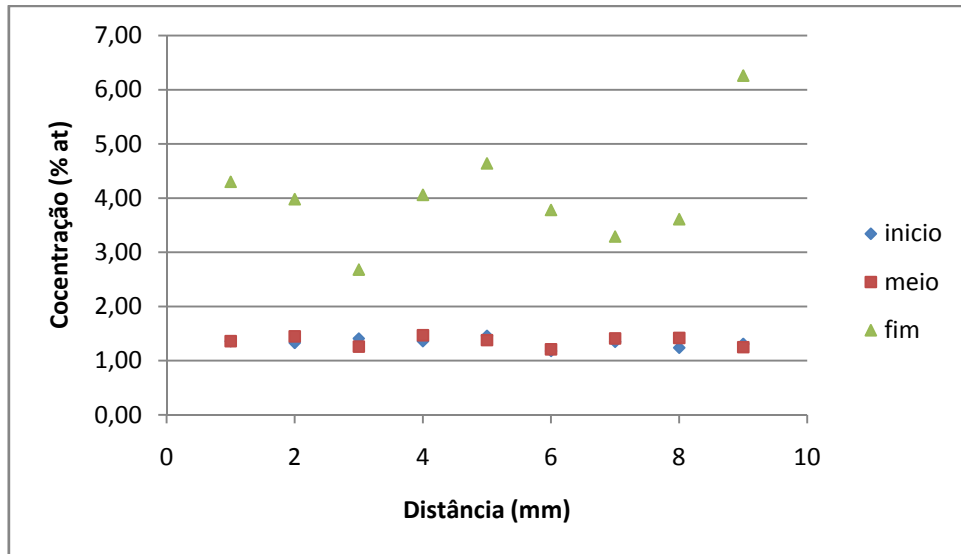


Figura 5.20. Distribuição radial do índio do Cristal 3.

O In se distribui homogeneamente no início e no meio do cristal, já no final semelhança da distribuição longitudinal se dispersou e a sua concentração aumentou. Na Figura 5.21 está apresentada as distribuições radial do Al e do Cd no cristal 3.

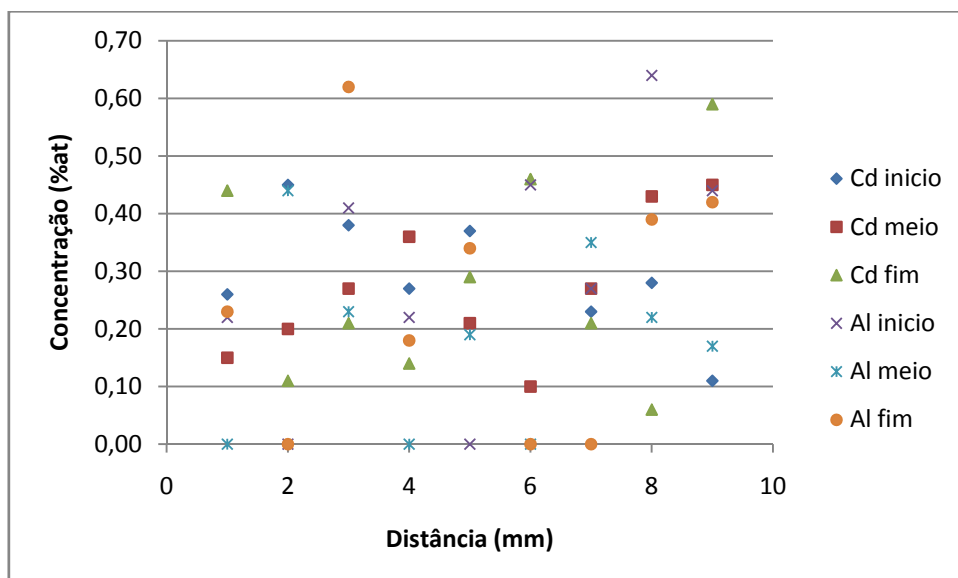


Figura 5.21. Distribuição radial de alumínio e do cádmio no Cristal 3.

Radialmente tanto o Al como o Cd se distribuíram heterogeneamente no início, no meio e no final do cristal.

A distribuição de In, Cd e Al ao longo do cristal aproximada pela relação de Pfann e ajustada graficamente, são mostrados nas Figuras 5.22 e 5.23.

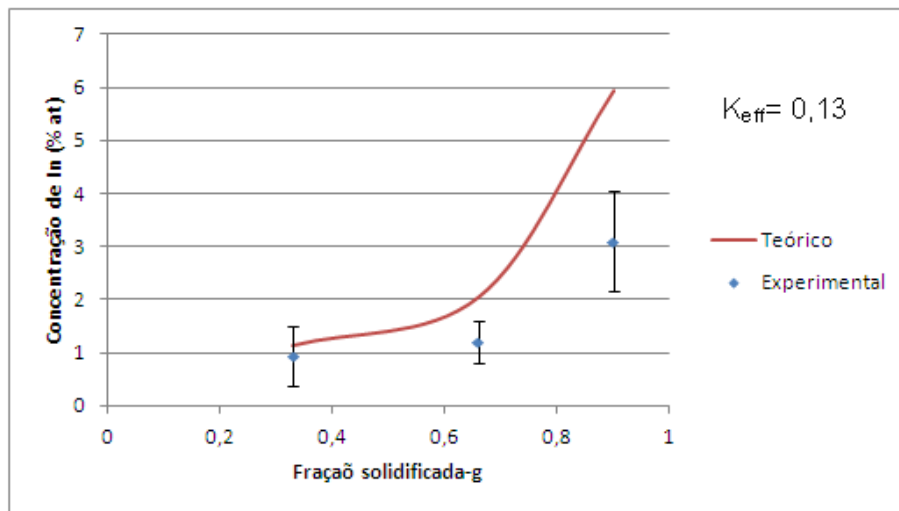


Figura 5.22. Curvas teórica e experimental da distribuição do índio em relação a fração solidificada no cristal 3.

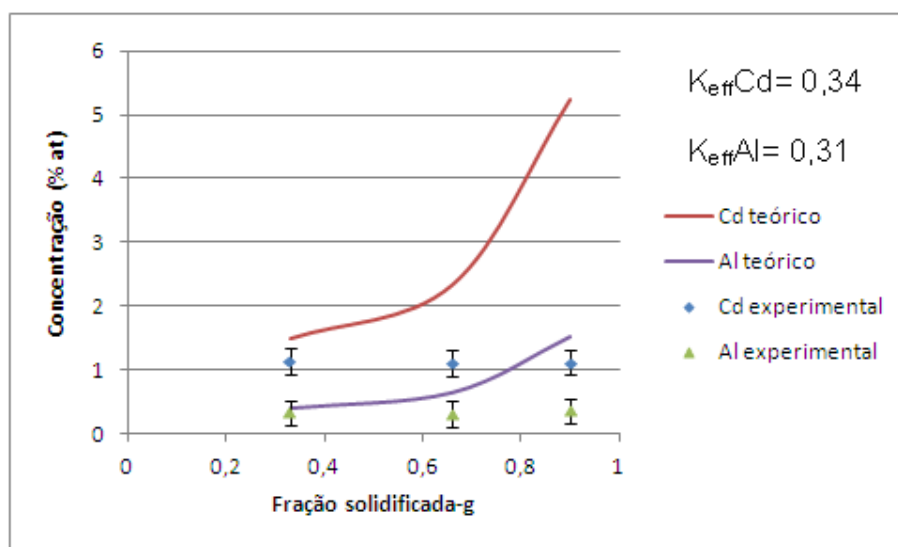


Figura 5.23. Curvas teóricas e experimentais da distribuição do alumínio e do cádmio em relação a fração solidificada no cristal 3.

O valor do coeficiente de segregação efetivo ( $K_{\text{eff}}$ ) do In é de 0,13, 0,34 para o Cd e 0,31 para o Al.

#### 5.2.4. Cristal 4 ( $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$ )

A composição média do cristal 4 analisado longitudinalmente é apresentada na Tabela 5.7. Foram analisando cinquenta e três pontos equidistantes entre si. O Fe e o Si aparecem com impureza, cabe destacar a presença de Cd, apesar do cristal não ter sido dopando com o mesmo. A distribuição longitudinal do índio no cristal 4 é apresentada na Figura 5.24.

Tabela 5.7. Composição média longitudinal em % atômico no cristal 4 obtida por EDS.

Elementos (% at)	Ga	Sb	In	Cd	Al	Fe*	Si*
Média	46,09	47,61	3,24	1,44	0,46	0,52	0,64
Desvio padrão	$\pm 2,00$	$\pm 0,98$	$\pm 0,61$	$\pm 0,16$	$\pm 0,18$	$\pm 0,13$	$\pm 0,15$

(\*) Impurezas

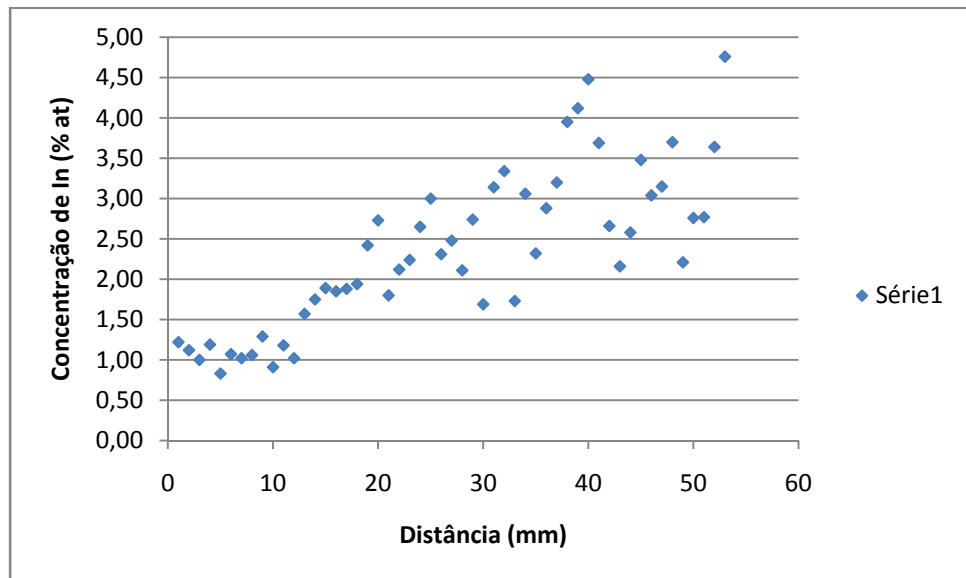


Figura 5.24. Distribuição longitudinal do índio no Cristal 4.

Analisando a Figura 5.24, pode se observar que no início do cristal 4 houve uma homogeneidade na distribuição do In, mas essa homogeneidade não manteve ao longo de todo o cristal, a concentração do In foi aumento a partir do meio do

cristal até ao final. O mesmo ocorre com a distribuição radial (Figura 5.26). O aumento da composição a partir do meio do cristal caracteriza a segregação do mesmo. Na Figura 5.25 está apresentada a distribuição longitudinal do Al e do Cd no cristal 4.

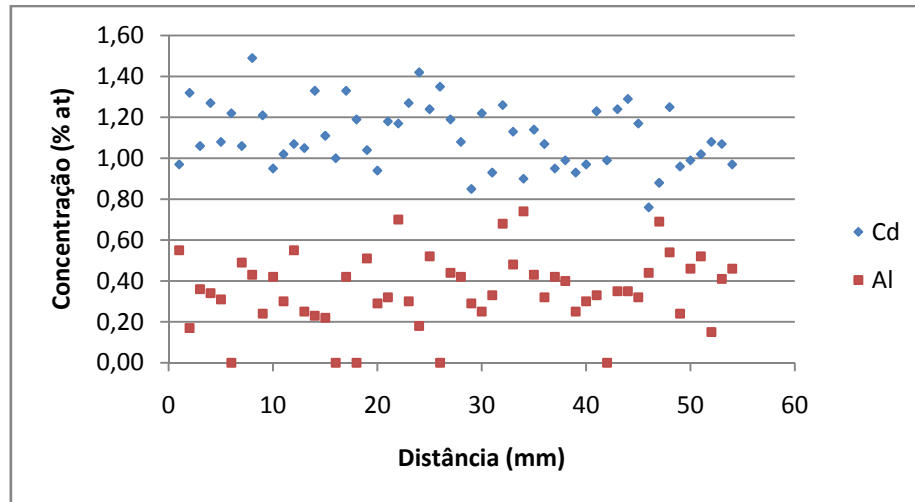


Figura 5.25. Distribuição longitudinal do alumínio e cádmio no Cristal 4.

O alumínio e o cádmio se distribuíram heterogeneamente ao longo de todo cristal.

Na Tabela 5.8 é apresentada a média dos pontos analisados radialmente no cristal 4. Foram analisados nove pontos equidistantes em amostras de início, meio e final do cristal. A concentração do Ga diminui, a do In, do Cd, Sb e Al aumentou no final em relação ao início do cristal.

Tabela 5.8. Composição média radial em % atômico do cristal 4 obtida por EDS.

Elementos (% at)	Ga	Sb	In	Cd	Al	Fe*	Si*
Início do cristal	47,53±0,72	48,49±0,56	0,96±0,11	1,41±0,08	0,60±0,04	0,37±0,11	0,63±0,09
Meio do cristal	45,86±1,06	48,05±0,31	3,51±0,83	1,45±0,09	0,31±0,01	0,36±0,06	0,46±0,07
Final do cristal	34,36±3,17	50,20±1,05	11,51±2,21	1,57±0,13	1,20±0,35	0,41±0,08	0,72±0,14

(\*) Impurezas

A distribuição radial do In está apresentada na Figura 5.26 e na Figura 5.27 está apresentada a distribuição radial do Al e do Cd no cristal 4.

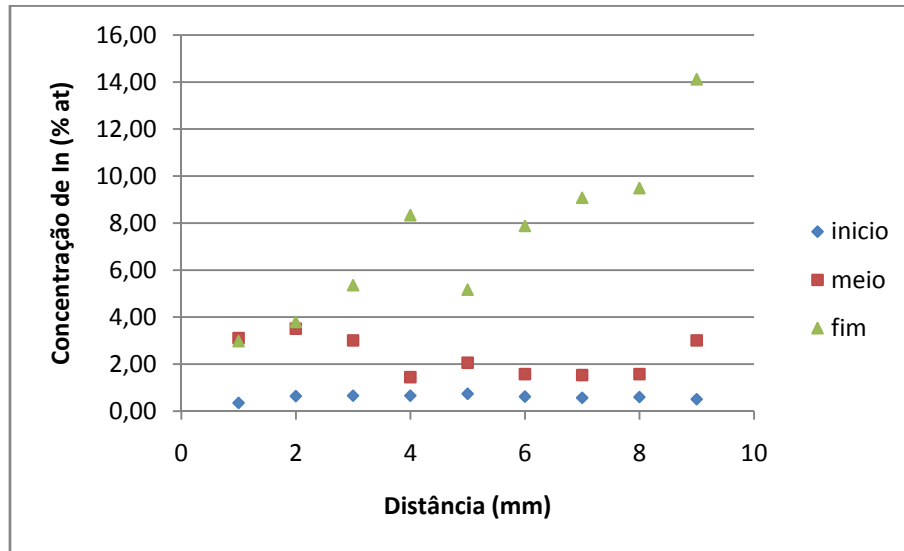


Figura 5.26. Distribuição radial do índio no Cristal 4.

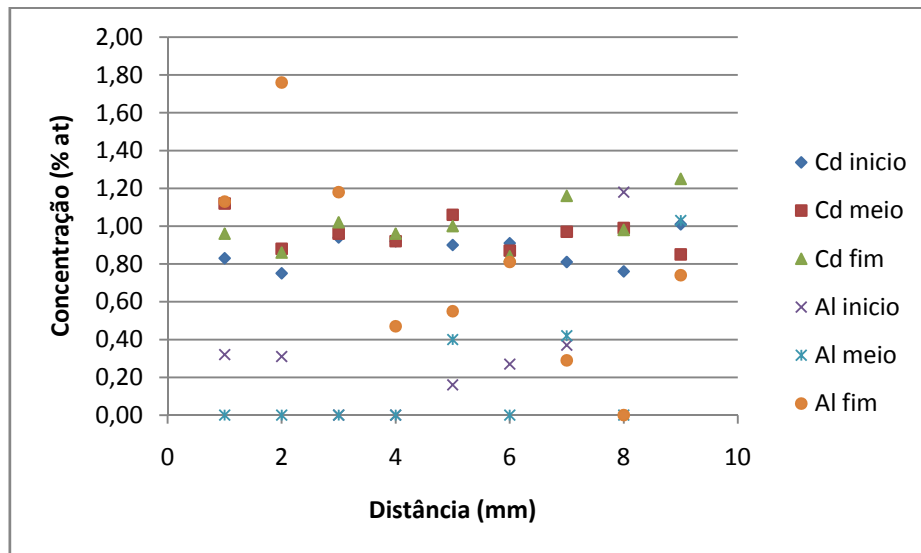


Figura 5.27. Distribuição radial do alumínio e do cádmio no Cristal 4.

O Cd se distribui homogeneamente no início, no meio e no final do cristal. Já o Al em comparação com o Cd se apresentou mais disperso radialmente (Figura 5.27).

Os dados experimentais ajustados graficamente à relação de Pfann são mostrados nas Figuras 5.28 e 5.29.

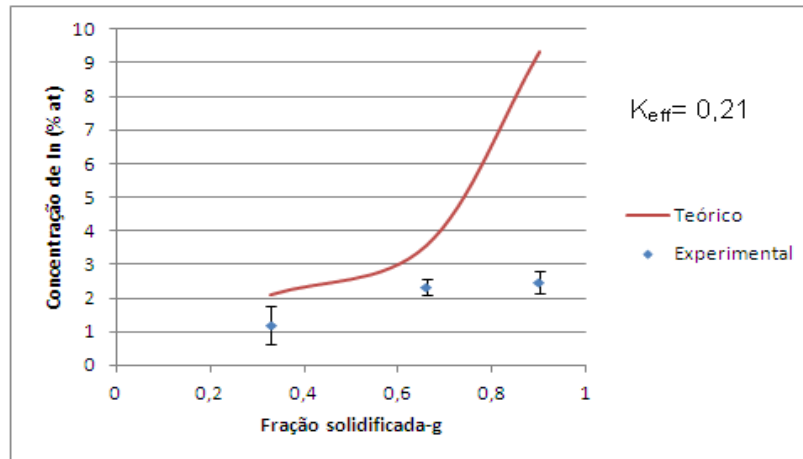


Figura 5.28. Curvas teórica e experimental da distribuição do índio em relação a fração solidificada no cristal 4.

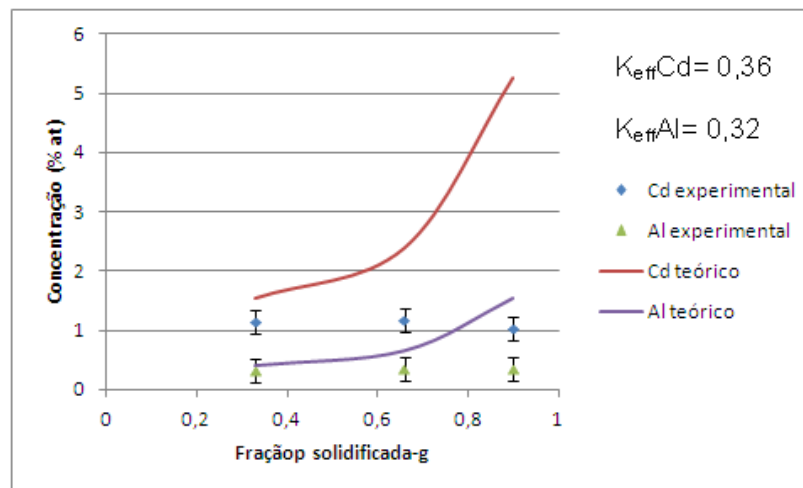


Figura 5.29. Curvas teóricas e experimentais da distribuição do alumínio e do cádmio em relação a fração solidificada no cristal 4.

O valor do coeficiente de segregação efetivo ( $K_{eff}$ ) do In é de 0,21, 0,36 para o Cd e 0,32 para o Al.

### 5.3. Fluorescência de Raio-X

A concentração índio e dos elementos dopantes dos cristais obtidos pelo Bridgman Vertical foi analisada por XFR e os resultados estão apresentados na Tabela 5.9. Foram analisadas amostras do início, do meio e do final dos quatro cristais obtidos.

Tabela 5.9. Resultados do XRF.

	<b>Elementos (% at)</b>	<b>In</b>	<b>Cd</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Si</b>
<b>Cristal 1</b>	Início	ND	0,2115	0,0192	0,1681	0,0836
	Meio	0,0261	0,1994	0,0332	0,1629	0,0762
	Fim	0,3606	0,080	0,0349	0,1701	0,1771
<b>Cristal 2</b>	Início	ND	0,2527	0,0195	0,1364	0,0498
	Meio	ND	0,2192	0,0247	0,1616	0,2002
	Fim	0,1592	0,1592	0,0766	0,1502	0,012
<b>Cristal 3</b>	Início	2,3307	ND	0,0605	0,1647	0,1921
	Meio	2,8945	ND	0,0185	0,1553	0,0248
	Fim	11,5567	ND	0,2095	0,2106	0,0548
<b>Cristal 4</b>	Início	3,0551	ND	0,0562	0,1754	0,0824
	Meio	8,0382	ND	0,02446	0,1659	0,0444
	Fim	15,6146	ND	0,0103	0,1853	0,2105

(ND) não detectada.

No cristal 1 o In não foi detectado no início do cristal e a sua concentração aumento no final do cristal. Nos elementos dopantes a concentração do Cd diminui e a do Al aumentou no final do cristal. Impurezas como Fe e Si foram detectadas, estes elementos poderiam já está contidos na carga inicial ou estarem incluídos nas limitações dos equipamentos utilizados para caracterização exceto o Si que pode ter sido liberado pela ampola de quartzo durante o crescimento.

No cristal 2 o In não foi detectado no início e no meio do cristal, devido, provavelmente a pouca quantidade do mesmo na liga (0,003 molar), o que caracteriza a sua segregação para o final do cristal. Nos elementos dopantes a concentração do Cd diminui e do Al aumentou no final do cristal em relação ao início e meio do cristal. Impurezas como Fe e Si foram detectadas.

No cristal 3 a concentração In e Al aumento no final do cristal, o Cd não foi detectado neste cristal. Fe e Si aparecem com impurezas.

No cristal 4 a concentração do Al diminui e a do In aumentou no final em relação ao meio e ao início do cristal, o Cd não foi detectado. Impurezas como Fe e Si foram detectadas.

#### 5.4. Microscopia Óptica (MO)

A MO foi empregada com objetivo de se avaliar a qualidade estrutural dos cristais obtidos.

Nas Figuras 5.30, 5.31, 5.32 e 5.33 são mostradas as micrografias ópticas realizadas em amostras dos quatros cristais obtidos, após os processos subsequentes de corte, lixamento, polimento e ataque químico. É possível observar vários defeitos cristalográficos como maclas, pits e precipitados.

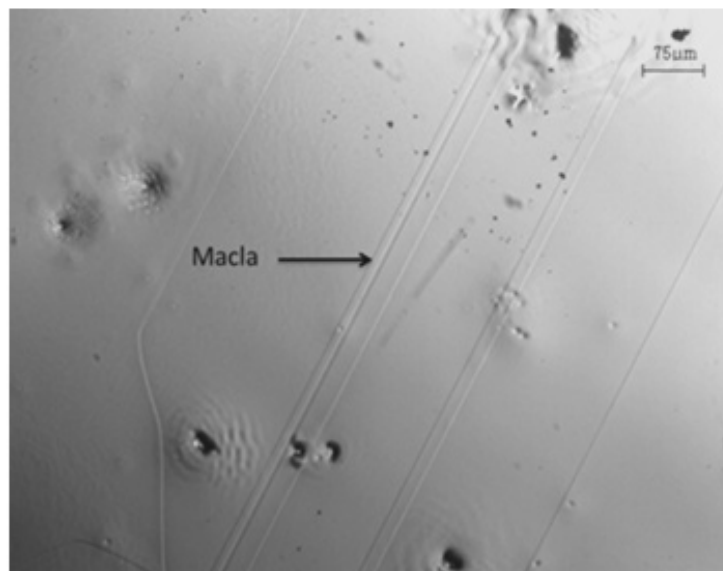


Figura 5.30. Micrografia óptica do cristal 1 com aumento de 100X, mostrando maclas.



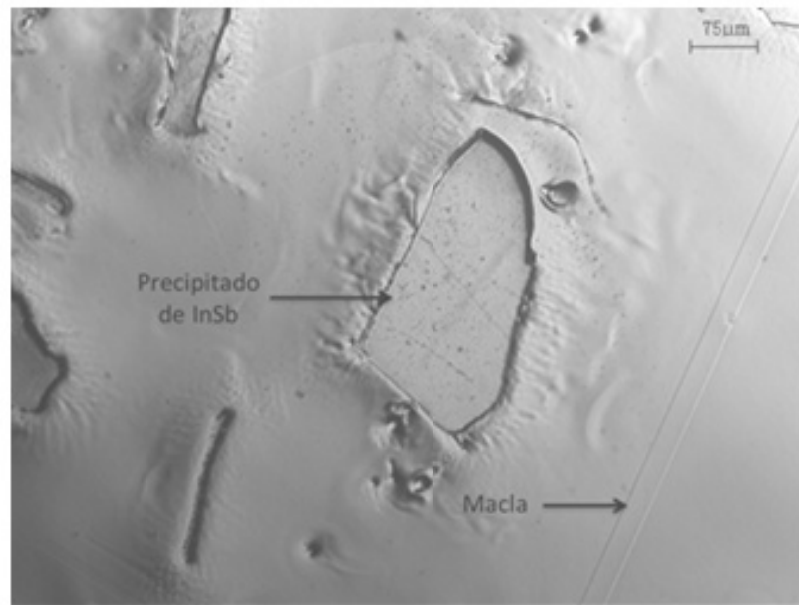


Figura 5.31. Micrografia óptica do cristal 2 mostrando morfologia típica dos precipitados e maclas, aumento de 100X.

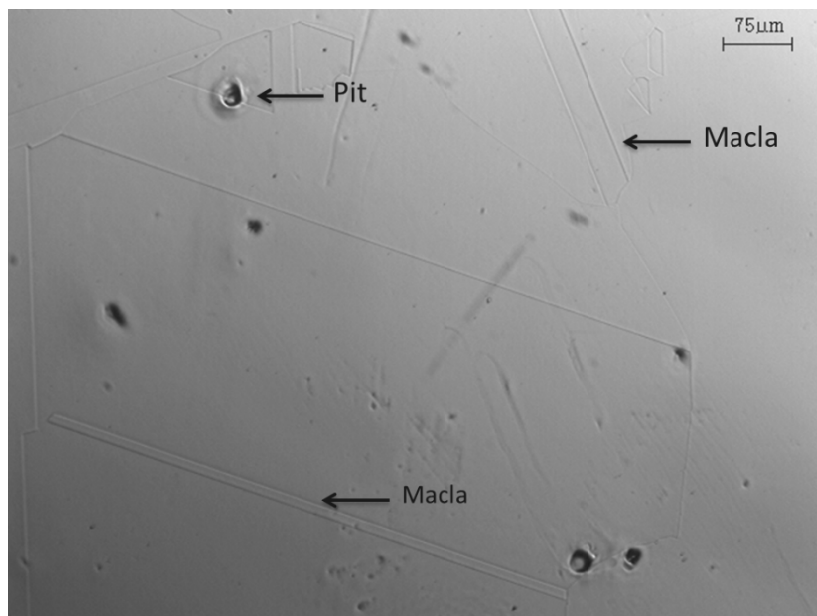


Figura 5.32. Micrografia óptica do cristal 3, mostrando Pit, maclas e contorno de grão, aumento de 100X.

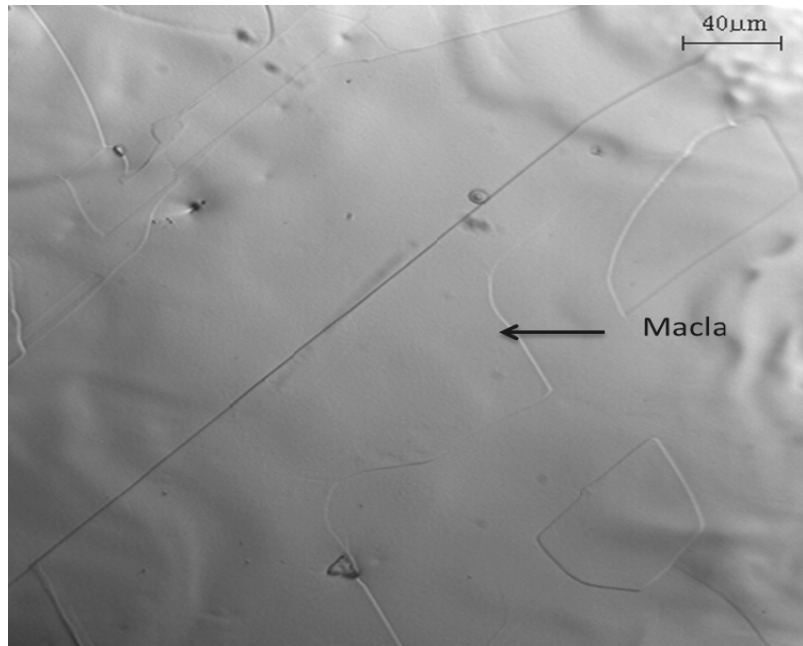


Figura 5.33. Micrografia óptica do cristal 4 mostrado contorno de grão, aumento de 200X.

Os defeitos como maclas e discordâncias (pits) estão associados à presença de tensões térmicas devido ao estabelecimento de gradientes de temperatura durante o processo de crescimento, assim como o coalescimento de defeitos pontuais (Dutta, 2011). O precipitado de InSb foi observado no final dos cristais, caracterizando a segregação desde para o final. A segregação pode ser atribuída à dificuldade de homogeneização durante o processo de crescimento do cristal.

A falta de homogeneização no líquido durante o processo de crescimento conduz a obtenção de cristais com qualidade estrutural pobre, apresentando precipitados. A razão para esta má qualidade estrutural, em geral, é atribuída ao grande intervalo de temperatura entre a linha *liquidus* e *solidus* no diagrama de fases pseudobinário da liga GaSb-InSb (Figura 3.6 da seção 3.3), que conduz a desestabilização da interface sólido/líquido levando a inclusões enriquecidas com In e Sb puro, provocando a heterogeneidade composicional no cristal (Udayashankar et al, 1999). Foram observadas maclas contornos de grãos e precipitados em todos os cristais, portanto a geometria da ampola teve pouca influência na formação desses defeitos.

## 5.5. Medidas de Resistividade, Mobilidade e Portadores de Cargas

A Tabela 5.10 apresenta os resultados encontrados para as medidas elétricas nas lâminas dos quadros cristais obtidos. As medidas elétricas foram realizadas em amostras do início, meio e final dos cristais.

Tabela 5.10. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados nos cristais.

Cristal		$\rho$ ( $\Omega$ .cm)	Concentração de portadores ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	In %at XRF	tipo
	Início	$1,75 \times 10^{-03}$	$1,00 \times 10^{19}$	356,33	ND	n
1	Meio	$8,83 \times 10^{-02}$	$9,57 \times 10^{18}$	739,00	0,0261	n
	Final	$1,00 \times 10^{-01}$	$1,14 \times 10^{18}$	546,00	0,3606	p
	Início	$1,01 \times 10^{-01}$	$2,50 \times 10^{19}$	250,00	ND	p
2	Meio	$7,48 \times 10^{-01}$	$4,57 \times 10^{18}$	183,00	ND	n
	Final	$1,52 \times 10^{-02}$	$2,90 \times 10^{19}$	415,00	0,1592	n
	Início	$1,43 \times 10^{-02}$	$6,62 \times 10^{18}$	660,30	2,3307	p
3	Meio	$1,23 \times 10^{-03}$	$3,00 \times 10^{20}$	168,80	2,8945	n
	Final	$2,29 \times 10^{-03}$	$3,60 \times 10^{19}$	757,10	11,5567	p
	Início	$6,56 \times 10^{-02}$	$4,64 \times 10^{18}$	205,30	3,0551	n
4	Meio	$6,43 \times 10^{-03}$	$7,89 \times 10^{18}$	1230,80	8,0382	p
	Final	$7,02 \times 10^{-04}$	$1,76 \times 10^{19}$	504,51	15,6146	p

Em todos os cristais se observou a variação da condutividade no cristal 1 ela muda do tipo n para tipo p no final do cristal. O cristal 2 no início apresentou a condutividade tipo p, no meio e no final ela mudou para tipo n. No cristal 3 a mudança da condutividade do tipo p para tipo n ocorreu no meio do cristal. Já no cristal 4 a mudança da condutividade ocorreu no início do cristal.

Kim et al, 2005, constataram que a condutividade da liga  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  não dopada muda do tipo p para tipo n para a composição x (InSb) igual a 0,5, em todos

os cristais obtidos a composição  $x$  (InSb) é menor que 0,5, logo a presença de dopantes, impurezas e de defeitos podem estar vinculadas a mudança de condutividade observada nos cristais.

Em GaSb não dopado a condutividade é sempre do tipo p e é atribuída a defeitos de anti-sítio como vacâncias de Sb, vacâncias de Ga e Ga no sítio do antimônio, resultando em uma concentração de portadores de aproximadamente  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Por outro lado InSb não dopado é do tipo-n com a concentração de portadores de cargas de  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ , possivelmente devido à presença de vacâncias de Sb. Uma vez que os binários, GaSb e InSb, possuem configurações de defeitos que dão origem a tipos de condutividade diferentes, a variação da composição da liga ternária ( $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ), ou seja a heterogeneidade nos cristais, irá resultar na alteração na concentração de cada um destes defeitos, conseqüentemente a alteração da condutividade (Dutta, 1997; Kim et al, 2005).

Udayashankar et al. (1999), obtiveram cristais de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  com condutividade tipo p, onde esse tipo de condutividade foi atribuída, a presença provavelmente de aceitadores residuais provenientes de defeitos nativos.

A resistividade ( $\rho$ ) encontrada nas lâminas do início, meio e final dos cristais, apresentadas na Tabela 5.7, ficaram na faixa de  $10^{-1}$  a  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , mostrando um comportamento próximo dos materiais metálicos (faixa  $10^{-3}$  a  $10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ ), indicando a presença de grande quantidade de impurezas ou dopantes. A concentração de portadores de carga nas três lâminas de cada cristal ficou na faixa de  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  e  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ , exceto o meio do cristal 3 que apresentou a concentração e portadores de carga de  $3,00 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , diferente da encontrada por Kim et al, (2005), para  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  não dopado ( $10^{16}$  a  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ ), indicando a presença de impurezas e dopantes. A mobilidade ficando na faixa de 168,80 a 1230, 80 ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ).

## 5.6. Considerações Finais

Foram crescidos quatro cristais de antimoneto de gálio e índio ( $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ), pelo método Bridgman Vertical com diferentes composições de  $x$ , sendo os dois

primeiros cristais dopados com alumínio e cádmio e os dois últimos com alumínio. Observou-se que todos os cristais apresentaram maclas, contorno de grão e precipitado de InSb, e que a mudança de parâmetros como velocidade de crescimento e o formato da ampola tiveram pouca influência na formação de defeitos. A não homogeneidade do líquido (*melt*) e, a desestabilidade da interface sólido/líquido originando gradiente de concentração no líquido e tensões térmica durante o crescimento de cristais, podem sim, estar na origem da formação destes defeitos.

Através da análise feita por EDS, conclui-se que o In se distribuiu uniformemente início e meio do cristal 3 tanto longitudinal como radialmente e no cristal 4 somente no início. Logo a alta velocidade de crescimento do cristal 1 e a variação da velocidade no cristal 2 influenciaram na distribuição não uniforme do In nestes cristais. O formato da ampola também influenciou na distribuição de índio no cristal 4, uma vez que o mesmo apresentava a mesma composição que o cristal 3 e foram crescidos com velocidades aproximadamente iguais. A distribuição uniforme do In no início e no meio do cristal 3, também foi constatado pelas análises de XRF.

O coeficiente de segregação efetivo ( $K_{\text{eff}}$ ) do In, Cd e Al nos cristais foi menor que a unidade. O Cd com o  $K_{\text{eff}}$  menor que a unidade deveria segregar para o líquido e apresentar maior incorporação no final, mas o que se observou foi a distribuição de forma constante nos cristais. O Al também deveria apresentar maior incorporação no final e não distribuição de forma dispersa como se observou nos cristais.

Não foi possível analisar a distribuição do In, Cd e Al por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo acoplado porque as concentrações do Cd e Al estão abaixo do limite de quantificação e foi observada a interferência do comprimento de onda de algum outro elemento presente na solução no comprimento de onda do In o que impossibilitou a visualização do mesmo.

A mudança da condutividade do tipo p para tipo n, a variação da resistividade, da concentração de portadores de carga e da mobilidade pode estar associada à distribuição não uniforme do In e do Al nos cristais e a segregação de InSb para o

final do cristal constatada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

## 6. CONCLUSÕES

- Comprovou-se neste trabalho que índio segrega para líquido em  $Ga_{1-x}In_xSb$  levemente dopados com alumínio (Al) e /ou alumínio e cádmio (Cd) durante o processo de solidificação para todas as velocidades de deslocamento utilizadas no crescimento de cristais pelo método Bridgman Vertical, formando o precipitado InSb, e portanto coeficiente de segregação efetivo menor que a unidade.
- Os precipitados de InSb observados no final do cristal provavelmente tenham sido formados devido ao excesso de antimônio existente na carga formada com fração molar GaSb e de InSb.
- Análises de microscopia óptica e eletrônica de varredura aliadas as medidas de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) mostraram eficiente para localizar defeitos e precipitados nos cristais. Observou-se que todos os cristais apresentaram maclas desde o início, que evoluíram para contornos de grão quando da formação dos precipitados InSb. Observou-se também, que os precipitados foram formados em temperaturas inferiores as do banho, devido às perturbações da matriz observadas no seu entorno nas observações por microscopia óptica.
- A metodologia e o ataque químico utilizado para revelar defeitos na microscopia óptica, foram efetivos para os cristais de  $Ga_{1-x}In_xSb$ , para todas as composições de índio estudadas neste trabalho.
- A metodologia utilizada para a avaliação da distribuição dos elementos In, Cd, Al e impurezas ao longo dos cristais mostraram-se adequadas, desde que as

amostras sejam planas e os parâmetros do equipamento sejam mantidos constantes para todas as análises.

- As análises de EDS e as medições de resistividade, número de portadores e mobilidade de cargas comprovaram a influência da velocidade de deslocamento e do formato da ampola (utilizada para fundir a liga) na distribuição do índio ao longo dos cristais obtidos.
- Para a mesma composição e velocidade de deslocamento aproximadamente iguais, o cristal 3 obtido com a ampola de fundo cônico apresentou uma distribuição mais uniforme para o índio ao longo do cristal, do que o cristal 4 obtido com uma ampola de dois diâmetros. Na ampola de fundo cônico o índio distribuiu-se uniformemente até 25 mm enquanto que na ampola com dois diâmetros o índio distribuiu-se uniformemente até 15 mm.
- A mudança da condutividade do tipo p para tipo n e vice-versa, a variação da resistividade, da concentração de portadores de carga e da mobilidade estão vinculadas à distribuição não uniforme do In e do Al nos cristais, a segregação de InSb para o final do cristal constatada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e sugere a presença de defeitos nativos.
- O cádmio, nas condições do processo, apresentou-se mais uniformemente distribuído ao longo dos cristais do que o índio, embora fosse esperado que segregasse para o líquido. Constatou-se que o coeficiente de segregação efetivo ( $K_{eff}$ ) obtido para o cádmio mais próximo da unidade foi encontrado para a menor velocidade de deslocamento utilizada no processo de obtenção dos cristais.
- O alumínio apresentou-se disperso, tanto radial como longitudinalmente nos cristais. Em princípio sua distribuição não foi expressivamente influenciada pelo formato da ampola e nem pela velocidade de deslocamento.



## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obter os mesmo cristais sem dopantes por Bridgman Vertical e fazer uma comparação entre os mesmo.
- Estudar o comportamento do índio e dos dopantes por RBS, PIXES e técnicas nucleares além de Microscopia de transmissão e Força Atômica.
- Efetuar melhorias no sistema de crescimento, como:
  - introduzir um sistema de vibração ou campo magnético alternado, com objetivo de homogeneizar o líquido;
  - automatizar o sistema Bridgaman.
- Crescer cristais por Bridgman Vertical com forno de duas zonas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al, Y et al. Synthesis of GaN nanowires through Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films' reaction with ammonia. **Materials Letters**, v. 61, p. 2833–2836, 2007.

ASTM. Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors, ASTM F76, United States, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 10.04 (2011).

BARANAUSKA, V. **Técnicas instrumentais de caracterização de semicondutores**. Campinas: Editora da Unicamp, 1989. 131 p.

BRAESCU, L. On the pressure difference ranges which assure a specified gap size for semiconductor crystals grown in terrestrial dewetted Bridgman. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, p. 1421-1424, 2010.

BRIKI, M.; ABDELOUHAB, M.; ZAOUI, A.; FERHAT, M. Relativistic effects on the structural and transport properties of III-V compounds: A first-principles study. **Superlattices and Microstructures**, v.45, p. 80-90, 2009.

BRUNDLE, C. R.; EVANS C. A.; WILSON, S. JR. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Boston: BUTTERWORTH-HEINEMANN, 1992. 745 p.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials Science and Engineering: na introduction**. 7<sup>th</sup> edition. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2007, 720 p.

CAMPOS FILHO, M. P., DAVIS, G. J. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. Rio de Janeiro: Editora da Universidade de São Paulo, 1978. 246 p.

CARVALHO FILHO, J. H. **Dimensionamento da demanda por semicondutores no Brasil**. Belo Horizonte: INDI-DE/AVA, 2006. 32 p. (Série Texto Técnico, INDI-DE/AVA 005/DT/-/11/05).

COSTA, E. M., DEDAVID, B. A., MULLER, A. Investigations of structural defects by etching of GaSb grown by the liquid- encapsulated Czochralski technique. **Journal of Material Science and Engineering B44**. v. B44, p. 208 - 212, 1997.

DEDAVID, B. A. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostra: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DEDAVID, B. A. **Estudo na Influência do Alumínio como Dopante e do Ultra-Som em Cristais de Antimoneto de Gálio Crescidos por LEC**. Porto Alegre. 1994. 154p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

DÍAZ-GUERRA, C., MITRIC, A., PIQUERAS, J., DUFFAR, Cathodoluminescence mapping and spectroscopy of Te-doped  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  grown by the vertical Bridgman method under an alternating magnetic field. **Superlattices and Microstructures**, v. 45, p. 407-412, 2009.

DUTTA, P. S.; BHAT, H. L. The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. **Journal Applied Physcs**. V. 81, p 5821-5870, 1997.

DUTTA, P. S., OSTROGORSKY, A. G. Segregation of Ga in Ge and InSb in GaSb. **Journal of Crystal Growth**, v. 217, p. 360-365, 2000.

DUTTA, P. S. Bulk Growth of Crystals of III-V Compound Semiconductors. In: Bhattacharya P, Fornari R, and Kamimura H, (eds.). **Comprehensive Semiconductor Science and Technology**, v. 3, p. 36-80, 2011.

EBNALWALED, A. A. On the conduction mechanism of p-type GaSb bulk crystal. **Materials Science and Engineering B**, v. 174, p. 285–289, 2010.

FERRARINI, S. F. C. **Desenvolvimento de metodologia alternativa para a determinação de elementos em nível de traços em amostras de carvão pela técnica de ICP-OES. Porto Alegre. 2007. 50 p.** Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

FRANÇA, M. P. **Construção de um Sistema Automatizado para Caracterização Elétrica de Semicondutores pelo Método de Van der Pauw. Porto Alegre. 2012.120p.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) –, Faculdade de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul: Em publicação.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicação.** Campinas: Editora da Unicamp, 2001. 399 p.

Goldstein, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis,** New York: Plenum Press, 1992.

HEINEMANN, C. **Crescimento de Monocristais de Alumínio pelo Método Bridgman. Porto Alegre.1995. 132p.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

KIM, H. J.; CHANDOLA, A.; BHAT, R.; DUTTA, P. S. Forced convection induced thermal fluctuations at the solid–liquid interface and its effect on the radial alloy distribution in vertical Bridgman grown  $Ga_{1-x}In_xSb$  bulk crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 289, p. 450-457, 2006.

KIM, H. J.; CHANDOLA, A.; GUHA, S.; GONZALEZ, L.; KUMAR, V.; DUTTA, P. S. Influence of native defects on the infrared transmission of undoped  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  bulk crystals. **Journal of Electronic Materials**, v. 34, p. 1391-1398, 2005.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 578 p.

KOZHEMYAKIN, G. N.; ZOLKIN, L. V.; ROM, M. A. Influence of ultrasound on the growth striations and electrophysical properties of  $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{Sb}$  single crystals. **Solid-State Electronics**, v. 51, p. 820–822, 2007.

Livro Azul da **4ª Conferência Nacional de Ciência e Tecnologia e Inovação para o Desenvolvimento Sustentável** – Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia/Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 99 p.

LOURENÇO, S. A. et al. Impureza isoeletrônica de nitrogênio em materiais e heteroestruturas de materiais semicondutores. **Revistas Ciências Exatas e Naturais**, v. 10, n°1, 2008.

MARTORANO, M. A. et al. Macrosegregation of impurities during solidification of metallurgical grade silicon in a vertical bridgman furnace. **Materials Processing and Energy Materials TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)**, v.1, 2011.

MISHRA, U. K.; SINGH, J. **Semiconductor Device Physics and Design**. Netherlands: Springer, 2008. 552 p.

MITRIC, A.; CORREGIDOR, V.; ALVES, L. C.; AMARIEI, A.; DÍAZ-GUERRA, C.; PIQUERAS, J. Synthesis and characterization of GaSb and GaInSb feed materials. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. e601-e607, 2005.

MITRIC, A.; DUFFAR, T.; DÍAZ-GUERRA, C.; Corregidor, V.; ALVES, L. C.; GARNIER, C.; VIAN, G. Growth of  $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{Sb}$  alloys by Vertical Bridgman technique under alternating magnetic field. **Journal of Crystal Growth**, v. 287, p. 224-229, 2006.

MARTYNIUK, P; ROGALSKI, A Quantum-dot infrared photodetectors: Status and outlook. **Progress in Quantum Electronics**, v. 32, p. 9–120, 2008.

MOUTINHO, D. J. C. **Influência dos parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/equiaxial em ligas do sistema Sn-Pb sob condições transitórias de extração de calor**. Belém. 2007. 105 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

MURAKAMI, N. et al. Growth of homogeneous InGaSb ternary alloy semiconductors on InSb seed. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 1433-1473, 2008.

NIST: National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <<http://www.nist.gov/pml/div684/he.cfm> - 19k - 2011-10-03>. Acessado em: 17/08/2012.

OLIVEIRA, I. B. **Desenvolvimento e caracterização do detector semicondutor de ioteto de chumbo**. São Paulo. 2001. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

OZAWA, T., MURAKAMI, N., ARAFUNE, K., OKANO, Y., SUZUKIA, T., KUMAGAWA, M., HAYAKAWA, Y. Numerical analysis of constitutional supercooling in InGaSb crystal growth under different gravity levels. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. e1507–e1512, 2005.

PEREIRA, M. C. C. **Desenvolvimento e Caracterização do Cristal Cintilador de CsI(Tl) utilizado como Detector de Radiação**. São Paulo. 1997. 85p. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: UFPE, 1996. 530 p.

ROGALSKI, A.; MARTYNUIK, P. InAs/GaInSb superlattices as a promising material system for third generation infrared detectors. **Infrared Physics & Technology** v.48, p.39–52, 2006.

ROSENBERGER, F. **Fundamentals of crystal growth I: macroscopic equilibrium and transport concepts**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1979. 530 p.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6ª Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 556 p.

STEINER, T. **Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications**. London: Artech House, Inc., 2004. 409 p.

STELIAN, C.; DUFFAR, T. Modeling of thermosolutal convection during Bridgman solidification of semiconductor alloys in relation with experiments. **Journal of Crystal Growth**, v. 266, p. 190-199, 2004.

STELIAN, C. Numerical analysis of constitutional supercooling during directional solidification of alloy. **J. Mater Sci**, v. 47, p. 3454-3462, 2012.

STREICHER, M. **Crescimento e Caracterização de Cristais de GaSb e GaInSb Crescidos por Czochralski com Líquido Encapsulante**. Porto Alegre. 2011. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SWART, J. W. **Materiais Elétricos: Fundamentos e Semicondutores**. Campinas: Unicamp, 2003.

SWART, J. W. **Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações**. Campinas: Unicamp, 2009.

UDAYASHANKAR, N. K.; GOPALAKRISHMA NAIK, K.; BHAT, H. L. The influence of temperature gradient and lowering speed on the melt-solid interface shape of  $Ga_xIn_{1-x}$ .

$x$ Sb alloy crystals grown by vertical Bridgman technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 203, p 333-339, 1999.

VINCENT, J.; DIÉGUEZ, E. Microstructure and solidification behavior of cast GaInSb alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 295, p 108-113, 2006.

TSAUR, S. C.; KOU, S. Growth of  $Ga_{1-x}In_xSb$  alloy crystals by conventional Czochralski pulling. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, p. 470-479, 2003.

YUANA, T., JINA, S.S., JINC, Y. Analysis of the detectivity for triple-layer heterojunction GaSb/GaInAsSb infrared detectors. **Microelectronics Journal**, v. 34, p.305–312.