



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO NO COMPORTAMENTO  
SEGREGACIONAL DO ÍNDIO EM LIGAS TERNÁRIAS DE  $Ga_{1-x}In_xSb$**

**MORGANA STREICHER**

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Março, 2015**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO NO COMPORTAMENTO  
SEGREGACIONAL DO ÍNDIO EM LIGAS TERNÁRIAS DE  $Ga_{1-x}In_xSb$**

**MORGANA STREICHER**

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). BERENICE ANINA DEDAVID

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). ELEANI MARIA DA COSTA

CO-ORIENTADOR ESTRANGEIRA: Dr(a). VICTORIA CORREGIDOR BERDASCO

Tese 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 Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*Trabalho vinculado aos projetos: (a) Formação de recursos humanos em desenvolvimento de materiais eletrônicos e em aplicações industriais de produtos naturais. PROSUP/ Cursos Novos (Edital nº59/2010) e (b) Solidificação, tratamentos térmicos e caracterização de ligas avançadas superligas e materiais semicondutores. CNPQ/ CAPES Nº06/2011 – CASADINHO/PROCAD – Processo Nº: 552415/2011-1*

**Porto Alegre  
Março, 2015**



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

## **A INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO NO COMPORTAMENTO SEGREGACIONAL DO ÍNDIO EM LIGAS TERNÁRIAS DE GA1-XINXSB**

**CANDIDATA: MORGANA STREICHER**

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR 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**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - CO-ORIENTADORA**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. VICTÓRIA BERDASCO CORREGIDOR - CO-ORIENTADORA**

### **BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. CARLOS RAIMUNDO FRICK FERREIRA - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. RUTH HINRICHS - DO DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA - UFRGS**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. IZETE ZANESCO - PUCRS**

**PUCRS**

**Campus Central**

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho a minha família, minhas mães Kedy Lopes e Rosane Lopes e aos meus irmãos Márcio Streicher, Maurício Streicher e Marcelo Streicher, que sempre me incentivaram a seguir em frente independente das dificuldades que a vida nos impôs. Dedico também ao Roberto Bender, meu noivo, que me acompanha todos os dias com muita paciência e compreensão, tornando esta caminhada mais agradável.*

## AGRADECIMENTOS

Sozinha realmente não estaria aqui, é importante e essencial pra mim agradecer, dizer o quanto sou grata por tudo que tenho, pelo que já conquistei e mais ainda por saber que posso contar sempre com tantas pessoas, quero deixar aqui registrado um obrigado muito especial.

Primeiro quero agradecer a minha mãe e aos meus irmãos pelo apoio incondicional nessa caminhada. Ao meu noivo Roberto por ser meu porto seguro e me apoiar sempre em tudo.

A minha orientadora Berenice Anina Dedavid, a quem respeito, muito obrigada por me ensinar o caminho e acreditar que eu seria capaz de desenvolver mais este trabalho.

A Eleani Maria da Costa, minha co-orientadora, por estar sempre disposta a me ajudar e a me escutar, sempre com tranquilidade.

A Victoria Corregidor Berdasco, que passou a ser minha co-orientadora depois do doutorado sanduíche em Lisboa. Vicky, muito obrigada por ter me recebido de braços abertos, por estar sempre *online* para me orientar a chegar nos melhores resultados.

Crescer lingotes é uma tarefa quase que impossível e para isso precisei de suporte, dicas, ideias e mais ideias de como melhorar e fazer o sistema funcionar, então quero deixar aqui o meu agradecimento especial aos técnicos Sergio Alegre, Milton Júnior, Mário Vian, Vanderlei Ochoa, Nelson Goes, José Eduardo R. da Cruz, Mozart Macagnan e Henrique Bosenbecker, ao Doutor Carlos Alexandre, ao Doutor Felipe Dalla Vecchia e ao colega e amigo Martimiano Krusciel de Moraes, eu realmente não teria conseguido sem a ajuda de vocês.

A minha amigona para toda a vida, Juliane Marcolino, obrigada por estar disposta para tudo, por sempre chegar com um sorriso, mesmo que este era puro nervosismo, mas sempre alegrou nossas conversas. Tu vale ouro e te quero sempre por perto.

A Tania Rodrigues uma grande amiga que o doutorado me deu, que muitas vezes parou para me ouvir e me socorrer, sempre com um olhar calmo sobre tudo. Taninha, também te quero sempre por perto.

A Fernanda Abreu dos Santos, do LAPA, pelas conversas, pela disposição e por todo auxílio no laboratório.

A Miriam Souza Vianna, ao Filipi Vianna, ao Wagner Prates, a Moema Queiroz Vieira, ao Gustavo Gonçalves, a Lucile Lima a Loris El Kek e Silva e ao Leandro Menezes Baum, amigos do Laboratório Central de Microscopia e Microanálise que estão sempre por perto me ajudando e me apoiando.

Ao Gabriel Oliveira, bolsista de iniciação científica que se tornou um amigo ao longo de tantos experimentos. A Cândida Klein, doutoranda do grupo com quem dividi os experimentos, ideias e muitas dúvidas.

A Claudia Meira e Silva e a Viviane Nunes Dorneles, secretarias do PGETEMA, onde muitas vezes fui para encontrar respostas para tantas dúvidas.

Aos portugues do meu coração, os melhores amigos de sempre que um doutorado sanduíche poderia me trazer, dos quais eu sinto muita saudade todos os dias. Vou levar vocês comigo para toda vida, Catarina Ramos, Joana Lancastre, Maria Fialho, Marta Dias e Norberto Catarino, muito obrigada por tudo, vocês são espetaculares !!!!

Do Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico de Lisboa preciso muito agradecer ao Doutor Nuno Franco, ao Doutor Luis Alves, ao Doutor João Cruz, a Doutora Micaela Fonseca, ao Doutor Eduardo Alves e a técnica Filomena Batista, a vocês o meu muito obrigada pela acolhida e por não medirem esforços para me auxiliar neste trabalho.

A Capes pela bolsa de doutorado - Prosup/Cursos Novos e PDSE.

A PUCRS e ao PGETEMA pela espaço para o meu crescimento.

Enfim, a todos que perto ou longe contribuíram com o meu sonho de ser doutora.

Muito Obrigada !!!

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>16</b>
<b>LISTA DE ABREVIÇÕES.....</b>	<b>17</b>
<b>LISTA DE SIMBOLOS .....</b>	<b>18</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>20</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>22</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>24</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>28</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>28</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1. Materiais semicondutores .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2. Compostos III-V .....</b>	<b>33</b>
<b>3.3. Dopantes .....</b>	<b>37</b>
<b>3.4. Crescimento de Lingotes.....</b>	<b>38</b>
3.4.1. Método Bridgman.....	39
3.4.1. Processo de solidificação de lingotes semicondutores .....	40
3.4.2. Parâmetros de solidificação .....	41
3.4.3. Solidificação e o comportamento da interface sólido-líquido.....	43
3.4.4. Segregação.....	45
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>52</b>
<b>4.1. Materiais semicondutores de partida .....</b>	<b>52</b>
<b>4.2. Sistema de crescimento .....</b>	<b>53</b>
<b>4.3. Confecção das ampolas .....</b>	<b>55</b>
4.3.1. Preparação da carga e das ampolas .....	56
<b>4.4. Procedimento experimental .....</b>	<b>58</b>
<b>4.5. Preparação das amostras para a caracterização .....</b>	<b>59</b>
4.5.1. Corte e polimento.....	59



<b>4.6. Caracterização</b> .....	<b>61</b>
4.6.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG).....	61
4.6.2. Difração de raios X.....	62
4.6.3. Caracterização elétrica .....	63
4.6.4. Técnicas de caracterização com feixe de íons .....	64
4.6.4.1. Emissão de raios X induzida por partículas (PIXE).....	69
4.6.4.2. Emissão de raios gama induzida por prótons (PIGE) .....	70
<b>4.7. Lingotes e definição da metodologia de crescimento</b> .....	<b>70</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>74</b>
<b>5.1. Comportamento dos elementos na direção de solidificação</b> .....	<b>76</b>
5.1.1. Avaliação da metodologia de crescimento .....	76
5.1.2. Distribuição do Ga, In, Sb na direção do crescimento .....	78
5.1.3. Grãos, precipitados e maclas observados na direção do crescimento .....	82
<b>5.2. Análise na direção radial dos lingotes</b> .....	<b>89</b>
5.2.1. Análise de difração de raios X .....	89
5.2.2. Distribuição do índio nos compostos ternários.....	93
5.2.3. Análise radial composicional.....	97
5.2.4. Propriedades elétricas .....	106
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>110</b>
<b>7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>112</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>113</b>
<b>ANEXO</b> .....	<b>124</b>
<b>APÊNDICE</b> .....	<b>126</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema mostrando o compartilhamento de elétrons em um lingote de silício puro (Renesas, 2014).....	29
Figura 3.2. Esquema indicando a condução em um semiconductor extrínseco tipo-n (Renesas, 2014).....	31
Figura 3.3. Relação entre a banda de energia proibida, o parâmetro de rede e comprimento de onda (Rogalski, 2011).....	34
Figura 3.4. Estrutura física de um LASER de estados sólido (Hasan, 2010). ....	35
Figura 3.5. Estrutura de um diodo (Nash, 2009). ....	35
Figura 3.6. Estrutura de bandas (a) direta e (b) indireta. (Adaptado de Bensalah, 2013). .....	36
Figura 3.7. Esquema representativo do método Bridgman Vertical e Horizontal (Adaptado, Lachish, 2014). ....	39
Figura 3.8. Encadeamento de fenômenos durante o processo de solidificação (Garcia, 2001). ....	41
Figura 3.9. Diagrama de fases pseudo-binário GaSb-InSb (Tsauro, 2003). ....	42
Figura 3.10. Imagem obtida por MEV no modo BSE (elétrons retroespalhados) mostrando elevada concentração de In no centro do lingote. O quadrado preto em destaque refere-se a uma observação específica do autor no artigo (Vincent, 2006). ....	44
Figura 3.11. Representação da interface sólido-líquido durante o crescimento por Bridgman Vertical. As setas indicam o sentido do calor. (a) Convexa. (b) Plana. (c) Côncava (Adaptado Dhanaraj, 2010). ....	44
Figura 3.12. Indicação da região com superesfriamento constitucional. (a) Perfil de acúmulo frente a interface sólido-líquido. (b) Perfil inverso de temperatura <i>liquidus</i> , correspondente e região superesfriada constitucionalmente (Garcia, 2001). ....	47
Figura 3.13. Distribuição de soluto típica de solidificação com interface S-L plana com alterações na velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido durante o processo (Garcia, 2001). ....	51
Figura 4.1. Esquemático do sistema experimental de crescimento Bridgman Vertical. ....	53

Figura 4.2. Perfil térmico do forno de crescimento e representação da ampola no forno. ....	55
Figura 4.3. Representação do formato da ampola de quartzo com ponta cônica utilizada no crescimento dos lingotes. Acervo NUCLEMAT. ....	56
Figura 4.4. Ampola com carga e selada. ....	57
Figura 4.5. Representação dos lingotes cortados e onde foram efetuadas as análises. (a) Análise longitudinal na direção do crescimento representada pela linha pontilhada. (b) Regiões identificadas de <i>a-e</i> para análise da superfície interna por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e representação de onde foram retiradas amostras radiais no corpo dos lingotes. ....	60
Figura 4.6. Representação esquemática do método Van der Pauw (NIST, 2014). ...	63
Figura 4.7. Amostra pronta para montar os contatos ôhmicos nas quatro extremidades e efetuar as medidas elétricas. ....	64
Figura 4.8. Esquema dos aceleradores disponíveis no CTN/IST (verde: acelerador Van de Graaff, amarelo: acelerador Tandem; laranja: implantador de partículas) assim como as diferentes linhas experimentais. ....	65
Figura 4.9. (a) Vista panorâmica da instalação experimental do acelerador Van de Graaff de 2.5 MeV com as diferentes linhas experimentais. (b) Vista panorâmica da instalação experimental do acelerador Tandem 3MeV. .	65
Figura 4.10. Representação do acelerador Van de Graaff do CTN/IST e as três linhas experimentais disponíveis. (1) representa o Acelerador Van de Graaff; (2) representa o magneto 25° (deflector); (3) a (6) representam as câmaras experimentais; V as válvulas de vácuo; TM a bomba de vácuo turbomolecular; S1 os slits de estabilização; C1, C2, C3 os colimadores do feixe; M o monômero e T o interceptor de feixe (Catarino, 2012). ....	66
Figura 4.11. Interior da câmara do JET com as amostras, o detector de silício SDD (esquerda) e um detector de partículas (direita). ....	67
Figura 4.12. (a) Fotografia da microsonda iônica. (b) Fotografia do interior da câmara na microsonda com a localização do detector de Si(Li), de partículas, gaiola de Faraday e lupa (Alves, 2003). ....	67
Figura 4.13. Sistema experimental PIGE. ....	68
Figura 4.14. Esquema das técnicas. Acervo CTN/IST. ....	69
Figura 4.15. Exemplo de um espectro de PIXE gerado no software GupixWin para uma amostra de GaInSb. ....	70

Figura 5.1. Imagens MEV/BSE ao longo do lingote A. (a) Posição a (início). (b) Posição b. (c) Posição c. (d) Posição d. (e) Posição e, (fim). A esquerda das imagens detalhe das posições no lingote, a direita das imagens o detalhe e os números indicam a composição estimada por EDS, apresentada na Tabela 5.1. ....	77
Figura 5.2. Imagem ilustrando com a linha pontilhada o local onde foi efetuada a análise longitudinal ao longo da direção do crescimento nos lingotes por EDS.....	79
Figura 5.3. Distribuição elementar por EDS ao longo do lingote B ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ ). ....	79
Figura 5.4. Distribuição elementar por EDS ao longo do lingote E ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ). ....	80
Figura 5.5. Distribuição elementar por EDS ao longo do lingote F ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ). ....	80
Figura 5.6. Perfil de distribuição do In nos lingotes B ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ ), E ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) e F ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) ao longo da direção do crescimento. Onde g é a fração solidificada.....	81
Figura 5.7. Imagens MEV/BSE ao longo do lingote B ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ ). (a) Posição a (início). (b) Posição b. (c) Posição c. (d) Posição d. (e) Posição e, (fim). A direita das imagens o detalhe e os números indicam a composição estimada por EDS, apresentada na Tabela 5.2.....	83
Figura 5.8. Imagens MEV/BSE ao longo do lingote E ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ). (a) Posição a (início). (b) Posição b. (c) Posição c. (d) Posição d. (e) Posição e, (fim). A direita das imagens o detalhe e os números indicam a composição estimada por EDS, apresentada na Tabela 5.3.....	85
Figura 5.9. Imagens MEV/BSE ao longo do lingote F ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ). (a) Posição a (início). (b) Posição b. (c) Posição c. (d) Posição d. (e) Posição e, (fim). A direita das imagens o detalhe e os números indicam a composição por EDS e .....	87
Figura 5.10. Figuras de polo do lingote B ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ ) na direção (111). (a) Amostra do início do corpo do lingote B. (b) Amostra do meio do corpo do lingote B. (c) Amostra do final do corpo do lingote B. ....	90
Figura 5.11. Figura de polo do lingote E ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) na direção (111). (a) Amostra do início do corpo do lingote E. (b) Amostra do meio do corpo do lingote E. (c) Amostra do final do corpo do lingote .....	90
Figura 5.12. Figura de polo do lingote F ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) na direção (111). (a) Amostra do início do corpo do lingote F. (b) Amostra do meio do corpo do lingote F. (c) Amostra do final do corpo do lingote F.....	91

Figura 5.13. Figura de polo do lingote E ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) na direção (100). (a) Amostra do início do corpo do lingote E. (b) Amostra do meio do corpo do lingote E. (c) Amostra do final do corpo do lingote E. ....	91
Figura 5.14. Figura de polo do lingote F ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) na direção (100). (a) Amostra do início do corpo do lingote F. (b) Amostra do meio do corpo do lingote F. (c) Amostra do final do corpo do lingote F.....	92
Figura 5.15. Figura de polo do lingote E ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) na direção (110). (a) Amostra do meio do corpo do lingote E. (b) Amostra do final do corpo do lingote E. ....	92
Figura 5.16. Figura de polo do lingote F ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) na direção (110). (a) Amostra do início do corpo do lingote F. (b) Amostra do meio do corpo do lingote F. (c) Amostra do final do corpo do lingote F.....	93
Figura 5.17. Análise radial de DRX para identificação da variação na concentração do In no lingote B. (a) Amostra B_início. (b) Amostra B_meio e (c) Amostra B_fim.....	95
Figura 5.18. Análise radial de DRX para identificação da variação na concentração do In nos lingotes E (coluna esquerda) e F (coluna direita). (a) Amostras do início do lingote. (b) Amostras do meio do lingote e (c) Amostras do fim do lingote.....	96
Figura 5.19. Análise radial da distribuição do Ga, In e do Sb no lingote B ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ ). (a) Amostra B_início. (b) Amostra B_meio. e (c) Amostra B_fim.....	98
Figura 5.20. Análise radial da distribuição do Ga, In e do Sb no lingote de E ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ). (a) Amostra E_início. (b) Amostra E_meio. (c) Amostra E_fim.....	99
Figura 5.21. Análise radial da distribuição do Ga, In e do Sb no lingote de F ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ). (a) Amostra F_início. (b) Amostra F_meio. (c) Amostra F_fim.....	100
Figura 5.22. Mapas de micro PIXE com a distribuição elementar de Ga, In e Sb ao longo da direção do crescimento do lingote B. Scan 1060x1060 $\mu m^2$ . (a) Amostra B_início. (b) Amostra B_meio. (c) Amostra B_fim.....	103
Figura 5.23. Mapas de micro PIXE com a distribuição elementar de Ga, In e Sb ao longo da direção do crescimento do lingote E. Scan 1060x1060 $\mu m^2$ . (a) Amostra E_início. (b) Amostra E_meio. (c) Amostra E_fim.....	104
Figura 5.24. Mapas de micro PIXE com a distribuição elementar de Ga, In e Sb ao longo da direção do crescimento do lingote F. Scan 1060x1060 $\mu m^2$ . (a) Amostra F_início. (b) Amostra F_meio. (c) Amostra F_fim.....	105

Figura 5.25. Concentração de portadores de carga nos lingotes B, E e F. (a) 300 K. (b) 77 K. ....	107
Figura 5.26. Mobilidade de portadores de carga nos lingotes B, E e F. (a) 300 K. (b) 77 K. ....	108
Figura 5.27. Condutividade elétrica nos lingotes B, E e F. (a) 300 K. (b) 77 K.....	108

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Compostos III-V e suas propriedades (Kim, 2005).....	33
Tabela 4.1. Concentração de impurezas na carga de GaSb conforme fabricante. ....	52
Tabela 4.2. Composição dos lingotes. ....	58
Tabela 5.1. Análise de EDS nas regiões selecionados nas imagens do lingote A (Figura 5.1).....	78
Tabela 5.2. Análise de EDS nas regiões selecionadas nas imagens do lingote B (Figura 5.7).....	84
Tabela 5.3. Análise de EDS nas regiões selecionadas nas imagens do lingote E (Figura 5.8).....	86
Tabela 5.4. Análise de EDS nas regiões selecionadas nas imagens do lingote F (Figura 5.9).....	88
Tabela 5.5. Quantificação dos pontos analisados nas amostras referentes ao lingote B (Figura 5.15). ....	98
Tabela 5.6. Quantificação dos pontos analisados nas amostras referentes ao lingote E (Figura 5.16). ....	99
Tabela 5.7. Quantificação dos pontos analisados nas amostras referentes ao lingote F (Figura 5.17).....	100
Tabela 5.8. Dados obtidos na análise elementar dos espectros do lingote B. ....	103
Tabela 5.9. Dados obtidos na análise elementar dos espectros do lingote E. ....	104
Tabela 5.10 Dados obtidos na análise elementar dos espectros do lingote F. ....	105
Tabela 5.11. Propriedades elétricas para o lingote B.....	106

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Compostos semicondutores binários (Kittel, 2006) .....	32
Quadro 4.1. Imagens dos primeiros lingotes obtidos e seus cortes longitudinais para definição de metodologia. ....	72
Quadro 5.1 Cortes longitudinais utilizados para análise de microscopia eletrônica. .	75



## LISTA DE ABREVIACOES

BH	Bridgman Horizontal
BV	Bridgman Vertical
CZ	Czochralski
DDP	Diferença de potencial
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
LEC	Czochralski com líquido encapsulante
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PIGE	Emissão de raios gama induzida por partículas
PIXE	Emissão de raios X induzida por partículas
RBS	Espectrometria por retro-espalhamento Rutherford
SRC	Superesfriamento constitucional
S-L	Sólido-líquido
XRD	Difraco de raios X

## LISTA DE SIMBOLOS

$a_t$	constante de rede	$\text{\AA}$
$C_0$	concentração inicial do soluto	(%atômico ou massa)
$C_i$	concentração de soluto na interface	(%atômico ou massa)
$C_L$	concentração de soluto no líquido	(%atômico ou massa)
$C_S$	concentração de soluto no sólido	(%atômico ou massa)
$D$	coeficiente de difusão do soluto no fundido	$\text{cm}^2/\text{s}$
$E_g$	energia do <i>gap</i> de banda ou largura da banda de energia proibida	eV
$g$	fração sólida	mm
$\text{Ga}_{\text{Sb}}$	átomo de gálio no sitio do antimônio	--
$k$	coeficiente de segregação do soluto	--
$k_0$	coeficiente de segregação no equilíbrio	--
$k_{\text{ef}}$	coeficiente de segregação efetivo	--
$n$	concentração de portadores de carga negativa	$\text{cm}^{-3}$
$n_i$	concentração de elétrons livres em um semiconductor intrínseco	$\text{cm}^{-3}$
$p$	concentração de portadores de carga positiva	$\text{cm}^{-3}$
$\text{Sb}_{\text{Ga}}$	antisítio de antimônio em gálio	--
$T$	temperatura absoluta	$^{\circ}\text{C}$
$T_F$	temperatura <i>de</i> fusão	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{liq}}$	temperatura <i>liquidus</i>	$^{\circ}\text{C}$
$T_{R1}$	gradiente de temperatura liquidus junto a interface	$^{\circ}\text{C}$
$T_{R2}$	temperatura abaixo do perfil de liquidus	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{real}}$	temperatura real	$^{\circ}\text{C}$
$v$	velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido	m/s
$V_{\text{Ga}}$	vacância de Ga	--
$V_{\text{Sb}}$	vacância de Sb	--
$x$	fração molar	--
$\delta$	espessura da camada de soluto	m
$\Delta T$	variação de temperatura	$^{\circ}\text{C}$
$\mu_e$	mobilidade eletrônica dos elétrons	$\text{m}^2/\text{Vs}$
$\mu_i$	mobilidade eletrônica das lacunas	$\text{m}^2/\text{Vs}$
$\rho$	resistividade elétrica	$\Omega\text{cm}$
$\sigma$	condutividade elétrica	$(\Omega\text{m})^{-1}$

$\sigma_e$	condutividade elétrica dos elétrons	$(\Omega\text{m})^{-1}$
$\sigma_i$	condutividade elétrica das lacunas	$(\Omega\text{m})^{-1}$

## RESUMO

STREICHER, Morgana. *Influência do alumínio no comportamento segregacional do índio em ligas ternárias de  $Ga_{1-x}In_xSb$* . Porto Alegre, 2015. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Ligas ternárias de materiais semicondutores III-V, nomeadamente  $Ga_{1-x}In_xSb$ , são candidatas ideais para substratos, pois a possibilidade de se definir a constante de rede em função da concentração do terceiro elemento, o índio, possibilita o ajuste do parâmetro de rede de acordo com a camada epitaxial subsequente. Desta forma, a monocristalinidade da camada epitaxial é favorecida e as tensões na interface camada/substrato são diminuídas, introduzindo inúmeras possibilidades e aplicações. O alumínio (Al) é considerado um dopante isoelétrico do Ga e do In, isto é, não altera o número de portadores de carga, mas aumenta a mobilidade em lingotes de GaSb. Ao ser adicionado na liga ternária  $Ga_{1-x}In_xSb$ , pode influenciar passivando e/ou compensando os defeitos nativos. Para compreender a influência do Al na distribuição do índio (In) em ligas ternária de  $Ga_{1-x}In_xSb$ , foram obtidos lingotes de  $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$  puros e dopados com aproximadamente  $10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup> de Al em um sistema Bridgman vertical. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difração de raios X (XRD), emissão de raios X induzida por partículas (PIXE) e emissão de raios gama induzida por partículas (PIGE) foram utilizadas para a caracterização estrutural e composicional dos lingotes. Os lingotes de  $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$  obtidos, dopados ou não com alumínio, apresentaram segregação do terceiro elemento, porém, para os lingotes  $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$  a segregação foi menor. Os lingotes de  $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$  apresentaram uma boa homogeneidade estrutural, livres de fissuras e micro trincas, quando comparados à liga não dopada. Todos os lingotes obtidos apresentam formação de precipitados, maclas e grãos com diferentes concentrações de In. Nos lingotes dopados com alumínio foram observadas regiões com pequena quantidade de grãos na direção da solidificação, que podem ser atribuídas a uma distribuição do índio mais uniforme. A pequena variação composicional observada nos lingotes, no sentido radial, mensurada por PIXE, pode ser atribuída ao comportamento próximo ao equilíbrio da interface sólido-liquido. Os resultados obtidos sugerem a influência do alumínio na distribuição de índio nos lingotes, na direção da solidificação, ao mesmo

tempo que as propriedades elétricas sugerem que o alumínio possa ter contribuído para a geração de defeitos aceitadores como  $\text{Ga}_{\text{Sb}}$ ,  $\text{In}_{\text{Sb}}$  e  $\text{Al}_{\text{Sb}}$ , sendo que o número de portadores de carga aumentou nos lingotes dopados. Não se exclui a possibilidade da geração de defeitos complexos como  $(V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}})$ ,  $(V_{\text{Ga}}\text{In}_{\text{Sb}})$  e  $(V_{\text{Ga}}\text{Al}_{\text{Sb}})$ , uma vez que a mobilidade das cargas nos lingotes dopados diminuiu.

Palavras-Chaves: ligas ternárias  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ , dopante, solidificação, defeitos estruturais, caracterização, alumínio.

## ABSTRACT

STREICHER, Morgana. *Influence of aluminum on segregational behavior of indium in ternary alloys of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sb*. Porto Alegre, 2015. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Ternary alloys of III-V semiconductor materials, in particular Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sb, are ideal candidates for substrates because of the possibility to define the lattice constant as a function of concentration of the third element, indium, enabling the adjustment of the lattice parameter in accordance to the subsequent epitaxial layer. Therefore, the monocrystallinity of the epitaxial layer is favored and the tensions at the interface layer/substrate are reduced, allowing to numerous possibilities and applications. Aluminum (Al) is considered an isoelectric dopant for Ga and In, meaning that it does not change the number of charge carriers, but increases the mobility in GaSb crystals. When Al is added to the Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sb ternary alloy, it can have influence over native defects passivating and/or compensating them. To understand the influence of Al on the distribution of indium (In) in ternary alloys of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Sb, pure and doped Ga<sub>0,8</sub>In<sub>0,2</sub>Sb crystals were obtained with approximately 10<sup>20</sup> atoms/cm<sup>3</sup> of Al using a vertical Bridgman system. Analysis by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDS), X-ray diffraction (XRD), particle induced X-ray emission (PIXE) and particle induced gamma ray emission (PIGE) were used for the structural and compositional characterization of the crystals. The obtained crystals of Ga<sub>0,8</sub>In<sub>0,2</sub>Sb, doped with aluminum or not, exhibited segregation of the third element, however, for Ga<sub>0,8</sub>In<sub>0,2</sub>Sb:Al crystals the segregation decreased. The crystals of Ga<sub>0,8</sub>In<sub>0,2</sub>Sb:Al presented a good structural homogeneity when compared to the undoped alloy, and they were free from cracks and micro cracks. All of the obtained crystals presented precipitates, twins and grains with different concentrations of In. In the crystals doped with aluminum, single regions were observed in the solidification direction, which can be associated to a more uniform distribution of indium. The small compositional variation observed in the crystals, in radial direction, and measured by PIXE, may be related to the solid-liquid interface's quasi-equilibrium behavior. The results indicated that aluminum has influenced the indium distribution in the crystals, in the solidification direction, and the electrical properties imply that the aluminum may have contributed to the generation of acceptor defects such as Ga<sub>Sb</sub>, In<sub>Sb</sub> e Al<sub>Sb</sub>, wherein the number of charge carriers increased in the doped crystals. The possibility

of complex defects generation such as  $(V_{Ga}GaSb)$ ,  $(V_{Ga}InSb)$  e  $(V_{Ga}AlSb)$  cannot be excluded, since the charge mobility in the doped crystals decreased.

Key-words: ternary alloy of  $Ga_{1-x}In_xSb$ , dopant, solidification, structural defects, characterization, aluminium.

## 1. INTRODUÇÃO

Ligas semicondutoras que apresentam miscibilidade completa, tanto no estado líquido quanto no sólido, como SiGe, InGaAs, GaInSb, etc. são de grande interesse para a micro e a optoeletrônica, assim como para a aplicação em dispositivos termofotovoltaicos (Vincent, 2006; Bennet, 2005; Dutta, 2005; Henini, 2002). Considerando que a eficiência destes dispositivos depende principalmente da uniformidade da rede cristalina dos materiais semicondutores envolvidos, um substrato com parâmetro de rede correspondente ao da camada epitaxial subsequente, não só favorecerá a monocristalinidade da camada, como também diminuirá as tensões na interface camada/substrato, introduzindo assim inúmeras outras possibilidades de combinações e aplicações (Koerperick, 2010; Rockett, 2008; Bennet, 2005; Dhanaraj, 2010).

Ligas ternárias de materiais semicondutores III-V, formadas por elementos do grupo 13 (antigo grupo III) e 15 (antigo grupo V) da tabela periódica, são candidatas ideais para ser utilizadas como substratos. Aplicações específicas destas ligas ternárias como substrato estão atreladas à possibilidade de se definir a constante de rede em função da concentração do terceiro elemento, o índio (Henini, 2002; Liu, 2010; Yuan, 1999). No caso da liga  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  a constante de rede pode variar entre 6,09 Å quando  $x=0$  (GaSb) e 6,48 Å quando  $x=1$  (InSb), tornando-se um substrato compatível com várias outras estruturas de ligas de semicondutores. A presença do índio na liga  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  também diminui o intervalo da banda proibida ou *band gap*, que pode variar de 0,72 eV (quando  $x=0$ ) a 0,18 eV (quando  $x=1$ ) (Liu, 2010; Henini, 2002; Rockett, 2008).

Devido a importância do GaInSb para a evolução da optoeletrônica e da termofotovoltaica, vários pesquisadores, destacando Dutta *et.al.* (2005, 2011), tem se preocupado em estabelecer técnicas adequadas para a obtenção de lingotes monocristalinos e comercializáveis. Várias técnicas de crescimento baseadas nos métodos tradicionais Bridgman e Czochralski, com ou sem agitação magnética, vibração mecânica, vibração ultrassônica e microgravidade estão sendo testadas, constituindo-se em uma questão importante a ser resolvida (Kim, 2006; Nobeoka, 2004; Ostrogorsky, 2008; Kinoshita, 2000; Vincent, 2006; Corregidor, 2005; Stelian,



2005, Mitric, 2005, 2008; Tsaur, 2003, 2007; Díaz-Guerra, 2009; Murakami, 2008). Problemas inerentes ao crescimento de lingotes a partir da fase líquida são a principal barreira para a produção em larga escala industrial destes lingotes de semicondutores III-V ternários com a qualidade esperada.

A forma da interface sólido-líquido (S-L) durante o crescimento, a taxa de crescimento e a rejeição do terceiro elemento (minoritário), são os principais fatores que têm dificultado, e muito, o crescimento de lingotes com homogeneidade estrutural e composicional (Dutta, 1997, 2000, 2005, 2011; Murakami, 2008; Kim, 2006; Vincent, 2006; He, 2007; Mitric, 2005; Rajesh, 2010; Houchens, 2010). O principal desafio em relação as ligas ternárias de GaInSb é a segregação do índio, que provoca o superesfriamento constitucional (SRC) devido ao acúmulo do soluto que se instala na frente da interface S-L. O SRC por sua vez promove o decréscimo da temperatura na interface S-L, que deixa de ser plana favorecendo assim o aparecimento de defeitos estruturais no lingote (Chalmers, 1987 ; Barat, 1999; Campbell, 1997; Dedavid, 1994; Witt, 1985; Costa, 1997, Dutta, 1997, 2000, 2005, 2011; Haris, 2013). Neste contexto, cabe destacar o trabalho de Kim *et al.* (2006) que demonstrou que a presença de um gradiente de temperatura elevado na interfase S-L diminui o SRC, no entanto favorece o surgimento de fissuras no lingote. A diminuição do SRC é vantajosa, pois garante a monocristalinidade, mas o surgimento de fissuras é desastroso pois inviabiliza o uso do lingote para quaisquer aplicação futura.

Uma das principais características de um material semicondutor é sua condutividade elétrica (Kim, 2006). A liga ternária  $Ga_{1-x}In_xSb$  apresenta condutividade tipo-p para  $x < 0,5$  e tipo-n para  $x > 0,5$ , sendo que as condutividades intrínsecas do GaSb e do InSb são tipo-p e tipo-n, respectivamente (Kim, 2005; Chandola, 2005). A condutividade intrínseca tipo-p do GaSb é atribuída à alta concentração de defeitos nativos do tipo  $Ga_{Sb}$  (gálio no sítio do antimônio) e  $V_{Ga}$  (vacância de gálio) que atuam como portadores de carga positiva (Dutta, 1997; Shaw, 2003; Pino, 2004; Hu, 2004). Por outro lado, o InSb não dopado é sempre tipo-n, sendo essa condutividade atribuída a defeitos tipo  $V_{Sb}$  (vacância de antimônio) na rede cristalina (Kim, 2005).

O fato da liga de GaInSb herdar estes defeitos nativos de ambos compostos binários, GaSb e InSb, é interessante, uma vez que, sendo possível minimizá-los e/ou

recombiná-los com uma dopagem adequada, é possível obter mudanças nas propriedades elétricas, ópticas e principalmente minimizar defeitos estruturais.

Pesquisadores como Costa *et al.* (1997), Hayakawa *et al.* (1991), Dedavid *et al.* (1994) e Hidalgo *et al.* (1998) atribuem ao alumínio (Al), o decréscimo de defeitos estruturais nos lingotes de GaSb obtidos pelo método Czochralski quando utilizado como dopante.

O alumínio, elemento pertencente ao grupo 13 (III) da tabela periódica, é considerado um dopante isoeletrônico para GaSb, isto é, não altera o número de portadores de carga, mas aumenta a sua mobilidade. A mobilidade traduz a disponibilidade das cargas de se movimentarem dentro da rede do material quando estimuladas por uma diferença de potencial (DDP). A preferência do alumínio pelo sítio do gálio não se deve apenas à valência +3, mas também a proximidade dos raios atômicos (Ga = 1,22 Å e Al = 1,43 Å). Hidalgo *et al.* (1998) em seu artigo sobre crescimento e caracterização de lingotes de GaSb:Al, sugere que o alumínio junto com índio poderia passivar defeitos estendidos e ou compensar defeitos nativos, mas não há estudos conclusivos.

Para compreender a influência do alumínio na distribuição do índio (In) em ligas ternárias de  $Ga_{1-x}In_xSb$ , foram obtidos em laboratório lingotes de  $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$  puros e dopados com alumínio em um sistema Bridgman vertical convencional.

A hipótese deste trabalho é que o alumínio conduzirá a uma melhor distribuição do índio nas ligas ternárias de  $Ga_{1-x}In_xSb$ , possibilitando assim, uma reorganização dos defeitos de anti-sítio e vacâncias,  $Ga_{Sb}$ ,  $V_{Ga}$   $V_{Sb}$  presentes nestas ligas ternárias.

Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG), difração de raios X (XRD), emissão de raios X induzida por partículas (PIXE) e emissão de raios gama induzida por partículas (PIGE) foram utilizadas para a caracterização estrutural e composicional dos lingotes obtidos. Medidas de resistividade por efeito Hall foram realizadas para obter o tipo de condutividade, a resistividade, a concentração de portadores de carga assim como a mobilidade dos portadores em lingotes de

$\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$  e  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$  e, portanto, concluir sobre as possíveis interferências do dopante nessas ligas ternárias.

Nos capítulos subsequentes, são apresentados os experimentos realizados ao longo deste trabalho. No capítulo 2 são apresentados os objetivos. No capítulo 3 são revisados alguns conceitos sobre o comportamento elétrico dos materiais semicondutores, características do composto binário GaSb e das ligas ternárias de GaInSb, assim como, uma revisão dos principais parâmetros que regem o crescimento de lingotes pelo método Bridgman, enfatizando o fenômeno da segregação de soluto durante a solidificação, no sentido de situar o leitor no tema desta tese. O procedimento experimental utilizado para o crescimento dos lingotes assim como os métodos adotados para a caracterização das amostras estão detalhados no Capítulo 4 e estes foram realizados no Núcleo de Materiais NUCLEMAT/FENG - PUCRS e no Campus Tecnológico Nuclear - Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Portugal. Os resultados e a respectiva discussão são apresentados no Capítulo 5 e as conclusões são expostas no Capítulo 6. Por fim, o Capítulo 7 apresenta propostas para trabalhos futuros.

## 2. OBJETIVOS

Demonstrar a influência do alumínio no comportamento segregacional do índio em ligas ternárias de  $Ga_{1-x}In_xSb$ , e na diminuição e/ou recombinação dos defeitos nativos.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Crescer lingotes de GaSb,  $Ga_{1-x}In_xSb$  e  $Ga_{1-x}In_xSb:Al$  pelo método Bridgman vertical;
- Relacionar a microestrutura dos lingotes (precipitados, maclas, grãos) obtidos com a segregação do índio e os parâmetros de solidificação;
- Avaliar por técnicas de feixe de íons e difração de raios X o comportamento da interface sólido-líquido e a monocristalinidade dos lingotes;
- Analisar a influência do índio (In) e do alumínio (Al) nos defeitos nativos das ligas  $Ga_{1-x}In_xSb$  e  $Ga_{1-x}In_xSb:Al$ , tipo  $Ga_{Sb}$ ,  $V_{Ga}$  e  $V_{Sb}$ , por meio de medidas elétricas (concentração de portadores, mobilidade, condutividade) ao longo dos lingotes.

Dessa forma, a contribuição e a originalidade desta tese está relacionada ao entendimento da atuação de um dopante isoeletrônico, como o alumínio (Al), na diminuição de defeitos pontuais nativos e na homogeneização da composição da liga ternária de  $Ga_{1-x}In_xSb$ .

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Materiais semicondutores

Materiais semicondutores são indispensáveis para a fabricação de computadores, celulares, sensores de presença, câmeras digitais, células fotovoltaicas e termofotovoltaicas. Entretanto, os semicondutores vão muito além da eletrônica de consumo e da informática, encontram-se em outras inúmeras atividades, como na indústria aeroespacial, na saúde, na agropecuária ou em aplicações militares (Namitec, 2014). Este segmento cresce acima da expansão das economias das nações, motivado pelas políticas agressivas de diversos países para atrair investidores (Malin, 2010). A importância ímpar desses materiais está relacionada com algumas características que os distingue dos condutores (metais) e dos isolantes (óxidos cerâmicos). Uma delas, é o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura e a outra, se refere à forma de como ocorre à condução elétrica nos materiais semicondutores.

Os materiais semicondutores denominados elementares são sólidos formados por um único tipo de átomo, por exemplo, o silício (Si) ou o germânio (Ge), ambos pertencentes ao grupo 14 (IV) da tabela periódica e possuem quatro elétrons de valência na última camada. Para formar o sólido, os átomos necessitam compartilhar elétrons entre os vizinhos, por isso, associam-se em ligações covalentes (Kittel, 2006; Swart, 2003). Em um lingote de silício, cada átomo compartilha seus quatro elétrons de valência com os vizinhos, e assim adquirem a estabilidade química necessária para formar o sólido, como mostra a Figura 3.1.

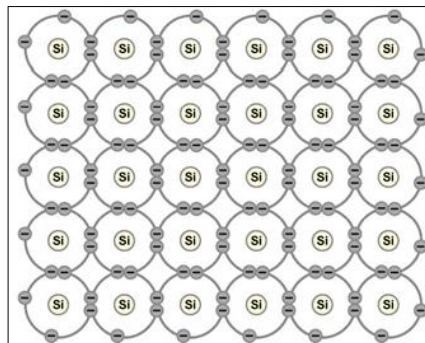


Figura 3.1. Esquema mostrando o compartilhamento de elétrons em um lingote de silício puro (Renesas, 2014).

A condutividade elétrica é uma função direta do número de elétrons (livres na banda de condução) e das lacunas. Em um material semicondutor, o intervalo de energia necessário para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução é denominado de intervalo da banda proibida ou *band gap*. Quando um elétron na banda de valência é excitado por uma energia externa, como luz ou calor, ele adquire energia suficiente para atingir a banda de condução (Kittel, 2006; Swart, 2003).

Ao ir para a banda de condução, o elétron deixa uma lacuna na banda de valência, formando um par elétron-lacuna. Outro elétron pode preencher a lacuna abandonada, deixando na sequência outro livre, e assim sucessivamente ocorrem recombinações.

Em um material semicondutor ideal, pode-se considerar que o número de elétrons ( $n$ ) é igual ao número de lacunas ( $p$ ). Assim, para calcular a concentração de elétrons livres em um semicondutor intrínseco ( $n_i$ ) em função da temperatura  $T$  (em Kelvin), emprega-se a expressão:

$$n_i = 5,2 \times 10^{15} T^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (3.1)$$

onde  $E_g$  (*banda proibida*) é energia necessária para retirar um elétron de uma ligação covalente e  $k$  a constante de Boltzmann.

A condutividade dos semicondutores elementares puros (intrínsecos) na temperatura ambiente é muito baixa, por isso é difícil a aplicação prática para esses materiais. Uma maneira de aumentar a condutividade desses semicondutores é a introdução de átomos de impurezas ou dopantes em quantidade adequada, essa quantidade geralmente é de até  $10^2$  vezes maior que os portadores de carga do semicondutor intrínseco na temperatura ambiente. Um semicondutor dopado passa a ser chamado de extrínseco (Kittel, 2006).

O dopante ocupa a posição dos átomos na rede, ou seja, são impurezas substitucionais e não devem formar aglomerados ou precipitados. A Figura 3.2 ilustra

a contribuição do dopante para a condutividade do silício. No caso, o dopante fósforo (P) é um doador de elétrons, para cada átomo de fósforo adicionado resultará em um elétron livre e este será o responsável pelo transporte de corrente quando o lingote de silício estiver sujeito a um campo elétrico, nesse caso caracterizando um semiconductor como tipo-n. Em um semiconductor tipo n, os elétrons livres são chamados de portadores de carga majoritários, enquanto que as lacunas são chamadas de portadores de carga minoritários por se encontrarem em menor quantidade no lingote.

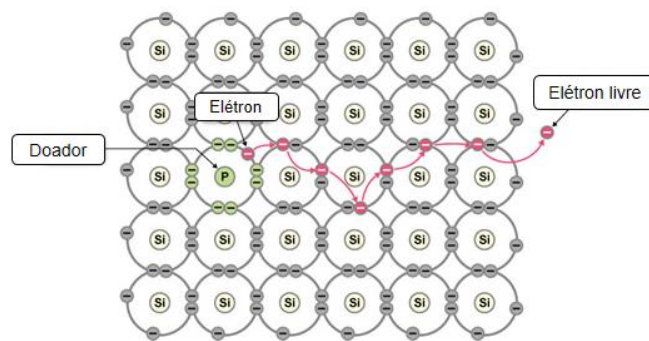


Figura 3.2. Esquema indicando a condução em um semiconductor extrínseco tipo-n (Renesas, 2014).

Os dopantes tipos-p são átomos cuja valência é menor que a do semiconductor intrínseco ou que tenham menos elétrons livres que o semiconductor intrínseco. Desta forma, para cada átomo de impureza tipo-p aparecerá uma lacuna na camada de valência. Neste caso, as lacunas são os portadores majoritários e os elétrons livres são os portadores minoritários.

A condutividade ( $\sigma$ ) é definida como o inverso da resistividade ( $\rho$ ), e pode ser expressa de acordo com a expressão:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.2)$$

A condutividade depende do número de elétrons ( $n$ ) e do número de lacunas ( $p$ ) presentes na rede, além da mobilidade destas cargas ( $\mu_e$  e  $\mu_l$ ). Pode também ser expressa pela equação:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_l = n \mu_e e + p \mu_l e \quad (3.3)$$

onde  $\sigma_l$  e  $\sigma_e$  são as condutividades relacionadas com o movimento das lacunas ( $l$ ) e dos elétrons ( $e$ ) respectivamente, e o símbolo  $e$  é a carga do elétron (Kittel, 2006). Então, pode-se constatar que as propriedades elétricas dos materiais semicondutores são extremamente sensíveis à presença de impurezas, mesmo em pequenas concentrações. Deste modo, o cuidado com a contaminação durante a obtenção e o manuseio destes materiais é indispensável bem como durante a fabricação dos dispositivos.

Além dos semicondutores elementares, como o silício e germânio, existem os compostos binários formados por elementos do grupo 12 (II), 13 (III), 14 (IV), 15 (V) e 16 (VI) da tabela periódica, que ao estabelecerem ligações covalentes apresentam características semicondutoras. No Quadro 3.1 estão apresentados alguns destes compostos.

Quadro 3.1. Compostos semicondutores binários (Kittel, 2006)

Grupo IV- IV*	Grupo III-V*	Grupo II-VI*	Grupo IV-VI*
SiC	AlP	ZnS	PbS
SiGe	AlAs	ZnSe	PbTe
	AlSb	ZnTe	
	GaP	CdS	
	GaAs	CdSe	
	GaSb	CdTe	
	InP		
	InAs		
	InSb		

\*Os compostos ainda são denominados de acordo com a antiga nomenclatura da tabela periódica.

O material semicondutor estudado neste trabalho é uma liga ternária III-V formada a partir dos compostos binários de GaSb (antimoneto de gálio) e InSb (antimoneto de índio), em proporção controlada para formar  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ . Nos próximos subcapítulos serão apresentadas características dos materiais semicondutores III-V, que se fazem necessárias para consolidar o tema proposto para esta tese.



### 3.2. Compostos III-V

Os compostos III-V são formados pela mistura dos elementos do grupo 13 (III) e do grupo 15 (V) da tabela periódica. Compostos ternários também são chamados de ligas ternárias ou compostos pseudo-binários e são sintetizados pela mistura de três elementos. Ligas ternárias de compostos III-V podem ser do tipo  $\text{III}_{1-x}\text{III}_x\text{V}$ , como  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  ou ainda  $\text{IIIV}_y\text{V}_{1-y}$  como  $\text{InP}_{1-y}\text{As}_y$ , onde X e Y representam a fração molar, podendo variar entre 0 e 1. Os compostos quaternários utilizados para microeletrônica são do tipo  $\text{III}_x\text{III}_y\text{III}_{1-x-y}\text{V}$ ,  $\text{III}_x\text{III}_{1-x}\text{V}_y\text{V}_{1-y}$  ou  $\text{III-V}_y\text{V}_z\text{V}_{1-y-z}$ , com  $0 < x < 1$ ;  $0 < y < 1$ ;  $0 < z < 1$  (Amariei, 2005, Föll, 2014).

Os compostos semicondutores III-V utilizados para aplicações em microeletrônica possuem banda direta e também apresentam propriedades optoeletrônicas. São empregados como substratos para a formação de heterojunções por crescimento epitaxial. Alguns destes compostos III-V e suas propriedades são apresentados na Tabela 3.1

Tabela 3.1. Compostos III-V e suas propriedades (Kim, 2005).

Composto intrínseco	Band gap (eV)		Tipo de banda	Portadores de carga/cm <sup>3</sup>	Mobilidade (m <sup>2</sup> /(V.s))	
	0 K	300 K			elétrons	lacunas
-	0 K	300 K	-	-	elétrons	lacunas
InSb	0,23	0,17	direta	$3 \times 10^{16}$	8,00	0,045
InP	1,42	1,27	direta	-	0,46	0,010
GaAs	1,52	1,43	direta	$1,4 \times 10^{12}$	0,72	0,020
GaSb	0,81	0,68	direta	$2,6 \times 10^{17}$	0,50	0,100

O composto ternário  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  é formado por x mol de InSb e (1-x) mol de GaSb. Geralmente, a maior parte das propriedades dos compostos ternários é resultado da média ponderada entre as propriedades dos compostos binários. Entre elas encontra-se a constante de rede (a) que varia linearmente com a fração molar x entre as duas constantes de rede binárias ( $a_{\text{InSb}}$  e  $a_{\text{GaSb}}$ ). Essa relação é conhecida como a lei de Vegard (Vegard, 1921) e para o composto  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  é dada pela expressão:

$$a_{\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}} = xa_{\text{InSb}} + (1 - x)a_{\text{GaSb}} \quad (3.4)$$

Por outro lado a energia de banda proibida obedece a seguinte equação:

$$E_g(x)[eV] = xE_{g_{InSb}} + E_{g_{GaSb}}(1 - x) - Cx(1 - x) \quad (3.5)$$

sendo que a  $E_{g_{InSb}}$  correspondente ao valor da banda proibida do InSb (0,18 eV),  $E_{g_{GaSb}}$  ao valor da banda proibida do GaSb (0,726 eV), e  $C$  é uma constante que neste caso é igual a 0,415 (Dutta, 2011).

A relação existente entre a banda de energia proibida e o parâmetro de rede para os compostos III-V e alguns dos semicondutores mais importantes pode ser visualizada na Figura 3.3. Destacam-se os compostos binários III-V GaSb e InSb. Observa-se que o comprimento de onda correspondente para esses compostos fica abaixo de 1,240  $\mu\text{m}$ , o que corresponde a região do infravermelho. Nota-se também, que quanto maior for a quantidade do composto InSb adicionado ao composto GaSb maior será o parâmetro de rede e conseqüentemente menor será a banda de energia proibida.

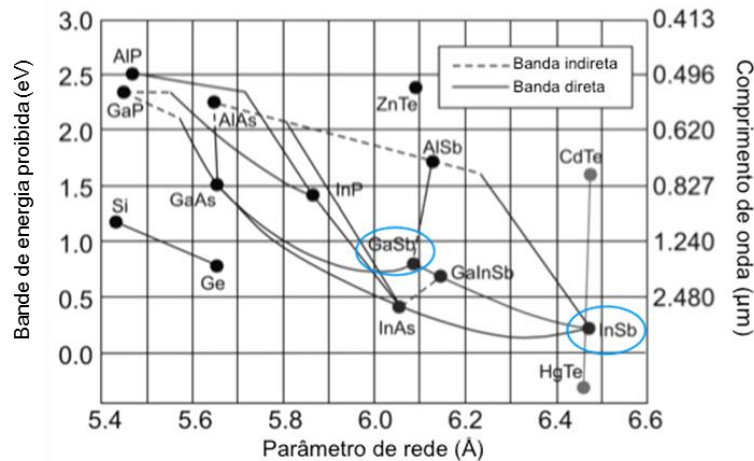


Figura 3.3. Relação entre a banda de energia proibida, o parâmetro de rede e comprimento de onda (Rogalski, 2011).

No diagrama da Figura 3.3 observa-se também a compatibilidade do composto binário GaSb com vários outros compostos III-V, binários e ternários, conseqüentemente, o composto ternário GaInSb também será compatível. Essa compatibilidade faz destes compostos materiais de grande interesse para substrato,

pois permite o crescimento de camadas necessárias para a fabricação de dispositivos (Dutta, 1997; Hasan, 2010).

Para exemplificar, a Figura 3.4 apresenta a estrutura física de um laser de estado sólido que atua no médio infravermelho e possui um substrato ternário de GaInSb. Todas as camadas epitaxiais são crescidas sobre o substrato ternário (Hasan, 2010).

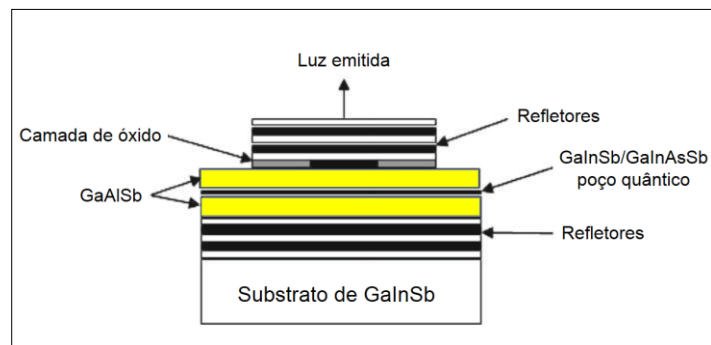


Figura 3.4. Estrutura física de um LASER de estados sólido (Hasan, 2010).

A Figura 3.5 apresenta outra aplicação, mostrando a estrutura de um diodo crescido sobre um substrato de GaAs, na qual se destacam duas regiões ativas de GaInSb. Essa aplicação exemplifica a compatibilidade do composto ternário GaInSb com outros compostos III-V (Nash, 2009).

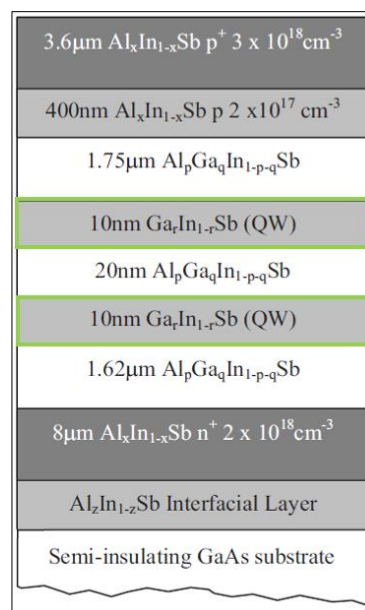


Figura 3.5. Estrutura de um diodo (Nash, 2009).

Os compostos III-V que apresentam banda direta possuem grande eficiência quântica, tanto na emissão quanto na recepção, fazendo com que estes materiais apresentem boas propriedades optoeletrônicas (Dedavid, 1994). A representação da estrutura de banda dos materiais semicondutores é apresentada na Figura 3.6. O composto ternário GaInSb possui banda direta (Figura 3.6(a)), isso significa que os elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução envolvendo apenas fótons, pois o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência coincidem. O que não ocorre na transição indireta (Figura 3.6(b)), na qual o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução não coincidem, sendo necessária a presença de um fóton e um fônon para que a transição dos elétrons ocorra (Kittel, 2006).

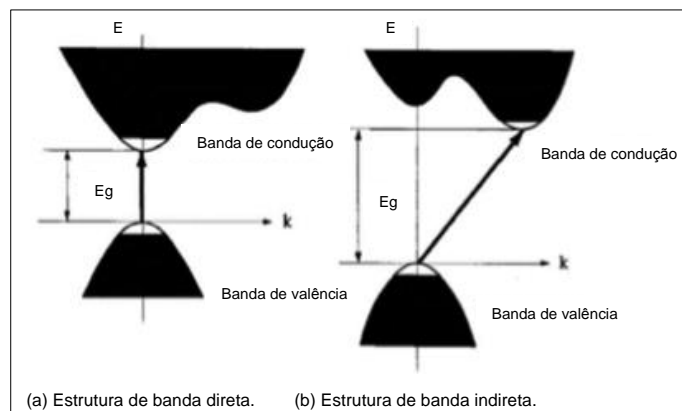


Figura 3.6. Estrutura de bandas (a) direta e (b) indireta. (Adaptado de Bensalah, 2013).

Os compostos binários GaSb e InSb possuem propriedades elétricas interessantes devido a presença de defeitos eletricamente ativos. O GaSb não dopado é sempre tipo-p devido à alta concentração de portadores de carga positiva, na ordem de  $10^{17}/\text{cm}^3$  a 300 K, relacionados aos defeitos nativos (Kim, 2005).

Os defeitos nativos do GaSb são encontrados na rede cristalina do material e são do tipo  $\text{Ga}_{\text{Sb}}$  (um átomo de Ga ocupando a posição de um átomo de Sb) e  $\text{V}_{\text{Ga}}$  (vacância de gálio) (Kim, 2005, Shaw, 2003; Lioutas, 2009, Pino, 2004; Hu, 2004). Por outro lado, o InSb não dopado é sempre tipo-n, possui concentração de portadores na ordem de  $10^{16}/\text{cm}^3$  a 300 K que é atribuída a  $\text{V}_{\text{Sb}}$  na rede (Kim, 2005).

Ambos, os compostos binários, GaSb e InSb, possuem configurações de defeitos que originam a um tipo de condutividade oposta. O ternário  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  puro apresenta condutividade tipo-p para  $x < 0,5$  e tipo-n para  $x > 0,5$ , portanto, alterando a composição do índio (In) na liga, deverá ocorrer uma variação na concentração dos defeitos inerentes do GaSb e do InSb, como sugerem Kim *et al.* (2005) e Chandola *et al.* (2005).

Portanto, o estudo da engenharia destes defeitos nos sistemas  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  se torna interessante, uma vez que sendo possível minimizá-los e/ou recombiná-los com uma dopagem adequada é possível modificar as propriedades elétricas, óticas e minimizar os defeitos estruturais no semicondutor.

### 3.3. Dopantes

Uma razão pela qual os semicondutores são tão úteis para aplicações em dispositivos é que suas propriedades elétricas podem ser alteradas significativamente com a incorporação de dopantes. Se por um lado um tipo de dopante pode tornar um semicondutor adequado para a fabricação de um determinado dispositivo, outro tipo de dopante pode proporcionar efeitos indesejáveis, que tornam o mesmo inútil (Yu, 2005).

Elementos do grupo 16 (S, Se e Te) são usados como elementos dopantes tipo-n para o crescimento de compostos III-V, ocupando preferencialmente o sítio dos elementos do grupo 15 (P, As e Sb). De modo semelhante, os elementos do grupo 12 (Zn, Cd, Be e Mg) são usados como dopantes para o crescimento de compostos III-V tipo-p, estes ocupam os sítios dos elementos do grupo 13 (Al, Ga e In) (Ehsani, 1998).

Além dos dopantes do grupo 12 e do 16, elementos como o Al e o As também costumam ser adicionados, principalmente para diminuir defeitos nativos de anti-sítio. Elementos de transição como o Fe e o Mg tem sido adicionados para acentuar as características magnéticas do GaSb em dispositivos Spintrônicos (Zutic, 2004).

Dopantes e impurezas presentes na rede cristalina afetam o número e a mobilidade dos portadores de carga do material e outras propriedades importantes

com implicações tecnológicas, como a resistividade. Dopantes com raio atômico semelhante ao do hospedeiro são utilizados para minimizar distorções na rede, tanto em posições intersticiais quanto substitucionais. Da mesma forma, a incorporação de dopantes pode diminuir o número de vacâncias, evitando assim, a formação de defeitos como discordâncias e precipitados (Costa, 1997).

O alumínio é um dopante isoeletrônico para a liga ternária de GaInSb, pertence ao grupo 13 (III) da tabela periódica, apresenta três elétrons na última camada de valência e raio atômico de 1,43 Å. Ao ser adicionado o Al na liga ternária o mesmo terá preferência em ocupar o lugar do gálio, pois pertence ao mesmo grupo da tabela periódica (Hidalgo, 1998).

Porém, utilizar o alumínio como dopante em GaSb e GaInSb não é fácil, do ponto de vista do processo de obtenção de lingotes com qualidade estrutural adequada. O alumínio apresenta um coeficiente de segregação entre 1,05-1,59 (Dedavid, 1994). Em geral, dopantes com coeficiente de segregação diferente da unidade ( $k \neq 1$ ) se distribuem de forma não homogênea ao longo do lingote em função dos parâmetros estabelecidos durante a solidificação. Como o alumínio apresenta o coeficiente maior que a unidade tem tendência a se agregar ao sólido, concentrando-se dessa forma no início do lingote (Hayakawa, 1995). O índio comporta-se de maneira inversa, isto é, segrega para o líquido e, portanto, pode ser encontrado em maior quantidade no final do lingote, mesmo na presença do alumínio (Fernandes, 2012; Streicher, 2011)

### **3.4. Crescimento de Lingotes**

O crescimento de monocristais de compostos III-V a partir da fase líquida é comumente realizado por dois métodos: Bridgman (Vertical e Horizontal) e Czochralski (CZ) e/ou Czochralski com Líquido Encapsulante (LEC). No método Bridgman, o sólido é fundido e solidificado controladamente dentro de uma ampola confeccionada com material inerte para não contaminar o lingote. No método CZ, também conhecido como método de puxamento de lingotes, o material é fundido dentro de um cadinho também confeccionado com material inerte. Neste método, os lingotes são crescidos lentamente e são puxados com o auxílio de uma semente

monocristalina com orientação definida. A semente encosta levemente no banho, uma pequena camada do líquido começa a solidificar e assim, lentamente, o lingote é crescido conforme a semente é puxada (Mullin, 2004; Neubert, 2008, Dutta, 2011).

### 3.4.1. Método Bridgman

O método Bridgman também conhecido como Bridgman-Stockbarger é uma das técnicas mais antigas para crescer lingotes e foi desenvolvida por P. W. Bridgman em 1925 (Pereira, 1997). O processo de crescimento e os acessórios necessários para este método são mais simples quando comparados com o método Czochralski.

O crescimento dos lingotes baseia-se na solidificação direcional de um líquido contido em uma ampola. A possibilidade de se trabalhar com uma ampola selada torna mais fácil o controle da pressão de vapor durante o crescimento. Neste método, após a fusão da carga e a estabilização da temperatura, a ampola é deslocada lentamente para a zona fria do forno (Dhanaraj, 2010; Fernandes, 2012).

Bridgman Vertical (BV) e Bridgman Horizontal (BH) são variações do método, que exibem algumas vantagens e desvantagens em cada um. A Figura 3.7 apresenta um esquema representando as variações do método Bridgman.

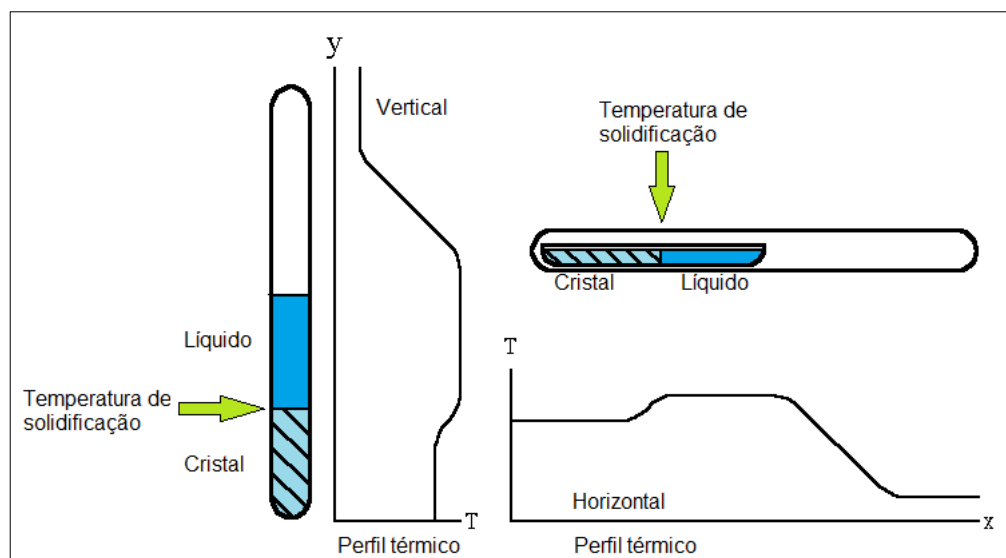


Figura 3.7. Esquema representativo do método Bridgman Vertical e Horizontal (Adaptado, Lachish, 2014).

As lâminas provenientes de lingotes obtidos por BV são perfeitamente circulares sendo as desejadas para a fabricação de dispositivos. No entanto, os lingotes obtidos por BH são semicirculares, como uma barqueta, possuem alta qualidade cristalina, apresentam baixa densidade de discordâncias, melhor controle da estequiometria e sofrem menor tensão, tudo isso devido ao fato de que ao longo de todo o lingote a superfície é livre, ou seja, não toca a ampola na parte superior, dessa forma sofre menor tensão e as correntes convectivas atuam em uma maior superfície, garantindo assim uma melhor homogeneização (Dhanaraj, 2010).

A dificuldade em se obter monocristal de ligas ternárias com alumínio tem sido reportada por pesquisadores como Hayakawa *et al.* (2001). Estes reportam a dificuldade no crescimento de monocristal de AlGaSb devido a oxidação natural do alumínio. Além disso, eles relatam que o alumínio reage fortemente com a água residual ou com o oxigênio na atmosfera de hidrogênio, formando pequenas partículas de óxido no banho. Estas partículas, algumas vezes se ligam durante o crescimento dos lingotes e atuam como centros de nucleação, impedindo o crescimento de monocristais.

#### **3.4.1. Processo de solidificação de lingotes semicondutores**

O aspecto microestrutural como tamanho de grão, heterogeneidade na composição química, distribuição e a forma de inclusões, de lingotes obtidos através do método Bridgman, vai depender fortemente das condições de solidificação, como pode ser observado no esquema apresentado na Figura 3.8.

A temperatura de crescimento do lingote surge como a primeira variável de influência juntamente com a intensidade das correntes convectivas durante o processo de crescimento. A termodinâmica do processo irá impor uma rejeição dos elementos constituintes da liga que ocorrerá de acordo com o diagrama de fases. O movimento dos elementos está associado a uma transferência de calor e de massa, que irá impor condições que determinarão a morfologia de crescimento e conseqüentemente o arranjo microestrutural (Garcia, 2001).



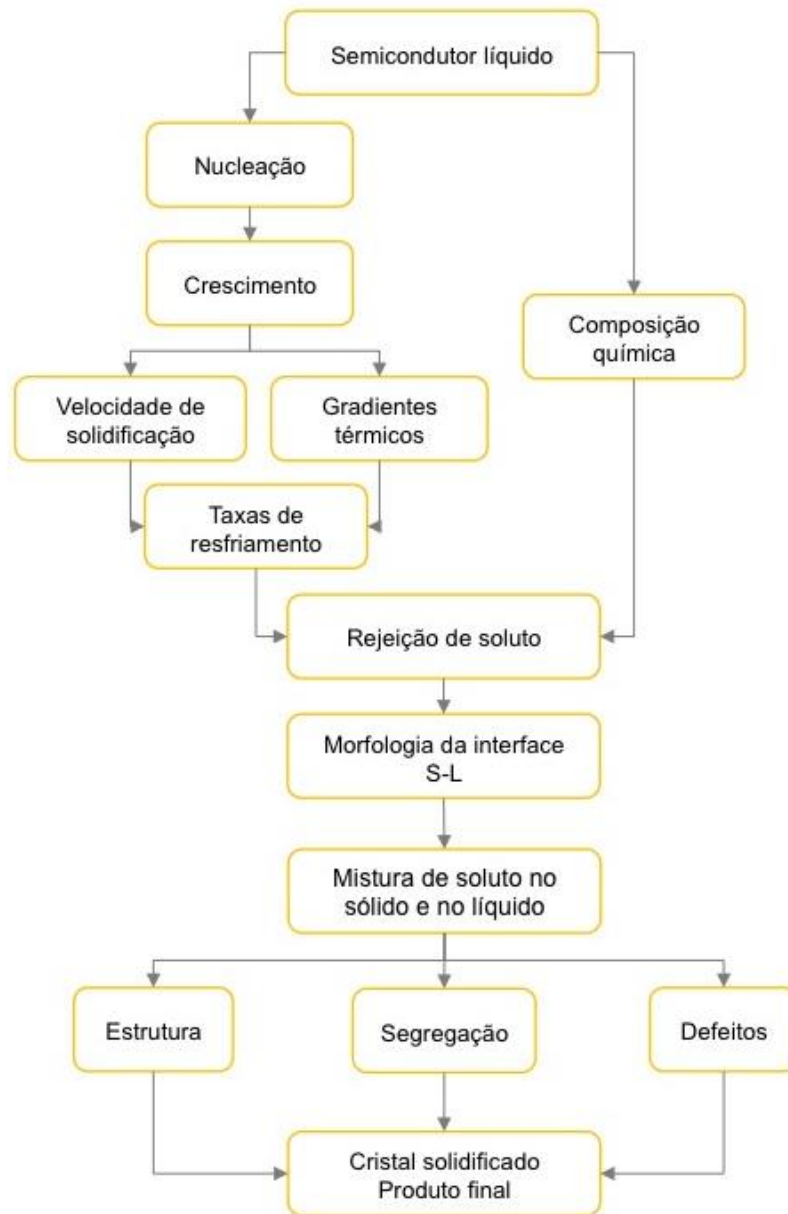


Figura 3.8. Encadeamento de fenômenos durante o processo de solidificação (Garcia, 2001).

### 3.4.2. Parâmetros de solidificação

Os parâmetros de solidificação utilizados para o controle do processo são: a composição química da liga; a temperatura liquidus e solidus da liga; a velocidade de deslocamento da interface S-L e o gradiente térmico na interface S-L.

A composição química da liga de  $Ga_{1-x}In_xSb$  para o  $x=0,2$ , utilizada neste trabalho, foi escolhida em função de sua aplicação como substrato ativo em diodos de

lasers que atuam no infravermelho médio e sensores termofotovoltaicos (Dutta,2005, Nash ,2009; Hasan, 2010).

No crescimentos da liga ternária  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$  é empregado o diagrama de fases pseudo binário, o qual é mostrado na Figura 3.9 (Tsaur, 2003; Dutta 2011; Mitric, 2005). O extenso intervalo entre a linha *solidus* e a linha *liquidus*, mostra que a liga utilizada,  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ , formada com a mistura de dois composto binário,  $\text{InSb}$  (temperatura de fusão ( $T_F$ ) de  $525^\circ\text{C}$ ) e  $\text{GaSb}$  ( $T_F= 712^\circ\text{C}$ ), apresenta um largo intervalo de solidificação (Dhanaraj, 2010). Este grande espaçamento entre a linha *solidus* e *liquidus* promove o superesfriamento constitucional dificultando, assim, o crescimento a partir da fase líquida de lingotes de  $\text{GaInSb}$  (Tsaur, 2003, 2007; Dutta, 2005, 2011; Murakami, 2005, 2008; Streicher, 2011).

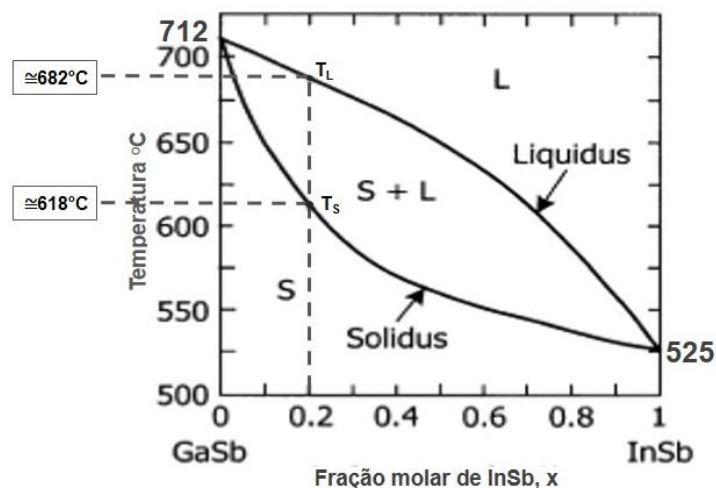


Figura 3.9. Diagrama de fases pseudo-binário GaSb-InSb (Tsaur, 2003).

No intervalo entre a temperatura de fusão e solidificação, coexistem as duas fases, sendo que uma parte do material está no estado sólido e outra está no estado líquido (Tsaur, 2003, 2007; Dutta, 2005, 2011; Murakami, 2005, 2008). Largos intervalos de solidificação são um impedimento para o crescimento de monocristais a partir da fase líquida (Müller, 2002), por isso, é importante estabelecer formas para driblar este fato.

No método Bridgman, uma providência prática a ser tomada é estabelecer uma velocidade de deslocamento da interface S-L que imponha um elevado transporte

convectivo de massa no líquido remanescente durante a solidificação. Para que isso ocorra, tanto o gradiente térmico entre a zona quente e fria do forno, quanto a velocidade de descolamento do lingote, terão que ser experimentalmente estabelecidos em função da composição e das dimensões da ampola (Fernandes, 2012; Goza, 2011, Dutta, 2005). Goza *et al.* (2011) estabeleceram um modelo termodinâmico específico para a solidificação de GaInSb pelo método Bridgman convencional, levando em consideração baixas taxas de solidificação (baixas velocidades de crescimento do lingote) e a convecção moderada no líquido.

### 3.4.3. Solidificação e o comportamento da interface sólido-líquido

No crescimento de um lingote ideal cada átomo do líquido se incorpora ao sólido, sem provocar tensões e defeitos na rede cristalina. Porém, na prática, por mais lento que o processo de solidificação ocorra a rede cristalina não será perfeita. Durante o crescimento do lingote os átomos podem ocupar um sítio na rede que não lhe pertence, formando o defeito de anti-sítio, ou se incorporando nos interstícios, ocasionando defeitos intersticiais.

No lingote ternário de  $Ga_{1-x}In_xSb$ , a presença do In ocasiona uma alteração no parâmetro de rede, este por sua vez conduz ao aumento de tensões internas o que promoverá o aumento de densidade de discordâncias (Kushnarev, 2005), sendo um dos grandes problemas no crescimento de compostos III-V. Discordâncias são geradas durante o crescimento dos lingotes como resultado de altos gradientes térmicos, excesso de defeitos pontuais, falhas de empilhamento devido ao excesso de átomos de impureza, etc. A presença de discordâncias no lingote utilizado como substrato irá comprometer a qualidade das camadas epitaxiais e levará a rápida degradação no desempenho do dispositivo final (Dutta, 2011; Kushnarev, 2005).

Vincent e Diéguez (2006), produziram uma liga de  $Ga_{1-x}In_xSb$  com o  $x$  entre 10% e 12%, pelo método Bridgman com alimentação vertical, com a finalidade de estudar a microestrutura dos lingotes. Eles identificaram no centro do lingote, precipitados contendo 30 a 50% at de In (áreas mais branca na Figura 3.10). Foi também identificado que as áreas ricas de In geralmente contêm algumas inclusões

de Sb, que podem ser atribuídas a uma solidificação desestabilizada (Corregidor, 2005).

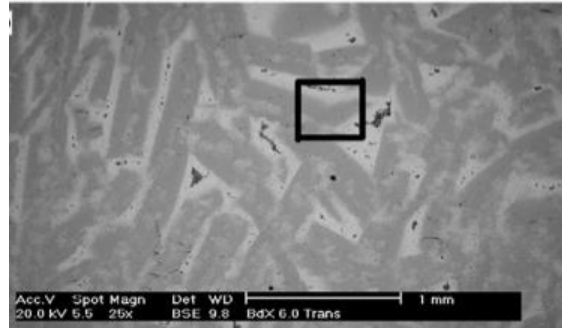


Figura 3.10. Imagem obtida por MEV no modo BSE (elétrons retroespalhados) mostrando elevada concentração de In no centro do lingote. O quadrado preto em destaque refere-se a uma observação específica do autor no artigo (Vincent, 2006).

Os gradientes térmicos envolvidos no processo de crescimento afetam fortemente a posição e a forma da interface sólido-líquido, desviando da forma ideal (plana) e tornando-a côncava ou convexa, produzindo assim um crescimento policristalino. A Figura 3.11 apresenta uma representação do formato da interface durante o crescimento por Bridgman vertical, sendo que as setas na figura indicam o sentido do calor.

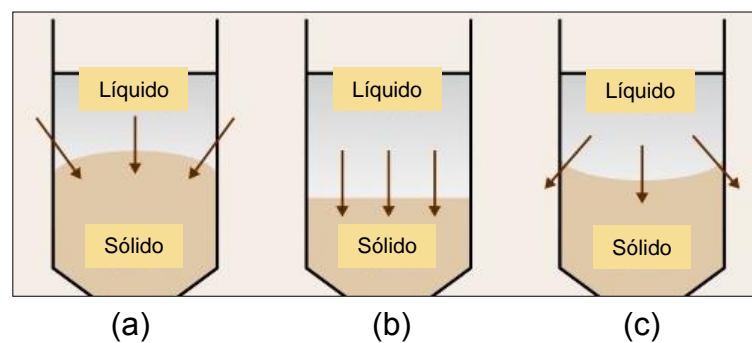


Figura 3.11. Representação da interface sólido-líquido durante o crescimento por Bridgman Vertical. As setas indicam o sentido do calor. (a) Convexa. (b) Plana. (c) Côncava (Adaptado Dhanaraj, 2010).

Quando o gradiente de temperatura na interface de crescimento é baixo, a forma da interface é convexa (Figura 3.11 (a)), pois o calor é extraído por meio do lingote, favorecendo o superesfriamento constitucional (Raufeisen, 2009; Krishan,

2004). A interface será côncava (Figura 3.11 (c)) quando o gradiente de temperatura for maior, dessa forma o calor é perdido através do cadinho/ampola. Ambas as interfaces, côncava e convexa, irão produzir tensões não uniformes na direção do crescimento, comprometendo dessa forma a qualidade do lingote que está sendo obtido. A interface planar (Figura 3.11 (b)) é a ideal, mas não é de fácil obtenção. O gradiente ideal de temperatura para este tipo de ligas está dentro do intervalo de 0,5-1,5 °C/mm (Udayashankar, 1999; Dhanaraj, 2010).

A segregação de um dos elementos e as tensões mecânicas são outros problemas que comprometem o crescimento e a qualidade dos lingotes, principalmente para as ligas ternárias. A aplicação de campo magnético alternado tem sido sugerida como uma solução para o controle da convecção do banho e para melhorar a homogeneização dos componentes, reduzindo a segregação radial e prevenindo a desestabilização da interface (Díaz-Guerra, 2009; Stelian, 2005, Mitric, 2005). Barat *et al.* (1999) investigaram a segregação longitudinal e radial em ligas de GaInSb obtidas por Bridgman Vertical e observaram que a segregação longitudinal pode ser anulada utilizando vibrações mecânicas ou magnéticas, mas a segregação radial é provável que ocorra. Por simulação numérica da segregação eles encontraram conformidade com dados experimentais e mostraram que sob uma intensidade intermediária de convecção um máximo de segregação radial é atingido.

Macrosegregações em lingotes de liga reduzem a qualidade do lingote, aumentando o estresse interno, produzindo trincas e induzindo ao crescimento policristalino (Tsaur, 2003, 2007; Dutta, 2005, 2011; Murakami, 2005, 2008; He, 2007).

#### **3.4.4. Segregação**

A tecnologia que envolve os semicondutores faz com que estes sejam extremamente sensíveis à presença de defeitos, pois estes defeitos atuam como centros de recombinação de portadores de carga elétrica, reduzindo assim o desempenho dos dispositivos (Swart, 2003). Uma razão pela qual os semicondutores são tão úteis para aplicações de dispositivo é justamente esta possibilidade de alterar as suas propriedades elétricas com a incorporação de pequenas quantidades de

impurezas ou com algum tipo de defeito. Por isso, é tão importante o estudo do comportamento da segregação durante a obtenção de lingotes (Yu, 2005).

A diferença de concentração produzida em relação a uma distribuição não uniforme de elementos químicos é denominada de segregação. Na solidificação a segregação se manifesta como resultado da rejeição de soluto na interface sólido-líquido, seguida por uma redistribuição durante o processo de solidificação através do mecanismo de transporte de massa. O grau de rejeição de soluto é medido através do coeficiente de segregação ( $k$ ).

O coeficiente de segregação no equilíbrio,  $k_0$ , pode ser definido como a relação entre a concentração de soluto no sólido ( $C_s$ ) e a correspondente concentração no líquido ( $C_l$ ), conforme a equação (3.6).

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l} \quad (3.6)$$

No caso em que a solubilidade do soluto for menor no sólido que no líquido, o coeficiente de segregação de soluto será menor do que a unidade ( $k < 1$ ), e em situação oposta,  $k > 1$ . Então, quando o soluto é rejeitado para o líquido,  $k < 1$  e, quando o soluto é incorporando no sólido  $k > 1$ .

Conforme ocorre o processo de solidificação a partir de uma mistura homogênea, a concentração de qualquer espécie segregante no sólido ( $C_s$ ) muda conforme a equação de Scheil (Scheil, 1942; Pfann, 1959; Burton *et al.*, 1953; Tiller *et al.* 1953; *apud* Dutta, 2011):

$$C_s = k_0 C_0 (1 - g)^{k_0 - 1} \quad (3.7)$$

onde  $g$  é a fração solidificada que varia entre 0 e 1 do início ao fim do experimento,  $C_0$  é a concentração da espécie segregante no banho no início do experimento,  $k_0$  é o coeficiente de segregação no equilíbrio e  $C_s$  a concentração de soluto no sólido,  $k_0$  e  $C_s$  são também descritos na Equação 3.6.

Durante o processo de solidificação, o acúmulo de soluto na frente da interface causa a sua desestabilização. Não havendo tempo suficiente para que ocorra a difusão desse soluto no líquido, o perfil de soluto terá um ponto máximo localizado exatamente na interface e que diminuirá progressivamente até a concentração uniforme do líquido, conforme apresenta a Figura 3.12(a).

A temperatura,  $T_{liq}$ , diminui à medida que a concentração de soluto aumenta, conforme mostra a Figura 3.12 (b). O acúmulo de soluto exige em contrapartida que ocorra difusão no líquido para que o crescimento prossiga, ocasionando uma mudança na forma da interface sólido-líquido, a qual depende também da remoção de calor liberado na transformação.

Para ligas a forma da interface vai depender da magnitude da velocidade de deslocamento e dos gradientes térmicos no líquido e no sólido junto a essa interface. A região sombreada exibida na Figura 3.12(b) corresponde ao líquido frente a interface em uma temperatura real abaixo da temperatura *liquidus*, estando conseqüentemente superesfriado devido ao efeito constitucional. Essa situação permite que o crescimento ocorra também nessa região de líquido superesfriado, através de protuberâncias que se formam a partir da interface.

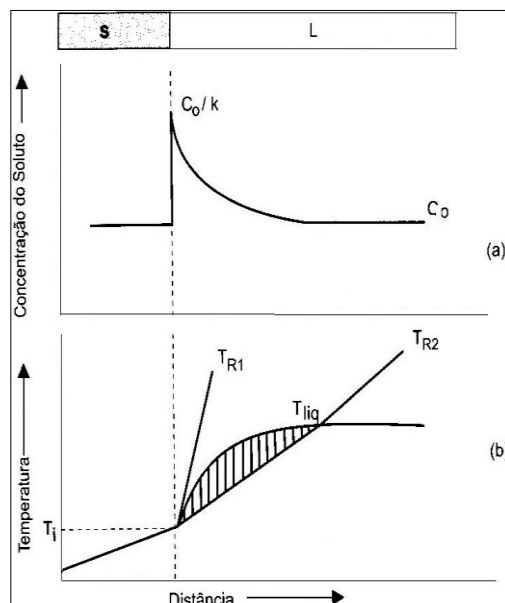


Figura 3.12. Indicação da região com superesfriamento constitucional. (a) Perfil de acúmulo frente a interface sólido-líquido. (b) Perfil inverso de temperatura *liquidus*, correspondente e região superesfriada constitucionalmente (Garcia, 2001).

Se o superesfriamento aumenta com a distância a partir da interface, mesmo uma pequena perturbação provocará um crescimento mais rápido em função desses maiores valores de superesfriamento, o que provocará como decorrência a instabilidade da interface sólido-líquido. Para impedir esse superesfriamento de natureza constitucional à frente da interface é necessário que o gradiente do perfil real de temperatura no líquido seja maior ou igual ao gradiente do perfil de temperaturas *liquidus* junto a essa interface ( $T_{real} > T_{R1}$ ) (Garcia, 2001).

A mistura parcial de soluto no líquido foi tratada originalmente por Burton, Prim e Slichter (Burton, 1953 *apud* Garcia, 2001), que consideraram a mistura de soluto ocorrendo somente por difusão para  $0 < x < \delta$  na camada de difusão, e que no volume de líquido restante, as correntes de convecção são suficientes para manter a concentração uniforme ( $C_L^*$ ). A equação que descreve o movimento de soluto nessa situação, no estado estacionário, é dada pela equação (3.8).

$$D \frac{d^2 C_L}{dx^2} + v \frac{dC_L}{dx} = 0 \quad (3.8)$$

onde D é o coeficiente de difusão, v é velocidade de crescimento, para as condições de contorno:

$$C_L = C_L^* \text{ para } x = \delta \quad (3.9)$$

e

$$C_L = C_{Li} \text{ para } x = 0 \quad (3.10)$$

onde  $\delta$  é a espessura da camada de difusão, que ocorre por convecção, em frente a interface sólido-líquido, o índice *i* indica a concentração no sólido ou no líquido na interface. A solução para a equação (3.8) é dada pela expressão:

$$\frac{C_{Li} - C_{Si}}{C_L^* - C_{Si}} = \exp\left(\frac{v\delta}{D}\right) \quad (3.11)$$

Definindo-se um coeficiente efetivo de soluto,  $k_{ef}$ , como:



$$k_{ef} = \frac{C_{Si}}{C_L} \quad (3.12)$$

e introduzindo  $k_{ef}$  e  $k$  na equação (3.11), tem-se:

$$k_{ef} = \left( \frac{1-k}{k} \right) = (1-k_{ef}) \exp\left(\frac{v\delta}{D}\right) \quad (3.13)$$

rearranjando a expressão, encontra-se:

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1-k) \exp\left(\frac{-v\delta}{D}\right)} \quad (3.14)$$

A expressão (3.14) permite avaliar a influência da velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido sobre o valor do coeficiente de distribuição, ainda que somente para velocidades nas quais prevalecem condições que permitem admitir equilíbrio local entre sólido e líquido nessa interface.

A determinação de  $k_{ef}$  relativo a uma impureza isolada, contida em um determinado material, pode ser realizada experimentalmente por meio de simulações numéricas. Para cada velocidade de deslocamento da ampola no método Bridgman, obtém-se amostras a partir das quais o perfil de segregação da impureza seria determinado por uma técnica de análise química pontual. A equação (3.15) mostra que, se os resultados experimentais forem plotados em escala logarítmica na forma de  $C_s/C_0$  em função de  $(1-f_s)$ , sendo  $f_s$  fração do sólido em peso, resultarão em uma reta cujas inclinações e interseções em  $f_s=0$  permitem a determinação de  $k_{ef}$ .

$$\log\left(\frac{C_s}{C_0}\right) = \log k_{ef} + (k_{ef} - 1) \log(1 - f_s) \quad (3.15)$$

De uma forma análoga, e partindo dos valores de  $k_{ef}$  determinados experimentalmente, pode-se determinar a relação  $\delta/D$  da equação (3.14). Rearranjando, tem-se:

$$\log\left(\frac{1}{k_{ef}} - 1\right) = \log\left(\frac{1}{k} - 1\right) - \frac{v\delta}{D} \text{ para } k < 1 \quad (3.16)$$

$$\log\left(1 - \frac{1}{k_{ef}}\right) = \log\left(1 - \frac{1}{k}\right) - \frac{v\delta}{D} \text{ para } k > 1 \quad (3.17)$$

Conhecidos os valores de  $k_{ef}$ , e parametrizando a condição de movimentação de soluto no líquido, pode-se determinar a relação  $\delta/D$ , desde que mantida a condição de interface sólido-líquida plana. Assim, lança-se em escala logarítmica valores de  $(1/k_{ef} - 1)$  em função de valores de  $v$ , obtendo-se uma reta cuja inclinação é  $(-\delta/D)$ . De modo geral, a variação de  $\delta$  com  $v$  não é grande, sendo muito mais dependente das condições de agitação no líquido.

Se o objetivo consiste em obter um máximo de purificação, é importante que  $k_{ef}$  e  $k$  se aproximem o máximo, ou seja, é preciso que a relação seja minimizada. Isto implica em baixa velocidade de soluto no líquido para minimizar a espessura da camada limite,  $\delta$ .

A segregação de curto alcance, ou microsegregação refere-se a modificação de composição do líquido em função da rejeição de soluto entre ramificações celulares ou dendríticas ou no máximo entre contornos de grão.

A macrossegregação é a segregação de longo alcance que é causada pelo movimento de líquido ou sólido e que provoca uma composição química que difere da composição média. Os fatores que influenciam no surgimento desse tipo de segregação são:

- Diferença de densidade causada pela formação de uma fase sólida ou por diferença de composição;
- Forças de origem externas ao sistema de crescimento, como a aplicação de campo magnético, vibrações mecânicas e vibrações ultrassônicas;
- Deformação da fase sólida por ação de tensões térmicas ou pressão.

Para ligas com o  $k < 1$ , o centro do lingote apresenta uma concentração de soluto muito mais elevada que no início, decorrente da rejeição de soluto na interface sólido-líquido e ao acúmulo desse soluto no final da solidificação. Caso ocorram mudanças súbitas na velocidade de crescimento ao longo da solidificação, essas mudanças terão reflexos no perfil de segregação. Dessa forma, caso a velocidade seja subitamente aumentada, um maior valor de  $k_{ef}$  passa a controlar a rejeição de soluto, o que resulta em uma concentração maior do que a concentração média, ou seja, em uma segregação positiva. Por outro lado, caso a velocidade seja subitamente diminuída, somente por um determinado intervalo de tempo, ocorre o inverso e surge uma região de segregação negativa, conforme esquema apresentado na Figura 3.13. Caso ocorra periodicamente alterações em  $v$  ou  $\delta$ , o perfil de segregação também será alterado de forma periódica apresentando uma sequência de regiões de segregação positiva e negativa (Garcia, 2001; Campos Filho, 1978).

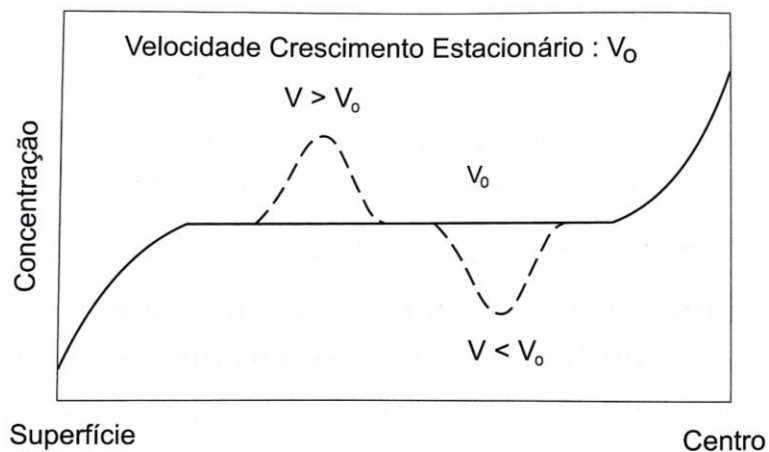


Figura 3.13. Distribuição de soluto típica de solidificação com interface S-L plana com alterações na velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido durante o processo (Garcia, 2001).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais semicondutores de partida

A pureza dos materiais de partida é extremamente importante para garantir a pureza e a qualidade dos lingotes. Os materiais de partida utilizados neste trabalho para o crescimento dos lingotes foram os seguintes:

- Fragmentos de lingotes GaSb (50/50 %at.) policristalino, com pureza de 99,999%, fornecido pela American Elements, USA. A Tabela 4.1 apresenta especificação das impurezas presentes no GaSb segundo o fabricante;
- Lingote de InSb (50/50 %at.) policristalino com 99,9999% de pureza adquirido MCP wafer Technology Limited USA;
- Alumínio em forma de lingote, com 99,99% de pureza, obtido por fusão zonal em trabalhos anteriores realizados por pesquisadores do grupo, sendo acervo do NUCLEMAT.

Também foram utilizados materiais doados pelo pesquisador Dr. Yasuhiro Hayakawa, do Department of Optoelectronics and Nanostructure Science da Universidade de Shizuoka, Hamamatsu, Japão.

Tabela 4.1. Concentração de impurezas na carga de GaSb conforme fabricante.

Elementos	Concentração máxima (ppm)
Pb	2,1
Fe	2,0
Cu	1,1
As	1,0
Si	0,6
Sn	0,6
Cd	0,6
S	0,3
Zn	0,3
Bi	0,2
Hg	0,1
Mg	0,1
Ni	0,1

## 4.2. Sistema de crescimento

O método de crescimento escolhido para o estudo proposto nesta tese foi o Bridgman Vertical (BV), devido a facilidade no processo de crescimento quando comparado com o método Czochralski. O método Bridgman vertical força a solidificação unidirecional através da passagem da carga sólida por uma zona de fusão seguida por uma zona de solidificação. O equipamento foi desenvolvido no LAM - Laboratório de Materiais do NUCLEMAT, na FENG - Faculdade de Engenharia - PUCRS e um esquema do sistema experimental é apresentado na Figura 4.1.

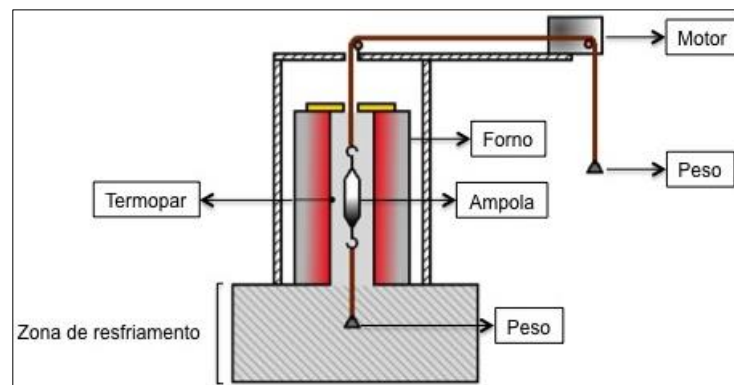


Figura 4.1. Esquemático do sistema experimental de crescimento Bridgman Vertical.

O sistema de crescimento esquematizado na Figura 4.1 é composto por:

- Um forno resistivo tubular vazado de 2 kW de potência, mufla de 268 mm de altura, com temperatura máxima de trabalho de 1050 °C. Além do forno, uma zona protegida, coberta com manta refratária cria uma segunda mufla denominada de zona de resfriamento, totalizando um percurso de 350 mm. A função da zona de resfriamento é evitar o choque térmico no lingote, diminuir as correntes convectivas dentro da mufla principal e conseqüentemente, diminuir o gradiente na interface S-L do lingote. A fusão e a solidificação do material são realizadas pelo deslocamento da ampola, através da zona quente do forno até a zona de resfriamento, permanecendo o forno fixo.
- Um motor D/C (corrente contínua) tem como função deslocar a ampola pelo forno com velocidade controlada e foi acoplado a um redutor e ligado a uma fonte de tensão (2 – 12 V). A tensão mínima de operação do motor foi de 6 V,

assim, nesta tensão a velocidade de deslocamento mínima atingida foi de 2,5 mm/h.

- Um termopar tipo-K permaneceu fixo no centro do forno para controlar a temperatura.

Na Figura 4.1 também se observa o posicionamento da ampola no centro do forno, nota-se que na extremidade da ampola foi fixado um peso, para garantir a estabilidade vertical da ampola durante o processo de deslocamento dos lingotes. Na outra extremidade um contrapeso.

O perfil térmico do sistema, forno mais zona de resfriamento, foi obtido com um termopar tipo-K e é apresentado na Figura 4.2. Considerando o comprimento final do lingote de 60 mm, o perfil térmico foi estendido para verificar a temperatura, a qual o lingote ficou exposto após sair do forno e passar a zona de resfriamento. As medições de temperatura foram realizadas posicionando o termopar no centro do forno, exatamente na mesma posição da ampola, deslocando-o verticalmente de cima para baixo. A temperatura fixada para as medições foi de 800 °C no centro do forno, sobreaquecimento este suficiente para garantir a completa fusão do composto ternário  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$  ( $T_F = 605$  °C) (Krishan, 2004; Fernandes, 2012; Marín, 1997), levando em consideração a existência de correntes convectivas e o fato de que a mufla é aberta.

Ainda sobre o gráfico do perfil térmico, Figura 4.2, observa-se que o comportamento da temperatura é uma curva ascendente até os 80 mm (destaque no gráfico com uma linha pontilhada), correspondendo a uma temperatura máxima de 800 °C. A partir desse ponto a temperatura começa a decrescer e então observa-se que entre 150 mm e 200 mm está localizada a temperatura liquidus ( $T_L \cong 682$  °C) e solidus ( $T_S \cong 618$  °C) que corresponde ao intervalo sólido/líquido. O gradiente térmico sofrido pela ampola no intervalo sólido/líquido, foi de 3,3 °C/mm.

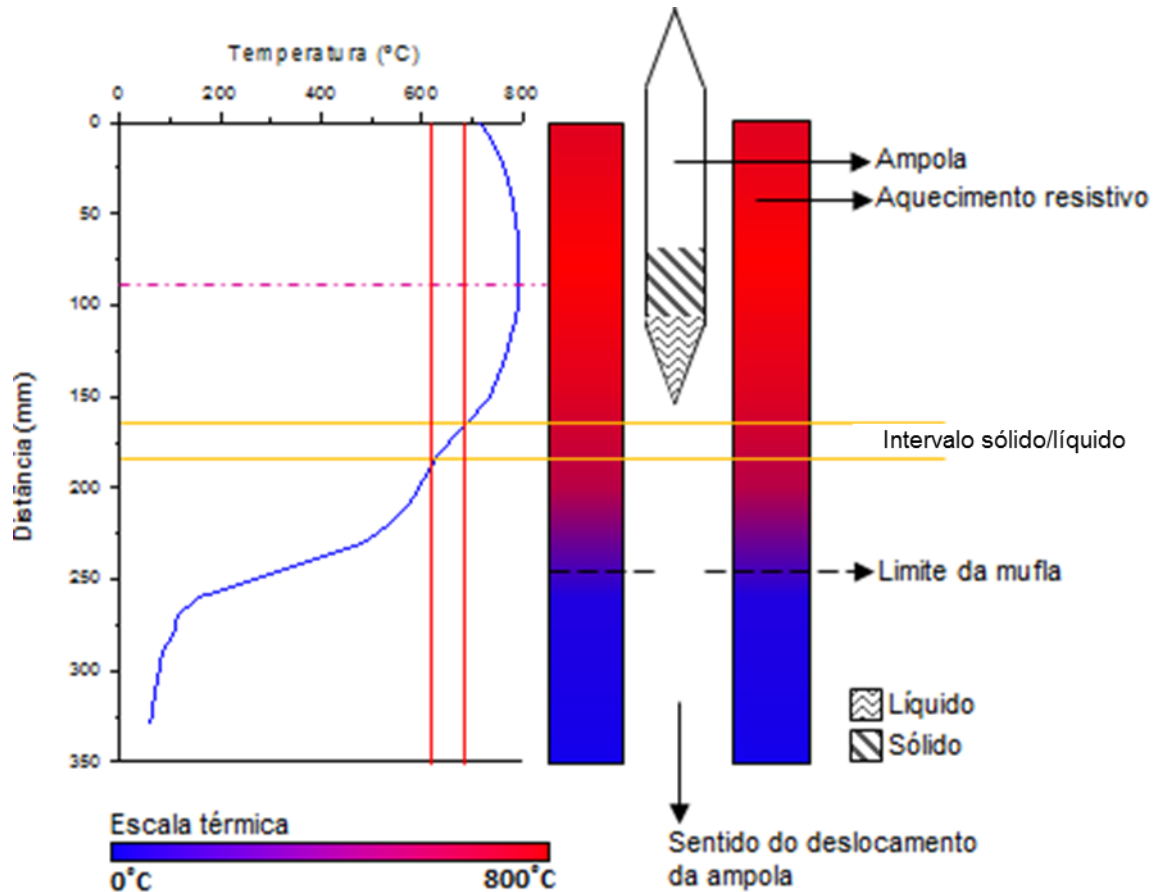


Figura 4.2. Perfil térmico do forno de crescimento e representação da ampola no forno.

### 4.3. Confeção das ampolas

O quartzo foi o material escolhido para a confecção das ampolas, pois possui temperatura máxima de trabalho de 1200 °C. Além disso, possui baixo coeficiente de expansão térmica o que permite suportar gradientes de temperatura elevados (entre 4 - 6 °C/mm) podendo passar da zona quente para a zona fria sem romper ou trincar (Wiesberg, 2014).

O formato cônico da ponta da ampola aumenta a possibilidade de competição entre os grãos durante a solidificação. O fato da ponta da ampola ser mais estreita, possibilita que os grãos formados se unam formando apenas um único grão. Desse modo, a forma da ampola é um fator importante para garantir o crescimento de monocristais pelo método Bridgman Vertical. A Figura 4.3 mostra uma representação do formato da ampola utilizada nos crescimentos.

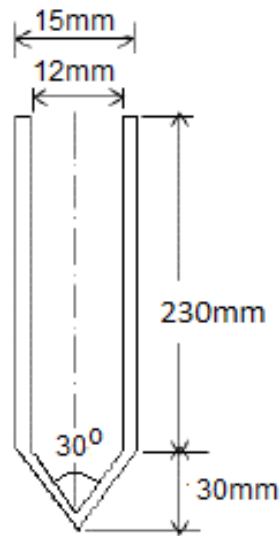


Figura 4.3. Representação do formato da ampola de quartzo com ponta cônica utilizada no crescimento dos lingotes. Acervo NUCLEMAT.

Krishan *et al.* (2004) testaram diferentes ângulos para as ampolas de quartzo e sugerem o uso de um ângulo cônico de  $30^{\circ}$  para obter lingotes com menor número de defeitos. Os pesquisadores reportam que o uso da ponta cônica com um ângulo maior tem como consequência o aumento da perda de calor por radiação, gerando dessa forma, tensões térmicas que vão ocasionar a formação de defeitos, influenciando na qualidade do material que está sendo obtido.

#### 4.3.1. Preparação da carga e das ampolas

Para preservar a elevada pureza dos materiais de partida utilizados e evitar possíveis contaminações é preciso uma manipulação muito cuidadosa e específica destes materiais. Esse cuidado também se aplica a todos os outros materiais utilizados, como a ampola.

Antes da carga sólida ser inserida na ampola, esta foi limpa para evitar que eventuais impurezas nas paredes da ampola pudessem contaminar a carga e interferir na qualidade do lingote. Dessa forma, as ampolas foram tratadas com uma solução de HF 20% por 2 horas e então enxaguadas repetidas vezes com água deionizada para eliminar da superfície resíduos que poderiam aderir na carga (Fernandes, 2012; Marín, 1997). Por último foram enxaguadas com acetona PA e secas em estufa a  $150^{\circ}\text{C}$  por 4 horas (Fernandes, 2012).



A carga sólida ocupa um volume de  $4,85 \text{ cm}^3$  na ampola para um lingote de 60 mm de comprimento e  $8,48 \text{ cm}^3$  para um lingote 90 mm de comprimento e a concentração do dopante Al utilizado foi de  $1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ . Deve-se observar que os compostos GaSb, GaInSb e GaInSb:Al quando no estado sólido ocupam um volume maior do que quando no estado líquido.

Após a carga estar inserida nas ampolas, foi efetuado um estreitamento da ampola, o qual teve como principal função facilitar o fechamento da mesma. Em seguida, foi realizado em torno de 20 ciclos de vácuo/argônio para garantir que não permanecesse ar dentro da ampola, no último ciclo conservou-se o argônio dentro da ampola (Fernandes, 2012). A selagem da ampola foi feita rapidamente de maneira que não ocorresse contaminação. O fato de ter argônio dentro da ampola gerou uma atmosfera com pressão maior que a de pressão fora da ampola, evitando dessa maneira a entrada de qualquer impureza para dentro da ampola no momento em que a mesma foi selada.

A Figura 4.4 mostra uma ampola carregada com a carga e selada, pronta para ir ao forno. Nota-se nas duas extremidades a presença de um gancho, este tem a função de prender a ampola no sistema de deslocamento.



Figura 4.4. Ampola com carga e selada.

A Tabela 4.2 apresenta as quantidades dos compostos e do dopante utilizadas como carga no crescimento dos lingotes obtidos neste trabalho. Nota-se que o lingote D apresentou maior carga, resultando em um lingote com maior comprimento em relação aos outros lingotes. A finalidade foi proporcionar um comprimento maior para a estabilização da carga no intervalo sólido/líquido, de maneira a diminuir o número de grãos e melhorar a homogeneidade dos elementos ao longo da direção do crescimento.

Tabela 4.2.Composição dos lingotes.

Lingote	Composição	Carga (g)		
		GaSb	InSb	Al
A	GaSb	27,1376	-	-
B	Ga <sub>0,8</sub> In <sub>0,2</sub> Sb	20,7335	6,4041	-
C	Ga <sub>0,8</sub> In <sub>0,2</sub> Sb:Al	20,7335	6,4041	0,0217
D*	Ga <sub>0,8</sub> In <sub>0,2</sub> Sb:Al	36,2845	11,2074	0,0380
E	Ga <sub>0,8</sub> In <sub>0,2</sub> Sb:Al	20,7335	6,4041	0,0217
F	Ga <sub>0,8</sub> In <sub>0,2</sub> Sb:Al	20,7335	6,4041	0,0217

\*A carga do lingote D foi calculada para um lingote de 90mm de comprimento.

#### 4.4. Procedimento experimental

O crescimento dos lingotes ternários foi efetuado em duas etapas: na primeira etapa foi realizada a síntese do composto e, na segunda etapa, o crescimento propriamente dito. Detalhes do processo de síntese e do crescimento dos lingotes são apresentados a seguir.

- Lingote A (GaSb) - Para a obtenção desse lingote, a ampola contendo a carga de GaSb foi inserida no centro do forno, o qual foi aquecido a temperatura de 800 °C e mantido por 3 h (Fernandes, 2012). Após, foi iniciado o deslocamento da ampola em direção à zona de resfriamento a uma velocidade de 2,5 mm/h. Após o crescimento, o lingote permaneceu na zona de resfriamento até atingir a temperatura ambiente.
- Lingote B (Ga<sub>0,8</sub>In<sub>0,2</sub>Sb) - Para a síntese, a ampola com a carga foi posicionada no centro do forno, o qual foi aquecido até a temperatura de 800 °C e mantido por 12 h (Fernandes, 2012). Após este tempo, a ampola foi deslocada em direção à zona de resfriamento a uma velocidade de 25 mm/h. Ao chegar ao final do percurso o forno foi desligado, deixando a ampola resfriar até atingir a temperatura ambiente. Após a inspeção visual para observação de possíveis danos na ampola, como rachaduras e reação com a carga, a mesma foi reposicionada no centro do forno para o crescimento. Após a nova fusão da carga a 800 °C a ampola foi mantida parada por 2 horas, em seguida a temperatura foi reduzida para que o sobreaquecimento fosse em torno de 100 °C acima da temperatura de fusão do composto ternário Ga<sub>0,8</sub>In<sub>0,2</sub>Sb ( $T_F \approx 618$  °C). A ampola permaneceu por mais 1 hora em repouso para uma melhor

estabilização, em seguida o deslocamento foi iniciado a uma velocidade de 2,5 mm/h em direção à zona de resfriamento do forno, iniciando dessa forma o processo de crescimento. Após o crescimento, o lingote permaneceu na zona de resfriamento até atingir a temperatura ambiente.

- Lingote C ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) - Neste experimento, a ampola foi posicionada no centro do forno que também foi aquecido até a temperatura de 800 °C e mantido por 3 h (Fernandes, 2012). Com a carga toda fundida, a ampola foi agitada mecanicamente, afim de homogeneizar o banho. A temperatura foi aumentada em 30 °C, para fornecer mais calor e aumentar a convecção térmica dentro do banho e assim homogeneizar melhor o banho durante 2 h e 30 min. A ampola, então, permaneceu em repouso por mais 1 h. Em seguida, foi iniciado o processo de crescimento do lingote, deslocando a ampola em direção à zona mais fria do forno, a uma velocidade de 2,5 mm/h. Após o crescimento, o lingote permaneceu na zona de resfriamento até atingir a temperatura ambiente.

O processo de obtenção dos lingotes de um modo geral, incluindo desde a limpeza da ampola até o resfriamento do lingote levou aproximadamente três semanas para cada lingote.

## 4.5. Preparação das amostras para a caracterização

### 4.5.1. Corte e polimento

Os lingotes, após o crescimento, foram retirados de suas respectivas ampolas e o primeiro corte foi para dividi-lo em duas partes, conforme representado na Figura 4.5, utilizando uma serra de corte de alta precisão, marca Logitech, modelo AXL1-Annular Saw com disco de diamante. A Figura 4.5 (a) representa, com a linha pontilhada, o local onde foram efetuadas medidas composicionais ao longo da direção do crescimento e a Figura 4.5 (b) exemplifica as regiões (identificadas de a-e) analisadas e o local onde foram retiradas amostras radiais no corpo do lingote.

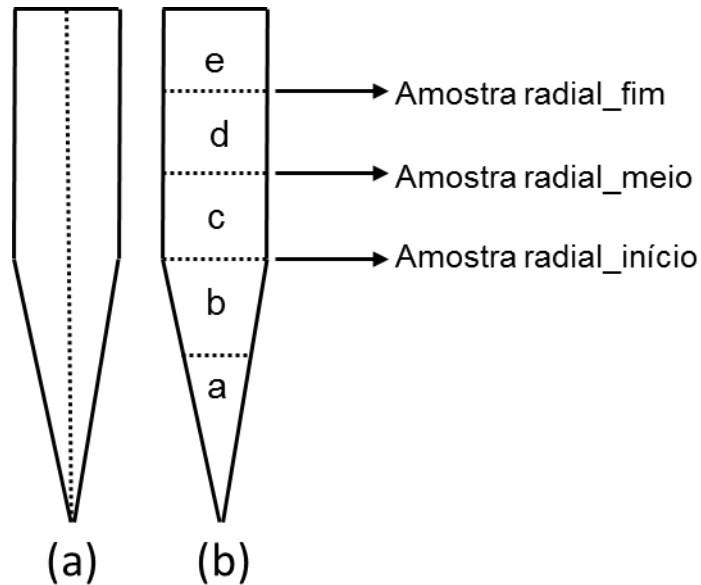


Figura 4.5. Representação dos lingotes cortados e onde foram efetuadas as análises. (a) Análise longitudinal na direção do crescimento representada pela linha pontilhada. (b) Regiões identificadas de a-e para análise da superfície interna por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e representação de onde foram retiradas amostras radiais no corpo dos lingotes.

Os lingotes A e B foram embutidos em resina, pois inicialmente acreditava-se que assim seria facilitado o manuseio dos mesmos durante as análises. Entretanto constatou-se que a resina poderia tensionar o lingote durante o corte transversal ocasionando rachaduras no mesmo. Assim, os demais lingotes não foram embutidos em resina, com exceção do lingote D que devido a porosidade presente neste resultou em um lingote quebradiço.

As amostras foram previamente lixadas com lixas d'água, seguindo a granulometria 400-600-1200-2000-4000 grão/pol<sup>2</sup>. Em seguida foram polidas com uma mistura de sílica coloidal com hipoclorito de sódio. A sílica coloidal promove a abrasão mecânica, com a consequente retirada da camada oxidada da superfície da amostra pela ação do hipoclorito de sódio. Este último serve para gelificar a sílica durante a operação de polimento formando uma pasta. Nota-se que a sílica gelificada mantém os resíduos do polimento em suspensão, fazendo com que estes não fiquem presos ao pano de polir, diminuindo dessa forma a probabilidade de riscos na superfície das amostras (Dedavid, 1994).

## 4.6. Caracterização

### 4.6.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons como fonte de iluminação, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca dos microscópios ópticos (Dedavid, 2007). Imagens obtidas em um microscópio eletrônico de varredura convencional podem mostrar a topografia da amostra obtida pelo detector de elétrons secundários (SE), ou composicional se adquirida pelo detector de elétrons retroespalhados (BSE). Assim, o contraste de cinza de uma imagem adquirida pelo detector BSE mostra as diferentes composições ou fases existentes na superfície da amostra. Além disso, o microscópio eletrônico de varredura convencional permite aumentos entre 100-50.000 vezes (Brundle, 1992).

A Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), é uma técnica não destrutiva acoplada ao MEV, que consiste na identificação de raios X característicos emitidos pelos elementos químicos presentes na amostra em estudo. Esses raios X característicos são produzidos quando elétrons provenientes do feixe expulsam elétrons que compõem a amostra. O feixe incidente sobre a amostra forma um campo de interação que pode atingir profundidades superiores a 1,5  $\mu\text{m}$  dependendo da composição da amostra e da voltagem de aceleração do feixe incidente.

O espectrômetro de EDS mede a energia associada aos raios X característicos dos elementos presentes no campo de resolução espacial de interação do feixe de elétrons com a amostra. Considerando que a resolução espacial e a profundidade da interação dependem da composição da amostra, um fator de correção é utilizado para o ajuste da porcentagem dos elementos detectados. Neste trabalho foi o ZAF, que leva em consideração o peso atômico do elemento (Z), a absorção (A) sofrida pelos raios X até o detector, e a fluorescência (F) que foi gerada (Dedavid, 2007). Mesmo corrigidos, os resultados da microanálise por EDS devem ser tratados como qualitativos, pois, ainda dependem do formato/composição da amostra e sua posição em relação ao detector. Por outro lado, o diâmetro reduzido do feixe de elétrons permite além da análise da área total sobre a imagem, a verificação da composição em pontos específicos com dimensões até 1  $\mu\text{m}$  (spot 1,0  $\mu\text{m}$ ).

Do ponto de vista da análise química, existe um limite de detecção que em equipamentos convencionais se estabelece no boro ( $Z = 5$ ) até o urânio ( $Z = 92$ ), sendo a concentração mínima detectável 1,2 % para elementos leves e de 1,0 % para os pesados, respectivamente. 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 (Dedavid, 2007). Os elementos de interesse nesta tese possuem número atômico superior a 11. A porcentagem total dos elementos detectados é calculada pelo software EDAX do equipamento. Cabe destacar ainda, que a maioria dos equipamentos de EDS permite selecionar os elementos que participarão da análise, sendo assim, a contribuição percentual de cada elemento para o resultado total será função desta seleção. Assim, se os elementos selecionados não corresponderem a todos os elementos presentes na amostra, o resultado da análise deverá ser considerado comparativo entre os elementos selecionados.

Em resumo, para amostras planas, os elementos selecionados dentro do limite superior de detecção do equipamento, utilizando os mesmos parâmetros de análise (aceleração do feixe, *spot*, distância de trabalho e magnificação) pode-se comparar com elementos em pontos escolhidos da amostra com segurança. A microanálise por EDS é largamente utilizada para verificação da variação de soluto ao longo dos lingotes (Hayakawa 2010; Mitric 2005; Krishan, 2004).

#### **4.6.2. Difração de raios X**

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite determinar a cristalinidade de um lingote, os planos cristalográficos, assim como o tamanho e a quantidade de grãos, composição e orientação preferencial das fases presentes no lingote (Kahn, 2014, Brundle, 1992; Prokhorov, 2008; Krishan, 2004).

Uma das formas mais comuns para se avaliar a orientação preferencial de um lingote consiste na determinação da figura de polo referente a uma dada direção cristalográfica, ou seja, as medidas de intensidade de uma reflexão particular de difração em função da orientação tridimensional da amostra. Para esta determinação, as amostras são rotacionadas em todas as direções, paralelamente às medidas de

intensidade difratada para uma condição fixa de  $\theta$  e  $2\theta$ . Os resultados são apresentados como figura de polo (Kahn, 2014).

No método do pó realizado por difração de raios X a amostra é submetida a um feixe de raios X e cada partícula do pó da amostra irá se comportar como um pequeno lingote, com uma orientação aleatória em relação ao feixe de raios X incidente (Mora, 2010). A identificação destas substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões já estabelecidos, sendo possível calcular o parâmetro de rede, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar as fases presentes. Essa análise foi realizada no Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico (CTN/IST) da Universidade de Lisboa em Portugal

#### 4.6.3. Caracterização elétrica

As medidas elétricas foram realizadas para obter informações sobre a resistividade, a mobilidade e a concentração de portadores de carga. Para tal, utilizou-se o método Van de Pauw, o qual consiste na aplicação de uma corrente e uma leitura de tensão sob a aplicação de um campo magnético aplicado perpendicular a amostra (Van der Pauw, 1958). A Figura 4.6 mostra uma representação da medição, onde entre os pontos 1 e 3 é aplicado um fluxo de corrente e a tensão gerada por essa corrente é medida nos pontos 2 e 4.

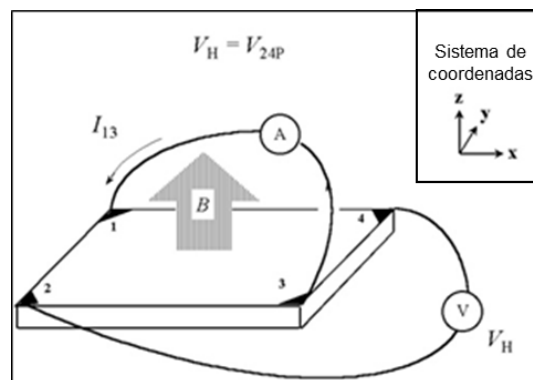


Figura 4.6. Representação esquemática do método Van der Pauw (NIST, 2014).

As medidas foram realizadas nas temperaturas de 300 K e 77 K em um sistema HMS-3000/.55T Hall Measurement System da Ecopia Corp South Korea no

NUCLEMAT, segundo as normas estabelecidas pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). Os contatos ôhmicos foram feitos com uma solda fria da liga eutética Ga-In.

Para estas medidas, devido a restrições do sistema utilizado, as amostras devem apresentar dimensões em torno de 5 mm x 5 mm e 2 mm de espessura. Um exemplo de uma amostra preparada para realização das medições é mostrada na Figura 4.7.

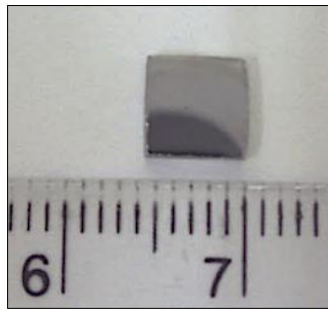


Figura 4.7. Amostra pronta para montar os contatos ôhmicos nas quatro extremidades e efetuar as medidas elétricas.

#### **4.6.4. Técnicas de caracterização com feixe de íons**

Os aceleradores de partículas são equipamentos desenvolvidos para produzir e acelerar controladamente feixes de partículas carregadas. Os feixes de íons são produzidos dentro de tubos mantidos em vácuo ( $10 \times 10^{-7}$  mbar), para evitar que o feixe se disperse pela presença de possíveis moléculas de gases que podem estar na trajetória do feixe (Lopes, 2007).

Neste trabalho foram utilizados os dois aceleradores de partículas (Van de Graaff e Tandem) disponíveis no Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico (CTN/IST) da Universidade de Lisboa em Portugal, sendo que a Figura 4.8 apresenta um esquema dos aceleradores. Neste sentido, são as técnicas de caracterização que irão definir o uso de um acelerador ou outro, como é descrito mais adiante.



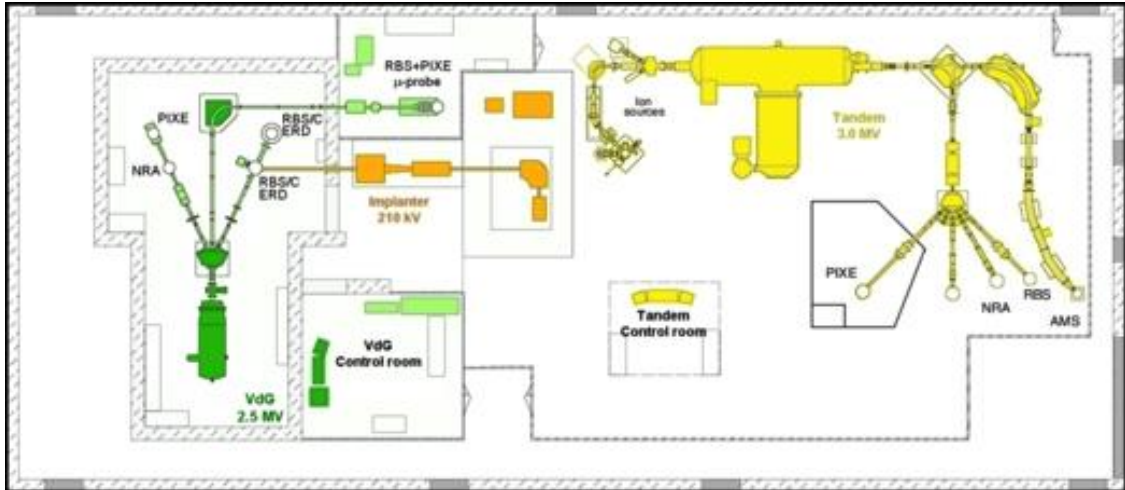


Figura 4.8. Esquema dos aceleradores disponíveis no CTN/IST (verde: acelerador Van de Graaff, amarelo: acelerador Tandem; laranja: implantador de partículas) assim como as diferentes linhas experimentais.

O acelerador Van de Graaff pode produzir feixes de íons positivos de hélio ( $\text{He}^+$ ) e hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) com energias até 2,5 MeV e corrente de alguns microampéres. As Figura 4.9 (a) e (b), mostram uma vista panorâmica da instalação do acelerador Van de Graaff, sendo este utilizado para medidas de RBS (espectrometria por retro-espalhamento Rutherford), RBS/Canalização iônica, PIXE (emissão de raios X induzida por partículas), NRA (análise por reações nucleares) e ERDA (análise de detecção de recuo elástico).



Figura 4.9. (a) Vista panorâmica da instalação experimental do acelerador Van de Graaff de 2,5 MeV com as diferentes linhas experimentais. (b) Vista panorâmica da instalação experimental do acelerador Tandem 3MeV.

O feixe que é gerado no acelerador pode ser direcionado para uma das três linhas experimentais representadas na Figura 4.10, por meio da deflexão magnética que ocorre no magneto que se encontra na saída do acelerador ajustando a intensidade e direção do campo do magneto deflector o qual é medido por uma sonda magnética (Catarino, 2012).

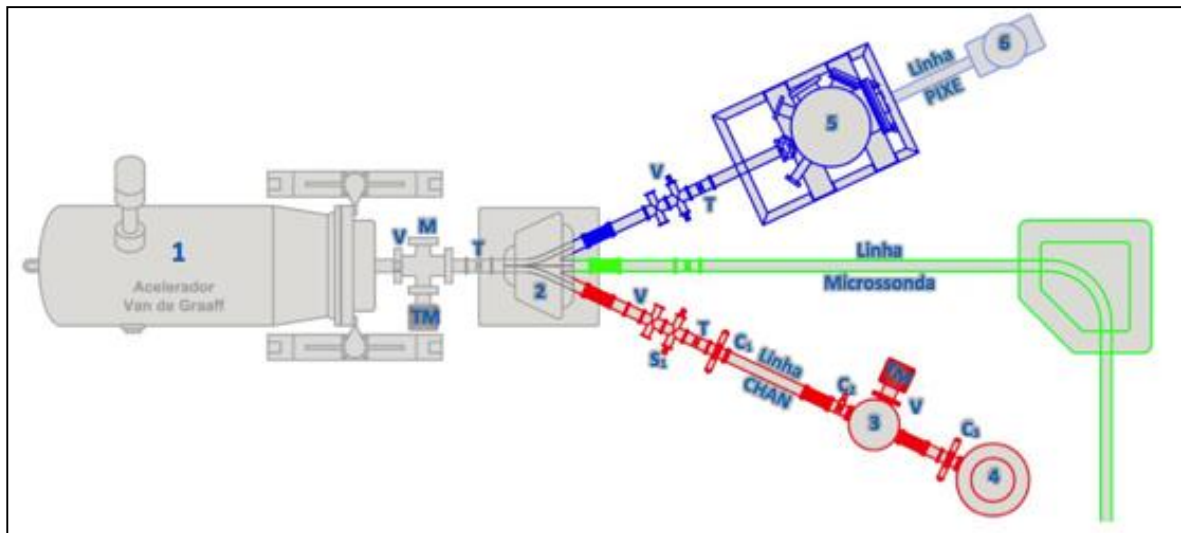


Figura 4.10. Representação do acelerador Van de Graaff do CTN/IST e as três linhas experimentais disponíveis. (1) representa o Acelerador Van de Graaff; (2) representa o magneto 25° (deflector); (3) a (6) representam as câmaras experimentais; V as válvulas de vácuo; TM a bomba de vácuo turbomolecular; S1 os slits de estabilização; C1, C2, C3 os colimadores do feixe; M o monômero e T o interceptor de feixe (Catarino, 2012).

A linha de canalização (chan) é dedicada a medidas de RBS e canalização iónica e contém duas câmaras experimentais. A linha PIXE contém duas câmaras experimentais, sendo que a primeira, conhecida como JET (Figura 4.11 mostra o interior desta câmara), foi a utilizada neste trabalho. Esta câmara permite obter espectros de raios X e de partículas retroespalhadas simultaneamente com um detector de silício SDD e um detector de partículas respectivamente. Nesta linha de PIXE a secção mínima do feixe associado é de aproximadamente  $1 \text{ mm}^2$ . Na linha central está instalada uma microsonda iónica a qual permite a análise pontual e a varredura de áreas de até  $2,6 \text{ mm} \times 2,6 \text{ mm}$  com um feixe (geralmente de prótons) com dimensões típicas de  $3 \text{ } \mu\text{m} \times 4 \text{ } \mu\text{m}$ .



Figura 4.11. Interior da câmara do JET com as amostras, o detector de silício SDD (esquerda) e um detector de partículas (direita).

A Figura 4.12(a) mostra uma fotografia da microsonda iônica e os componentes mais importantes: o conjunto de lentes quadrupolares para focar o feixe; os dipolos de varredura e a câmara experimental (Figura 4.12(b)). A câmara experimental possui um detector de Si(Li) para detectar os raios X produzidos durante o bombardeamento nas amostras, um outro detector de barreira de superfície para detectar as partículas retroespalhadas, uma gaiola de Faraday para medir a carga depositada nas amostras durante as medidas, e uma lupa que permite a visualização da amostra dentro da câmara de vácuo (Alves, 2003).

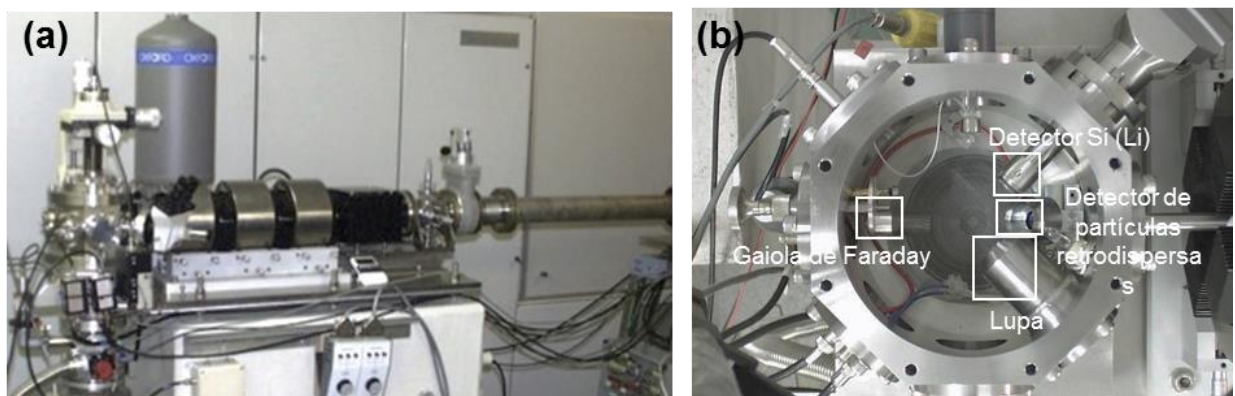


Figura 4.12. (a) Fotografia da microsonda iônica. (b) Fotografia do interior da câmara na microsonda com a localização do detector de Si(Li), de partículas, gaiola de Faraday e lupa (Alves, 2003).

O acelerador Tandem (Figura 4.9(b)) tem várias linhas experimentais dedicadas as técnicas de PIXE, AMS (espectroscopia de massa), PIGE assim como outras que estão em desenvolvimento. Este acelerador permite trabalhar com feixes de prótons, partículas alfa e outros íons mais pesados como o oxigênio, a maiores energias que o acelerador Van de Graaff, tendo em contrapartida uma menor intensidade do feixe produzido. O acelerador Tandem foi utilizado unicamente para realizar as medidas de PIGE. Neste caso, a câmara de medidas (Figura 4.13) permite obter espectros de raios gama com recurso a um detector de germânio ultrapuro.



Figura 4.13. Sistema experimental PIGE.

As técnicas analíticas com feixe de íons são múltiplas, sendo em geral técnicas de caracterização elementar da superfície das amostras (alguns microns de profundidade) e complementares entre si. O feixe ao bater na amostra em estudo vai induzir nos átomos da amostra a emissão de radiação secundária (raios X, radiação gama, etc.) e partículas, sendo que existe uma técnica de feixe de íons que estuda cada uma destas radiações secundária/partícula produzida (Figura 4.14). Neste trabalho foram principalmente duas técnicas de feixe de íons utilizadas: PIXE para obter a concentração dos elementos majoritários, minoritários e traço presentes nos lingotes; e PIGE para identificar a presença de elementos leves (nomeadamente o Al) nos lingotes dopados.



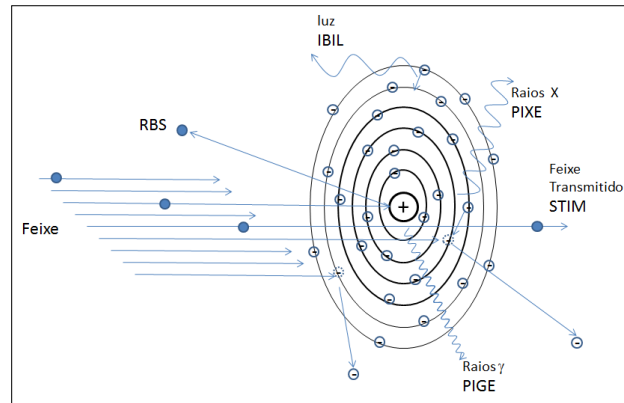


Figura 4.14. Esquema das técnicas. Acervo CTN/IST.

#### 4.6.4.1. Emissão de raios X induzida por partículas (PIXE)

Quando o feixe de partículas é dirigido para a amostra em estudo são ionizadas as camadas eletrônicas internas dos átomos dessa amostra. É na desexcitação que são emitidos raios X com energias que são características de cada átomo. A técnica de PIXE é baseada neste princípio físico e permite a identificação e a quantificação dos elementos presentes na amostra em estudo. Os limites de detecção da técnica encontram-se entre 1 e 10 ppm, embora estes valores podem sofrer alterações por diversos fatores, tais como: composição da matriz, sobreposição das energias dos raios X, o fundo do espectro recolhido, assim como, o número atômico dos elementos. Portanto, esta técnica está limitada à identificação de elementos com número atômico maior do que 11, sendo assim, o Na é o elemento mais leve que pode ser identificado. O erro para as concentrações dos elementos majoritários (Ga e Sb) pode ser considerado de 2% e para o In, elemento minoritário, o erro considerado é de 5%.

O espectro de PIXE apresenta uma sucessão de picos nas posições das energias características dos elementos que estão presentes na amostra, e a quantificação destes elementos é feita com o software GupixWin (Maxwell, 1995).

Na Figura 4.15 é apresentado um exemplo de um espectro de PIXE, gerado no software GupixWin, para uma amostra de GaInSb. Neste, observam-se as energias de raios X correspondentes ao Ga ( $K\alpha$  9,20 KeV e  $K\beta$  10,3 KeV), In ( $L\alpha$  3,30 KeV;  $L\beta_1$  3,50 KeV e  $L\beta_2$  3,70 KeV) e Sb ( $L\alpha$  3,60 KeV;  $L\beta_1$  3,54 KeV e  $L\beta_2$  4,1 KeV) que foram consideradas neste trabalho para que fosse possível quantificar estes elementos.

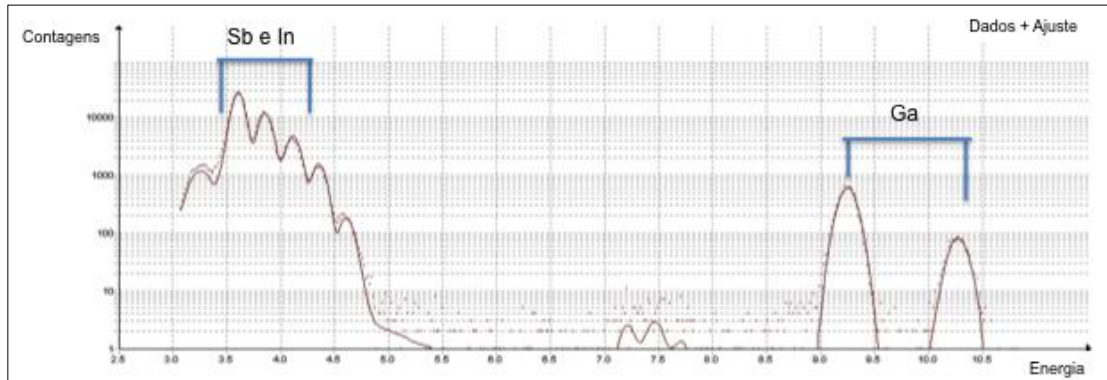


Figura 4.15. Exemplo de um espectro de PIXE gerado no software GupixWin para uma amostra de GaInSb.

#### 4.6.4.2. Emissão de raios gama induzida por prótons (PIGE)

Quando o feixe de partículas de alta energia é dirigido para amostras que contém elementos leves ( $Z < 14$ ) são induzidas reações nucleares com estes átomos leves, que emitem radiação gama característica de cada átomo. Esta técnica permite fazer análises comparativas, utilizando padrões com concentrações conhecidas e parecidas as da amostra em estudo. Os limites de detecção da técnica encontram-se entre 1 e 10 ppm.

PIXE é uma técnica muito eficiente para análise elementar, entretanto não é adequada para lidar com elementos leves e em pequenas concentrações, como o Al, sendo que a eficiência do detector é geralmente pequena além do que, é usado um filtro de mylar na frente do detector que diminui o sinal com baixas energias, implicando em uma análise com grande incerteza. Assim, emissão de raios gama induzida por partículas (PIGE) e perfil de reações de ressonância nuclear pode ser uma escolha adequada para determinar o teor de Al em massa e análise de profundidade, respectivamente (Mateus, 2008). Essa análise foi realizada apenas em uma amostra, dessa forma está apresentada no Apêndice 2.

### 4.7. Lingotes e definição da metodologia de crescimento

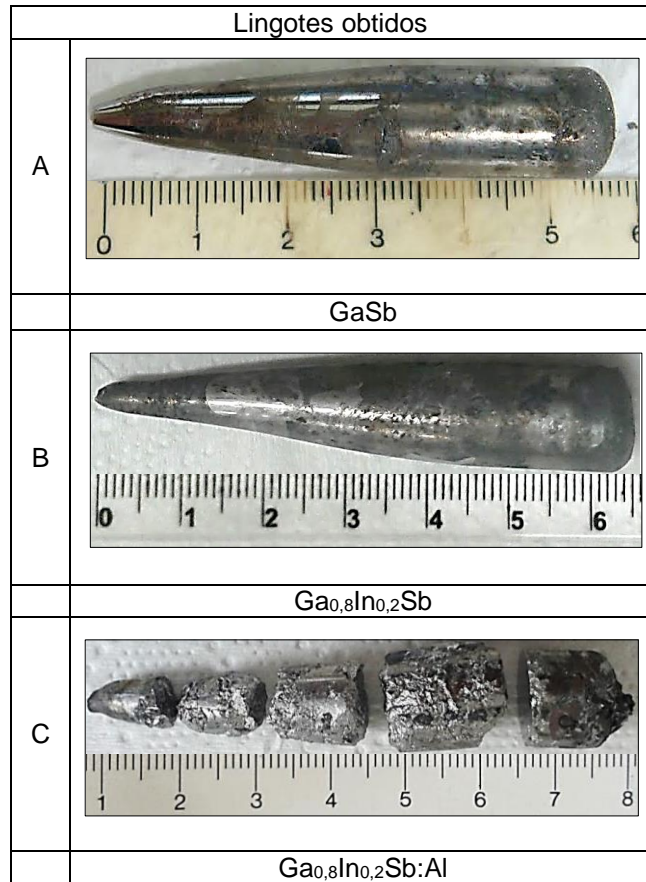
O quadro 4.1 apresenta os três primeiros lingotes, lingote A (GaSb), lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ) e lingote C ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ). Estes lingotes foram crescidos conforme

descrito no item 4.4 e serviram para definir qual seria a metodologia empregada para o posterior crescimento dos demais lingotes, conforme análise que segue:

- O lingote A (GaSb) foi obtido partindo do composto binário GaSb, dessa forma não foi preciso sintetizá-lo, pois o composto já estava formado e assim procedeu-se o crescimento conforme descrito previamente no item 4.4. Este lingote foi obtido para validar a metodologia de crescimento e implementar todo o sistema.
- O lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ), composto ternário, foi obtido a partir dos compostos binários GaSb e InSb. Para formar a liga ternária e obter uma melhor distribuição dos elementos presentes na liga, foi realizada uma síntese e em seguida o crescimento, como descrito no item 4.4.
- O lingote C ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ), composto ternário, da mesma forma partiu dos compostos binário GaSb e InSb, a diferença na composição em relação ao lingote B, foi a adição de Al. Para o crescimento deste lingote optou-se por não sintetizar previamente o composto e sim adicionar agitação mecânica durante a fusão dos materiais, pois acreditava-se que a homogeneização seria mais eficiente, quando comparado com a síntese realizada no lingote B. O crescimento seguiu conforme descrito no item 4.4. Finalizado o crescimento observou-se que o lingote aderiu a ampola e ao ser removido da ampola partiu-se, como pode ser visto no Quadro 4.1, essa aderência pode estar relacionada com alguma falha no processo de preparação das ampolas.

Quando comparou-se os dois lingotes ternários, B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ) e C ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ), observou-se uma grande fragilidade no lingote C, além deste ter aderido nas paredes da ampola resultou em um lingote quebradiço e com uma quantidade maior de grãos. Dessa forma os lingotes D ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ), E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ) e F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ) seguiram a metodologia de crescimento aplicada no lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ).

Quadro 4.1. Imagens dos primeiros lingotes obtidos e seus cortes longitudinais para definição de metodologia.



O lingote D ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) ao ser removido da ampola partiu-se, dessa forma foi embutidos em resina. A fragilidade desse lingote pode estar relacionada com a presença de oxigênio dentro da ampola, pois o processo de fechamento da ampola não foi eficiente, sendo que a mesma ficou com um pequeno orifício por onde se perdeu o argônio que constituía a atmosfera dentro da ampola, com isso ocorreu a oxidação da carga. Conforme mencionado no item 3.3, Hayakawa *et al.* (2001), relataram que o alumínio reage fortemente com água residual e/ou oxigênio presente na atmosfera, formando dessa forma partículas de óxido no banho e estas partículas algumas vezes se ligam durante o crescimento dos lingotes atuando como centros de nucleação e assim comprometendo o crescimento de monocristal.

A particularidade que ocorreu durante o crescimento dos lingotes E ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) e F ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) foi a rachadura da ampola evidenciada após a síntese. Marín *et al.* (1997) constataram no crescimento de lingotes de  $In_{0,2}Ga_{0,8}Sb$  que a quebra da ampola ocorreu na temperatura de solidificação do  $InSb$  (525 °C),



assim eles atribuíram essa quebra a formação de fases aleatórias de InSb, GaSb e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ . Shanshidharan *et al.* (2001) relataram que a quebra da ampola, no crescimento de lingotes de  $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Sb}$ , também está associada ao processo de solidificação, encontrando um gradiente de temperatura ótimo de 3 °C/mm. Com isso, supõe-se que tenha ocorrido alguma variação durante a síntese dos lingotes E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ) e F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ) desestabilizando o processo de solidificação. Levando em conta que estes lingotes sofreram nova fusão para o crescimento propriamente dito, acredita-se que essa possível variação no processo de síntese não tenha interferido na obtenção dos lingotes. Após a síntese, estes lingotes foram trocados de ampola evacuadas e seladas conforme descrito no item 4.3.1 e o crescimento ocorreu normalmente.

Os resultados para a caracterização dos lingotes A, C, D estão apresentados no apêndice.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados com o crescimento e a caracterização dos seguintes lingotes obtidos pelo método Bridgman Vertical, conforme descrito no capítulo 4:

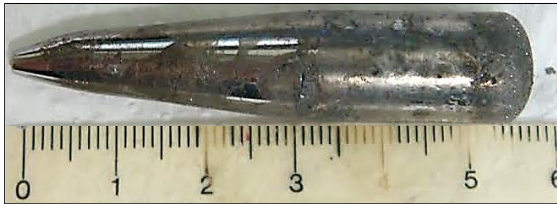
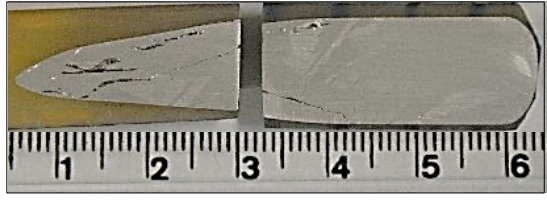
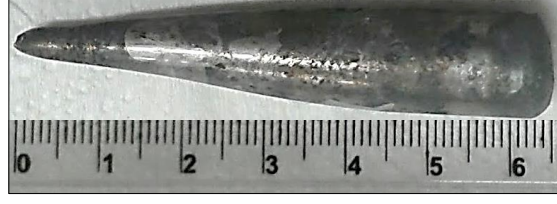
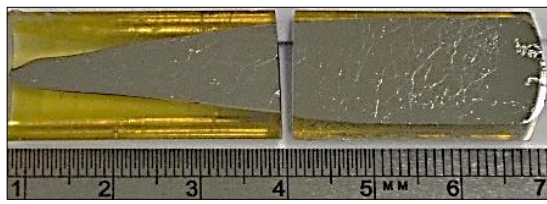
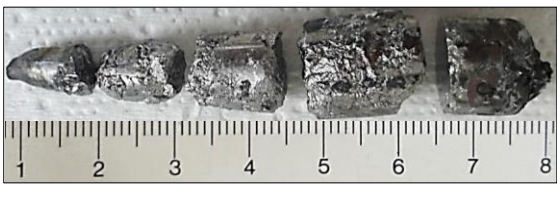
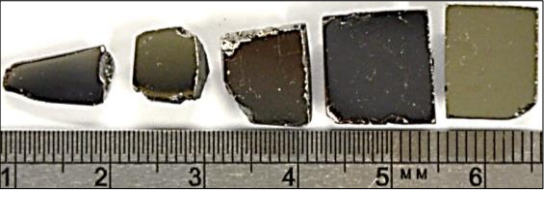






- Lingote A = GaSb
- Lingote B =  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$
- Lingote E =  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$
- Lingote F =  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$

Para comparar a influência do alumínio como dopante na distribuição do índio em lingotes de  $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ , foram considerados os lingotes B, E e F, solidificados com velocidade de 2,5 mm/h. É importante destacar que a concentração definida como de partida foi 20 % at. Ampolas de quartzo, de 12 mm de diâmetro, contendo argônio foram utilizadas como cadinho para todos os lingotes. Dos lingotes obtidos, o lingote A, GaSb, foi empregado para testar e definir a metodologia de crescimento, obtenção e preparação das amostras e assim implementar o sistema.

O Quadro 5.1, apresenta na coluna da esquerda, o aspecto superficial de todos os lingotes “como obtidos” e na coluna direita, os cortes longitudinais utilizados, conforme estabelecido na Figura 4.5 do capítulo 4. Observa-se que alguns lingotes foram embutidos em resina para facilitar o manuseio (ver item 4.5.1 do capítulo 4).

Os resultados que serão apresentados neste capítulo estão relacionando os lingotes B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ), E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ) e F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ), pois estes três lingotes foram obtidos com a mesma metodologia de crescimento, sendo que a única diferença é a presença do dopante alumínio nos lingotes E e F.

Quadro 5.1 Cortes longitudinais utilizados para análise de microscopia eletrônica.

	Lingotes	Amostras
A		
<b>GaSb</b>		
B		
<b>Ga<sub>0,8</sub>In<sub>0,2</sub>Sb</b>		
C		
<b>Ga<sub>0,8</sub>In<sub>0,2</sub>Sb:Al</b>		
D		
<b>Ga<sub>0,8</sub>In<sub>0,2</sub>Sb:Al</b>		
E		
<b>Ga<sub>0,8</sub>In<sub>0,2</sub>Sb:Al</b>		
F		
<b>Ga<sub>0,8</sub>In<sub>0,2</sub>Sb:Al</b>		

Para estimar a influência do alumínio na distribuição do índio nos lingotes foram realizadas microanálises por EDS em um microscópio eletrônico de varredura e PIXE na microsonda iônica. As imagens de MEV e a difração raios X foram utilizadas para confrontar a cristalinidade ao longo dos lingotes. A técnica de PIXE na câmara do JET foi utilizada para registrar a variação radial dos elementos. Por último as amostras foram submetidas a análise de efeito Hall na temperatura ambiente e a 77 K. Na sequência serão apresentados e discutidos esses resultados.

## **5.1. Comportamento dos elementos na direção de solidificação**

### **5.1.1. Avaliação da metodologia de crescimento**

O teste realizado com o crescimento do lingote A, comprovou a eficiência do sistema de crescimento (forno, mais zona de resfriamento e sistema de deslocamento), assim como a adequação do gradiente de  $3,3 \text{ }^\circ\text{C/mm}$  (no intervalo sólido/líquido) para a obtenção do lingote de GaSb. Após o resfriamento da ampola o lingote foi facilmente removido, indicando que o tratamento da superfície da ampola de quartzo foi adequado. Conforme pode ser observado no Quadro 5.1, a superfície do lingote de GaSb apresentou-se lisa e brilhosa.

Na Figura 5.1 observa-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a esquerda das imagens uma representação do lingote indicando as posições onde as imagens foram realizadas e a direita das imagens o detalhe. Nota-se também a presença de números nas diferentes regiões encontradas nas imagens que representam a análise por EDS efetuada e esses dados são apresentados na Tabela 5.1.

O lingote A (Figura 5.1) apresenta uma superfície interna bastante homogênea livre de defeitos, como maclas e grãos, porém pequenos precipitados foram observados na parte inicial do lingote, conforme se pode ver à direita da Figura 5.1 (a). Observa-se na Tabela 5.1 que a composição da região 3 corresponde a 82,08 % at. de Sb e 17,92 % at. de Ga. Ao analisar o diagrama de fases do composto binário GaSb (Anexo 1), nota-se que essa composição se aproxima da composição eutética, que ocorre em

aproximadamente 589 °C e possui uma composição com 88,2 % at. de Sb e 11,8 % at. de Ga.

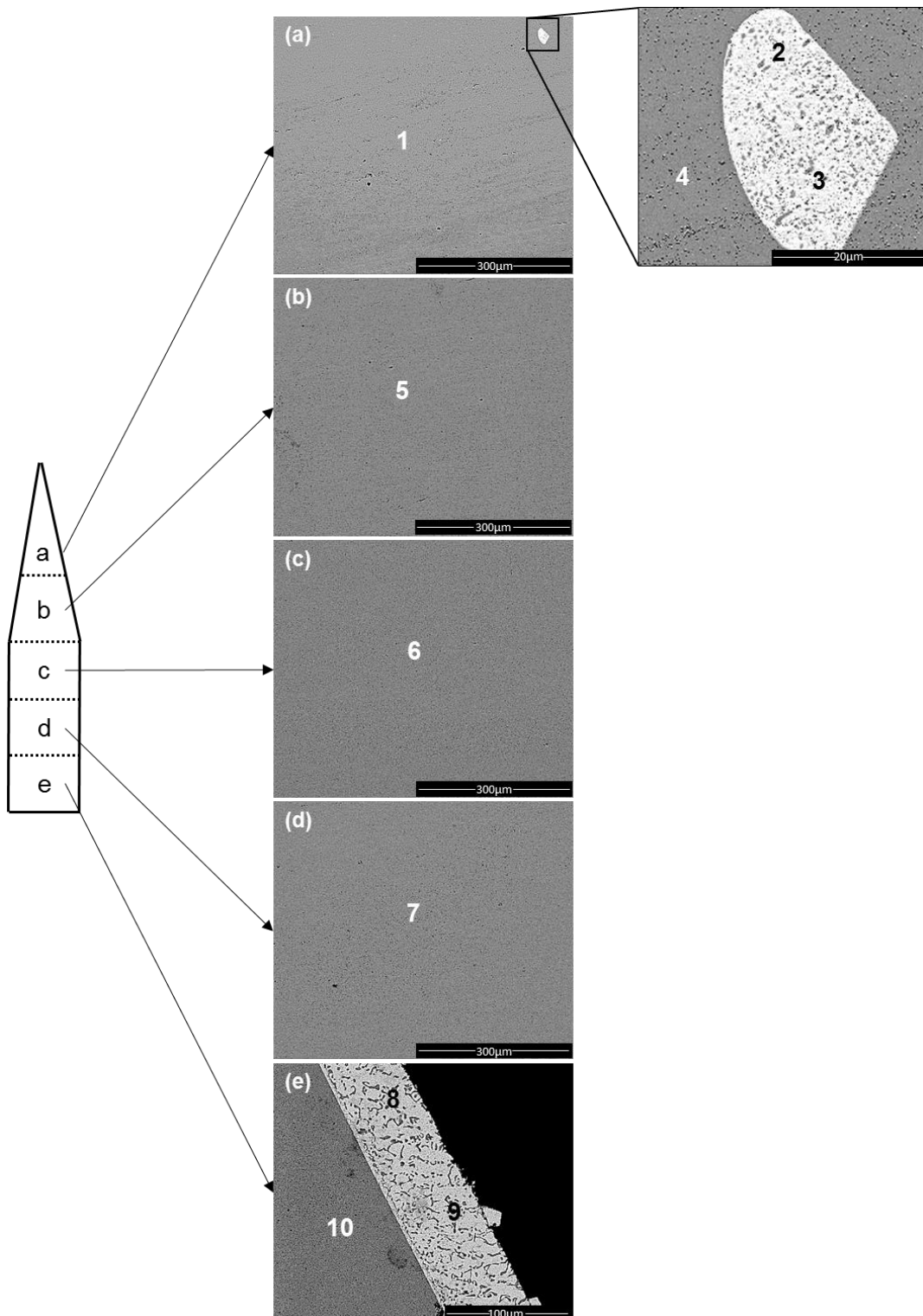


Figura 5.1. Imagens MEV/BSE ao longo do lingote A. (a) Posição a (início). (b) Posição b. (c) Posição c. (d) Posição d. (e) Posição e, (fim). A esquerda das imagens detalhe das posições no lingote, a direita das imagens o detalhe e os números indicam a composição estimada por EDS, apresentada na Tabela

5.1.

Tabela 5.1. Análise de EDS nas regiões selecionados nas imagens do lingote A (Figura 5.1).

Posição no lingote	Região na imagem	Ga (% at.)	Sb (% at.)
a	1	57,88	42,12
	2	6,75	93,25
	3	17,92	82,08
	4	57,18	42,82
b	5	57,35	42,65
c	6	58,07	41,93
d	7	58,10	41,90
e	8	1,78	98,22
	9	52,23	47,77
	10	57,31	42,69

Outra região que se destaca corresponde ao final do lingote, Figura 5.1 (e). Nota-se, observando a Tabela 5.1, que a região 8 apresenta uma grande quantidade de Sb na superfície do lingote, com 98,22 % at. de Sb. Provavelmente, esse acúmulo está relacionado com a volatilização do Sb, pois sendo a pressão de vapor do Sb ( $10^{-6}$  Torr) maior que a do Ga ( $10^{-9}$  Torr) na temperatura de fusão, ele é facilmente liberado do banho (Dedavid, 1994; Dutta, 1997).

### 5.1.2. Distribuição do Ga, In, Sb na direção do crescimento

A análise composicional ao longo da direção do crescimento nos cortes longitudinais apresentados no Quadro 5.1 foi realizada por EDS no MEV, sendo as medidas efetuadas aproximadamente de 1 mm em 1 mm, conforme ilustra na Figura 5.2. Essa análise teve o intuito de identificar a dispersão dos elementos ao longo do lingote, levando em conta a influência do alumínio na distribuição do índio, pois o alumínio fica abaixo do limite de detecção da microanálise por EDS. Nas tentativas de detecção do alumínio foram evidenciados uma dispersão no erro de 7,78 a 99,9 %at, dessa forma resultados para o alumínio não foram considerados. Cabe ressaltar que as impurezas do material de partida (item 4.1) foram desconsideradas ao calcular as concentrações dos principais elementos presentes nos compostos.



Figura 5.2. Imagem ilustrando com a linha pontilhada o local onde foi efetuada a análise longitudinal ao longo da direção do crescimento nos lingotes por EDS.

A distribuição dos elementos para o lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ) é apresentada na Figura 5.3. Observa-se nesse lingote que a concentração de Sb se mantém quase constante ao longo da direção do crescimento. A variação na composição ocorre com o Ga e com o In. Nota-se que a partir dos 30 mm a concentração de Ga e de In sofrem alterações, sendo que o aumento na concentração do In ocasiona uma diminuição na concentração do Ga como era esperado.

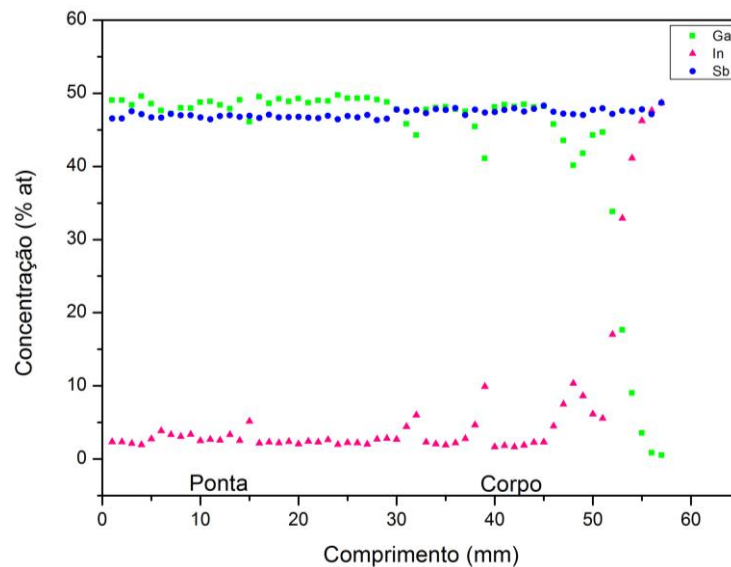


Figura 5.3. Distribuição elementar por EDS ao longo do lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ).

O fato do In aumentar sua concentração em relação ao Ga, na direção de solidificação, está relacionado com o coeficiente de segregação menor que a unidade ( $k_0 < 1$ ), de acordo com os resultados obtidos por vários pesquisadores. (Dutta, 1997, 2000, 2005, 2011; Murakami, 2008; Kim, 2006; Vincent, 2006; He, 2007; Mitric, 2005; Rajesh, 2010; Houchens, 2010).

As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam a distribuição elementar dos lingotes E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) e F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ), respectivamente. Observa-se que a distribuição elementar foi muito similar, sendo observado no lingote E um movimento mais

oscilatório. Constatou-se nos lingotes E e F que quando a concentração de Ga diminui a concentração de In aumenta, conforme evidenciado no lingote B. No geral, a tendência da distribuição do Ga, In e Sb é mais constante ao longo da direção do crescimento quando comparado ao lingote B, no qual no fim, ocorreu alguma desestabilização.

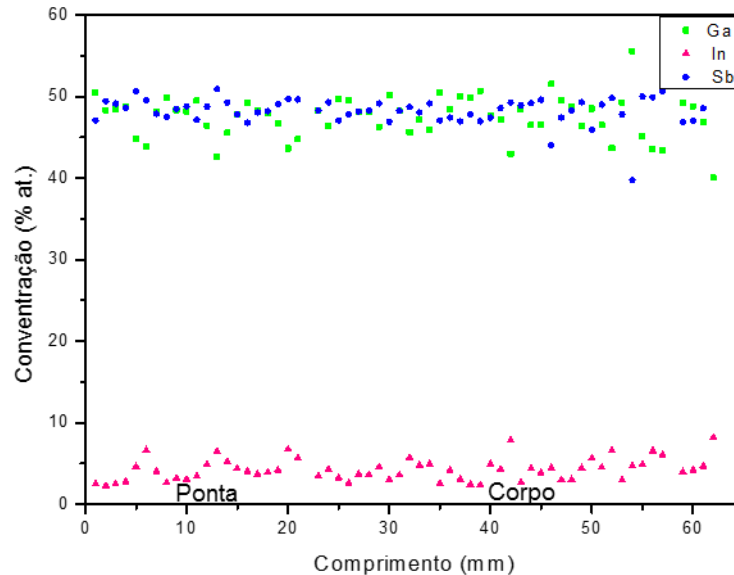


Figura 5.4. Distribuição elemental por EDS ao longo do lingote E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ).

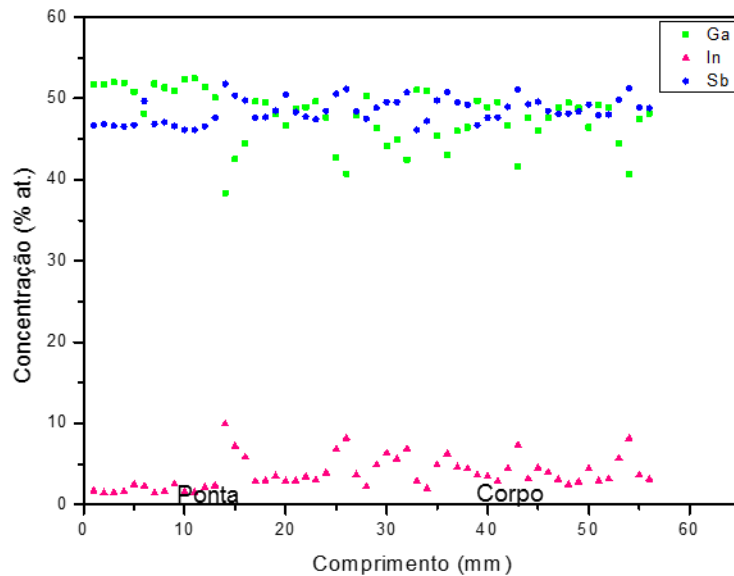


Figura 5.5. Distribuição elemental por EDS ao longo do lingote F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ).

A perturbação da interface sólido-líquido em lingotes obtidos através do método Bridgman vertical, utilizado nesse trabalho, ocorre devido a segregação do terceiro elemento (índio) que se instala na interface sólido-líquido (Lan, 2004; Stelian *et al.*, 2005; Mitric *et al.* 2008; Duffar *et al.* 2009). A extensão da segregação pode ser



interpretada pelo coeficiente de distribuição ( $k_{ef}$ ) e pela espessura da camada limite de difusão ( $\delta$ ), (ver item 3.4.4, capítulo 3). Quanto mais próximo da unidade o valor de  $k_{ef}$  menor a segregação e assim mais uniforme a distribuição do soluto no solvente. De modo semelhante, quanto maior o  $\delta$  melhor distribuído será o soluto no solvente e, assim, menor será a perturbação da interface.

Para a análise somente do perfil de distribuição do In ao longo da direção do crescimento nos lingotes B, E e F foi plotado o gráfico apresentado na Figura 5.6. Lembrando que o lingote B não apresenta Al na sua composição, esse gráfico analisa a variação da concentração de In conforme a fração crescida ( $g$ ) dos lingotes sem e com a presença do Al.

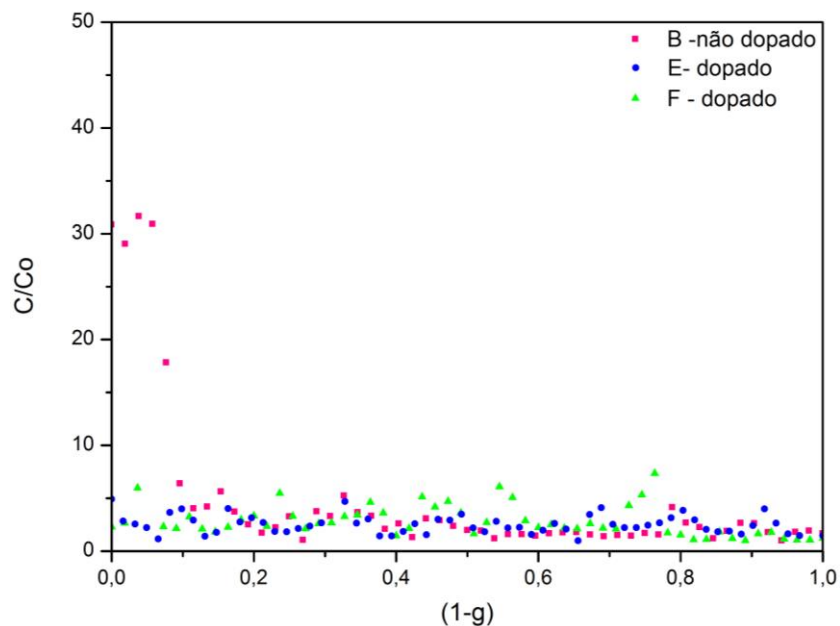


Figura 5.6. Perfil de distribuição do In nos lingotes B ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ ), E ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) e F ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) ao longo da direção do crescimento. Onde  $g$  é a fração solidificada.

O gráfico mostra que a partir do meio do lingote B ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ ), ocorre uma maior dispersão na distribuição do In, evidenciando-se o aumento da concentração para o final desse lingote. O que não é observado nos lingotes E ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) e F ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ), pois a distribuição de In nesses lingotes apresenta a mesma variação ao longo de todo o lingote.

A incorporação do soluto está relacionada com o coeficiente de segregação efetivo ( $k_{ef}$ ) calculados (equação 3.15 capítulo 3) para o In nestes lingotes. Encontrou-

se para o lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ )  $k_{\text{ef}}=0,32$ , para o lingotes E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ )  $k_{\text{ef}}=0,91$  e para o lingote F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ )  $k_{\text{ef}}=0,80$ . Em experimentos semelhantes realizados pelo grupo anteriormente, encontrou-se  $k_{\text{ef}} = 0,21$  (Fernandes, 2012), essa diferença é atribuída à menor concentração de In (10 %at.) e a pureza dos materiais de partida. Nos experimentos anteriores a pureza dos materiais era de 99,9 % enquanto que nesse trabalho os materiais utilizados foram com 99,999 % de pureza.

Nas condições de crescimento estabelecidas nesse trabalho, obteve-se para os lingotes E e F, o coeficiente de segregação mais próximo à unidade, o que está de acordo com Sesták'ová e colaboradores (1999). Pode ser uma consequência da presença do Al nestes dois lingotes, o que provaria, por essa análise, que a presença do Al pode influenciar na distribuição do In como um átomo substitucional para a vacância de Ga ( $V_{\text{Ga}}$ ), defeito pontual atribuído ao GaSb (Kim, 2005, Shaw, 2003; Lioutas, 2009, Pino, 2004; Hu, 2004).

### 5.1.3. Grãos, precipitados e maclas observados na direção do crescimento

As imagens obtidas ao longo do lingote, foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo BSE (elétrons retroespalhados), nas cinco posições definidas no item 4.5.1 representadas também na Figura 5.1. Cada uns dos tons de cinza observados apresentam uma composição distinta em função do número atômico (Z) dos componentes da liga. Sendo o tom mais claro relativo ao Sb ( $Z=121,76$ ), elemento com maior peso atômico. As diferentes regiões identificadas foram destacadas por números que correspondem a análise por EDS apresentada nas tabelas.

As imagens adquiridas para o lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ), são apresentadas na Figura 5.7. Destaca-se nessas imagens uma grande variação em níveis de cinza, sendo evidenciada a presença de grãos, maclas e precipitados mais claros, como na região 1 que correspondem a uma maior concentração de Sb. A quantificação das regiões pode ser observada na Tabela 5.2.

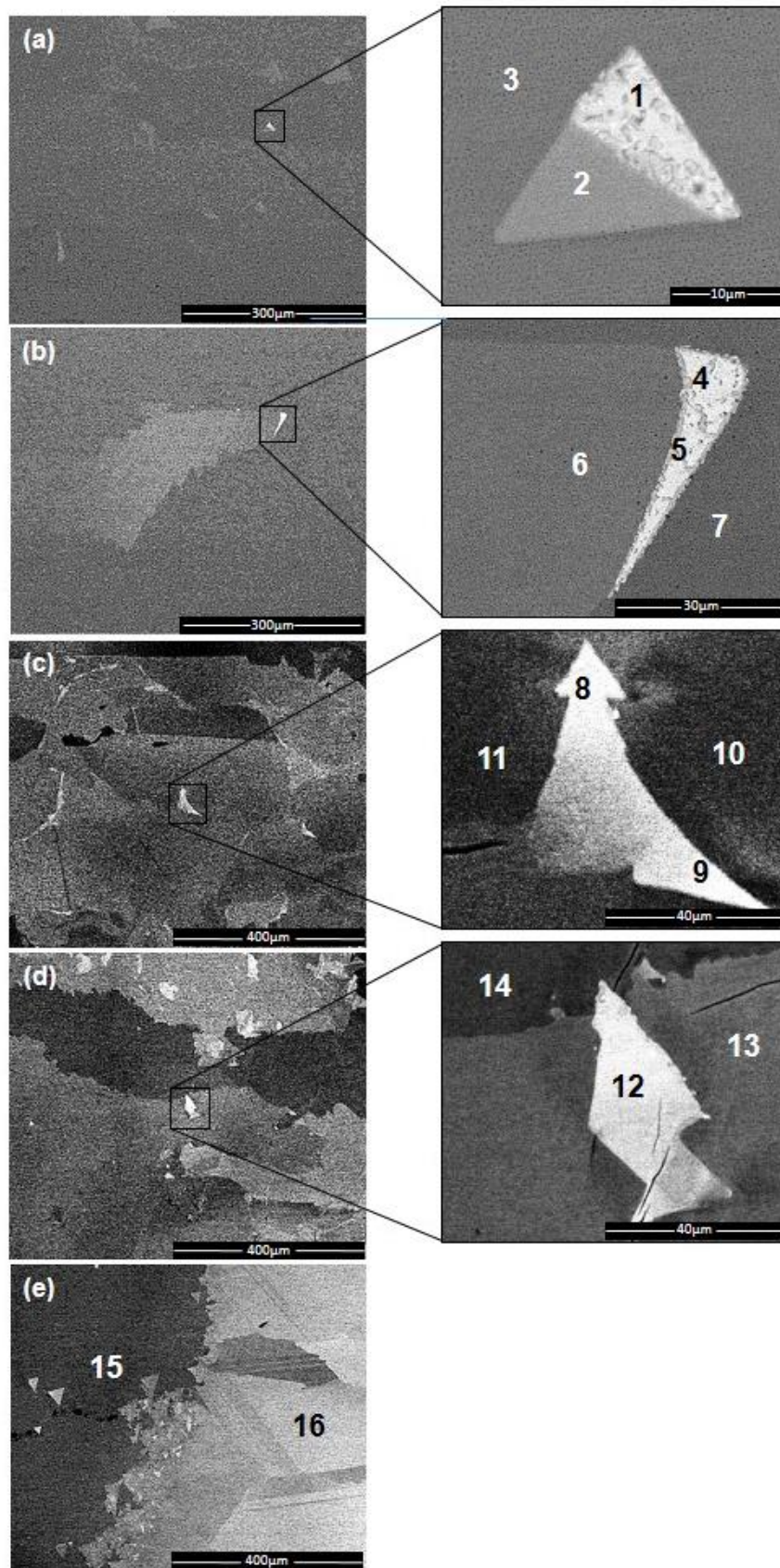


Figura 5.7. Imagens MEV/BSE ao longo do lingote B ( $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}$ ). (a) Posição a (início). (b) Posição b. (c) Posição c. (d) Posição d. (e) Posição e, (fim). A direita das imagens o detalhe e os números indicam a composição estimada por EDS, apresentada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Análise de EDS nas regiões selecionadas nas imagens do lingote B (Figura 5.7).

Posição no lingote	Região na imagem	Ga (% at.)	In (% at.)	Sb (% at.)
a	1	10,90	0,90	88,20
	2	49,46	5,32	45,22
	3	59,65	0,50	39,85
b	4	33,21	7,07	59,72
	5	7,34	1,64	91,02
	6	57,89	0,75	41,36
	7	59,83	0,48	39,70
c	8	37,43	10,75	51,82
	9	35,29	12,69	52,02
	10	46,68	4,42	48,90
	11	46,39	4,26	49,35
d	12	30,82	16,81	52,37
	13	42,66	6,72	50,61
	14	46,17	4,54	49,29
e	15	40,86	9,06	50,08
	16	25,97	20,65	53,38

Ao analisar as imagens da Figura 5.7 juntamente com a Tabela 5.2, observa-se que as regiões identificadas nas posições a e b nomeadamente regiões 3, 6 e 7, apresentam uma composição semelhante, com pequena quantidade de In. Nota-se também que são regiões mais extensas e assim poderiam ser consideradas a matriz desse lingote. Já as regiões 10, 11, 14 e 15, também regiões extensas, poderiam ser definidas como a modificação da matriz, pois a concentração de In apresenta valores maiores. Essa modificação na concentração de In para o final do lingote foi também observada na distribuição elementar apresentada anteriormente.

As imagens obtidas no lingote E ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Al$ ) estão apresentadas na Figura 5.8. Logo observa-se uma superfície bastante homogênea e livre de defeitos, quando comparada com o lingote B ( $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ ). Porém, observa-se no início do lingote (Figura 5.11 (a)) e no final do lingote (Figura 5.11 (d) e (e)) a presença de grãos, maclas e uma pequena variação na composição que pode ser verificadas na Tabela 5.3. É importante destacar que neste lingote não foram identificados precipitados ricos em Sb como apontado no lingote B.

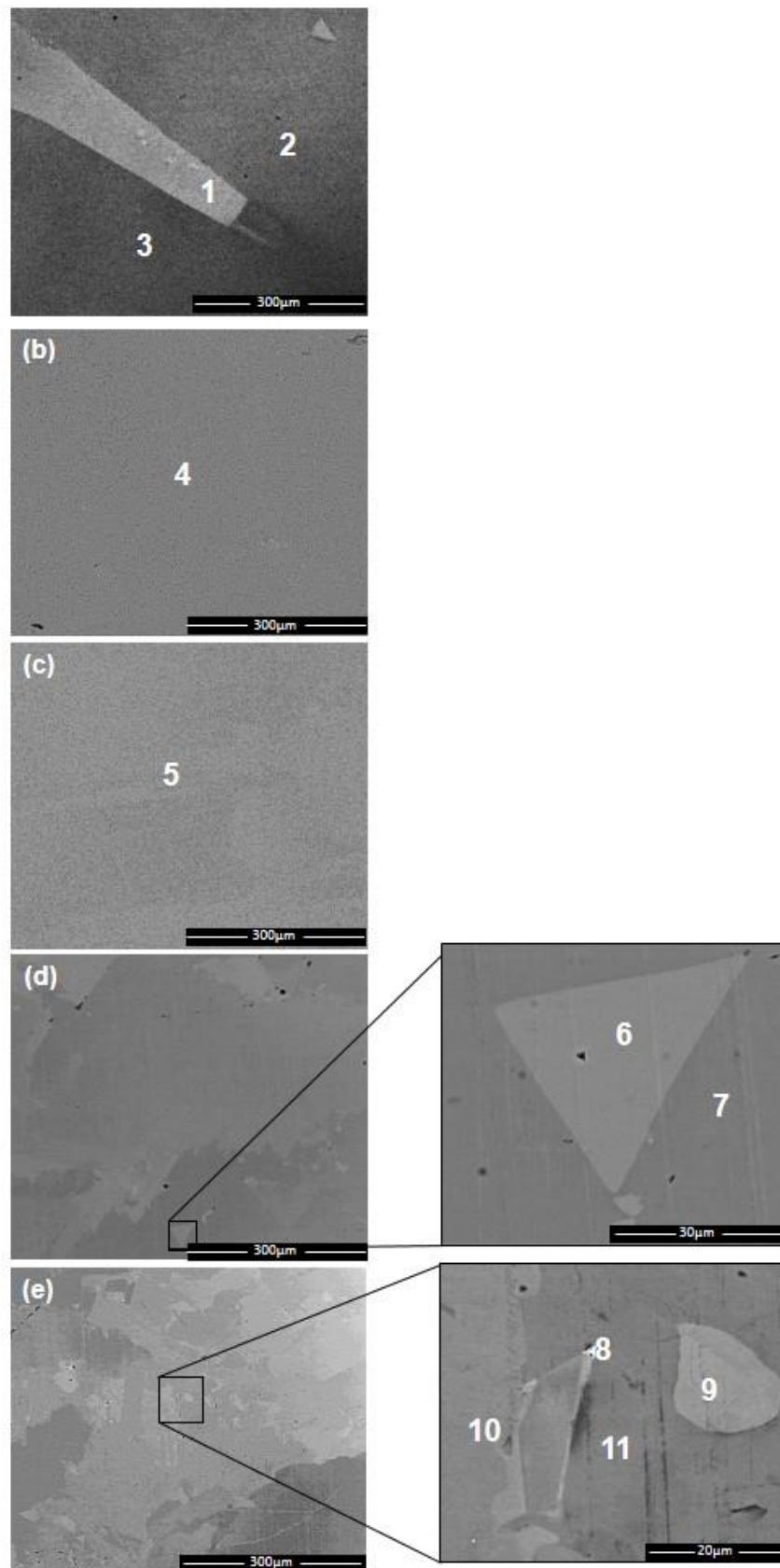


Figura 5.8. Imagens MEV/BSE ao longo do lingote E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ). (a) Posição a (início). (b) Posição b. (c) Posição c. (d) Posição d. (e) Posição e, (fim). A direita das imagens o detalhe e os números indicam a composição estimada por EDS, apresentada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Análise de EDS nas regiões selecionadas nas imagens do lingote E (Figura 5.8).

Posição no lingote	Região na imagem	Ga (% at.)	In (% at.)	Sb (% at.)	Al (% at.)
a	1	35,09	10,22	52,92	1,77
	2	49,10	2,73	45,99	2,19
	3	48,71	2,92	46,54	1,84
b	4	48,91	2,85	47,85	0,39
c	5	49,94	3,23	46,62	0,22
d	6	38,00	7,47	53,86	0,66
	7	43,70	2,05	53,25	1,00
e	8	8,50	69,77	21,50	0,23
	9	35,00	8,61	55,10	1,30
	10	37,38	8,23	53,16	1,22
	11	39,89	5,74	52,80	1,57

Ao observar os dados da Tabela 5.3 juntamente com as imagens da Figura 5.8, correspondentes ao lingote E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ), nota-se que as regiões destacadas como 2, 3, 4, 5 e 7 apresentam uma composição muito semelhante e são regiões extensas. Sendo observado precipitados menores, nas regiões 1, 6 e 9. A região 8, apresentou uma grande quantidade de In, o que parece não estar de acordo com a região clara na imagem, mas pode estar relacionado com uma possível interferência das regiões próximas no momento da quantificação por EDS ou ainda a proximidade das energias dos elementos Sb e In possa ter prejudicado a quantificação.

Na Figura 5.9 são apresentadas as imagens correspondentes ao longo do lingote F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ). Nota-se de um modo geral, que a variação nos tons de cinza nas diferentes regiões ocorre de forma mais sutil quando comparado com o lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ), evidenciando a presença de precipitados, grãos e maclas. Observa-se que nesse lingote, como no lingote B, há precipitados com grande quantidade de antimônio, como a região 1 com 93,24 % de Sb, evidenciado na Tabela 5.4. Nota-se também que as regiões 4, 9, 11 e 16 possuem uma composição semelhante. Essas quatro regiões estão presentes praticamente ao longo de todo lingote e são regiões extensas que poderiam ser a matriz. As demais regiões destacadas apresentam maiores variações composicionais.



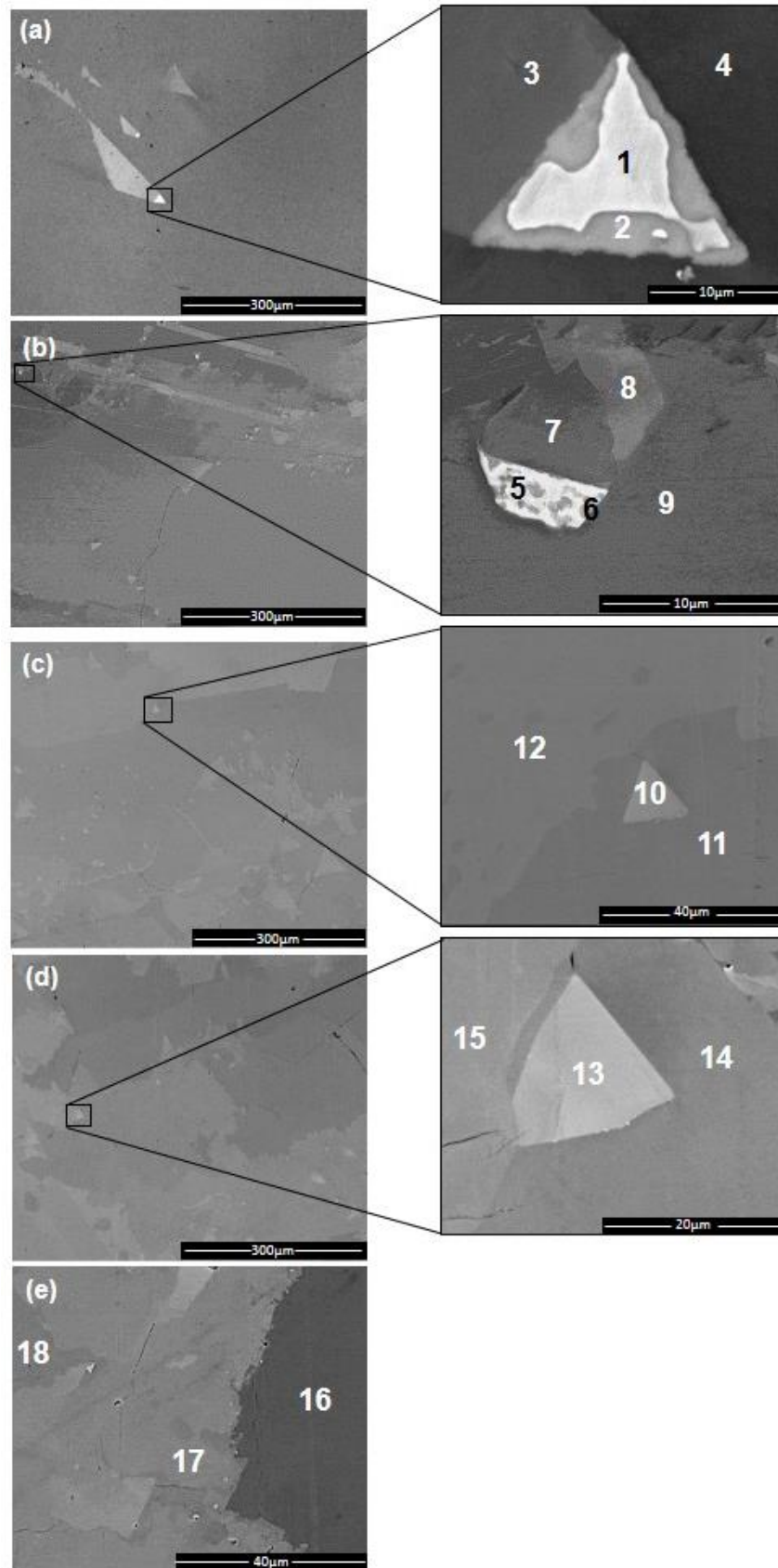


Figura 5.9. Imagens MEV/BSE ao longo do lingote F ( $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}:\text{Al}$ ). (a) Posição a (início). (b) Posição b. (c) Posição c. (d) Posição d. (e) Posição e, (fim). A direita das imagens o detalhe e os números indicam a composição por EDS e .

Tabela 5.4. Análise de EDS nas regiões selecionadas nas imagens do lingote F (Figura 5.9).

Posição no lingote	Região na imagem	Ga (% at.)	In (% at.)	Sb (% at.)	Al (% at.)
a	1	3,93	1,48	93,24	1,35
	2	16,65	23,90	58,09	1,36
	3	40,22	7,91	49,86	2,01
	4	49,40	2,63	45,77	2,21
b	5	6,92	4,77	88,05	0,26
	6	16,60	10,29	73,00	0,11
	7	40,69	7,91	50,81	0,59
	8	42,86	6,56	49,71	0,87
	9	49,19	2,97	46,58	1,25
c	10	36,18	10,12	53,45	0,24
	11	46,01	3,73	49,46	0,80
	12	45,23	4,17	50,27	0,33
d	13	36,01	10,47	52,98	0,54
	14	43,63	5,22	50,66	0,49
	15	40,69	7,07	51,87	0,37
e	16	50,08	1,19	45,74	2,99
	17	37,37	9,58	51,96	1,09
	18	40,08	7,87	51,28	0,77

O lingote E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) e o lingote F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) foram crescendo com as mesmas condições e os mesmos parâmetros, dessa forma era esperado que estes apresentassem uma distribuição elementar muito semelhante, o que não foi observado ao se analisar as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Acredita-se que essa diferença possa estar relacionada com fatores que, por vezes, fogem do controle durante o processo de crescimento, como, por exemplo, variação da energia elétrica, visto que cada crescimento leva, em torno de, uma semana.

Mesmo considerando possíveis fatores adversos, ao comparar os lingotes E e F com o lingote B, sendo a única variável a presença do alumínio nos dois primeiros, pode-se então sugerir que a presença de Al na liga ternária favorece a distribuição dos diferentes elementos envolvidos. Originando dessa forma uma distribuição mais homogênea da composição ao longo da direção de solidificação nos lingotes, reduzindo também a concentração de precipitados e defeitos.



## 5.2. Análise na direção radial dos lingotes

### 5.2.1. Análise de difração de raios X

O corpo dos lingotes foi analisado perpendicularmente à direção do crescimento. As amostras examinadas correspondem aos cortes radiais *c*, *d* e *e* representados na Figura 4.5 do item 4.5.1.

A primeira análise na direção radial realizada nos lingotes foi a difração de raios X, utilizando o diagrama de polos para identificar a presença e a quantidade de grãos em três direções (111), (100) e (101). As figuras de polo são uma projeção estereográfica em uma determinada orientação cristalina e mostram o número de grãos existentes no lingote. Neste trabalho, apresentam-se as figuras de polo na direção (111) para o lingote B, e para os lingotes E e F além da direção (111) as direções (100) e (101).

As figuras de polo obtidas para o lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ) são apresentadas na Figura 5.10. Observa-se que nesta direção (111), na amostra correspondente ao início do corpo do lingote, B\_início, há uma maior quantidade de grãos ao ser comparada com o meio e o fim, sendo que a amostra representativa do meio do lingote apresenta apenas dois grãos nesta direção. A presença de muito grãos na amostra B\_início pode estar relacionada com o início da solidificação, onde ocorre uma competição entre os grãos que estão se formando, como mencionado no item 4.3, uma vez ultrapassada essa parte do crescimento mantem-se apenas dois grãos, estando assim estabilizado o crescimento. Embora na amostra correspondente ao fim do lingote nota-se a presença de mais dois grãos em relação a amostra do meio, estes podem estar relacionado com a desestabilização típica que ocorre no final do lingote neste tipo de crescimento.

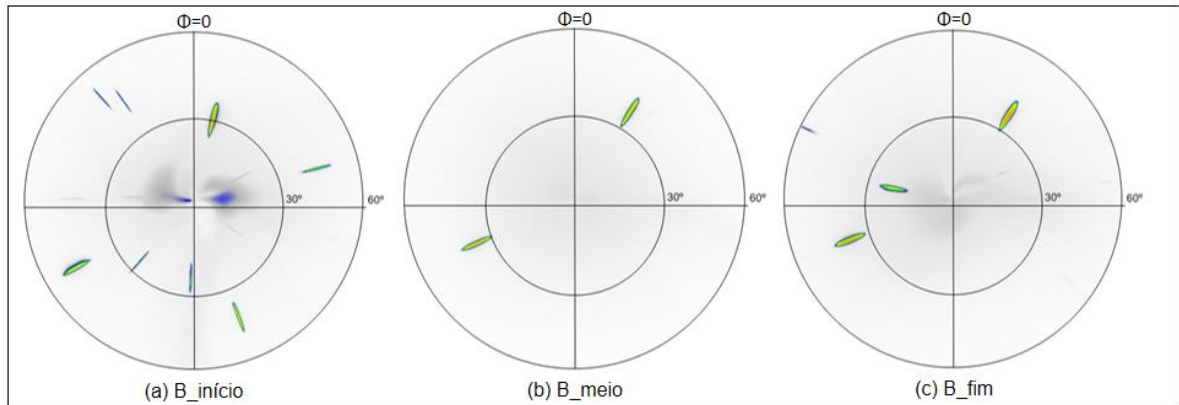


Figura 5.10. Figuras de polo do lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ) na direção (111). (a) Amostra do início do corpo do lingote B. (b) Amostra do meio do corpo do lingote B. (c) Amostra do final do corpo do lingote B.

As figuras de polos para os lingotes E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ) e F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ) na direção (111) são apresentadas nas Figuras 5.11 e Figuras 5.12, respectivamente. Nota-se no lingote E uma quantidade de grãos orientados na direção (111) ligeiramente maior que no lingote F, principalmente no início e no meio do lingote. Ao compará-los com as figuras de polo do lingote B (Figura 5.10), nota-se que diferente do que foi evidenciado no lingote B, nos lingotes E e F a menor quantidade de grãos se encontra nas amostras correspondentes ao final dos lingotes, com apenas dois grãos, o que mostra que a estabilização do crescimento nesses lingotes ocorreu no final.

Desse modo, por essa técnica não é possível perceber grande diferença nas amostras com e sem alumínio.

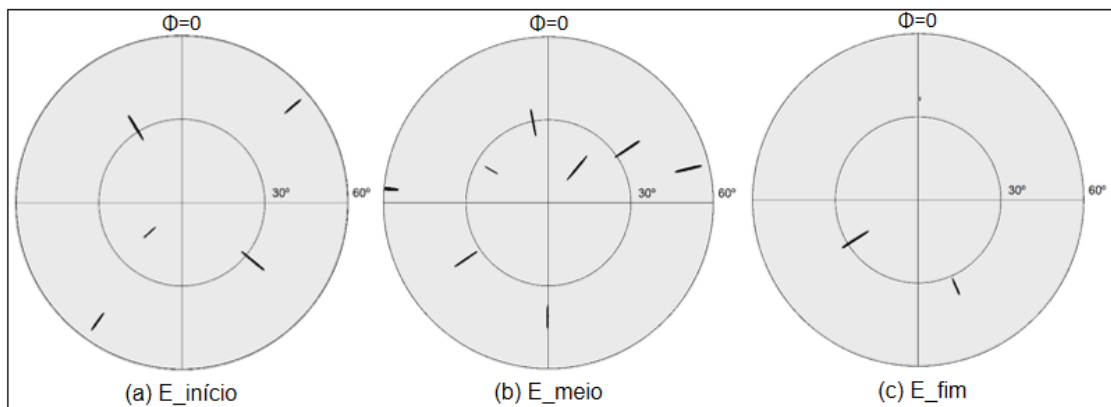


Figura 5.11. Figura de polo do lingote E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ) na direção (111). (a) Amostra do início do corpo do lingote E. (b) Amostra do meio do corpo do lingote E. (c) Amostra do final do corpo do lingote E.

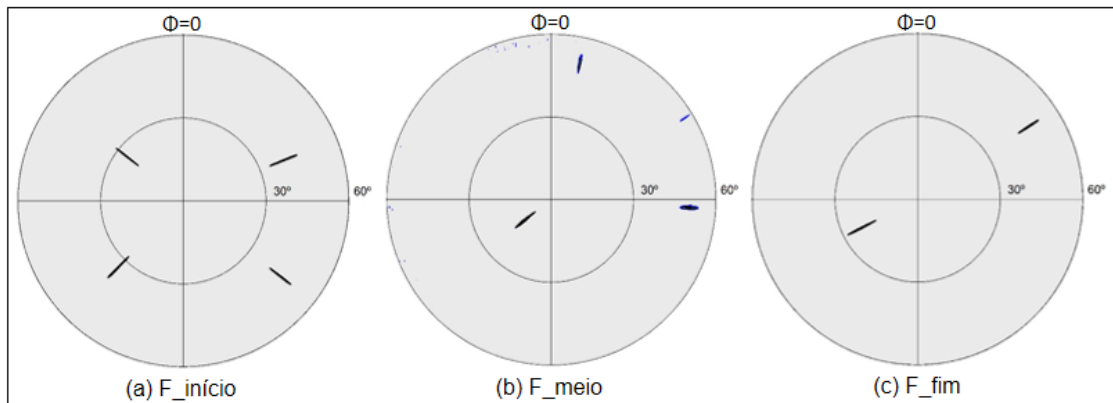


Figura 5.12. Figura de polo do lingote F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) na direção (111). (a) Amostra do início do corpo do lingote F. (b) Amostra do meio do corpo do lingote F. (c) Amostra do final do corpo do lingote F.

Observou-se também a presença de uma pequena quantidade de grãos na direção (100) para os lingotes E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) e F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ), como pode ser visualizado nas Figuras 5.13 e Figura 5.14 respectivamente. Observa-se na Figura 5.13 nas amostras correspondentes ao início e ao meio a presença de pequenos grãos, logo na amostra final não se observa formação de grão nessa direção. Já na Figura 5.14, correspondente ao lingote F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ), há formação de grãos em todas as amostras, sendo que a maior quantidade de grãos está concentrada na amostra correspondente ao início, o que pode estar relacionado com a competição dois grãos mencionada anteriormente, já na amostra do meio e do final há apenas dois grãos.

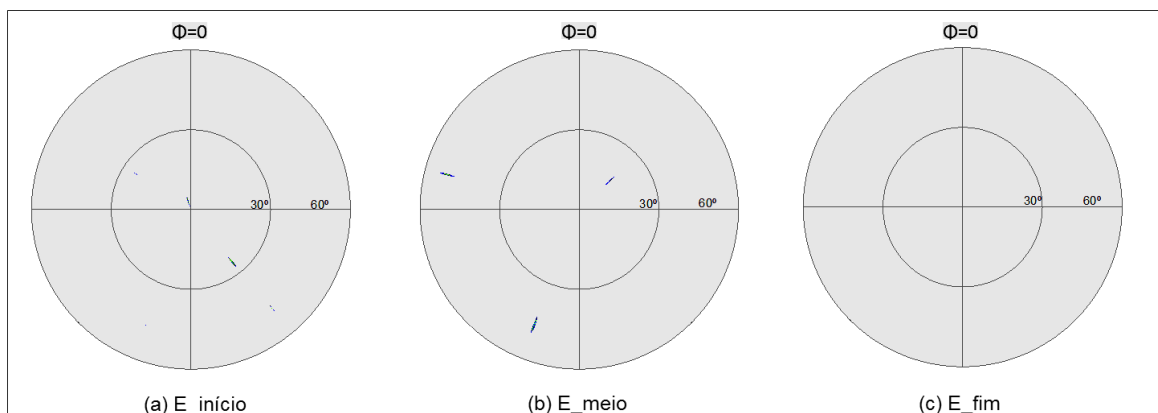


Figura 5.13. Figura de polo do lingote E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) na direção (100). (a) Amostra do início do corpo do lingote E. (b) Amostra do meio do corpo do lingote E. (c) Amostra do final do corpo do lingote E.

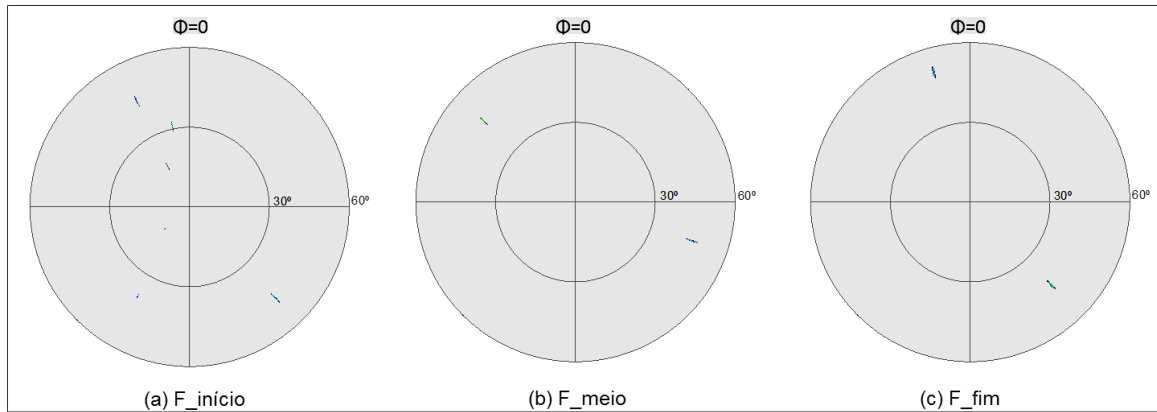


Figura 5.14. Figura de polo do lingote F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) na direção (100). (a) Amostra do início do corpo do lingote F. (b) Amostra do meio do corpo do lingote F. (c) Amostra do final do corpo do lingote F.

Os lingotes E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) e F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) apresentaram pequena quantidade de grão também na direção (110), como pode ser visualizado nas Figuras 5.15 e Figura 5.16, respectivamente. Observa-se na Figura 5.15 as figuras de polo correspondente ao meio e o final do lingote E, nota-se que na amostra correspondente ao meio apresenta apenas um grão já na amostra final evidencia-se a presença de mais grãos. Para o lingote F, Figura 5.16, nota-se também uma pequena quantidade de grão, sendo que as amostras correspondentes ao início e meio do lingote apresentam apenas um grão, já amostra correspondente ao final apresenta mais grãos, como se espera, visto que a desestabilização sempre ocorre no final do crescimento.

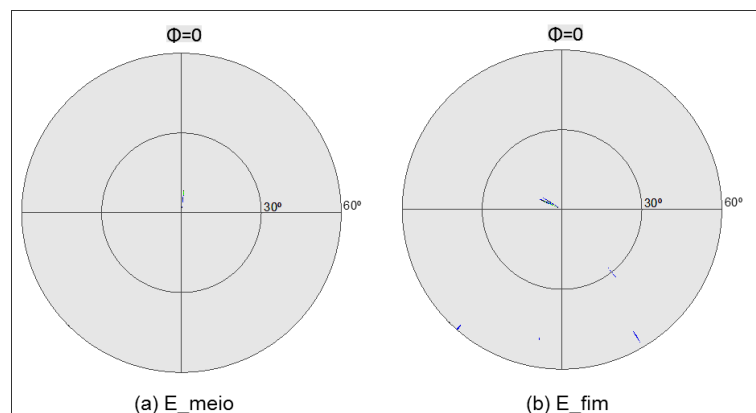


Figura 5.15. Figura de polo do lingote E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) na direção (110). (a) Amostra do meio do corpo do lingote E. (b) Amostra do final do corpo do lingote E.

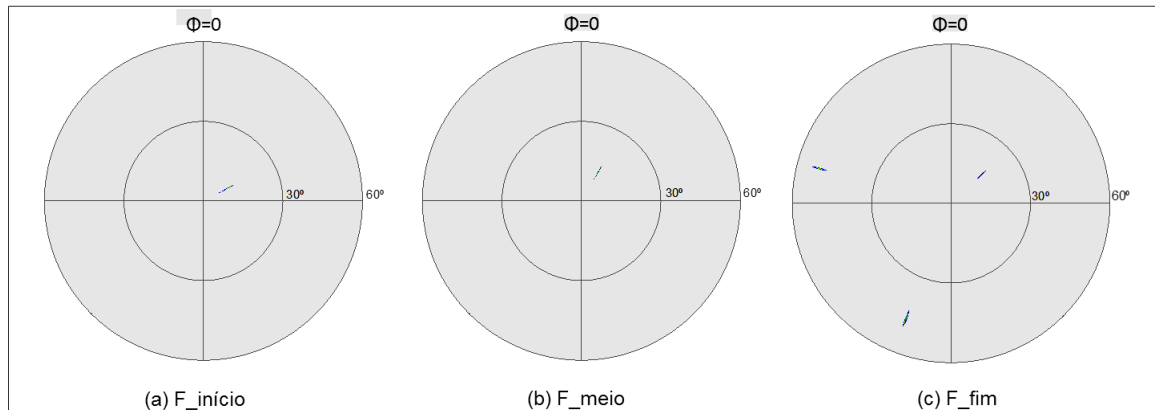


Figura 5.16. Figura de polo do lingote F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) na direção (110). (a) Amostra do início do corpo do lingote F. (b) Amostra do meio do corpo do lingote F. (c) Amostra do final do corpo do lingote F.

Ao analisar as figuras de polo referente aos lingotes E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) e F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) nas três direções analisadas (111), (100) e (101), observa-se que na direção (111) houve uma maior formação de grãos quando compara as outras direções. O que poderia sugerir que a direção (111) seria direção preferencial para o crescimento desses lingotes.

### 5.2.2. Distribuição do índio nos compostos ternários

A variação na concentração de In na direção radial foi determinada a partir da variação no ângulo ( $2\theta$ ) da reflexão (333) que ocorre em  $82,1^\circ$  para o composto binário GaSb e em  $76,3^\circ$  para o composto binário InSb. A posição da reflexão (333) encontrada entre estes ângulos está relacionada com a concentração de In. Dessa forma, constatou-se diferentes concentrações de In, inclusive dentro da mesma amostra. Estas concentrações foram determinadas considerando os dados adquiridos mediante experimento de DRX, aplicando a lei de Vegard (Vegard, 1921) e a Equação (3.4). Assim, foi possível definir a variação na concentração de In nos lingotes, como pode ser analisado a seguir. Todas as reflexões foram medidas na direção (333), pois ao considerar variações em ângulos maiores se tem maior precisão para estimar a concentração de In.

A Figura 5.17 apresenta os difratogramas encontrados para as amostras do lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ), correspondendo ao (a) início, (b) meio e (c) fim do lingote.

Nota-se que a amostra correspondente ao início, Figura 5.17(a), apresenta apenas um pico de difração da reflexão (333) na posição  $81,57^\circ$  que corresponde a uma concentração de 7,8 % at. de In. Já as amostras correspondentes ao meio e o fim do lingote, Figura 5.17(b) e Figura 5.17(c) respectivamente, apresentam vários picos de difração indicando a variação de In nessas amostras. Na amostra correspondente ao meio do lingote a concentração de In varia entre 5,1 % at. e 9,1 % at. e na amostra do fim do lingote o In varia de 13,8 % at. a 35,1 % at. A variação na concentração de In identificada no lingote B evidencia que o final do lingote é muito mais rico em In do que o resto do lingote, como foi também evidenciado com EDS nos estudos da variação da concentração na direção do crescimento, o que está relacionado com a rejeição de In frente a interface S-L como vem sendo relatado pela literatura, (Dutta, 1997, 2000, 2005, 2011; Murakami, 2008; Kim, 2006; Vincent, 2006; He, 2007; Mitric, 2005; Rajesh, 2010; Houchens, 2010).

Os lingotes E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) e F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) foram obtidos igualmente ao lingote B, assim os difratogramas para estes são apresentados na Figura 5.18, na qual a coluna da esquerda corresponde ao lingote E e a coluna da direita o lingote F.

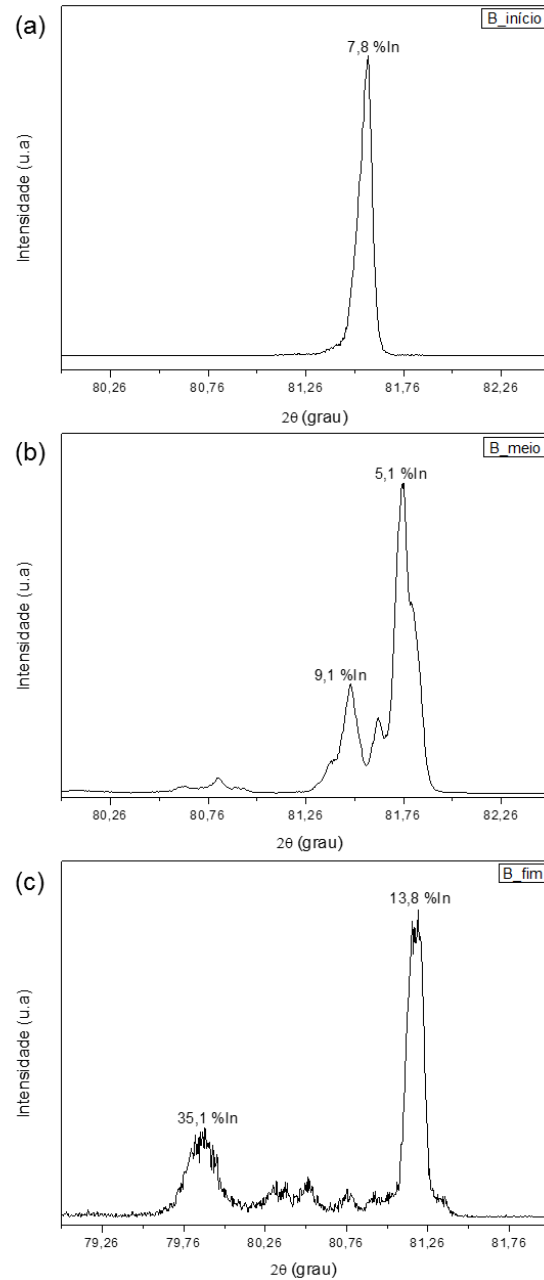


Figura 5.17. Análise radial de DRX para identificação da variação na concentração do In no lingote B. (a) Amostra B\_início. (b) Amostra B\_meio e (c) Amostra B\_fim.

Ao analisar as amostras correspondentes ao lingote E (coluna da esquerda), destaca-se a amostra E\_meio, pois apresenta apenas duas reflexões, o que não se observa nas outras amostras. De um modo geral, esse lingote também apresenta um grande número de reflexões, sendo que a maior concentração significativa identificada foi na amostra E\_fim de 20,1 %at.

Ao analisar os difratogramas para as amostras do lingote F (coluna da direita) da Figura 5.18, observa-se também um grande número de reflexões, o que significa que este lingote também apresenta uma concentração heterogênea de In, sendo identificada a maior concentração significativa de 24,3 %at. de In na amostra F\_fim.

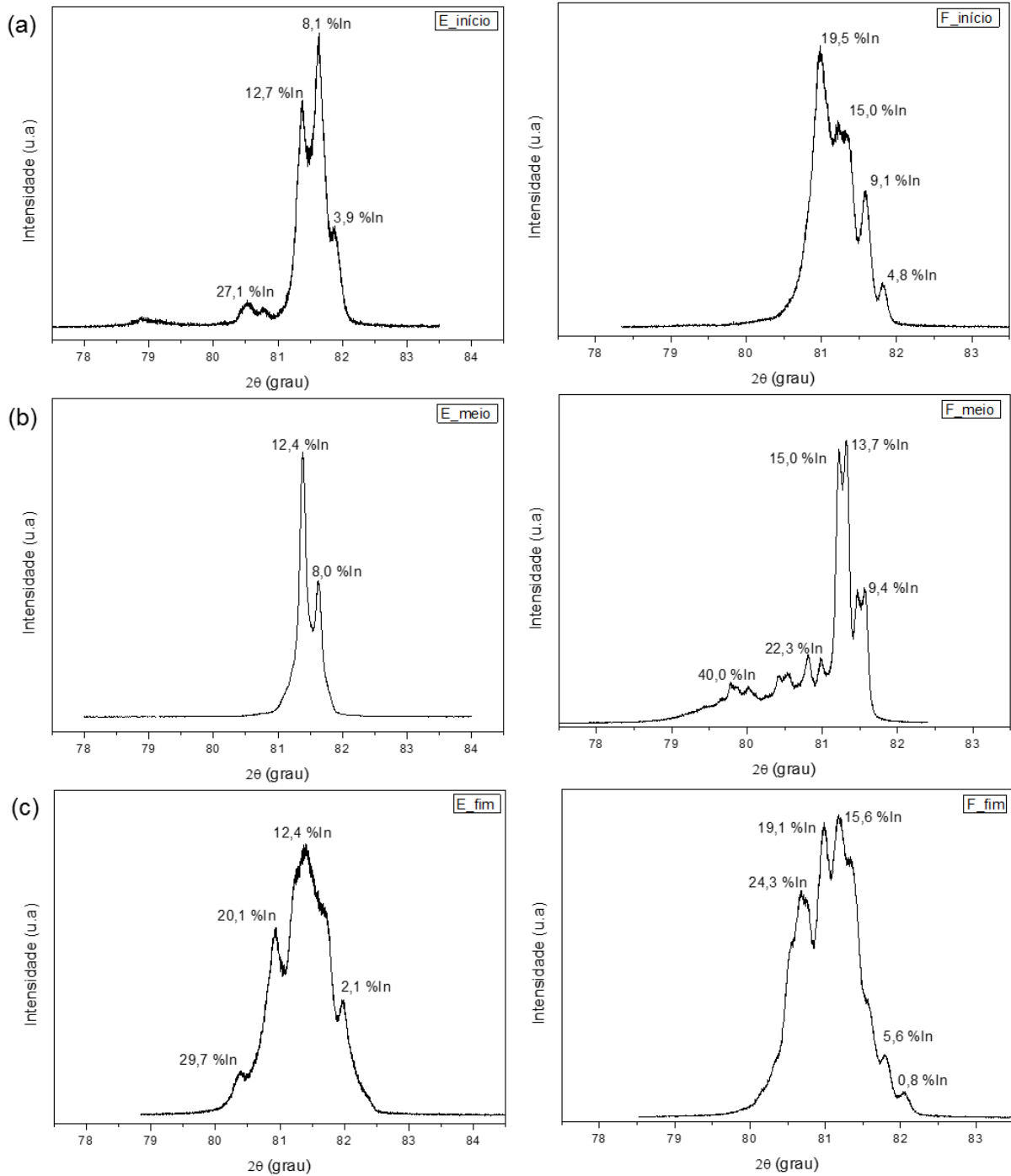


Figura 5.18. Análise radial de DRX para identificação da variação na concentração do In nos lingotes E (coluna esquerda) e F (coluna direita). (a) Amostras do início do lingote. (b) Amostras do meio do lingote e (c) Amostras do fim do lingote.



O que fica evidente também por essa análise é que os lingotes que contém alumínio na sua composição (E e F), apresentam maiores variações na distribuição de In, pois ao observar os difratogramas do lingote B não se observam tantos picos como nos lingotes E e F. Baseando-se nesse fato, constata-se que possivelmente o alumínio presente nos lingotes E e F tenha interferido na distribuição do In. Sugerindo também por essa análise a influência do alumínio na distribuição do In.

### 5.2.3. Análise radial composicional

A fim de se obter informações sobre a variação macroscópica dos elementos Ga, In e Sb, principalmente o In, foi realizada uma análise composicional na direção radial das amostras. Essa análise considera pontos em um passo de 1 mm ou 2 mm, de acordo com as condições da amostra. Os pontos selecionados foram caracterizados com um feixe de prótons com dimensão de aproximadamente 1 mm<sup>2</sup> utilizando a câmara do JET, descrita no item 4.6.4. Para cada ponto foram recolhidos os espectros de raios X e de RBS. Os dados de RBS foram utilizados para conhecer a carga depositada nas amostras durante as medidas, a qual é preciso ser conhecida e inserida como dados de partida na análise dos espectros de PIXE (Corregidor, 2005). Os dados de RBS foram utilizados também para calcular, de forma preliminar, a composição da matriz (elementos majoritários: Ga e Sb).

A representação dos pontos analisados nas amostras do lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ), é apresentada na Figura 5.19. Essa análise foi efetuada a um passo de aproximadamente 1 mm. A composição elementar encontrada em cada um dos pontos é exibida na Tabela 5.5. Ao confrontar os pontos analisados (Figura 5.19) com os dados apresentados na Tabela 5.5 observa-se de um modo geral que as maiores concentrações de In se concentram na amostra B\_fim, o que já vem sendo demonstrado ao longo desse trabalho. Nota-se, na amostra B\_meio que maiores concentrações de In são encontradas nos pontos 9 (16,2 % at.), 18 (21,8 % at.), 24 (10,7 % at.) e 25 (15,8 % at.), os quais estão mais próximos da borda da amostra, o que poderia sugerir que o In foi rejeitado do centro dessa amostra para a extremidade. Pois, os pontos 5 e 14, correspondem ao centro da amostra e apresentam pequena quantidade de In, 3,9 % at. e 3,3 % at., respectivamente.

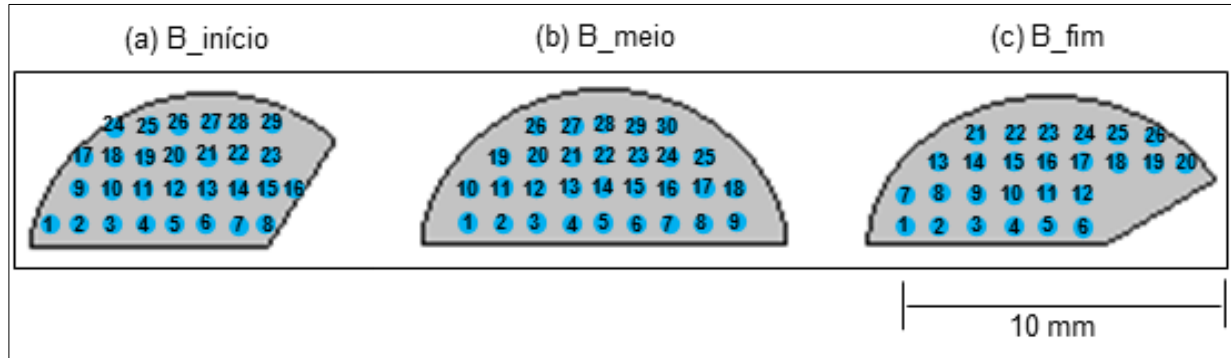


Figura 5.19. Análise radial da distribuição do Ga, In e do Sb no lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ). (a) Amostra B\_início. (b) Amostra B\_meio. e (c) Amostra B\_fim.

Tabela 5.5. Quantificação dos pontos analisados nas amostras referentes ao lingote B (Figura 5.15).

(a) B_início				(b) B_meio				(c) B_fim			
Pontos	Ga (% at.)	In (% at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	In (% at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	In (% at.)	Sb (% at.)
1	54,1	3,3	42,6	1	42,0	2,2	55,7	1	36,9	13,5	49,6
2	47,2	3,0	49,8	2	45,8	3,1	51,1	2	37,4	11,1	51,5
3	47,0	1,5	51,5	3	45,4	4,2	50,4	3	39,8	8,8	51,3
4	63,3	4,2	32,4	4	44,3	3,2	52,5	4	36,5	11,9	51,6
5	49,3	2,7	48,0	5	44,2	3,9	51,9	5	36,5	10,2	53,3
6	47,2	3,3	49,6	6	42,3	6,1	51,6	6	28,9	20,0	51,1
7	57,0	3,8	39,3	7	44,3	6,8	48,9	7	34,4	16,1	49,5
8	42,9	5,4	51,7	8	40,1	8,9	51,1	8	45,5	9,6	44,9
9	48,2	3,5	48,3	9	30,5	16,2	53,3	9	38,2	10,5	51,3
10	45,0	3,4	51,6	10	61,8	5,7	32,5	10	28,8	18,0	53,3
11	42,1	4,5	53,4	11	46,9	3,4	49,7	11	29,1	20,1	50,8
12	42,3	3,8	53,9	12	42,5	2,6	54,9	12	27,5	23,3	49,1
13	44,4	4,2	51,4	13	44,5	3,0	52,5	13	29,2	18,1	52,8
14	43,5	5,6	50,9	14	44,7	3,3	51,9	14	35,7	11,8	52,5
15	48,6	4,1	47,3	15	41,2	8,1	50,7	15	31,2	17,8	51,1
16	41,4	8,2	50,4	16	41,7	6,1	52,2	16	28,3	22,1	49,5
17	46,3	3,1	50,6	17	41,4	8,4	50,2	17	27,8	23,3	48,9
18	45,9	2,2	51,8	18	27,9	21,8	50,3	18	24,4	25,6	50,0
19	45,6	2,0	52,4	19	46,7	3,2	50,1	19	13,8	38,8	47,4
20	46,0	2,4	51,6	20	41,7	4,1	54,3	20	6,3	50,1	43,6
21	47,6	3,5	48,9	21	46,2	3,5	50,3	21	33,5	16,6	49,8
22	45,5	3,4	51,1	22	44,8	3,0	52,2	22	29,5	23,0	47,5
23	42,3	6,4	51,3	23	41,9	5,2	52,9	23	27,6	23,9	48,5
24	48,4	1,5	50,0	24	40,1	10,7	49,2	24	27,4	21,4	51,3
25	48,7	2,8	48,5	25	33,9	15,1	51,0	25	20,4	30,7	48,9
26	45,8	7,1	47,0	26	43,2	2,3	54,5	26	12,2	35,9	51,8
27	44,7	2,8	52,4	27	40,4	8,1	51,5				
28	43,1	3,8	53,1	28	43,0	5,7	51,3				
29	39,9	6,2	53,9	29	44,6	5,3	50,1				
				30	37,2	9,6	53,2				

Os lingotes E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) e F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) são os lingotes dopados com Al, mas devido as condições experimentais e a baixa concentração de Al, não foi possível identificar a presença do mesmo, mas é possível evidenciar a sua influência, ou não, ao fazer comparações com o lingote B.

A Figura 5.20 representa os pontos analisados nas amostras correspondentes ao corpo do lingote E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ), a um passo de aproximadamente 2 mm. A composição elemental encontrada em cada um dos pontos é exibida na Tabela 5.6. De um modo geral observa-se que nas três amostras há quantidades maiores que 10 % at. de In, o que sugere a influência do alumínio na distribuição do In, pois no lingote B esse comportamento não foi observado. Nota-se também nesse lingote que as maiores concentrações de In se concentram nos pontos mais próximos as bordas das amostras.

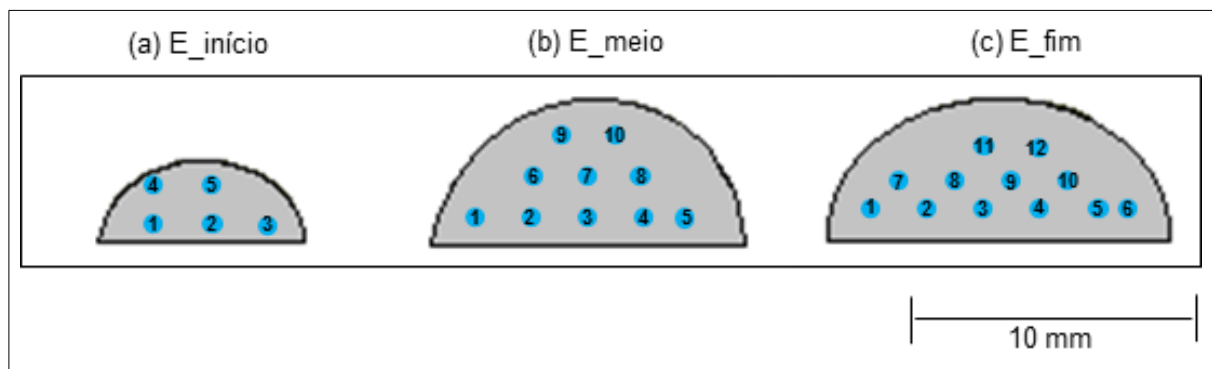


Figura 5.20. Análise radial da distribuição do Ga, In e do Sb no lingote de E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ). (a) Amostra E\_início. (b) Amostra E\_meio. (c) Amostra E\_fim.

Tabela 5.6. Quantificação dos pontos analisados nas amostras referentes ao lingote E (Figura 5.16).

(a) E_início				(b) E_meio				(c) E_fim			
Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)
1	29,7	16,2	54,0	1	28,4	17,6	54,1	1	6,4	41,3	52,3
2	39,6	4,6	55,8	2	35,6	9,0	55,4	2	37,1	7,1	55,8
3	40,3	4,4	55,3	3	38,3	6,2	55,6	3	38,2	5,7	56,1
4	39,0	5,9	55,1	4	40,5	4,0	55,5	4	39,5	4,3	56,2
5	32,6	12,3	55,1	5	39,2	4,7	56,0	5	39,5	4,1	56,4
				6	38,6	5,4	56,0	6	37,9	6,3	55,8
				7	39,9	4,1	56,0	7	25,5	21,1	53,4
				8	5,9	43,7	50,4	8	37,6	6,6	55,7
				9	38,3	6,0	55,7	9	38,1	5,4	56,5
				10	38,6	6,0	55,4	10	40,8	3,1	56,1
								11	5,7	43,8	50,5
								12	20,0	27,0	53,0

A Figura 5.21 exibe a representação dos pontos analisados para o lingote F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) e a Tabela 5.7 mostra a quantificação destes pontos. Para o lingote F, de um modo geral também há pontos com concentrações de In maior que 10 % at. nas três amostras analisadas. A variação na concentração de In dentro de uma mesma amostra não foi tão acentuada como observada no lingote E.

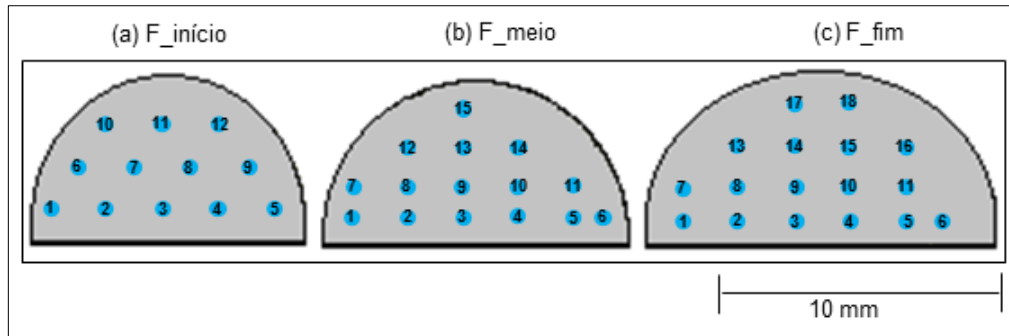


Figura 5.21. Análise radial da distribuição do Ga, In e do Sb no lingote de F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ). (a) Amostra F\_início. (b) Amostra F\_meio. (c) Amostra F\_fim.

Tabela 5.7. Quantificação dos pontos analisados nas amostras referentes ao lingote F (Figura 5.17).

(a) F_início				(b) F_meio				(c) F_fim			
Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)
1	35,3	9,1	55,7	1	35,6	8,9	55,5	1	33,4	11,7	54,8
2	39,1	4,6	56,3	2	37,2	7,2	55,6	2	36,8	7,8	55,4
3	39,9	3,5	56,6	3	29,9	15,3	54,7	3	33,0	12,5	54,6
4	37,3	6,6	56,1	4	37,5	6,5	55,9	4	31,5	14,3	54,2
5	38,6	4,9	56,5	5	35,2	9,3	55,4	5	33,8	11,2	54,9
6	40,2	3,0	56,9	6	36,7	7,5	55,8	6	35,4	9,5	55,1
7	39,6	3,3	57,0	7	33,7	10,8	55,4	7	37,4	7,0	55,6
8	38,7	4,4	56,9	8	39,9	3,5	56,6	8	34,7	10,3	55,0
9	31,0	14,3	54,8	9	40,2	3,1	56,7	9	34,2	11,0	54,8
10	31,2	13,8	55,0	10	36,1	7,9	56,0	10	35,7	9,2	55,1
11	39,1	4,5	56,4	11	30,7	15,0	54,3	11	33,1	12,0	54,9
12	39,1	4,5	56,5	12	39,4	3,8	56,8	12	35,2	10,1	54,7
				13	39,7	3,5	56,8	13	36,7	8,2	55,1
				14	39,4	3,9	56,6	14	35,4	9,5	55,1
				15	34,7	10,1	55,2	15	37,3	7,4	55,2
								16	36,7	7,9	55,4
								17	38,0	6,1	55,9

Para poder compreender melhor o processo de solidificação dessas amostras, seria preciso analisar um maior número de pontos nas amostras para os lingotes E e F. Da mesma forma como observado por microscopia eletrônica de varredura por essa técnica também percebe-se uma diferença entre os lingotes E e F, que provavelmente

está relacionado com o processo de solidificação dos mesmos. Mas, ao comparar os lingotes B, E e F, percebe-se nas amostras correspondentes aos lingotes E e F (que possuem alumínio em sua composição) maior variação na concentração de In em cada amostra na direção radial, o que sugere também por esta técnica que o alumínio pode influenciar na distribuição do In nesta direção.

É oportuno observar que, durante a solidificação da liga GaInSb, sob os parâmetros estabelecidos pelo processo de crescimento ( $v=2,5$  mm/h e  $G=3,3$  °C/mm), em regime estacionário (ausência de difusão no estado sólido) mesmo sendo a interface sólido-líquido macroscopicamente mais plana (observadas pelos resultados obtidos com a distribuição dos elementos na direção radial pela técnica de PIXE na câmara do JET), em escala microscópica isso não acontece. Essa situação conduz a uma distribuição não uniforme de soluto na interface sólido-líquido no sentido radial e, por conseguinte, a ocorrência de pontos localizados de instabilidade interfacial. Esta instabilidade promoveu o surgimento dos defeitos estruturais como grãos, maclas e precipitados nos lingotes, como os observados nas Figuras 5.7, Figuras 5.8, Figuras 5.9.

Com o objetivo de estudar com mais detalhe a distribuição composicional, e analisar a distribuição do In nos lingotes, recorreu-se à análise de PIXE na microsonda iônica, dado o menor diâmetro do feixe (na ordem dos microns como referido no item 4.6.1). As áreas das amostras analisadas foram aproximadamente de  $1\text{ mm}^2$ . O feixe de prótons varreu a superfície da amostra obtendo assim um mapa de distribuição para cada elemento da amostra analisada. A variação composicional foi observada de acordo com a mudança de cor e confirmada pela análise de dados apresentadas nas tabelas que seguem as figuras.

Os mapas de distribuição obtidos para o lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ) são apresentados na Figura 5.22. Na Tabela 5.8 são apresentadas as quantificações dos mapas e também dos pontos destacados em regiões identificados por um número. Observa-se nos mapas, de um modo geral, uma distribuição homogênea dos elementos, sendo evidenciada uma pequena variação na amostra B\_meio, na qual foram analisados dois pontos, 018 e 019, os quais apresentam 7,3 %at. de In e 3,2 %at. respectivamente.

A variação para o lingote E ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) pode ser observada nos mapas apresentados na Figura 5.23 e a sua quantificação na Tabela 5.9. Nesse lingote chama a atenção que a homogeneidade se mantém até a amostra E\_fim, na qual observa-se maior variação composicional, destacando-se os pontos 047 e 048, com 14,5 %at. de In e 1,4 %at. de In respectivamente. Essa mesma homogeneidade foi observada nas imagens obtidas por microscopia eletrônica, onde a variação na composição ocorreu mais para o final do lingote.

A Figura 5.24 apresenta os mapas de distribuição obtidos para o lingote F ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ) e a Tabela 5.10 a quantificação destes mapas, bem como a quantificação dos pontos destacados. Nota-se que em todas as amostras foram identificadas variações composicionais, sendo que na amostra F\_fim obteve-se a maior concentração de In, no ponto 056, com 11,4 %at.

Observa-se por essa técnica que todas as amostras apresentam variação na sua concentração na direção radial. Os lingotes E e F, comparados com o lingote B, apresentaram maiores variações, sendo detectadas maiores concentrações de In. Novamente, foi evidenciado também por essa técnica que o alumínio influencia a distribuição do In na direção radial.



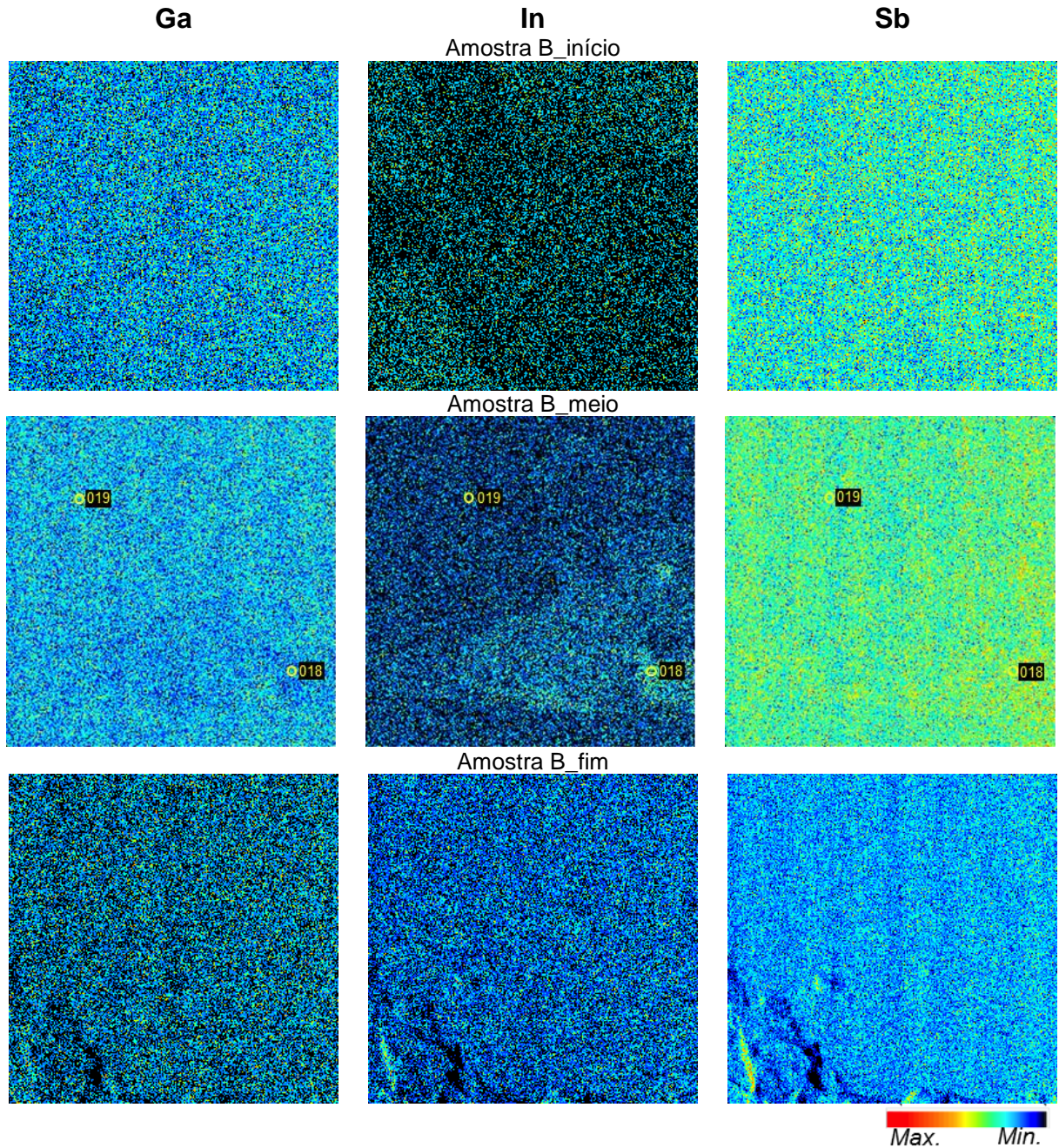


Figura 5.22. Mapas de micro PIXE com a distribuição elementar de Ga, In e Sb ao longo da direção do crescimento do lingote B. Scan 1060x1060  $\mu\text{m}^2$ . (a) Amostra B\_início. (b) Amostra B\_meio. (c) Amostra B\_fim.

Tabela 5.8. Dados obtidos na análise elementar dos espectros do lingote B.

Amostra	Amostra B_início	Amostra B_meio		Amostra B_fim	
	Mapa	Mapa	Ponto 018	Ponto 019	Mapa
Ga (%at)	45,4	46,8	44,2	48,4	29,9
In (%at)	3,9	4,6	7,3	3,3	20,2
Sb (%at)	50,7	48,5	48,4	48,4	49,9



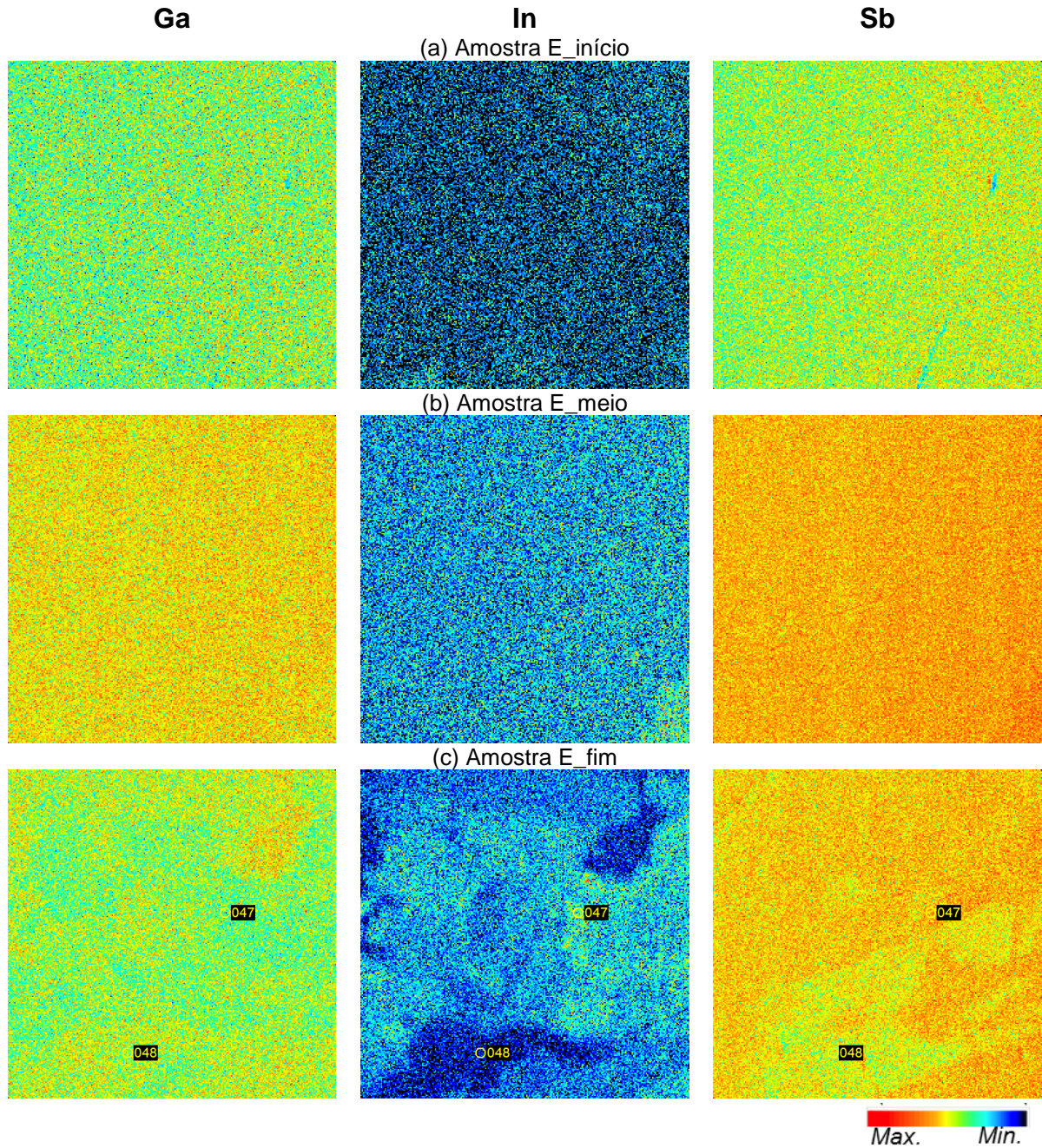


Figura 5.23. Mapas de micro PIXE com a distribuição elementar de Ga, In e Sb ao longo da direção do crescimento do lingote E. Scan 1060x1060  $\mu\text{m}^2$ . (a) Amostra E\_início. (b) Amostra E\_meio. (c) Amostra E\_fim.

Tabela 5.9. Dados obtidos na análise elementar dos espectros do lingote E.

Amostra	Amostra E_início	Amostra E_meio	Amostra E_fim		
	Mapa	Mapa	Mapa	Ponto 047	Ponto 048
Ga (%at)	47,1	46,6	43,1	35,7	47,9
In (%at)	2,6	3,1	6,3	14,5	1,4
Sb (%at)	50,2	50,2	50,5	49,8	50,6



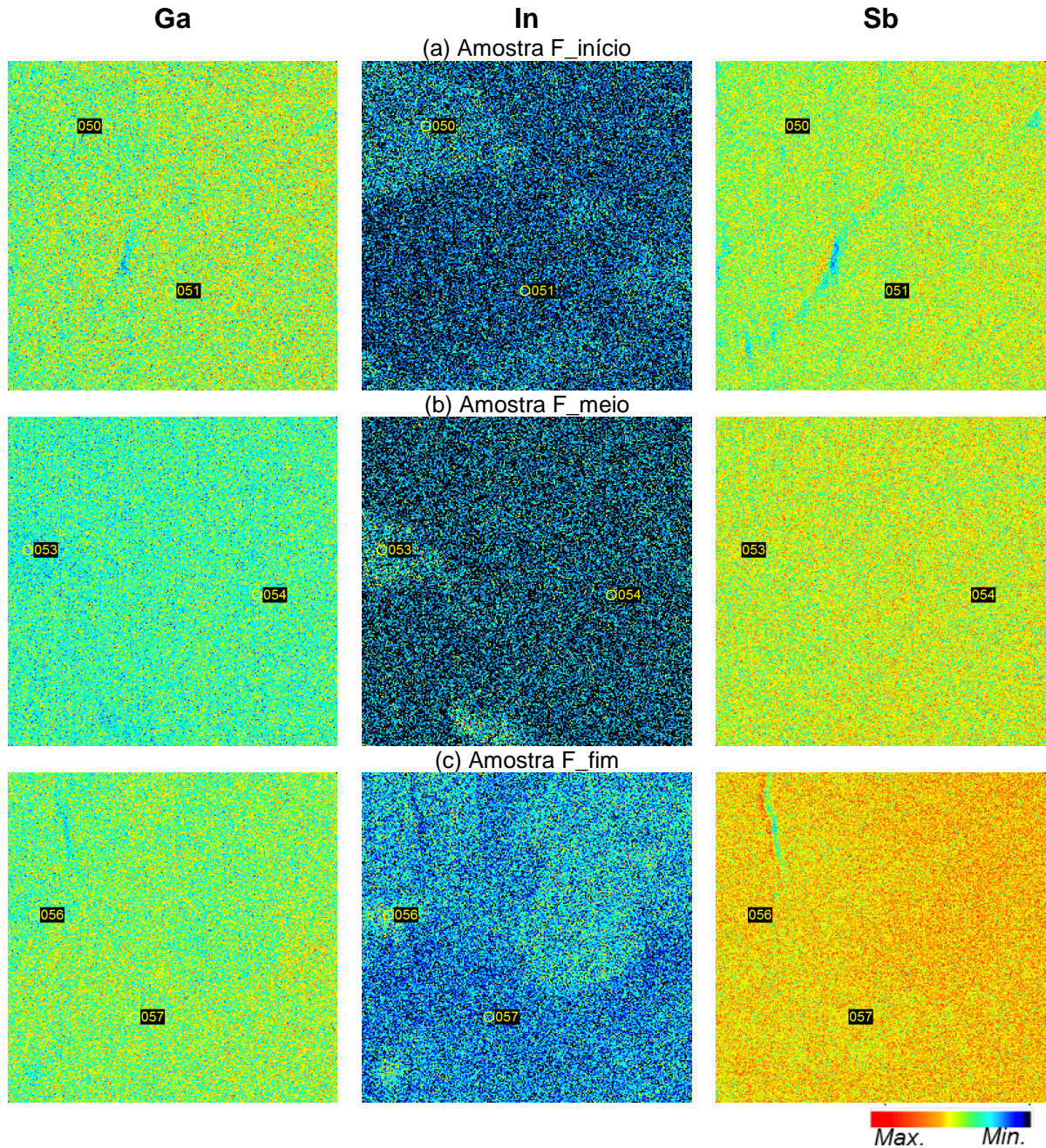


Figura 5.24. Mapas de micro PIXE com a distribuição elementar de Ga, In e Sb ao longo da direção do crescimento do lingote F. Scan 1060x1060  $\mu\text{m}^2$ . (a) Amostra F\_início. (b) Amostra F\_meio. (c) Amostra F\_fim.

Tabela 5.10 Dados obtidos na análise elementar dos espectros do lingote F.

Amostra	Amostra F_início			Amostra F_meio			Amostra F_fim		
	Mapa	Ponto 050	Ponto 051	Mapa	Ponto 053	Ponto 054	Mapa	Ponto 056	Ponto 057
Ga (%at)	47,2	45,3	47,7	47,9	44,7	47,8	43,8	38,6	45,8
In (%at)	2,5	4,7	1,7	1,9	5,1	1,6	6,1	11,4	4,4
Sb (%at)	50,3	49,9	50,6	50,2	50,2	50,6	50,1	49,9	49,8

#### 5.2.4. Propriedades elétricas

Para que fosse possível avaliar o comportamento do material quanto as suas propriedades elétricas, foram realizadas medidas elétricas por efeito Hall em três lâminas retiradas do corpo dos lingotes, denominadas início, meio e fim a duas temperaturas diferentes: 300 K (27 °C) e 77 K (-196 °C).

O lingote B, ternário com composição inicial de  $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ , como observado ao longo deste trabalho sua composição sofreu alterações ao longo da direção de crescimento, o que também pode ter influenciado os valores obtidos durante a caracterização elétrica. Ao analisar a Tabela 5.11 observa-se que a condutividade correspondente a amostra final do lingote é tipo n, fato esse que pode estar relacionado com o aumento da concentração de In para o final do lingote.

Tabela 5.11. Propriedades elétricas para o lingote B.

Amostra	Temperatura (K)	Concentração de portadores de carga ( $cm^{-3}$ )	Tipo de condutividade	Mobilidade ( $cm^2/Vs$ )	Resistividade ( $\Omega.cm$ )	Condutividade ( $1/\Omega cm$ )
B_Início	300	$4,70 \times 10^{16}$	p	$4,86 \times 10^{02}$	$2,73 \times 10^{-01}$	3,66
	77	$1,07 \times 10^{16}$	p	$2,26 \times 10^{03}$	$2,57 \times 10^{-01}$	3,89
B_Meio	300	$4,10 \times 10^{16}$	p	$3,99 \times 10^{02}$	$3,82 \times 10^{-01}$	2,62
	77	$6,85 \times 10^{15}$	p	$1,36 \times 10^{03}$	$6,72 \times 10^{-01}$	1,49
B_Fim	300	$9,22 \times 10^{15}$	n	$5,27 \times 10^{02}$	$1,29 \times 10^{00}$	0,78
	77	$3,39 \times 10^{15}$	p	$4,49 \times 10^{02}$	$4,10 \times 10^{00}$	0,24

Os lingotes ternários B, E e F, conforme descrito no item 4.7, foram os três lingotes obtidos seguindo o mesmo processo. Cabe lembrar que os lingote E e F são dopados com alumínio. Assim, para melhor compreensão, visualização e análise das propriedades são apresentados gráficos na Figura 5.25, Figura 5.26 e Figura 5.27 para a concentração de portadores, a mobilidade e a condutividade, respectivamente, para os três lingotes nas temperatura de 300 K e 77 K.

A concentração de portadores de carga para os lingotes B, E e F nas diferentes temperaturas é apresentada Figura 5.25. Sabe-se que a concentração de portadores de carga aumenta com a temperatura, foi o que se observou nesse lingote com exceção da amostra correspondente ao final do lingote E a 300 K.

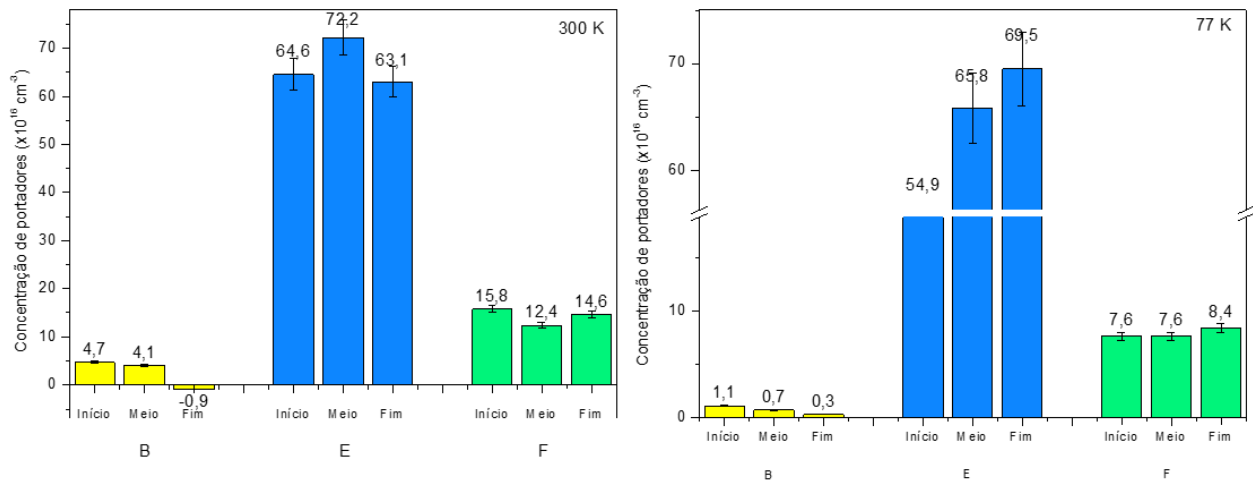


Figura 5.25. Concentração de portadores de carga nos lingotes B, E e F. (a) 300 K. (b) 77 K.

Fica evidente na Figura 5.25 que a concentração de portadores de carga nos lingotes que apresentam alumínio na sua composição é maior que no lingote sem alumínio, independente da temperatura. Este fato pode estar relacionado com a variação na concentração e tipo de defeitos que o alumínio possa ter provocado na estrutura do GaInSb.

A Figura 5.26 apresenta a relação da mobilidade nos lingotes B, E, e F com as diferentes temperaturas. Sendo que a concentração de portadores de carga aumenta com a temperatura a mobilidade deve ser menor. Assim, é o que se observa na Figura 5.26, os três lingotes apresentam suas mobilidades menores a 300 K do que em 77 K. Destaca-se a mobilidade do lingote F a 77 K, pois tendo esse a mesma composição que o lingote E, era esperado um comportamento semelhante. No entanto, e considerando as figuras de polo destes lingotes (Figura 5.11 e Figura 5.12), observa-se que o número de grão é menor no lingote F que nos lingotes B e E. Os valores obtidos para a mobilidade podem ser explicados considerando que há menos fronteiras de grãos, dessa forma os portadores de carga podem se recombinar aumentando assim a mobilidade.

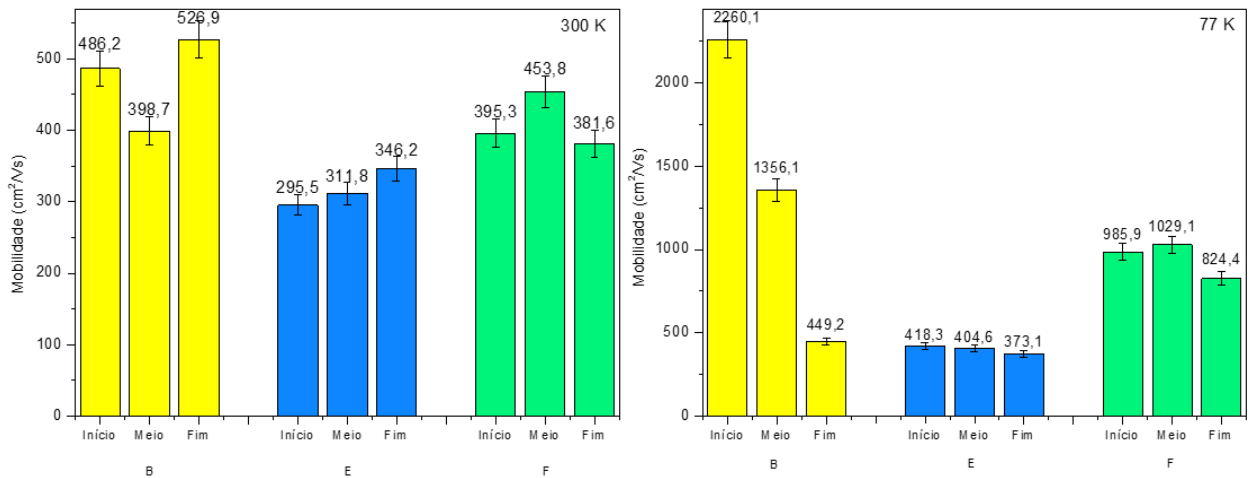


Figura 5.26. Mobilidade de portadores de carga nos lingotes B, E e F. (a) 300 K. (b) 77 K.

O comportamento da condutividade nos lingotes B, E e F pode ser observado na Figura 5.27. Nota-se que para os lingotes dopados com alumínio a condutividade é superior, independente da temperatura.

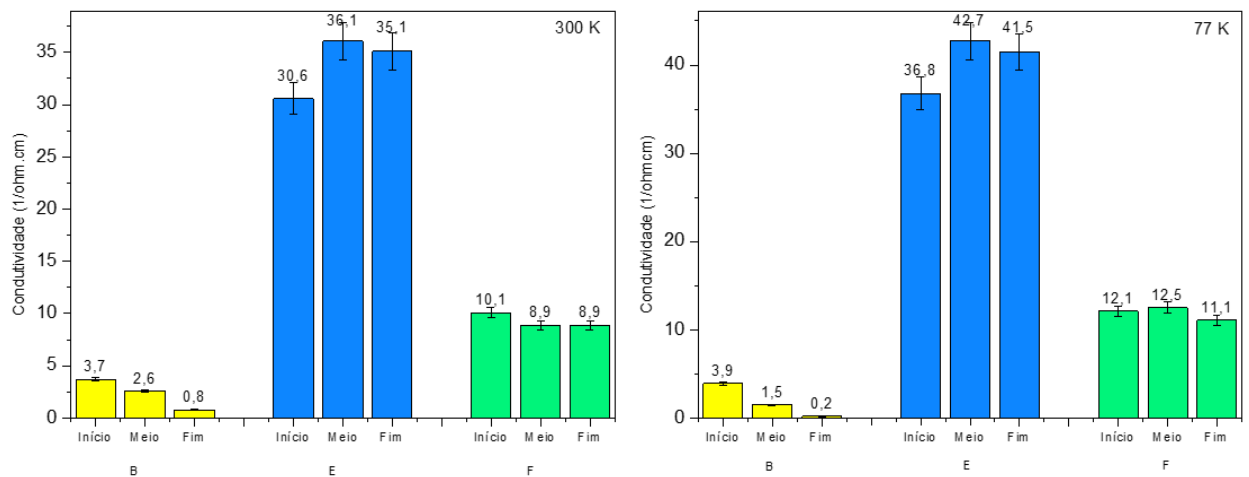


Figura 5.27. Condutividade elétrica nos lingotes B, E e F. (a) 300 K. (b) 77 K.

Evidentemente, que a origem da condutividade tipo-p atribuída ao composto binário GaSb, herdada também pela liga ternária GaInSb, ainda necessita de esclarecimento, como mostram as discussões dos pesquisadores como Shaw (2003) e Bracht (2001).



Neste contexto, e diante dos resultados obtidos com as medições Hall, cabe destacar os estudos realizados por Ling (2002), Shao (2006) e seus colaboradores em lâminas de GaSb dopadas com Zn e não dopadas. Estes pesquisadores identificaram que a condutividade positiva (tipo-p) do GaSb é de responsabilidade de *defeito complexo* ( $V_{\text{GaGaSb}}$ ) e não das vacâncias de gálio ( $V_{\text{Ga}}$ ) anteriormente apontadas como um defeito ativo para a condutividade tipo-p no GaSb, pois estas não são aceitadoras residuais.

Como os defeitos nativos dominantes em  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  parecem ser os mesmos defeitos estequiométricos encontrados no binário GaSb, identificados como ( $V_{\text{GaGaSb}}$ ) e também  $V_{\text{Ga}}$ , o alumínio pode ter contribuído para a geração de outros tipos de defeitos, na maioria aceitadores, uma vez que o número dos portadores de carga aumentou nos lingotes dopados, como mostram as medidas Hall apresentadas na Figura 5.25.

Destaca-se, também, a influência do alumínio, que não alterou o tipo, mas aumentou drasticamente condutividade do lingote  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ , ao mesmo tempo que contribuiu para uma melhor distribuição do índio nos lingotes, na direção da solidificação, diminuindo a segregação. Diante dos resultados, o índio e o dopante devem ter induzido a supressão ou compensação do defeito nativo complexo ( $\text{Ga}_{\text{Sb}}V_{\text{Ga}}$ ) e gerado outros defeitos aceitadores como  $\text{Ga}_{\text{Sb}}$ ,  $\text{In}_{\text{Sb}}$  e  $\text{Al}_{\text{Sb}}$ . Defeitos doadores como  $\text{In}_{\text{Ga}}$  e  $\text{Al}_{\text{Ga}}$  também podem estar presentes na rede, porém, em menor número, pois se fossem majoritários mudariam a condutividade do  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  para tipo-n. Cabe destacar, que essa discussão não exclui a geração de outros defeitos complexos como ( $V_{\text{GaGaSb}}$ ), ( $V_{\text{GaInSb}}$ ) e ( $V_{\text{GaAlSb}}$ ), uma vez que a mobilidade das cargas elétricas nos lingotes dopados diminuiu.

## 6. CONCLUSÕES

O comportamento segregacional do índio (In) em lingotes de  $Ga_{1-x}In_xSb$  e  $Ga_{1-x}In_xSb:Al$  foi estudado por diversas técnicas de caracterização. Os resultados mostraram que o índio se distribui de maneira diferenciada para os lingotes dopados e não dopados. Foi obtido o coeficiente de segregação efetivo para o In, sendo de  $k_{ef}=0,32$  para a liga  $Ga_{1-x}In_xSb$ ,  $k_{ef}=0,91$  para  $Ga_{1-x}In_xSb:Al$  (lingote E) e  $k_{ef}=0,80$  para  $Ga_{1-x}In_xSb:Al$  (lingote F). Considerando a variação da composição na direção ao longo do crescimento, na parte central do lingote, a presença de Al promoveu uma distribuição mais homogênea dos diferentes elementos envolvidos, reduzindo também a concentração de precipitados e defeitos no lingote.

Os lingotes de  $Ga_{1-x}In_xSb$  dopados com alumínio e não dopados apresentaram defeitos como maclas, precipitados e grãos. O lingote de GaSb apresentou menor quantidade de grãos em relação aos outros.

As figuras de polos indicaram que todos os lingotes, com exceção do lingote C ( $Ga_{1-x}In_xSb:Al$ ), apresentaram pequena quantidade de grãos orientados na direção (111) ao longo da direção do crescimento. Os lingotes E ( $Ga_{1-x}In_xSb:Al$ ) e F ( $Ga_{1-x}In_xSb:Al$ ) também apresentaram pequena quantidade de grãos orientados nas direções (100) e (110).

Os difratogramas obtidos para os lingotes dopados com alumínio mostram uma distribuição de In mais heterogênea na direção radial, quando comparado com os difratogramas do lingote não dopado.

A variação macroscópica dos elementos, considerando os mapas de PIXE, apresentaram uma maior variação na concentração de In nos lingotes dopados com alumínio (nomeadamente lingotes E e F) na direção radial, sendo constatada maior variação nas amostras correspondentes ao meio e fim do lingote. Identificou-se a desestabilização da interface no lingote dopado (F) verificando também uma maior concentração de In nas bordas do lingote.

O variação macroscópica na direção radial apresentou maior homogeneidade no lingote dopado (E) ao longo do lingote, apresentando variação composicional só na amostra final. Os lingotes contendo alumínio na sua composição apresentaram maior variação de composição na direção radial que o lingote sem alumínio.

As propriedades elétricas sugerem que o alumínio possa ter contribuído para a geração de defeitos aceitadores como  $\text{Ga}_{\text{Sb}}$ ,  $\text{In}_{\text{Sb}}$  e  $\text{Al}_{\text{Sb}}$ , sendo que o número de portadores de carga aumentou nos lingotes dopados. Não se exclui a possibilidade da geração de defeitos complexos como  $(V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}})$ ,  $(V_{\text{Ga}}\text{In}_{\text{Sb}})$  e  $(V_{\text{Ga}}\text{Al}_{\text{Sb}})$ , uma vez que a mobilidade das cargas nos lingotes dopados diminuiu.

## 7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- Efetuar melhorias no sistema de crescimento:
  - Adequar o sistema de deslocamento para atingir velocidades mais lentas;
  - Automatizar o deslocamento da ampola;
  - Isolar o forno de modo a manter o aquecimento;
  - Adicionar mais controladores de temperatura ao longo do forno e da zona de resfriamento;
  - Adequar o tipo de forno para que seja possível mantê-lo ligado por períodos mais longos;
- Crescer os mesmo lingotes mas com outras concentrações maiores e menores de In;
- Usar líquido encapsulante para evitar contaminação e aderência nas paredes da ampola;
- Sintetizar os lingotes por Bridgman horizontal e crescer na vertical, de maneira a melhorar a homogeneidade.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, L. M. C. L. **A Microsonda Nuclear do CFNUL/ITN: Desenvolvimento Experimental e Aplicações**. Lisboa. 2003. 152p. Tese de Doutoramento em Física – Especialidade de Física Nuclear. Universidade de Lisboa. Portugal.

AMARIEI, A. et al. Growth and structural characterization of GaInAsSb films on GaSb substrates. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. 1229-1234, 2005.

BARAT, C. Duffar, T. Dusserre, P. Garandet, J.P. Chemical segregation in vertical Bridgman growth of GaInSb alloys. **Crystal Research Technology**, v. 34, p. 449-456, 1999.

BENNETT, B. R. et al. Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: A review. **Solid-State Electronics**, v. 49, p. 1875-1895, 2005.

BENSALAH, Hakima. The Effect of Crystal Growth Conditions and Surface Treatment on CdZnTe Bulk Single Crystal. Madrid. 2013. 220p. Thesis, Facultad de Ciencias Departamento de Física de materiales. Universidad Autonoma de Madrid, Espanha.

BRACHT, H.; Nicols, S. P.; Haller, E. E. Self-diffusion in  $^{69}\text{Ga}^{121}\text{Sb}/^{17}\text{Ga}^{123}\text{Sb}$  isótopo heterostructures. *Journal of Applied Physics*, v. 89, p. 5393-5399, 2001.

BRUNDLE, C. R. et al. *Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin film*. Butterworth-Heinemann, p. 782, 1992.

CAMPBELL T A.; Koster, J. N. In situ visualization of constitutional supercooling within a Bridgman-Stockbarger system, **Journal of Crystal Growth**, v. 171, p. 1-11, 1997.

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. p. 246.

CATARINO, N. Manual de operação Van de Graaff. Instituto Superior Técnico. Lisboa, 2012.

CHALMERS, B. Transient solute effects crystal growth of silicon. **Journal of Crystal Growth**, v. 82, p. 70-73, 1987.

CHANDOLA, A.; Kim, H. J.; Dutta, P. S. Below band-gap optical absorption in  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 093103, 2005.

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 B**, v. B44, p. 208, 1997.

CORREGIDOR, V.; Alves, E.; Alves, L.C.; Barradas, N.P.; Duffar, Th.; Franco, N.; Marques, C.; Mitric, A. Compositional and structural characterization of GaSb and GaInSb. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 240, p. 360-364, 2005.

DEDAVID, B. A. **Estudo na Influência do Alumínio como Dopante e do Ultra-Som em Lingotes de Antimoneto de Gálio Crescidos por LEC**. Porto Alegre. 1994. 154p. Tese (Doutorado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil.

DEDAVID, B. A. Gomes, C. I. Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura - aplicações e preparação de amostras. ediPUCRS, Porto Alegre, 2007. 9-13p.

DÍAZ-GUERRA, C. et al. Cathodoluminescence Mapping and Spectroscopy of Te-doped  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  Grown by Vertical Bridgman Method Under an Alternative Magnetic Field. **Superlattices and Microstructure**, v. 45, p. 407-412, 2009.

DHANARAJ, G. et al. **Springer Handbook of Crystal Growth**. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010. p. 281-321.

DUFFAR, T.; Serrano, M. D.; Moore, C.D.; Camassel, J.; Contreras, P.; Rivoallant, A.; Tanner, B. K. Bridgman solidification of GaSb in space. **Journal of Crystal Growth**, v. 192, p. 63-72, 1998.

DUTTA, P. S. Bulk Growth of Crystals of III-V Compound Semiconductors. **Comprehensive Semiconductor Science and technology**, v. 3, p. 36-80, 2011.

DUTTA, P. S. III-V Ternary bulk substrate growth technology: a review. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. 106-112, 2005.

DUTTA, P. S.; Kumar, V. The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. **Journal of Applied Physics**. v. 81, p. 5821, 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.

EHSANI, H. et al. p-Type and n-type doping in GaSb and Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Sb layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v. 195, p. 385- 390, 1998.

FERNANDES, Kendra D'Abreu Neto. **Segregação do índio em lingotes Ga<sub>(1-x)</sub>In<sub>x</sub>Sb obtidos pelo método Bridgman vertical**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FÖLL, H. Semiconductor Technology and Nano Electronics. Disponível em: [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech\\_en/index.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/index.html). Acessado em: março de 2014.

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

GOZA, A. J.; Tritchler, S. E.; Bliss, D. F.; Houchens, B. C. Thermodynamic modeling of bulk ternary alloy crystal growth: Comparasion of experiments and theory for GaInSb alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 337, p. 60-64, 2011.

HARIS, M.; Hayakawa, Y.; Chou, F. C. Veeraamani, P.; Morthy Babu, S. Structural, compositional and optical analysis of  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  crystals grown by vertical directional solidification method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 548, p. 23-26, 2013.

HASAN, Md. M.; Islam, Md. R. Numerical study on optical and electrical properties of strained  $\text{GaInSb}/\text{GaInAlSb}$  mid-infrared quantum well laser. **Optical and Quantum Electronics**, v. 42, p. 251-261, 2010.

HAYAKAWA, Y. et al. Study of Al segregation phenomenon during Czochralski growth of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ . **Journal of Crystal Growth**, v. 233, p. 660-666, 2001.

HAYAKAWA, Y.; Ozawa, T.; Kuamagawa, M. Growth of III–V ternary and quaternary mixed crystals by the rotationary Bridgman method. **Journal of Crystal Growth**, v. 109, p. 212-217, 1991.

HAYAKAWA, Y.; Ohsawa, H.; Nakano, H.; Koyama, T.; Masaki, M.; Takahashi, K.; Müller, A.; Dedavid, B.; Eleani, C.; Kumagawa, M. Anormalous segregation of Al durion growth of Al-doped  $\text{GaSb}$ . **Proceedings of International Symposium on Surface and Thin Films of Electronic Materials**, v. 30, p. 135-138, 1995.

HE, J; Kou, S. Liquid-encapsulated Czochralski growth of  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  single crystals with uniform compositions. **Journal of Crystal Growth**, v. 308, p. 10-18, 2007.

HENINI, M.; Razzeghi, M. **Handbook of Infra-red Detection Technologies**, Elsevier, 2002, 532p.

HIDALGO, P.; Méndez, B.; Piqueras, J.; Dutta, P.S.'Dieguez, E. Decoration of extended in  $\text{GaSb}$  by Al doping as evidenced by cathodoluminescence studies. **Solid State Communications**, v. 108, p. 997-1000, 1998.

HOUCHENS, B. C.; Becla, P.; Tritchler, S. E.; Goza, J. A.; Bliss, D.F. Crystal growth of bulk ternary semiconductors: Comparison of  $\text{GaInSb}$  growth by horizontal Bridgman and horizontal traveling heater method. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, p.1090-1094, 2010.

HU, W.G.; Wang, Z.; Su, B.F.; Dai, Y.Q.; Wang, S.J.; Zhao, Y. W. Gallium antisite defect and residual acceptors in undoped GaSb. **Physics Letters A**, p. 332, 286-290, 2004.

KAHN, H. Difração de Raios X. Disponível em: [www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFRACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf). Acessado em: março de 2014.

KIM, H. J. et al. Influence of native defects on the infrared transmission of undoped  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  bulk Crystal. **Journal of Electronic Materials**, v. 34, p. 1391-1398, 2005.

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  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$  bulk crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 289, p. 450-457, 2006.

KINOSHITA, K.; Kato, H.; Matsumoto, S.; Yoda, S. Growth of homogeneous  $\text{In}_{1-x}\text{GaSb}$  crystal by the graded solute concentration method. **Journal of Crystal Growth**, v. 216, p. 37-43, 2000.

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

KOERPERICK, E. J., Murray, L. M., Norton, D. T., Boggess, T.F., Prineas, J.P., Optimization of MBE-grown GaSb buffer layers and surface effects of antimony stabilization flux. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, p. 185-191, 2010.

KRISHAN, B. et al. Growth of  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  bulk crystals for infrared devices applications by vertical Bridgman technique. **Materials Letters**, v. 58, p. 1441-1445, 2004.

KUSHNAREV, A. V. Kozhemyakin, G. N. The influence of thermal conditions on perfection in  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  single Crystal. **Functional Material** v. 12, p. 401-403, 2005

LAN, C. W. Recent progress of crystal growth modeling and growth control. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 1437-1457, 2004.

LACHISH, U. CdTe and CdZnTe Crystal Growth and Production of Gamma Radiation Detectors. Disponível em: [www.urila.tripod.com/crystal.htm](http://www.urila.tripod.com/crystal.htm). Acessado em: abril de 2014.

LIOUTAS, Ch. B. et al. **On the structures imperfections of bulk GaSb using high resolution transmission electron microscopy**. *Micron*, v. 40, p. 6-10, 2009.

LING, C. C.; Fung, S.; Beling, C. D. Defects of Zn-doped *p*-type gallium antimonide using positron lifetime spectroscopy. *Physical Review B*, v. 64, p. 075201-1-075201-7, 2001.

LIU, C.; Li, Y.; Zeng, Y. Progress in Antimonide Based III-V Compound Semiconductors and Devices. **Engineering**, v.2, p. 617-624, 2010.

LOPES, J. G. S. **Automatização de um Acelerador de Partículas**. Lisboa. 2007. 118p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Eletrônica e de Computadores. Universidade Técnica de Lisboa. Portugal.

MALIN, M. 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, 99 p., 2010.

MARÍN, C.; Dutta, P. S.; Diéguez, E.; Dusserre, P.; Duffar, T. On the adhesion of  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$  to quartz ampoule during synthesis. **Journal of Crystal Growth**, v. 173, p. 271-276, 1997.

MATEUS, R.; Fonseca, M.; Jesus, A. P.; Luís, H.; Ribeiro, J. P. PIGE analysis and profiling of aluminum. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.266, p. 1490-1492, 2008.

MAXWELL, J. A.; Teesdale, W. J.; Campbell, J. L. The Guelph PIXE software package II. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 95, p. 407- 421, 1995.

MITRIC, A.et. at. Growth of GaInSb concentrated alloys under alternating magnetic field. . **Journal of Electronic Materials**, v. 310, p. 1424-1432, 2008.

MITRIC, A.et. at. On the synthesis and characterization of polycrystalline GaSb suitable for thermophotovoltaic (TPV) applications. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials** v. 7, n. 2, p. 659-664, 2005.

MORA, N. D. Algumas técnicas de caracterização de materiais. Disponível em <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap5.pdf>>. Acessado em fevereiro de 2015.

MÜLLER, A. Solidificação e análise térmica dos materiais. Porto Alegre, UFRGS, 2002.

MULLIN, J. B. Progress in the melt growth of III-V compounds. **Journal of Crystal Growth**, v. 264, p. 578-592, 2004.

MURAKAMI, N. et al. Growth of homogeneous InGaSb ternary alloy semiconductors on InSb seed. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 1433-1437, 2008.

MURAKAMI, N. et al. Measurement of growth rate by thermal pulse technique and growth of homogeneous  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  bulk crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. 433-439, 2005.

NAMITEC on line: Instituto Nacional de Ciências e tecnologia de Sistemas Micro e Nanoeletrônico Disponível em: <<http://www.namitec.org.br>>. Acessado em: março de 2014.

NASH, G. R.; Przeslak, S. J. B.; Smith, S. J.; Valicourt, G.; Andreev, A. D.; Carrington, P. J.; Yin, M.; Krier, A.; Coomber, S. D.; Buckle, M. T.; Emeny, M. T.; Ashley, T. Midinfrared GaInSb/AlGaInSb quantum well laser diodes operating above 200 K. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 091111, 2009.

NEUBERT, M. et al. Crystal growth by a modified vapor pressure-controlled Czochralski (VCZ) technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 2120-2125, 2008.

NIST. National Institute of Standard and Technology. Disponível em:<<http://www.nist.gov/pml/div683/hall.cfm>>. Acessado em abril de 2014.

NOBEOKA, M.; Takagi, Y.; Okano, Y.; Hayakawa, Y.; Dost, S. Numerical simulation of InGaSb crystal growth by temperature gradient method under normal and microgravity field. **Journal of Crystal Growth**, v. 385, p. 66-71, 2014.

OSTROGORSKY, A. G.; Marin, A.; Churilov, A.; Voz, M. P.; Bonner, W. A.; Duffar, T. Reproducible Te-doped InSb experiments in Microgravity Science Glovebox at the International Space Station. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 364-371, 2008.

Van der PAUW, L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of disc of arbitrary shape. *Philips Techninal Review*, v. 13, p. 1-9, 1958.

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

PINO, R.; Ko, Y.; and Dutta, P.S. Enhancement of infrared transmission in GaSb bulk crystals by carrier compensation. **Journal Applied Physics**, v. 96, p. 1064, 2004.

PROKHOROV, I. A. et al. Growth striations and dislocations in highly doped semiconductor. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 5477-5482, 2008.



RAJESH, G.; Arivanandhan, M.; Morii, H.; Aoki, T.; Koyama, T. Momose, Y.; A.; Tanaka, A.; Ozawa, T.; Inatomi Y.; Hayakawa, Y. In-situ observations of dissolution process of GaSb into InSb melt by X-ray penetration method. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, p. 2677-2682, 2010.

RAUFEISEN, A.; Breuer, M.; Botsch, T.; Delgado, A. Transient 3D Simulation of Czochralski Crystal Growth Considering Diameter Variations. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, p. 695-697, 2009.

RENESAS on line. Semiconductors. Disponível em: [www.renesas.com/edge\\_ol/engineer/02/index/jps](http://www.renesas.com/edge_ol/engineer/02/index/jps). Acessado em: março de 2014.

ROCKETT, A. The Materials Science of Semiconductors. Springer, University of Illinois, USA, 2008.

ROGALSKI, A. Recent progress in infrared detector technologies. **Infrared Physics and Technology**, v. 54, p. 136-154, 2011.

SESTÁK'OVÁ, V.; Štěpánek, B; Sesták, J. Estimation of doping limit of some elements in GaSb single crystals. **International Conference on Solid State Crystals**, 1999.

SHAO, Y. D.; Wang, Z.; Dai, Y. Q.; Zhao, Y. W.; Tang, F. Y. Identification of vacancies in electron irradiated GaSb by coincidence Doppler broadening spectroscopy. **Materials Letters**, v. 61, p. 1187-1189, 2007.

SHASHIDHARAN, P.; Gokhale, N. A.; Gadkari, D. B.; Lal, K. B.; Gokhale, M. R.; Arora, B. M. Effect of In content in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  on breaking of ampoule during growth by vertical directional solidification. **Indian Journal of Pure e Applied Physics**, v. 39, p. 704-706, 2001.

SHAW, D. Native defects and self-diffusion in GaSb. **Semicond. Sci. Technol.**, 18, p. 627-632, 2003.

STELIAN, C.; Duffar, T.; Corregidor, V.; Alves.; Barradas, N.P. Growth of concentrated GaInSb alloys with improved chemical homogeneity at low and variable pulling rates. **Journal of Crystal Growth**, v. 283, p. 124-133, 2005.

STELIAN, C.; Delannoy, Y.; Fautrelle, Y.; Duffar, T. Bridgman growth of concentrated GaInSb alloys with improved compositional uniformity under alternating magnetic fields. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. e1575-e1578, 2005.

STREICHER, M. **Crescimento e Caracterização de Lingotes 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.** 2003. Campinas, São Paulo.

TSAUR, S. C.; Kou, S. Czochralski Growth of  $Ga_{1-x}In_xSb$  Single Crystals With Uniform Compositions. **Journal of Crystal Growth**, v. 307, p. 268-277, 2007.

TSAUR, S. C. Kou, S. Growth of  $Ga_{1-x}In_xSb$  alloy crystal by conventional Czochralski pulling. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, p. 470-476, 2003.

UDAYASHANKAR, N. K.; Naik, K. G.; Bhat, H.L. The influence gradient and lowering speed on the melt solid shape of  $Ga_xIn_{1-x}Sb$  alloy crystals grown by vertical Bridgman technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 203, p. 333-339, 1999.

VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Rauffüllung der Atome. **Zeitschrift für Physik**, v. 5, p.17-26, 1921.

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

YU, P. Y.; Cadorna, A. M. **Fundamentals of Semiconductors.** 3<sup>ed</sup>. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2005.

YUAN, H. X.; Grubisic, D.; Wong, T. T. S. GaInSb Photodetectors Developed from Single Crystal Bulk Grown Materials. **Journal of electronic material**, v. 28, 1999.

WIESBERG. Artefatos de Vidro. Disponível em: <[http://wiesberg.tripod.com/vidro\\_de\\_quartzo/id1.html](http://wiesberg.tripod.com/vidro_de_quartzo/id1.html). Acessado em: abril, 2014.

WITT, A.F., Jasinski, T. On control of the crystal-melt interface shape during growth in a vertical Bridgman configuration. **Journal of Crystal Growth**, v. 71, p. 295-304, 1985.

ZUTIC, I.; Fabian, J.; Das Sarma, S. Spintronics: Fundamentals and applications. **Reviews of Modern Physics**, v. 76, 2004.

**ANEXO**

## Anexo 1

O diagrama de fases é uma representação do equilíbrio químico entre os elementos que compõem o sistema em função da temperatura. Nele é possível buscar informações sobre as fases presentes e a composição de cada uma destas fases a uma determinada temperatura. O diagrama é denominado binário, quando representa o comportamento de dois elementos químicos, ternário quando representa três elementos e pseudo-binário quando representa o comportamento de dois sistemas, formado cada um deles com dois elementos químicos. Os diagramas binários dos compostos GaSb e InSb são apresentados na Figura 1, nos quais pode-se evidenciar a temperatura de fusão dos compostos binários quando na composição 50/50 %at, composição esta dos compostos utilizados nesta tese.

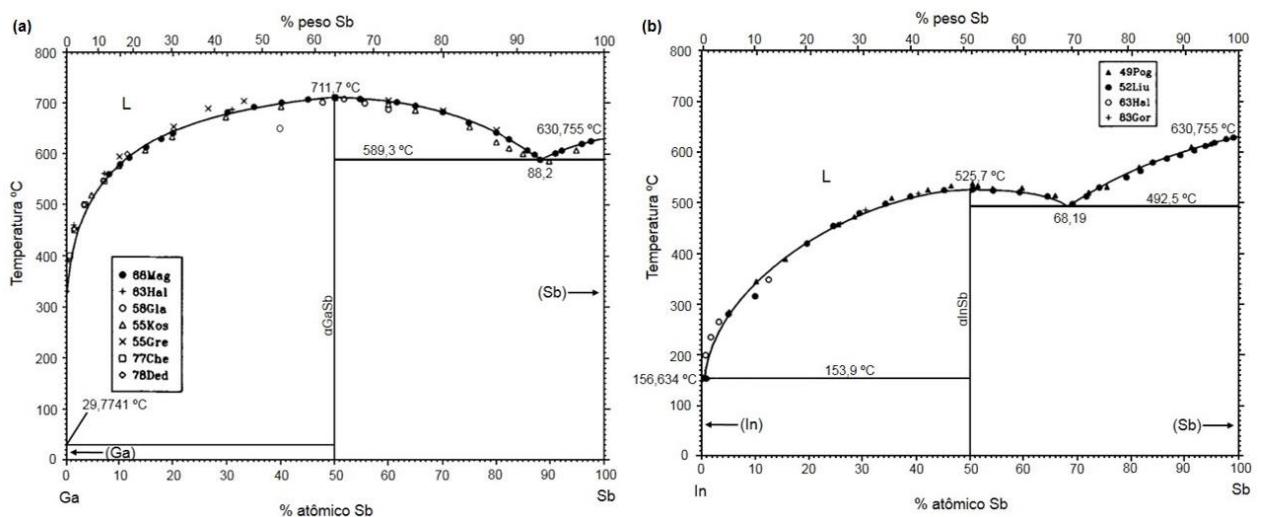


Figura 1. Diagrama de fases dos compostos binários: (a) Ga-Sb (Ngai, 1989) e (b) In-Sb (Sharma, 1989).

## APÊNDICE

## Apêndice 1

### Métodos adicionais de produção e caracterização dos lingotes

#### Lingote A (GaSb)

A Figura 1 apresenta os diagramas de polos encontrados para as amostras correspondentes ao corpo do lingote A, (a) início, (b) meio e (c) fim. Em conjunto, as três amostras apresentam uma boa qualidade cristalina, apresentando pequena quantidade de grãos na direção (111). Observa-se que no início do lingote, Figura 1 (a), encontra-se a maior quantidade de grãos.

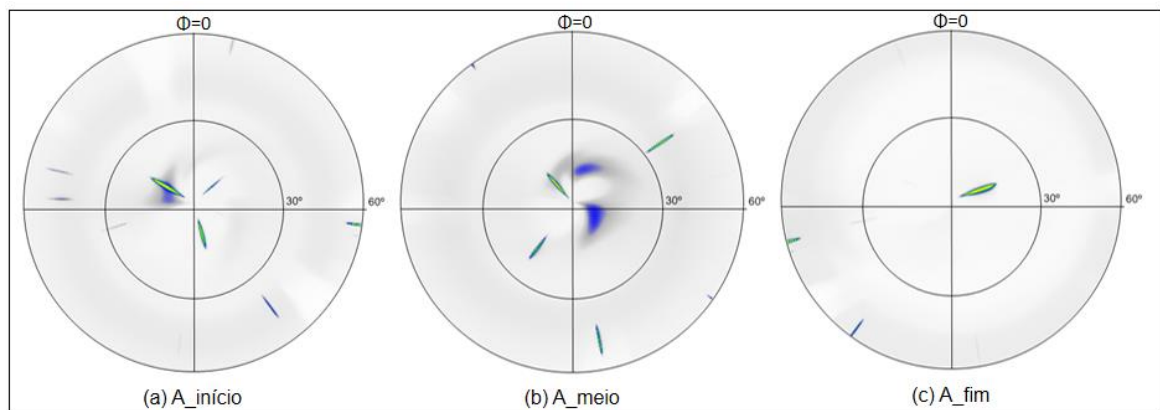


Figura 1. Figuras de polo do lingote A (GaSb). (a) Amostra do início do corpo do lingote A. (b) Amostra do meio do corpo do lingote A. (c) Amostra do final do corpo do lingote A.

A Figura 2 apresenta a análise realizadas nas amostras do lingote A correspondendo ao início, meio e fim do corpo do lingote. Nas três amostras foram selecionados pontos a um passo de aproximadamente 1 mm e os dados obtidos podem ser verificados na Tabela 1. De um modo geral, a distribuição do Ga e do Sb apresentou pequena variação composicional, como também foi evidenciado por microscopia eletrônica.

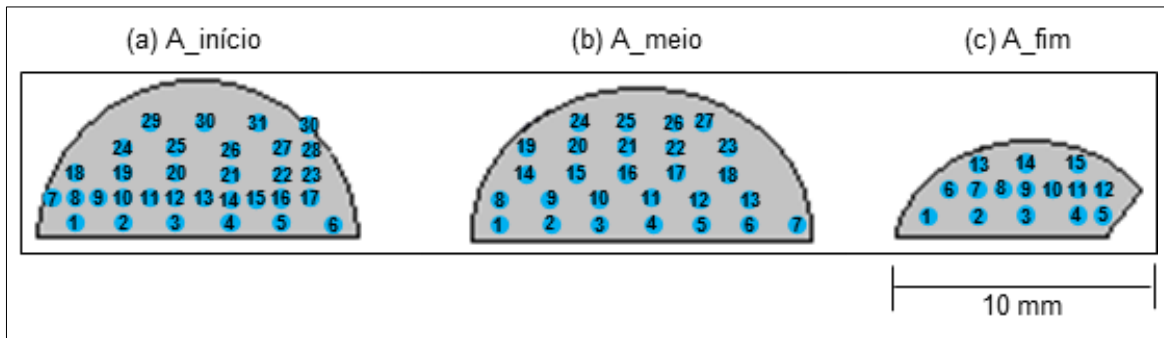


Figura 2. Análise radial da distribuição do Ga e do Sb no lingote A (GaSb). (a) Amostra A\_início. (b) Amostra A\_meio. (c) Amostra A\_fim.

Tabela 1. Quantificação dos pontos analisados nas amostras referentes ao lingote A (Figura 2).

(a) A_início			(b) A_meio			(c) A_fim		
Pontos	Ga (% at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	Sb (% at.)
1	49,1	50,9	1	50,6	49,4	1	48,5	51,5
2	47,4	52,6	2	51,4	48,6	2	48,5	51,5
3	49,9	50,1	3	48,2	51,8	3	51,9	48,1
4	48,6	51,4	4	47,5	52,5	4	51,0	49,0
5	48,0	52,0	5	47,4	52,6	5	51,1	48,9
6	47,6	52,4	6	45,0	55,0	6	49,2	50,8
7	49,1	50,9	7	50,7	49,3	7	46,8	53,2
8	49,4	50,6	8	49,3	50,7	8	50,0	50,0
9	48,7	51,3	9	48,4	51,6	9	46,6	53,4
10	47,5	52,5	10	51,3	48,7	10	48,2	51,8
11	49,5	50,5	11	48,1	51,9	11	46,6	53,4
12	47,3	52,7	12	48,5	51,5	12	49,1	50,9
13	48,2	51,8	13	50,3	49,7	13	50,5	49,5
14	45,1	54,9	14	51,6	48,4	14	48,2	51,8
15	48,4	51,6	15	50,5	49,5	15	49,4	50,6
16	47,8	52,2	16	51,1	48,9			
17	47,0	53,0	17	48,5	51,5			
18	52,0	48,0	18	41,5	58,5			
19	51,6	48,4	19	49,2	50,8			
20	48,7	51,3	20	50,8	49,2			
21	47,0	53,0	21	50,6	49,4			
22	50,7	49,3	22	47,7	52,3			
23	49,2	50,8	23	47,6	52,4			
24	49,1	50,9	24	51,3	48,7			
25	50,6	49,4	25	54,5	45,5			
26	48,7	51,3	26	48,2	51,8			
27	49,5	50,5	27	54,9	45,1			
28	46,1	53,9						
29	60,2	39,8						
30	46,2	53,8						
31	44,7	55,3						
32	46,4	53,6						



Os resultados das medidas elétricas para o lingote A são apresentados na Tabela 2. De forma geral, a concentração de portadores é maior na temperatura ambiente (300 K) do que a baixa temperatura (77 K) devido a excitação térmica e a diminuição do valor da banda proibida quando a temperatura aumenta. Na temperatura de 300 K a concentração de portadores de carga varia de  $1,41 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  a  $1,67 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ . O que está de acordo com a literatura, o GaSb não dopado é sempre tipo-p devido à alta concentração de portadores de carga positiva, na ordem de  $10^{17} / \text{cm}^3$  a 300 K, relacionados aos defeitos nativos (Dutta, 1997; Kim 2005). Observa-se também na Tabela 2 que a mobilidade e a resistividade são influenciadas pela temperatura, sendo estas menores a 300 K. Os valores obtidos nesta amostra são similares aos valores, reportados por Dutta *et al.* (1997), que também observaram um comportamento similar para GaSb não dopado, encontrando uma mobilidade de  $5,05 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  e resistividade  $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  a 300 K, e mobilidade de  $1,27 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  e resistividade de  $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  a 77 K.

Tabela 2. Propriedades elétricas para o lingote A.

Amostra	Temperatura (K)	Concentração de portadores de carga ( $/\text{cm}^3$ )	Tipo de condutividade	Mobilidade ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistividade ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Condutividade ( $1/\Omega \cdot \text{cm}$ )
A_Início	300	$1,41 \times 10^{17}$	p	$6,66 \times 10^{02}$	$6,66 \times 10^{-02}$	15,03
	77	$1,72 \times 10^{16}$	p	$2,68 \times 10^{03}$	$1,35 \times 10^{-01}$	7,39
A_Meio	300	$1,67 \times 10^{17}$	p	$6,28 \times 10^{02}$	$5,93 \times 10^{-02}$	16,85
	77	$2,07 \times 10^{16}$	p	$2,37 \times 10^{03}$	$1,27 \times 10^{-01}$	7,88
A_Fim	300	$1,67 \times 10^{17}$	p	$5,94 \times 10^{02}$	$6,31 \times 10^{-02}$	15,85
	77	$1,81 \times 10^{16}$	p	$2,49 \times 10^{03}$	$1,38 \times 10^{-01}$	7,22

## Apêndice 2

### Lingote C ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ )

A distribuição dos elementos para o lingote C é apresentada na Figura 3. Esse lingote exibe uma dispersão maior na concentração, o que pode estar relacionado com a ausência de síntese e/ou a presença do dopante Al. Evidencia-se que a partir dos 15 mm a variação na distribuição é mais acentuada. Após esse ponto, a concentração de Ga diminui e a concentração de In aumenta.

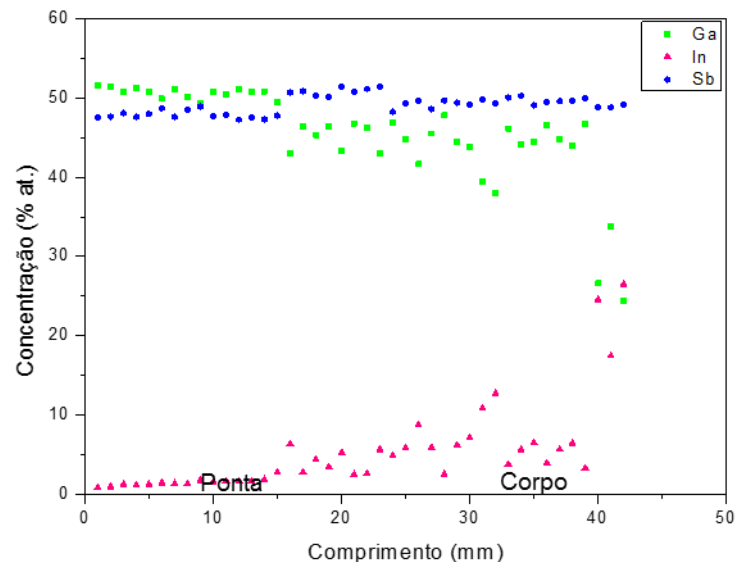


Figura 3. Distribuição elemental por EDS ao longo do lingote C ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ).

A Figura 4 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura correspondentes ao lingote C ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ), a variação nos tons de cinza, portanto de composição, nesse lingote está evidente e pode ser verificada na Tabela 3. Observa-se igualmente a presença de grãos, maclas e precipitados. Nota-se que os precipitados mais claros estão presentes ao longo de todo o lingote e ao analisar a Tabela 3 percebe-se uma elevada concentração de Sb nessas regiões 2, 4, 8, 15 e 20 (Figura 4). A heterogeneidade observada nesse lingote pode estar relacionada à ausência de síntese prévia e/ou a presença do alumínio, sendo estes os dois fatores que diferem este lingote do lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ).

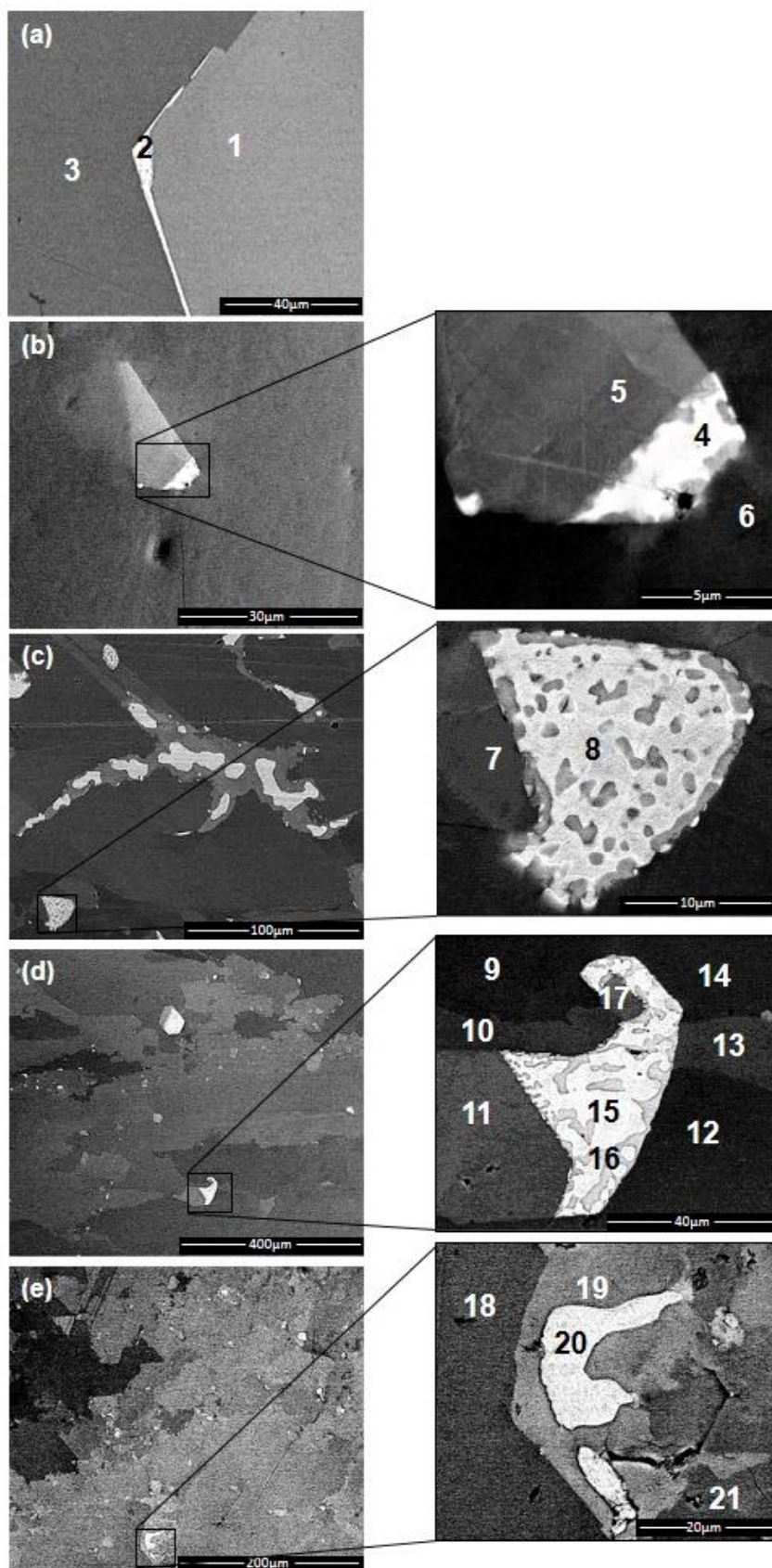


Figura 4. Imagens MEV/BSE ao longo do lingote C ( $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Sb}:\text{Al}$ ). (a) Posição a (início). (b) Posição b. (c) Posição c. (d) Posição d. (e) Posição e, (fim). A direita das imagens o detalhe e os números indicam a composição por EDS.

Tabela 3. Análise de EDS nas regiões selecionados no lingote C (Figura 4).

Posição no lingote	Região na imagem	Ga (% at.)	In (% at.)	Sb (% at.)	Al (% at.)
a	1	48,14	3,19	47,44	1,24
	2	23,25	6,51	69,78	0,46
	3	52,08	1,28	44,79	1,85
b	4	10,94	6,49	82,44	0,14
	5	29,64	15,09	55,27	0,01
	6	42,28	3,56	54,15	0,00
c	7	46,25	4,67	48,90	0,18
	8	4,01	4,15	91,57	0,27
d	9	46,72	4,54	48,74	0,00
	10	43,72	6,53	49,75	0,00
	11	37,75	11,47	50,79	0,00
	12	45,56	5,46	48,98	0,00
	13	43,21	7,40	49,38	0,00
	14	46,10	5,04	48,86	0,00
	15	2,72	1,89	95,39	0,00
	16	6,39	15,85	77,76	0,00
e	17	37,03	11,93	51,05	0,00
	18	25,46	17,49	56,74	0,32
	19	18,46	22,32	58,96	0,26
	20	1,92	1,53	96,54	0,01
	21	26,10	16,58	57,16	0,17

A qualidade cristalina observada no lingote C é apresentada na Figura 5. Este lingote apresentou uma quantidade de grãos na direção (111) muito maior quando comparado aos outros lingotes, mostrando-se muito policristalino em todas as amostras.

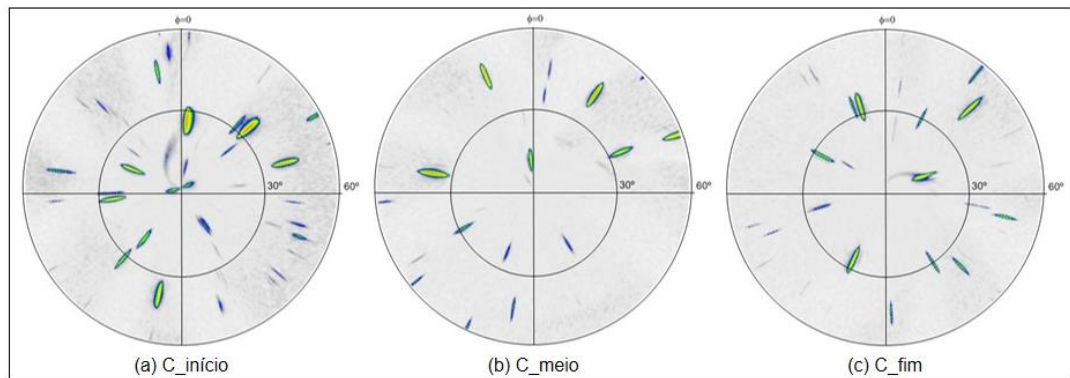


Figura 5. Figuras de polo do lingote C. (a) Amostra do início do corpo do lingote C. (b) Amostra do meio do corpo do lingote C. (c) Amostra do final do corpo do lingote C.

A Figura 6 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras correspondentes ao lingote C ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ).

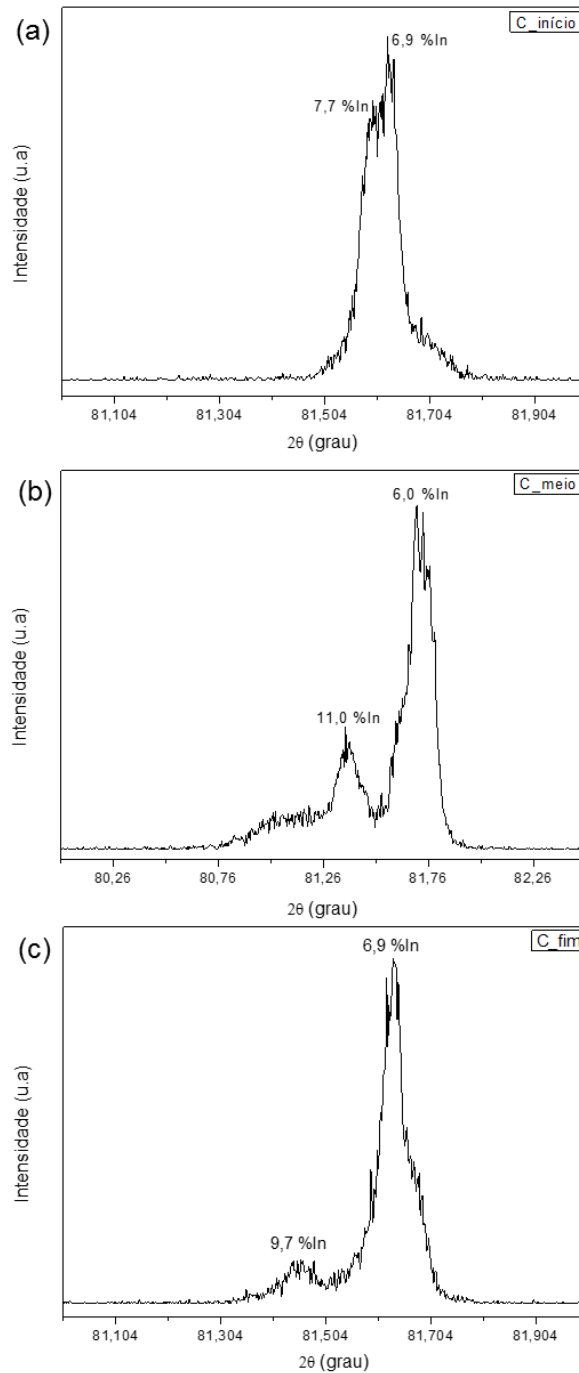


Figura 6. Análise radial de DRX para identificação da variação na concentração do In nos lingotes C. (a) Amostras do início do lingote. (b) Amostras do meio do lingote e (c) Amostras do fim do lingote.

Observa-se na Figura 6 que a maior concentração de In encontrada (11,0 %at.) foi no meio do lingote C. Este lingote apresenta, de um modo geral, uma menor

quantidade de reflexões quando comparado ao lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ), o que está relacionado com uma concentração de In mais homogênea, apesar de não ser constante ao longo da direção do crescimento. O fato do lingote C ter sido obtido sem síntese prévia e a presença do Al na sua composição, pode ser uma justificativa ao comportamento apresentado nos difratogramas, quando comparado ao lingote B.

A distribuição elementar radial foi verificada pela análise dos pontos selecionados nas amostras radiais como representado na Figura 7. A um passo de aproximadamente 1 mm os dados obtidos estão apresentados na Tabela 4. Nota-se ao analisar os dados que as maiores concentrações de In foram evidenciadas na amostra correspondente ao meio do lingote, como também observado na análise anterior.

A Figura 8 apresenta os mapas de micro PIXE obtidos para as amostras do lingote C, nos quais também se evidencia alguns pontos de interesse, os quais foram selecionados e a sua quantificação é exposta na Tabela 5. Observa-se nesse lingote que nas três amostras analisadas, C\_início, C\_meio e C\_fim, há regiões com diferentes composições, sendo evidenciada a maior concentração de In no ponto 025, amostra C\_meio, com 16,2 %at.

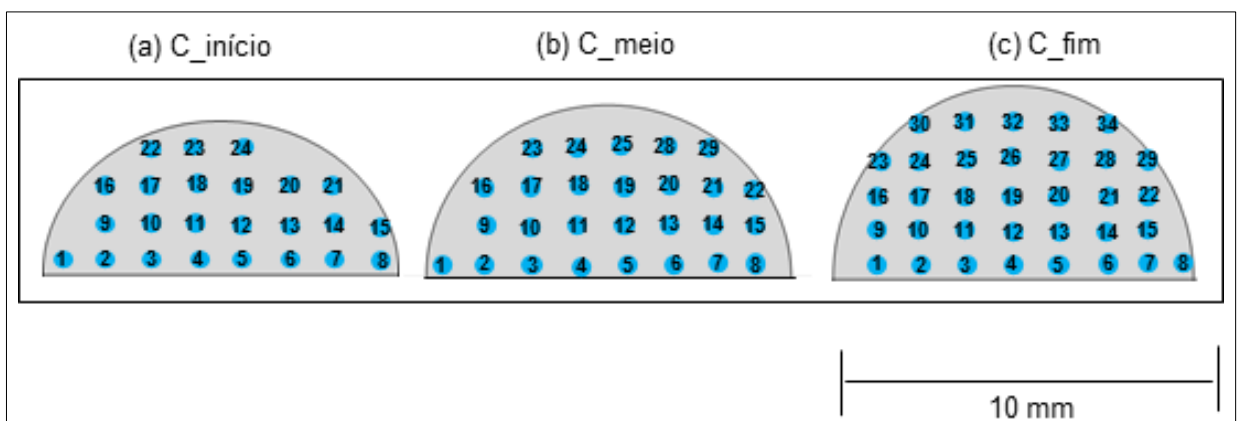


Figura 7. Análise radial da distribuição do Ga, In e do Sb no lingote C ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ). (a) Amostra C\_início. (b) Amostra C\_meio. (c) Amostra C\_fim.

Tabela 4. Quantificação dos pontos analisados nas amostras referentes ao lingote C (Figura 7).

<b>(a) C início</b>			<b>(b) C meio</b>			<b>(c) C fim</b>					
Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)
1	38,3	15,4	46,2	1	45,3	6,0	48,7	1	53,3	5,7	41,0
2	40,5	9,5	50,0	2	59,6	8,1	32,3	2	56,4	3,9	39,7
3	44,2	6,6	49,1	3	41,6	5,8	52,5	3	74,6	5,5	19,9
4	46,7	5,4	47,9	4	41,7	9,1	49,2	4	48,7	6,3	45,0
5	48,4	4,9	46,6	5	40,4	10,0	49,6	5	55,6	4,0	40,3
6	50,4	4,3	45,3	6	41,1	11,4	47,6	6	55,6	4,0	40,3
7	52,7	2,5	44,8	7	46,5	10,5	42,9	7	55,6	4,0	40,3
8	59,7	0,6	39,8	8	21,4	27,8	50,8	8	56,7	7,0	36,4
9	40,4	8,5	51,0	9	42,8	5,2	52,0	9	64,9	3,8	31,3
10	41,1	6,8	52,1	10	37,6	11,3	51,2	10	44,3	4,1	51,6
11	46,7	6,0	47,3	11	38,9	9,2	51,9	11	46,4	6,3	47,4
12	46,6	4,6	48,8	12	47,5	4,5	48,0	12	42,5	4,9	52,6
13	45,2	3,9	50,8	13	40,0	8,5	51,5	13	44,7	5,2	50,1
14	54,0	3,9	42,1	14	40,8	10,0	49,2	14	45,7	3,5	50,9
15	46,3	2,6	51,2	15	37,5	13,2	49,4	15	42,3	3,8	54,0
16	46,3	8,4	45,4	16	29,4	20,5	50,1	16	46,1	5,7	48,3
17	39,9	9,3	50,8	17	40,5	9,0	50,6	17	42,3	3,9	53,8
18	38,6	9,6	51,8	18	43,0	7,3	49,7	18	42,7	3,4	53,9
19	42,6	5,7	51,6	19	44,8	5,2	50,0	19	41,4	3,3	55,3
20	59,1	4,1	36,9	20	47,9	4,1	48,0	20	48,8	2,9	48,2
21	42,2	4,4	53,4	21	52,5	7,0	40,5	21	45,2	3,0	51,8
22	44,2	5,0	50,9	22	34,1	16,7	49,2	22	47,2	5,2	47,6
23	38,3	6,1	55,6	23	26,6	26,0	47,4	23	44,3	4,4	51,3
24	49,1	5,6	45,3	24	45,2	7,6	47,2	24	49,1	3,4	47,4
				25	44,9	4,9	50,2	25	47,8	3,0	49,3
				26	44,5	3,3	52,2	26	48,6	4,6	46,8
				27	38,1	11,0	50,9	27	47,9	1,0	51,1
				28	25,1	20,8	54,1	28	47,3	2,5	50,2
								29	43,0	3,7	53,3
								30	50,9	5,5	43,5
								31	64,3	5,2	30,5
								32	73,4	6,2	20,3
								33	42,3	3,1	54,6
								34	45,2	2,8	52,0



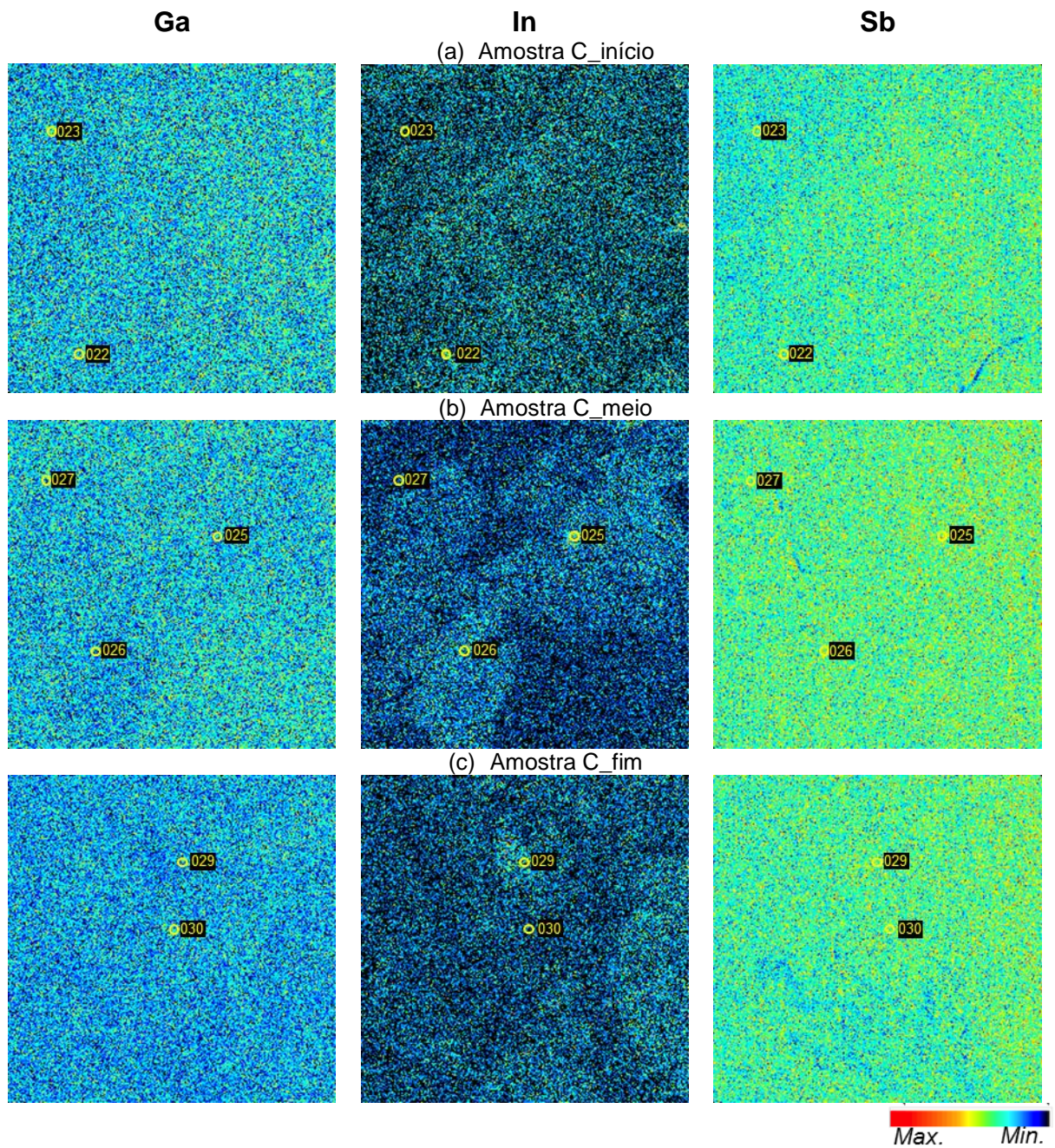


Figura 8. Mapas de micro PIXE com a distribuição elemental de Ga, In e Sb ao longo da direção do crescimento do lingote C. Scan 1060x1060  $\mu\text{m}^2$ . (a) Amostra C\_início. (b) Amostra C\_meio. (c) Amostra C\_fim.

Tabela 5 Dados obtidos na análise elemental dos espectros do lingote C.

Amostra	Amostra C_início			Amostra C_meio				Amostra C_fim		
	Mapa	Ponto 022	Ponto 023	Mapa	Ponto 025	Ponto 026	Ponto 027	Mapa	Ponto 029	Ponto 030
Ga (%at)	44,7	43,3	46,7	44,4	34,3	41,5	46,7	44,4	39,0	47,2
In (%at)	4,8	5,9	3,7	5,4	16,2	8,3	2,9	5,1	10,5	5,1
Sb (%at)	50,4	50,7	49,6	50,2	49,5	50,2	50,4	50,5	50,5	47,7



O lingote C ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ), com suas peculiaridade no processo de crescimento, descritas no item 4.7, não pode ser comparado diretamente com o demais lingotes ternários. Mas, o que se observa na Tabela 6 é o valor elevado da concentração de portadores e a baixa resistividade para este lingote, sendo que está última ficou na faixa de  $10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$  e  $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ , apresentando um comportamento próximo aos materiais metálicos (faixa de  $10^{-3}$  a  $10^{-8} \Omega\cdot\text{cm}$ ).

Tabela 6. Propriedades elétricas para o lingotes C.

Amostra	Temperatura (K)	Concentração de portadores de carga ( $\text{cm}^{-3}$ )	Tipo de condutividade	Mobilidade ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistividade ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Condutividade ( $1/\Omega\cdot\text{cm}$ )
C_Início	300	$4,49 \times 10^{19}$	p	$1,31 \times 10^{02}$	$1,06 \times 10^{-03}$	940,20
	77	$1,83 \times 10^{20}$	n	$3,72 \times 10^{01}$	$9,19 \times 10^{-04}$	1088,00
C_Meio	300	$1,85 \times 10^{19}$	p	$3,03 \times 10^{02}$	$1,02 \times 10^{-03}$	980,60
	77	$2,05 \times 10^{19}$	p	$4,43 \times 10^{00}$	$6,90 \times 10^{-02}$	14,50
C_Fim	300	$2,06 \times 10^{19}$	n	$8,38 \times 10^{01}$	$3,61 \times 10^{-03}$	276,70
	77	$1,32 \times 10^{19}$	p	$1,70 \times 10^{02}$	$2,79 \times 10^{-03}$	359,10

Devido à baixa concentração de Al nas amostras e considerando os limites de detecção das técnicas EDS e PIXE, utilizou-se a técnica PIGE (Emissão de raios gama induzido por partículas) para estimar a concentração de Al nas amostras. A presença de Al nas amostras foi determinada considerando a seguinte reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,p'\gamma)^{27}\text{Al}$ , ou seja, quando um alvo que contém alumínio é bombardeado com um feixe de prótons com energia suficientemente elevada, o resultado é a emissão de radiação gama com uma energia característica de 844 keV e 1014 keV. Na Figura 9 mostra-se o espectro de PIGE referente a amostra C\_fim, onde é possível distinguir a emissão característica da radiação gamma do Al, 844 keV. Observa-se também a emissão gamma radiações características do Ga e do Sb, não sendo observadas aquelas referentes ao pico de In, o que não significa que o mesmo não esteja presente na amostra. A maior concentração de Al detectada com esta técnica corresponde a amostra C\_fim de 0,002 at%.

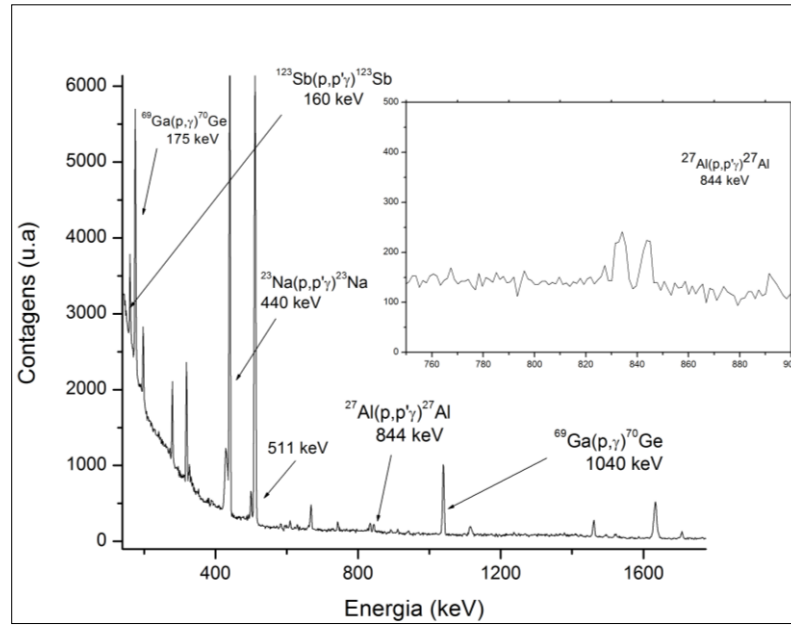


Figura 9. Espectro obtido por PIGE para a amostra C\_fim.

## Apêndice 3

### Lingote D ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ )

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o lingote D pode ser observado na Figura 10. Destaca-se a presença de poros ao longo de todo o lingote, devido à presença de oxigênio dentro da ampola. No entanto, neste lingote são observadas variações composicionais de acordo com os tons de cinza, apresentando grãos e precipitados com dimensões de dezenas de microns ao longo de todo o lingote. Observa-se nas imagens precipitados claros (regiões 1, 6 e 9) quantificados na Tabela 7 com grande quantidade de Sb.

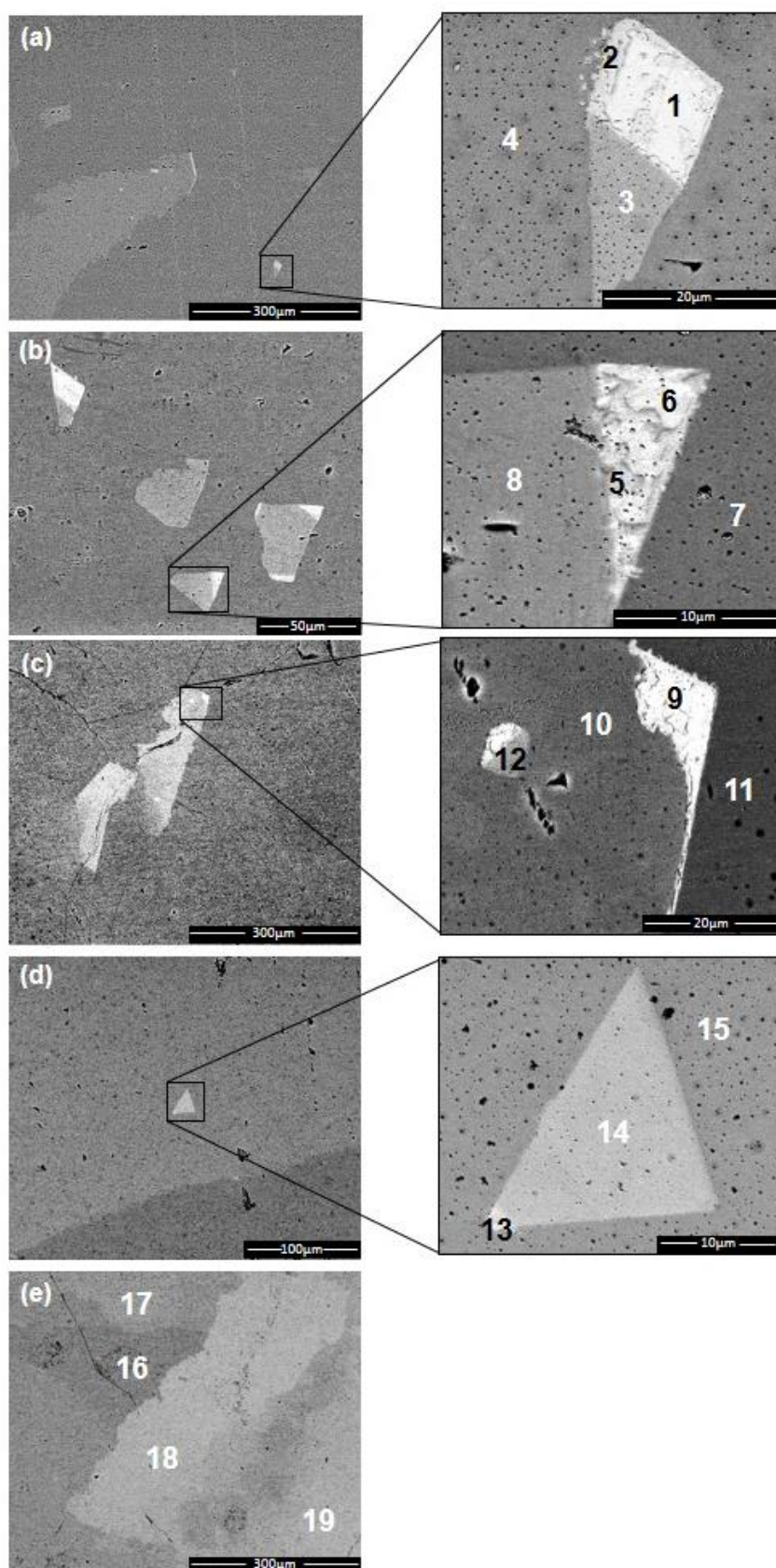


Figura 10. Imagens MEV/BSE ao longo do lingote D ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ). (a) Posição a (início). (b) Posição b. (c) Posição c. (d) Posição d. (e) Posição e, (fim). A direita das imagens o detalhe e os números indicam a composição por EDS.

Tabela 7. Análise de EDS nas regiões selecionadas no lingote D (Figura 10).

Posição no lingote	Região na imagem	Ga (% at.)	In (% at.)	Sb (% at.)	Al (% at.)
1	1	8,69	0,61	85,94	4,75
	2	26,97	8,04	57,12	7,88
	3	44,49	4,45	43,31	7,75
	4	53,05	0,35	38,37	8,24
2	5	12,07	16,26	68,17	3,49
	6	7,36	1,55	89,08	2,01
	7	46,10	3,08	43,58	7,24
	8	34,99	9,83	49,08	6,11
3	9	5,24	0,19	94,53	0,04
	10	49,77	2,86	43,93	3,44
	11	53,33	0,68	42,29	3,70
	12	40,89	7,94	48,87	2,30
4	13	19,29	18,67	58,41	3,62
	14	28,50	14,66	51,43	5,41
	15	43,72	4,31	45,62	6,34
5	16	43,29	4,29	40,17	12,24
	17	32,72	11,05	44,82	11,41
	18	17,22	19,48	53,96	9,34
	19	19,97	19,29	49,01	11,73

A Figura 11 mostra as figuras de polo para o lingote D. Apesar deste lingote ter crescido sem atmosfera de argônio e exibido uma elevada quantidade de poros, a qualidade estrutural apresentada foi relativamente boa, resultando na presença de poucos grãos orientados na direção (111).

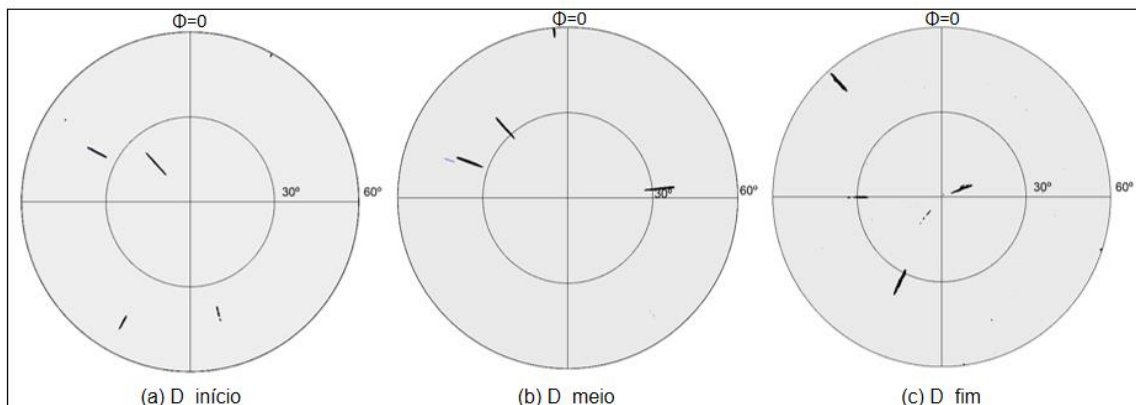


Figura 11. Figura de polo do lingote D. (a) Amostra do início do corpo do lingote D. (b) Amostra do meio do corpo do lingote. (c) Amostra do final do corpo do lingote.

A Figura 12 apresenta o difratograma obtido para o lingote D ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Al}$ ). Destaca-se nesse lingote o grande número de reflexões nas três amostras, sendo que

a maior concentração de In corresponde a 50,7 %at. na amostra D\_fim, o que caracteriza heterogeneidade na distribuição e rejeição do mesmo para o final do lingote, como observado também no lingote B ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ ). O fato do lingote D ter sido obtido sem a presença de argônio dentro da ampola e com a presença do Al na sua composição, poderia justificar o comportamento apresentado nos difratogramas, quando comparado ao lingote B.

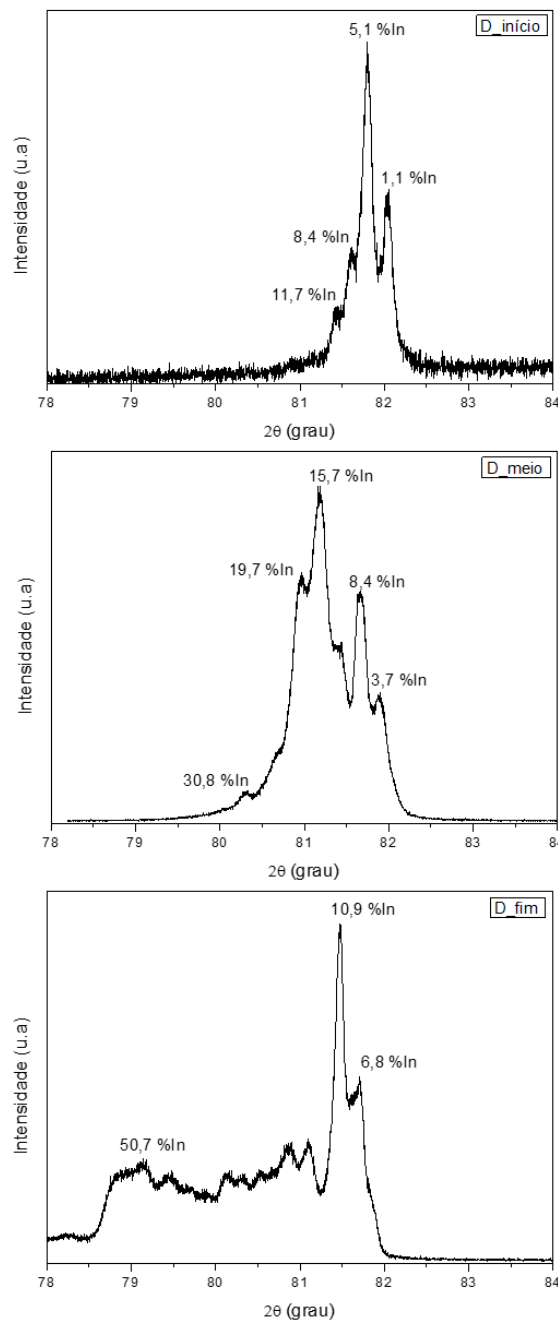


Figura 12. Análise radial de DRX para identificação da variação na concentração do In nos lingotes D. (a) Amostras do início do lingote. (b) Amostras do meio do lingote e (c) Amostras do fim do lingote.

A Figura 13 representa os pontos analisados nas amostras radiais para verificar a distribuição elementar nas amostras do lingote D ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ). Observe na Tabela 8 que as maiores concentrações de In se concentram na amostra correspondente ao final do lingote. O fato desse lingote ter sido obtido sem atmosfera de argônio pode ter influenciado na distribuição elementar.

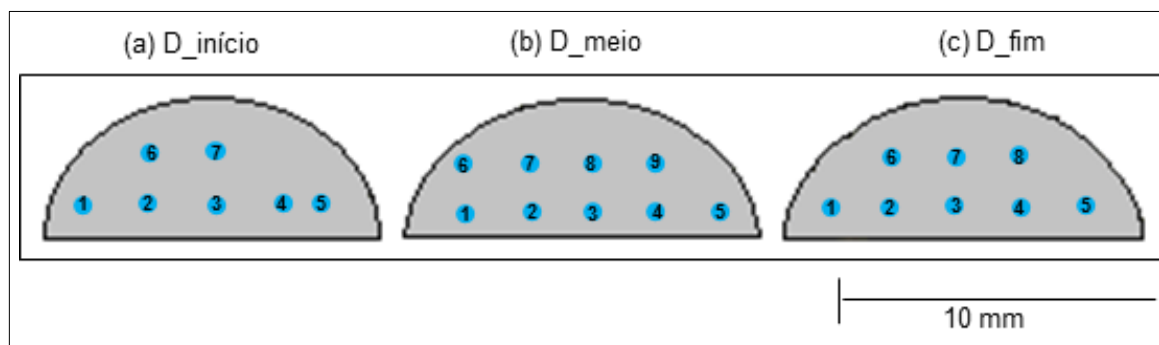


Figura 13. Análise radial da distribuição do Ga, In e do Sb no lingote D ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ). (a) Amostra D\_início. (b) Amostra D\_meio. (c) Amostra D\_fim.

Tabela 8. Quantificação dos pontos analisados nas amostras referentes ao lingote D (Figura 12).

(a) D_início				(b) D_meio				(c) D_fim			
Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)	Pontos	Ga (% at.)	In (%at.)	Sb (% at.)
1	40,8	3,2	56,0	1	40,4	4,1	55,6	1	8,8	41,7	8,8
2	40,6	3,4	56,0	2	37,8	6,7	55,5	2	29,4	16,5	29,4
3	40,7	3,5	55,8	3	37,7	6,8	55,5	3	21,2	26,2	21,2
4	40,5	3,6	55,9	4	38,9	5,9	55,2	4	33,2	11,7	33,2
5	40,7	3,5	55,8	5	38,1	6,9	55,0	5	16,7	31,4	16,7
6	39,7	4,3	56,0	6	36,5	8,1	55,4	6	9,5	40,7	9,5
7	34,0	10,7	55,3	7	35,2	9,9	54,9	7	22,7	24,0	22,7
8				8	35,9	8,9	55,2	8	35,7	8,3	35,7
9				9	8,8	40,7	50,5				

Os mapas de micro PIXE para o lingote D podem ser visualizados na Figura 14, na qual foram selecionados alguns pontos de interesse, identificados por números, cuja concentração é apresentada Tabela 9. Ao analisar as imagens correspondentes ao início, meio e fim do lingote, nota-se no início do lingote (D\_início) que a distribuição dos elementos, apresenta-se relativamente homogênea ao ser comparado com as amostras D\_meio e D\_fim. Nestas últimas se observa maior heterogeneidade, sendo possível identificar pequenas regiões onde a concentração de um elemento é visivelmente maior. Como pode ser visualizado ao comparar os pontos 34 e 35 (amostra D\_meio), nestes a concentração de In varia de 16,0 %at. a 2,9 %at., respectivamente. Já na amostra D\_fim, a variação ocorre nos pontos 038 e 039 onde a concentração de In é de 5,6 %at. e 33,9 %at. respectivamente.



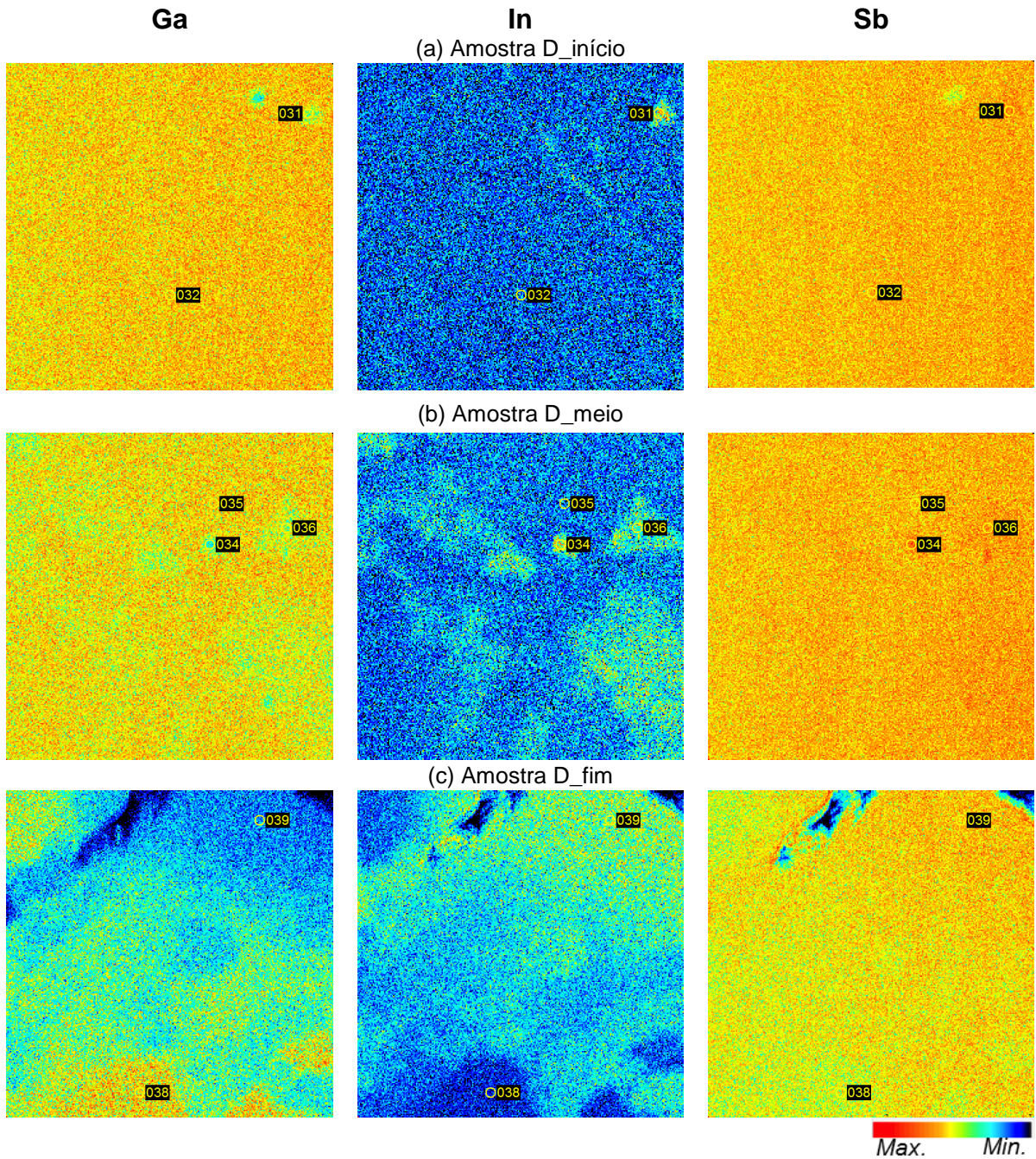


Figura 14. Mapas de micro PIXE com a distribuição elementar de Ga, In e Sb ao longo da direção do crescimento do lingote D. Scan 1060x1060  $\mu\text{m}^2$ . (a) Amostra D\_início. (b) Amostra D\_meio. (c) Amostra D\_fim.

Tabela 9. Dados obtidos na análise elementar dos espectros do lingote D.

Amostra	Amostra D_início			Amostra D_meio				Amostra D_fim		
	Mapa	Ponto 031	Ponto 032	Mapa	Ponto 034	Ponto 035	Ponto 036	Mapa	Ponto 038	Ponto 039
Ga (%at)	48,6	43,7	48,6	45,7	30,7	47,3	41,7	28,8	44,3	15,8
In (%at)	2,1	6,2	1,9	4,4	16,0	2,9	8,3	21,2	5,6	33,9
Sb (%at)	49,3	50,1	49,5	49,8	53,3	49,8	49,9	50,1	50,1	50,2



O lingote D ( $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Al}$ ), conforme descrito no item 4.7, também apresentou peculiaridades no processo de crescimento, assim não pode ser comparado diretamente com os demais lingotes ternários. O que se destaca na Tabela 10 é o valor elevado a concentração de portadores e a baixa resistividade para este lingote, como também observado para o lingote C, sendo que este também apresentou um comportamento próximo aos materiais metálicos (faixa de  $10^{-3}$  a  $10^{-8}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ ).

Tabela 10. Propriedades elétricas para o lingotes D.

Amostra	Temperatura (K)	Concentração de portadores de carga ( $\text{cm}^{-3}$ )	Tipo de condutividade	Mobilidade ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistividade ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Condutividade ( $1/\Omega\text{cm}$ )
D_Início	300	$1,51 \times 10^{19}$	p	$1,67 \times 10^{02}$	$2,48 \times 10^{-03}$	402,80
	77	$9,23 \times 10^{18}$	p	$3,15 \times 10^{02}$	$2,15 \times 10^{-03}$	465,30
D_Meio	300	$4,69 \times 10^{18}$	p	$2,40 \times 10^{02}$	$5,54 \times 10^{-03}$	180,50
	77	$5,04 \times 10^{18}$	p	$1,69 \times 10^{03}$	$7,32 \times 10^{-04}$	1366,00
D_Fim	300	$2,82 \times 10^{16}$	p	$3,78 \times 10^{02}$	$5,85 \times 10^{-01}$	1,71
	77	$7,90 \times 10^{15}$	p	$1,83 \times 10^{03}$	$4,33 \times 10^{-01}$	2,31