

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGE3M

CÂNDIDA CRISTINA KLEIN

**SEGREGAÇÃO DE ÍNDIO EM CRISTAIS $Ga_{1-x}In_xSb$ DOPADOS COM TELÚRIO
OBTIDOS PELO MÉTODO BRIDGMAN VERTICAL**

Porto Alegre

2016

CÂNDIDA CRISTINA KLEIN

**SEGREGAÇÃO DE ÍNDIO EM CRISTAIS $Ga_{1-x}In_xSb$ DOPADOS COM TELÚRIO
OBTIDOS PELO MÉTODO BRIDGMAN VERTICAL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck – UFRGS

Co-orientadora: Profa. Dra. Berenice Anina Dedavid – PUCRS

Porto Alegre

2016

CÂNDIDA CRISTINA KLEIN

**SEGREGAÇÃO DE ÍNDIO EM CRISTAIS $Ga_{1-x}In_xSb$ DOPADOS COM TELÚRIO
OBTIDOS PELO MÉTODO BRIDGMAN VERTICAL**

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia – Área de Concentração: Processos de Fabricação e aprovada em sua forma final pelo Orientador, pela Co-orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck – Orientador

Profa. Dra. Berenice Anina Dedavid – Co-orientadora

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann – Coordenador

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adriano Friedrich Feil – Doutor em Ciências dos Materiais – Pontifícia
Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS

Profa. Dra. Eleani Maria da Costa – Doutora em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS

Prof. Dr. Vinícius Karlinski de Barcellos – Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Dedico este trabalho:
*aos meus pais **José Pedro Klein e Rejani Ireni Bender Klein,***
meu eterno porto seguro,
*e ao meu marido **Luis Fernando Scholl,***
companheiro de tantas batalhas e conquistas.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Berenice Anina Dedavid e Nestor Cezar Heck pela acolhida, apoio e orientação.

Ao professor Dr. Jaime Alvares Spim Júnior (*in memoriam*) pela orientação, dedicação e confiança depositada.

À UFRGS, em especial aos professores do PPGE3M, pelo ensino e presteza.

À PUCRS, em especial ao NUCLEMAT – Núcleo de Engenharia de Materiais Metálicos, pela disponibilidade de equipamentos e laboratórios para execução das amostras.

Ao CNPq/CAPES pelo apoio ao Projeto Solidificação, tratamentos térmicos e caracterização de ligas avançadas, superligas e materiais semicondutores (CNPq/CAPES/ Nº 06/2011 – CASADINHO/PROCAD. Processo nº552415/2011-1.).

Aos colegas da PUCRS Kendra Fernandes e Morgana Streicher, do PGETEMA, e Gabriel Bodini Viegas de Oliveira, bolsista IC, pelo auxílio no desenvolvimento da metodologia e no crescimento dos cristais.

Aos técnicos do LabCEMM – PUCRS, pela disponibilidade nas análises de EDS e MEV, e do CMM – UFRGS, em especial à Aline Taís da Rosa, Letícia Fernandes e Eder Brito pelo auxílio na preparação e análise das amostras por MET.

Aos professores da Universidade FEEVALE Ricardo Martins de Martins e Fernando Dal Pont Morisso pelo auxílio nas análises por FTIR.

Aos laboratoristas da Química da UNISINOS pelo apoio na execução dos ataques químicos das ampolas; e da Física, em especial ao Diomar Reus Sbardelotto, pela execução de desenhos técnicos.

Aos familiares, colegas professores da Física - UNISINOS e amigos pela paciência, compreensão e incentivo aos estudos.

Aos colegas das disciplinas cursadas, pelo apoio e amizade.

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os compostos semicondutores ternários, dentre eles o $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, têm sido objeto de interesse de pesquisadores e da indústria microeletrônica devido à possibilidade de ajuste da constante de rede, assim como a correspondente modificação da banda proibida de energia e do intervalo de emissão e absorção óptica, com a variação da fração molar de x . A flexibilidade destas propriedades estruturais torna este composto apropriado como substratos para epitaxias de outros compostos ternários e quaternários, na formação de mono e heterojunções. A maneira mais econômica para obtenção de substratos de materiais semicondutores é através do crescimento de cristais a partir da fase líquida. Porém, os parâmetros que regem a obtenção de lingotes de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ com qualidade comercial, a partir da fase líquida, ainda não estão bem definidos. O índio tende a segregar para o líquido, pois seu coeficiente de segregação é menor que a unidade ($k < 1$), resultando num perfil composicional variado ao longo do lingote. Como os binários GaSb e InSb apresentam configurações de defeitos intrínsecos que originam condutividades de tipos opostos, tipo p e tipo n , respectivamente, a mudança na composição da liga, durante o crescimento, provavelmente resulta na modificação da concentração de cada um destes defeitos. A dopagem com telúrio consiste numa alternativa para minimizar a segregação do índio e diminuir a densidade dos defeitos pontuais, melhorando a qualidade estrutural de cristais de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ obtidos através do método Bridgman convencional. Desta forma foram crescidos cristais ternários $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, com e sem agitação do líquido durante a síntese, com fração molar inicial de índio de 10% e 20%, alguns deles dopados com 10^{20} átomos/cm³ de telúrio, pelo método Bridgman vertical. A caracterização estrutural em termos de formação de defeitos lineares, interfaciais e volumétricos foi realizada através de imagens obtidas por microscopia óptica, eletrônica de varredura e de transmissão. A homogeneidade composicional e distribuição de fases foi avaliada através de medidas de espectroscopia por dispersão de energia. Medidas de resistividade e efeito Hall foram utilizadas para a caracterização elétrica, enquanto que a transmitância óptica e a banda proibida de energia foram avaliadas por espectrometria FTIR. Os padrões de difração obtidos através da microscopia eletrônica de transmissão foram utilizados para avaliar a cristalinidade das amostras e determinar o parâmetro de rede. Os resultados obtidos indicam que o telúrio atua de forma compensatória, minimizando a segregação de índio e contribuindo para a homogeneidade composicional e redução de defeitos, principalmente de discordâncias. Além disso, altera a condutividade do $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ para tipo n , mesmo em frações molares de In inferiores a $x = 0,5$, diminuindo o número de cargas positivas na rede atribuídas aos defeitos tipo Ga_{Sb} e $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ e, desta forma, aumenta a

concentração de portadores de carga e reduz a resistividade. Na condição de alta dopagem, reduz a transmitância óptica no infravermelho e aumenta a banda proibida de energia através do efeito Burstein-Moss. A avaliação de cristais de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, dopados e não dopados, crescidos pelo método Bridgman convencional contribuiu para o entendimento do comportamento de dopantes em compostos semicondutores ternários.

Palavras – chave: Solidificação. Semicondutores III - V. Dopantes. Defeitos pontuais.

ABSTRACT

Ternary compound semiconductors, including $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, have been subject of interest of researchers and microelectronics industry because of the possibility of adjusting the lattice constant, as well as the corresponding modification in the band gap energy, and in the optical absorption and emission range, by varying the mole fraction x . The flexibility of their structural properties makes this compound suitable as substrates for epitaxy of other ternary and quaternary compounds, in the formation of mono- and heterojunctions. The most economical way to obtain semiconductor substrates is by crystal growth from the liquid phase. However, the parameters governing the outcoming of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ ingots with commercial quality, from liquid phase, are not well defined. Indium tends to segregate to the liquid, since its segregation coefficient is less than the unity ($k < 1$), resulting in a varied compositional profile along the ingot. As the binary GaSb and InSb have intrinsic defects configurations that originate opposite conductivities, type p and type n , respectively, the change in the alloy composition, while growing, probably results in a modification of the concentration on each of these defects. Doping with tellurium is an alternative to minimize the indium segregation and decrease the density of point defects, therefore improving the structural quality of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ crystals obtained through the conventional Bridgman method. Thus, ternary $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ crystals were grown by vertical Bridgman method with and without stirring the melt during the synthesis, with 10% and 20% initial molar fraction of indium and some of them were tellurium-doped at 10^{20} atoms/cm³. The structural characterization regarding linear, interfacial, and volumetric defects formation was performed by using images obtained through optical, scanning and transmission electron microscopy. The compositional homogeneity and phase distribution was assessed by energy-dispersive spectroscopy measurements. Resistivity and Hall Effect measurements were used for the electrical characterization, while the optical transmittance and the band gap energy were examined by FTIR spectroscopy. Diffraction patterns obtained by transmission electron microscopy were used to evaluate the crystallinity of the samples and determine the lattice parameter. The results indicate that tellurium acts in a compensatory way, minimizing indium segregation and contributing to the compositional homogeneity and defect reduction, especially in dislocations. In addition, it changes the conductivity of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ to n -type, even in mole fraction of In lower than $x = 0.5$, reducing the number of positive charges on the network assigned to Ga_{Sb} and $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ defects, thus increasing the concentration of charge carriers and reducing the resistivity. In high doping condition, it reduces the optical transmittance in the infrared region and increases the energy of the band gap by the Burstein-

Moss Effect. The evaluation of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ crystals, doped and undoped, grown by the conventional Bridgman method contributed to the understanding of dopants behavior in ternary compound semiconductors.

Keywords: Solidification. III - V semiconductors. Dopants. Point defects.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina tipo zincoblenda de $Ga_{1-x}In_xSb$ (Adaptado de WERTZ, 2006).....	32
Figura 2. Variação do parâmetro de rede com x em cristais $Ga_xIn_{1-x}Sb$ (KRISHAN <i>et al</i> , 2004).....	33
Figura 3. Diagrama de fases ternário esquemático do composto ternário III – V GaInSb (DHANARAJ <i>et al</i> , 2010).....	33
Figura 4. Diagrama de fases binário do composto GaSb (YU;BREBRICK, 1994).....	34
Figura 5. Diagrama de fases binário do composto InSb (MANASIJEVIC <i>et al</i> , 2009).....	34
Figura 6. Energia da banda proibida em função da constante de rede para compostos III-V e ligas ternárias e quaternárias (DUTTA; BHAT; KUMAR, 1997).....	35
Figura 7. Crescimento de cristais por solidificação normal a) Método Bridgman; b) Método Stockbarger (GARCIA, 2001).....	38
Figura 8. Diagrama de fases GaSb-InSb a) em condições de equilíbrio e b) fora do equilíbrio (Adaptado de TSAUR; KOU, 2003).....	41
Figura 9. Concentração teórica de índio ao longo do eixo de crescimento para cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ crescidos a partir de diferentes composições iniciais do líquido pelo processo de solidificação direcional, com um líquido completamente misturado. As frações próximas a cada curva representam a fração molar inicial de gálio no líquido (DUTTA, 2011).....	42
Figura 10. Acúmulo de soluto na interface sólido – líquido para condições de mistura parcial no líquido (GARCIA, 2001).....	42
Figura 11. Indicação da região com super-resfriamento constitucional: a) perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L; e b) perfil inverso de temperatura <i>liquidus</i> correspondente e região super-resfriada constitucionalmente quando o perfil real de temperaturas no líquido for aquele indicado em T_{R2} (GARCIA, 2001).....	44
Figura 12. Perfil de concentração axial de InSb em policristais $Ga_{1-x}In_xSb$ medido ao longo do eixo central dos cristais crescidos: a) sem agitação do líquido; b) com agitador estacionário mergulhado no líquido e rotação do cadinho a 100 rpm e c) sem agitador estacionário mergulhado no líquido e com rotação acelerada do cadinho (ACRT) (KIM <i>et al</i> , 2006).....	46
Figura 13. Perfil de concentração radial de InSb em policristais $Ga_{1-x}In_xSb$ medido ao longo da seção transversal dos cristais crescidos: a) sem agitação do líquido; b) sem agitador estacionário mergulhado no líquido e com rotação acelerada do cadinho (ACRT); c) e d) com agitador estacionário mergulhado no líquido e rotação do cadinho a 30 rpm. O gradiente térmico em a), b) e c) foi de 20 – 30°C/cm e em d) 10°C/cm (KIM <i>et al</i> , 2006).....	47
Figura 14. Perfis composicionais de In medidos utilizando WDX ao longo do eixo de crescimento do lingote (a) e ao longo de um eixo radial (perpendicular ao crescimento do eixo), localizado a 43 mm a partir do início do lingote (b) (DÍAZ-GUERRA <i>et al</i> , 2009).....	49
Figura 15. Imagens CL (87 K, 20 kV) a partir da primeira metade (a) e da segunda metade (b) do lingote. As linhas verticais escuras correspondem a interfaces de crescimento (DÍAZ-GUERRA <i>et al</i> , 2009).....	49
Figura 16. Perfil de composição da liga ao longo da direção de crescimento (PINO <i>et al</i> , 2004).....	51
Figura 17. Micrografias de transmissão eletrônica, de campo claro, de a) grupo de aglomerados de discordâncias e b) <i>loop</i> isolado de discordâncias contornado por microprecipitados e discordâncias em linha em GaSb:Se (DOERSCHHEL, 1994).....	55

Figura 18. (a) Ga _{0,7} In _{0,3} Sb e (c) Ga _{0,4} In _{0,7} Sb policristalino com microfissuras devido ao super-resfriamento constitucional, (b) lâmina de Ga _{0,68} In _{0,32} Sb policristalino sem microfissuras e (d) Ga _{0,95} In _{0,05} Sb policristalino com microfissuras devido ao gradiente de tensão (DUTTA, 2005; 2008).....	59
Figura 19. Espectros FTIR de lâminas de Ga _{1-x} In _x Sb com diferentes composições de índio (x). Tipo I (à esquerda) com baixo teor de índio, tipo II (central) com maior teor de índio, ambos com condutividade tipo <i>p</i> . Tipo IV, com alto teor de índio e condutividade tipo <i>n</i> (CHANDOLA <i>et al</i> , 2005).....	63
Figura 20. Espectros FTIR de lâminas de GaSb dopado com telúrio a) com condutividade tipo <i>p</i> e b) condutividade tipo <i>n</i> (CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005).....	65
Figura 21. Propriedades elétricas de lâminas de GaSb puro (T1) e dopado com telúrio (W0 a W16) medidas a 300 K. a) Concentração de portadores de carga, b) mobilidade e c) resistividade (PINO, KO e DUTTA, 2004).....	67
Figura 22. Ilustração esquemática do preenchimento da banda de condução devido à elevada dopagem tipo <i>n</i> . A banda proibida de energia de absorção ocorre na energia E _F – E _V , que pode ser significativamente maior que banda proibida de energia E _C – E _V (SCHUBERT, 2006).....	69
Figura 23. Banda proibida de energia <i>versus</i> composição da liga, x, a partir de EMPA (quadrados preenchidos), FTIR (círculos vazados) e teoria (triângulos vazados) (PINO <i>et al</i> , 2004).....	71
Figura 24. Propriedades elétricas dos cristais Ga _{1-x} In _x Sb dopados com Te <i>versus</i> composição da liga, x, a 77 e 300K: concentração de portadores de carga (a), mobilidade (b) e resistividade (c) (PINO <i>et al</i> , 2004).....	72
Figura 25. Espectros FTIR de lâminas de Ga _{1-x} In _x Sb dopadas com telúrio com diferentes composições de índio (x) e condutividade tipo <i>n</i> , obtidos por a) Dutta (2005) e b) Chandola <i>et al</i> (2005). (DUTTA, 2005; CHANDOLA <i>et al</i> , 2005).....	73
Figura 26. a) Imagem e b) esquema representativo em corte do equipamento Bridgman vertical do NUCLEMAT - FENG- PUCRS (Elaborada pela autora).....	75
Figura 27. Perfil térmico do forno: temperatura no interior do forno (°C) em função da posição (mm) da ponta do termopar móvel. Perfil 1 - usado para o crescimento dos cristais *Ga _{0,8} In _{0,2} Sb (B e C) e perfil 2, usado para o crescimento dos cristais GaSb (A) e **Ga _{0,9} In _{0,1} Sb (D). Linhas <i>liquidus</i> (L) e <i>solidus</i> (S) dos cristais * Ga _{0,8} In _{0,2} Sb e ** Ga _{0,9} In _{0,1} Sb, com indicação das respectivas zonas pastosas. Gradiente térmico entre as linhas <i>liquidus</i> e <i>solidus</i> *3,0°C/mm e **3,3°C/mm (Elaborada pela autora).....	76
Figura 28. Aspectos dimensionais das ampolas utilizadas para o crescimento de cristais: ponta cônica e corpo cilíndrico (em mm) (Elaborada pela autora).....	77
Figura 29. Fluxograma da preparação das ampolas e da carga para o crescimento de cristais por Bridgman vertical (Elaborada pela autora).....	78
Figura 30. Fluxograma dos cristais crescidos por Bridgman vertical (Elaborada pela autora).....	79
Figura 31. Fluxograma do crescimento do cristal binário GaSb (cristal A) por Bridgman vertical (Elaborada pela autora).....	80
Figura 32. Fluxograma da síntese e crescimento dos cristais ternários Ga _{0,8} In _{0,2} Sb (cristais B1 e B2) por Bridgman vertical. (Elaborada pela autora).....	81
Figura 33. Fluxograma da síntese e crescimento dos cristais ternários Ga _{0,8} In _{0,2} Sb (cristais C1 e C2) por Bridgman vertical (Elaborada pela autora).....	82
Figura 34. Fluxograma da síntese e crescimento dos cristais ternários Ga _{0,9} In _{0,1} Sb (cristais D1 e D2) por Bridgman vertical (Elaborada pela autora).....	83
Figura 35. Fluxograma da caracterização dos cristais crescidos por Bridgman vertical (Elaborada pela autora).....	84

Figura 36. Esquema dos cortes longitudinais e transversais realizados nos cristais GaSb e Ga _{1-x} In _x Sb crescidos (Elaborada pela autora).....	85
Figura 37. Esquema dos cortes transversais realizados na porção B do corpo dos cristais GaSb e Ga _{1-x} In _x Sb crescidos (Elaborada pela autora).....	85
Figura 38. Esquema das regiões do cristal (início, meio e fim) nas quais foram obtidas imagens por MEV com aumento de 50 a 100X, indicadas com quadrados (□) e por MEV-FEG com aumento de 600X, indicadas por círculos (○) (Elaborada pela autora).....	86
Figura 39. Esquema dos pontos (longitudinais e transversais) nos quais foram realizadas medidas por EDS (Elaborada pela autora).....	87
Figura 40. Esquema dos cortes transversais realizados na lâmina 3 do corpo dos cristais ternários (Elaborada pela autora).....	89
Figura 41. Distribuição composicional longitudinal de Ga, In e Sb, em %at, obtida por EDS, ao longo do eixo axial dos cristais ternários a) B1 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb, b) B2 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb:Te, c) C1 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb, d) C2 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb:Te, e) D1 - Ga _{0,9} In _{0,1} Sb e f) D2 - Ga _{0,9} In _{0,1} Sb:Te, em função da posição, ao longo da direção de crescimento (Elaborada pela autora).....	94
Figura 42. Distribuição composicional longitudinal de In no sólido (C _S), obtida por EDS, ao longo do eixo axial dos cristais B1 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb e B2 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb:Te, em função da fração sólida (g). A inserção corresponde à parte inicial do gráfico ampliada (Elaborada pela autora).....	95
Figura 43. Distribuição composicional longitudinal de In no sólido (C _S), obtida por EDS, ao longo do eixo axial dos cristais C1 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb e C2 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb:Te, em função da fração sólida (g). A inserção corresponde à parte inicial do gráfico ampliada (Elaborada pela autora).....	96
Figura 44. Distribuição composicional longitudinal de In no sólido (C _S), obtida por EDS, ao longo do eixo axial dos cristais D1 - Ga _{0,9} In _{0,1} Sb e D2 - Ga _{0,9} In _{0,1} Sb:Te, em função da fração sólida (g). A inserção corresponde à parte inicial do gráfico ampliada (Elaborada pela autora).....	97
Figura 45. Composição longitudinal relativa (C _S /C ₀) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal B1 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando k _{ef} = 0,21 (Elaborada pela autora).....	98
Figura 46. Composição longitudinal relativa (C _S /C ₀) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal B2 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb:Te e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando k _{ef} = 0,22 (Elaborada pela autora).....	99
Figura 47. Composição longitudinal relativa (C _S /C ₀) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal C1 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando k _{ef} = 0,21 (Elaborada pela autora).....	100
Figura 48. Composição longitudinal relativa (C _S /C ₀) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal C2 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb:Te e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando k _{ef} = 0,24 (Elaborada pela autora).....	100
Figura 49. Composição longitudinal relativa (C _S /C ₀) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal D1 - Ga _{0,9} In _{0,1} Sb e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando k _{ef} = 0,21 (Elaborada pela autora).....	101
Figura 50. Composição longitudinal relativa (C _S /C ₀) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal D2 - Ga _{0,9} In _{0,1} Sb:Te e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando k _{ef} = 0,23 (Elaborada pela autora).....	101
Figura 51. Distribuição composicional radial de In, em %at, obtida por EDS, nas regiões: início, meio e fim, dos cristais a), b), c) B1 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb e B2 - Ga _{0,8} In _{0,2} Sb:Te; d), e),	

	f) C1 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ e C2 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$ e g), h), i) D1 - $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$ e D2 - $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}:\text{Te}$, respectivamente (Elaborada pela autora).....	104
Figura 52.	a) e c) Macrografias das pontas e dos corpos dos cristais B1 e B2 (escala em mm) e b) e d) micrografias obtidas por MEV de regiões (início, meio e fim) dos cristais B1 e B2, com localização e aumento conforme indicado nas figuras (Elaborada pela autora).....	107
Figura 53.	a) e c) Macrografias das pontas e dos corpos dos cristais C1 e C2 (escala em mm) e b) e d) micrografias obtidas por MEV de regiões (início, meio e fim) dos cristais C1 e C2, com localização e aumento conforme indicado nas figuras. As rachaduras presentes nas pontas de C1 e C2 e no meio de C2 provêm do corte e não são inerentes ao cristal (Elaborada pela autora).....	108
Figura 54.	a) e c) Macrografias das pontas e dos corpos dos cristais D1 e D2 (escala em mm) e b) e d) micrografias obtidas por MEV de regiões (início, meio e fim) dos cristais D1 e D2, com localização e aumento conforme indicado nas figuras. As rachaduras presentes na ponta de D2 provêm do corte e não são inerentes ao cristal (Elaborada pela autora).....	108
Figura 55.	a) Macrografias do corpo do cristal D2 sob diferentes condições de iluminação, ilustrando a presença de fissuras e a transição da matriz GaSb-InSb. Escala em mm. b) Micrografia eletrônica da transição da matriz GaSb – InSb, na região final do cristal C2. As composições químicas, obtidas por EDS, relativas a cada fase são: 1) $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,2}\text{Sb}_{1,0}$, 2) $\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Sb}_{1,0}$, 3) $\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,7}\text{Sb}_{1,1}$ e 4) $\text{Ga}_{0,1}\text{In}_{0,8}\text{Sb}_{1,1}$ (Elaborada pela autora).....	114
Figura 56.	a) e b) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal B1- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$, obtidas por MET. As inserções a1 e a2 e b1 a b3 correspondem a ampliações das regiões destacadas. A seta indica a região que apresenta franjas de Moiré (Elaborada pela autora).....	117
Figura 57.	a), b) e c) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal B2- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$, obtidas por MET. As inserções a1 e a2 correspondem a ampliações das regiões destacadas. As setas indicam regiões que apresentam franjas de Moiré (Elaborada pela autora).....	117
Figura 58.	a), b) e c) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal C1- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$, obtidas por MET. As inserções a1 e a2 correspondem a ampliações das regiões destacadas (Elaborada pela autora).....	119
Figura 59.	a), b) e c) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal C2- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$, obtidas por MET. As inserções a1 e a2 correspondem a ampliações das regiões destacadas (Elaborada pela autora).....	120
Figura 60.	a), b) e c) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal D1- $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$, obtidas por MET. As inserções a1 a a4 correspondem a ampliações das regiões destacadas (Elaborada pela autora).....	122
Figura 61.	a), b) e c) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal D2- $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}:\text{Te}$, obtidas por MET (Elaborada pela autora).....	122
Figura 62.	Medidas elétricas: a) concentração de portadores, b) mobilidade e c) resistividade, a 77 K e 300 K, obtidas por van der Pauw e medidas Hall ao longo do corpo dos cristais B1 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ (1) (coluna da esquerda) e B2 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$ (2) (coluna da direita). Observe as escalas distintas (Elaborada pela autora).....	126
Figura 63.	Medidas elétricas: a) concentração de portadores, b) mobilidade e c) resistividade, a 77 K e 300 K, obtidas por van der Pauw e medidas Hall ao longo do corpo dos cristais C1 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ (1) (coluna da esquerda) e C2 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$ (2) (coluna da direita). Observe as escalas distintas (Elaborada pela autora).....	128

Figura 64. Medidas elétricas: a) concentração de portadores, b) mobilidade e c) resistividade, a 77 K e 300 K, obtidas por van der Pauw e medidas Hall ao longo do corpo dos cristais D1 - Ga _{0,9} In _{0,1} Sb (1) (coluna da esquerda) e D2 - Ga _{0,9} In _{0,1} Sb:Te (2) (coluna da direita). Observe as escalas distintas (Elaborada pela autora).....	130
Figura 65. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas 0, 2, 4 e 6 do cristal binário A (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). A inserção corresponde aos gráficos ampliados das lâminas 0, 2, 4 e 6 no trecho em que se encontra o comprimento de onda de corte λ_c indicado por pontos (Elaborada pela autora).....	134
Figura 66. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas 0, 2, 4 e 6 do cristal B1 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). As inserções correspondem a) ao gráfico ampliado da lâmina 6 e b) aos gráficos ampliados das lâminas 0, 2 e 4, no trecho em que a transmitância se torna constante ($\lambda > 8 \mu\text{m}$). Pontos indicam o comprimento de onda de corte λ_c (Elaborada pela autora).....	136
Figura 67. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas a) 0, b) 2, c) 4 e d) 6 do cristal B2 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). Os pontos nos gráficos a) e b) indicam o comprimento de onda de corte λ_c . As inserções nos gráficos c) e d) consistem em trechos ampliados da região (entre barras) onde se localiza o comprimento de onda de corte λ_c (Elaborada pela autora).....	137
Figura 68. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas 0, 2, 4 e 6 do cristal C1 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). Pontos indicam o comprimento de onda de corte λ_c (Elaborada pela autora).....	139
Figura 69. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas a) 0, b) 2, c) 4 e d) 6 do cristal C2 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). As inserções nos gráficos a) e b) consistem em trechos ampliados da região (entre barras) onde se localiza o comprimento de onda de corte λ_c (Elaborada pela autora).....	141
Figura 70. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas 0, 2, 4 e 6 do cristal D1 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). A inserção corresponde aos gráficos ampliados das lâminas 0, 2 e 4, no trecho em que a transmitância se torna constante ($\lambda > 8 \mu\text{m}$). Pontos indicam o comprimento de onda de corte λ_c (Elaborada pela autora).....	143
Figura 71. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas a) 0, b) 2, c) 4 e d) 6 do cristal D2 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). As inserções nos gráficos a) e b) consistem em trechos ampliados da região (entre barras) onde se localiza o comprimento de onda de corte λ_c (Elaborada pela autora).....	145
Figura 72. Logaritmo da composição relativa de In ($\log(C_s/C_0)$) em função do logaritmo da fração líquida $\log(1-g)$, onde g designa a fração solidificada do cristal D1 - Ga _{0,9} In _{0,1} Sb (Elaborada pela autora).....	171
Figura 73. Imagens do software Digital Micrograph [®] da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os <i>spots</i> do padrão de difração obtido por MET (cristal B1) (Elaborada pela autora).....	173
Figura 74. Imagens do software Digital Micrograph [®] da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os <i>spots</i> do padrão de difração obtido por MET (cristal B2) (Elaborada pela autora).....	174
Figura 75. Imagens do software Digital Micrograph [®] da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os <i>spots</i> do padrão de difração obtido por MET (cristal C1) (Elaborada pela autora).....	174
Figura 76. Imagens do software Digital Micrograph [®] da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os <i>spots</i> do padrão de difração obtido por MET (cristal C2) (Elaborada pela autora).....	174

Figura 77. Imagens do software Digital Micrograph® da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os <i>spots</i> do padrão de difração obtido por MET (cristal D1) (Elaborada pela autora).....	175
Figura 78. Imagens do software Digital Micrograph® da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os <i>spots</i> do padrão de difração obtido por MET (cristal D2) (Elaborada pela autora).....	175

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Imagens dos cristais crescidos por Bridgman vertical. Escala em mm (Elaborado pela autora).....	93
Quadro 2. Ampliações das macrografias ao final da ponta e do corpo dos cristais crescidos por Bridgman vertical, de regiões indicadas no cristal B1 da Figura 52 a). Recorte de 10 mm x 5 mm.....	109
Quadro 3. Micrografias eletrônicas dos cristais crescidos por Bridgman vertical, obtidas ao longo do eixo central, a 10 mm, 30 mm e 50 mm da ponta do cristal, ilustrando grãos, inclusões e maclas encontrados ao longo da direção de crescimento. As composições químicas, obtidas por EDS, relativas a cada fase estão indicadas (Elaborado pela autora).....	112
Quadro 4. Micrografias eletrônicas das porções meio e fim do cristal B1. As composições químicas das inclusões e da matriz, obtidas por EDS, e as medidas relativas às inclusões destacadas estão indicadas (Elaborado pela autora).....	115
Quadro 5. Padrão de difração da matriz (coluna da esquerda) e imagens de alta resolução (HR) de defeitos (coluna central) e da matriz (coluna da direita) de amostras dos cristais B1- $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e B2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$, obtidas por MET (Elaborado pela autora).....	118
Quadro 6. Padrão de difração da matriz (coluna da esquerda) e imagens de alta resolução (HR) de defeitos (coluna central) e da matriz (coluna da direita) de amostras dos cristais C1- $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$, obtidas por MET (Elaborado pela autora).....	121
Quadro 7. Padrão de difração da matriz (coluna da esquerda) e imagens de alta resolução (HR) de defeitos (coluna central) e da matriz (coluna da direita) de amostras dos cristais D1- $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ e D2 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$, obtidas por MET (Elaborado pela autora).....	123
Quadro 8. Medidas da razão e dos ângulos entre os g de menor magnitude para determinar o eixo de zona dos cristais B1- $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e B2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$, obtidas por MET e tabela de identificação dos eixos de zona do software JEMS (Elaborado pela autora).....	176
Quadro 9. Medidas da razão e dos ângulos entre os g de menor magnitude para determinar o eixo de zona dos cristais C1- $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$, obtidas por MET e tabela de identificação dos eixos de zona do software JEMS (Elaborado pela autora).....	176
Quadro 10. Medidas da razão e dos ângulos entre os g de menor magnitude para determinar o eixo de zona dos cristais D1- $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ e D2 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$, obtidas por MET e tabela de identificação dos eixos de zona do software JEMS (Elaborado pela autora).....	177
Quadro 11. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona [101] a) e b)(Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal B1- $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ (Elaborado pela autora).....	177
Quadro 12. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona [112] a) e b)(Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal B2- $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$ (Elaborado pela autora).....	178
Quadro 13. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona [114] a) e b)(Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software	

JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal C1- Ga _{0,8} In _{0,2} Sb (Elaborado pela autora).....	179
Quadro 14. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona [101] a) e b)(Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal C2- Ga _{0,8} In _{0,2} Sb:Te (Elaborado pela autora).....	180
Quadro 15. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona [101] a) e b)(Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal D1- Ga _{0,9} In _{0,1} Sb (Elaborado pela autora).....	181
Quadro 16. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona [101] a) e b)(Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal D2- Ga _{0,9} In _{0,1} Sb:Te (Elaborado pela autora).....	182

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características gerais do $Ga_{1-x}In_xSb$ (DUTTA, 2011; STELIAN <i>et al</i> , 2005a).....	35
Tabela 2. Concentrações de elétrons e lacunas à temperatura ambiente em compostos binários III – V não dopados e dopados intencionalmente (tipo <i>n</i> e <i>p</i>) (DUTTA, 2011).....	53
Tabela 3. Carga em massa (g) de GaSb, InSb e Te para cada um dos cristais obtidos.....	78
Tabela 4. Parâmetros térmicos do processo de síntese das amostras executadas por Bridgman vertical.....	83
Tabela 5. Parâmetros térmicos do processo de crescimento das amostras executadas por Bridgman vertical.....	84
Tabela 6. Características dos cristais crescidos por Bridgman vertical.....	92
Tabela 7. Coeficientes de segregação efetivos do índio (k_{ef}), coeficiente de correlação R entre dados experimentais e a equação de Scheil e fração sólida em que teor de In atinge: 50% de C_0 e supera C_0 , nos cristais ternários $Ga_{1-x}In_xSb$ crescidos por Bridgman vertical.....	97
Tabela 8. Gradiente térmico (G) ideal para evitar o super-resfriamento constitucional durante o crescimento dos cristais, calculado usando a difusividade do soluto no líquido D obtida por Stelian <i>et al</i> (2005a) e <i>Yuan et al (1995)</i> , e efetivamente utilizado durante o crescimento dos cristais $Ga_{1-x}In_xSb$	103
Tabela 9. Espessura da camada de difusão δ na frente de solidificação dos cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ crescidos, calculada usando a difusividade do soluto no líquido D obtida por Stelian <i>et al</i> (2005a) e <i>Yuan et al (1995)</i>	103
Tabela 10. Variação radial máxima do teor de In, em %at, nas seções transversais analisadas por EDS dos cristais crescidos: início (10 mm), meio (30 mm) e fim (50 mm).....	104
Tabela 11. Parâmetro de rede calculado, a partir da equação de Vegard, em função da composição de In (%at) e parâmetro de rede experimental, determinado a partir dos padrões de difração obtidos por MET, dos cristais ternários crescidos.....	124
Tabela 12. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) do cristal A - GaSb.....	125
Tabela 13. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal B1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	126
Tabela 14. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal B2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	126
Tabela 15. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal C1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	129
Tabela 16. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	129
Tabela 17. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal D1 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$	130
Tabela 18. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal D2 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$	130
Tabela 19. Banda proibida de energia (E_g) teórica e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal binário A (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).....	135
Tabela 20. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal B1 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).....	136

Tabela 21. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal B2 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).....	138
Tabela 22. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal C1 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).....	140
Tabela 23. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal C2 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).....	142
Tabela 24. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal D1 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).....	144
Tabela 25. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal D2 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).....	146
Tabela 26. Coeficientes de segregação efetivos do índio nos cristais ternários $Ga_{1-x}In_xSb$, crescidos por Bridgman vertical, determinados a partir declividade da equação apresentada e respectivo coeficiente de determinação R^2	172
Tabela 27. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal B1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são [1,0,1].....	178
Tabela 28. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal B2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são [1,1,2].....	179
Tabela 29. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal C1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são [1,1,4].....	180
Tabela 30. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são [1,0,1].....	181
Tabela 31. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal D1 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são [1,0,1].....	182
Tabela 32. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal D2 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são [1,0,1].....	183

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACRT – rotação acelerada do cadinho

BSE – elétrons retroespalhados

CDB – técnica de ampliação Doppler coincidente

CL – catodoluminescência

CRSS – *critical resolved shear stresses* - tensão de cisalhamento resolvida crítica

CZ – Czochralski

EDS ou EDX – espectroscopia de raios X por dispersão de energia

EPMA – microanálise por sonda eletrônica

FTIR – espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier

HR – alta resolução

IR – infravermelho

LASER – amplificação da luz por emissão estimulada de radiação

LED – diodo emissor de luz

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG – microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo

MO – microscopia óptica

PAS – espectroscopia de aniquilação de pósitrons

PL – fotoluminescência

SE – elétrons secundários

S/L – sólido – líquido

MET – microscopia eletrônica de transmissão

WDX ou WDS – espectroscopia de raios X por dispersão em comprimento de onda

XRD – difração de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

- a_t – parâmetro de rede (Å)
- b – vetor de Burgers
- C_0 – concentração inicial do soluto (%at ou em massa ou cm^{-3})
- C_i – concentração de soluto na interface sólido-líquido(%at ou em massa)
- C_l – calor específico do líquido (J/kgK)
- C_L ou y – concentração de soluto no líquido (%at ou em massa)
- C_s – calor específico do sólido (J/kgK)
- C_S ou x – concentração de soluto no sólido (%at ou em massa)
- d_{hkl} – distância interplanar do cristal (m)
- D – coeficiente de difusão do soluto no líquido (cm^2/s)
- E_C – energia na borda da banda de condução (eV)
- E_F – energia ou nível de Fermi (eV)
- E_g – banda proibida de energia (eV)
- EPD – *etch pits density* (cm^{-2})
- E_V – energia na borda da banda de valência (eV)
- g – fração do volume líquido solidificado
- Ga_{Sb} – antisítio de gálio em antimônio
- Ga_i – gálio em posição intersticial
- G_L – gradiente térmico no líquido (K/m)
- k – coeficiente de redistribuição do soluto
- k_0 – coeficiente de segregação no equilíbrio
- k_{ef} – coeficiente de segregação efetivo
- k_l – condutividade térmica no líquido (W/mK)
- k_s – condutividade térmica no sólido (W/mK)
- m – declividade da linha *liquidus* (K/% em massa)
- m_e^* – massa efetiva dos portadores de carga (kg)
- n – concentração de portadores de carga (cm^{-3})
- Sb_{Ga} – antisítio de antimônio em gálio
- Te_{Sb} – telúrio em sítio de antimônio
- T_f –temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$ ou K)

T_g – temperatura de crescimento ($^{\circ}\text{C}$ ou K)

T_{liq} – temperatura *liquidus* (K)

T_{R1} – gradiente de temperatura *liquidus* junto a interface sólido-líquido (K)

T_{R2} – temperatura abaixo do perfil de *liquidus* (K)

T_{real} – temperatura real (K)

T_{sol} – temperatura *solidus* (K)

v – velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido (m/s)

v_{cr} – velocidade crítica (m/s)

V_{Ga} – vacância de Ga

V_{Sb} – vacância de Sb

x – fração molar

β_C – coeficiente de expansão do soluto (K^{-1})

β_T – coeficiente de expansão térmica ($\% \text{molar}^{-1}$)

δ – espessura da camada de soluto (m)

ΔH – calor de fusão (J/kg)

ΔT – variação de temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K)

λ_c – comprimento de onda de corte

$\lambda_{\text{mín}}$ – comprimento de onda mínimo

μ – viscosidade do líquido (kg/ms)

μ – mobilidade eletrônica (m^2/Vs)

ρ – resistividade elétrica (Ωcm)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	24
2 OBJETIVOS.....	28
2.1. OBJETIVO GERAL.....	28
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	29
3.1 COMPOSTOS SEMICONDUTORES III – V.....	29
3.1.1 Antimoniato de Gálio	30
3.1.2 Antimoniato de Gálio e Índio.....	31
3.2 CRESCIMENTO DE CRISTAIS A PARTIR DA FASE LÍQUIDA.....	36
3.2.1 Crescimento de Cristais pelo Método Bridgman	36
3.2.2 Redistribuição de Solutos e Segregação	39
3.2.2.1 Segregação em Ligas Ternárias GaInSb.....	45
3.2.3 Formação de Defeitos em Cristais de Compostos Semicondutores III-V.....	51
3.2.3.1 Defeitos Nativos.....	52
3.2.3.2 Impurezas Dopantes.....	53
3.2.3.3 Defeitos Estruturais.....	54
3.2.3.3.1 <i>Discordâncias, Maclas e Inclusões</i>	54
3.2.3.3.2 <i>Trincas</i>	58
3.2.4 Propriedades Ópticas e Elétricas em Cristais de Compostos Semicondutores III-antimônio.....	60
3.2.4.1 Características Ópticas e Elétricas de Antimoniato de Gálio Dopado com Telúrio.....	64
3.2.4.2 Características Ópticas e Elétricas de Antimoniato de Gálio e Índio Dopado com Telúrio.....	68
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
4.1 O SISTEMA DE CRESCIMENTO.....	75
4.2 CONFECÇÃO DAS AMPOLAS.....	76
4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	77
4.4 CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	79
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS.....	84
4.5.1 Microscopia Óptica.....	85

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia.....	86
4.5.3 Método Van der Pauw e Medidas Hall.....	87
4.5.4 Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	88
4.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	88
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	92
5.1 DISTRIBUIÇÃO COMPOSICIONAL LONGITUDINAL E RADIAL.....	93
5.2 MACROESTRUTURAS E MICROESTRUTURAS DOS CRISTAIS.....	106
5.3 ANÁLISE DE DEFEITOS E ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA.....	116
5.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	125
5.5 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA.....	133
6 CONCLUSÕES.....	160
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	162
REFERÊNCIAS	163
APÊNDICE A – Determinação do coeficiente de segregação efetivo.....	171
APÊNDICE B – Determinação do parâmetro de rede.....	173

1 INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea torna-se a cada dia mais dependente das tecnologias nas mais diversas áreas: saúde, transporte, comunicação, dentre outras. Os avanços tecnológicos estão diretamente relacionados aos processos de desenvolvimento na área de semicondutores.

A história do desenvolvimento de qualquer novo material é sempre tortuosa, repleta de idas e voltas, e, por isso mesmo, rica em aprendizado. A história dos materiais semicondutores não é diferente. Como todo novo conceito, os materiais semicondutores tiveram dificuldade de serem aceitos, inicialmente, na sua própria existência. No entanto, em um período de mais ou menos 30 anos, entre 1930 e 1960, o conhecimento e a utilização dos semicondutores deram um salto espetacular, revolucionando a tecnologia e a própria sociedade (ŁUKASIAK e JAKUBOWSKI, 2010).

Não há dúvida que os materiais semicondutores mudaram o mundo para além de qualquer coisa que poderia ter sido imaginado antes deles. A necessidade cada vez maior de comunicação e processamento de dados só se tornaram possíveis, fáceis e rápidas com desenvolvimento de novos materiais semicondutores, além do silício (Si) e do germânio (Ge) (ŁUKASIAK e JAKUBOWSKI, 2010; BOSI e PELOSI, 2007). As propriedades diferenciadas desses novos semicondutores apontam para novas possibilidades que a criatividade humana se encarregará de transformar em uma infinidade de dispositivos (TSAO, 2004).

Entre os materiais de maior interesse comercial estão os semicondutores compostos III-V, obtidos mediante a combinação estequiométrica de 50% molar de elementos dos grupos 13 e 15 da tabela periódica dos elementos e suas ligas ternárias e quaternárias (SWAMINATHAN; MACRANDER, 1991 *apud* DUTTA, 2011). Estes semicondutores estão presentes em componentes de smartphones, computadores, pen drives, câmeras de visão noturna, lâmpadas de LED, células fotovoltaicas e satélites, isto é, em diversas formas de processamento e comunicação de dados (TSAO, 2004; BOSI e PELOSI, 2007; DHANARAJ *et al*, 2010; COLDREN, 2011; DUTTA, 2011).

Os semicondutores III-V, em particular, GaSb e InSb, possuem características únicas que os credenciam para as mais variadas aplicações, dentre elas cabe destacar os dispositivos que operam em alta frequência e alta energia, diodos laser, LED de alto brilho, células solares de alta eficiência e fotodetectores (DHANARAJ *et al*, 2010; ADACHI, 2009; COLDREN, 2011; DUTTA, 2011).

O intervalo da banda proibida (E_g) direto e a alta confiabilidade da frequência emitida tornaram estes semicondutores candidatos ideais para células solares. Desde os anos 90 são

usados como fontes de energia para satélites no espaço, pois são capazes de produzir eletricidade a partir de luz solar com uma eficiência global de cerca de 30% (BOSI e PELOSI, 2007). Além disso, possuem características específicas para operarem como sensores e detectores na frequência do infravermelho (IR) (DUTTA, 2011; HUANG *et al*, 2013).

Através da combinação dos compostos binários GaSb e InSb é possível obter ligas ternárias $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$. A possibilidade de variar a quantidade do índio (In) em detrimento do gálio (Ga) e vice-versa é um estímulo para o aperfeiçoamento e a inovação de dispositivos micro e optoeletrônicos. Isto permite, escolher uma banda proibida de energia (*band gap*) (E_g) entre 0,17 eV para $x = 1$ a 0,726 eV para $x = 0$, do mesmo modo que a região do espectro de atuação entre $\lambda = 7,2$ até $\lambda = 1,7 \mu\text{m}$ e o parâmetro de rede de 6,0959 para 6,4794 Å para a liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ (KRISHAN *et al*, 2004; DUTTA, 2008; 2011).

O GaSb quando puro, não dopado, possui condutividade elétrica do tipo *p* (positiva) devido à presença de defeitos cristalográficos em sua rede do tipo antisítio Ga_{Sb} e $\text{V}_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ que atuam como receptores de carga (SHAO *et al*, 2007, VLASOV *et al*, 2010). Dopantes do grupo 16, como o telúrio, contribuem com um elétron a mais para a rede binária GaSb, quando adicionados em quantidades superiores a $10^{17} - 10^{18}$ átomos/cm³ e modificam a condutividade do GaSb para tipo *n* (VORONINA *et al*, 2002 *apud* TIRADO-MEJÍA *et al*, 2008; JI *et al*, 2008; NICOARA *et al*, 2000). O InSb não dopado, por sua vez, possui condutividade tipo *n* devido à presença vacâncias de antimônio, V_{Sb} . A quantidade destes defeitos nativos é uma característica constante em cristais semicondutores monocristalinos e muito puros. Tanto o GaSb quanto o InSb puros possuem concentrações intrínsecas de carga de aproximadamente 10^{17} cm^{-3} e 10^{16} cm^{-3} (em 300 K), respectivamente, sendo positivas para o GaSb (aceitador de elétrons) e negativas para o InSb (doador de elétrons) (KIM *et al*, 2005).

O interessante, porém, é que a liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ herda proporcionalmente os defeitos nativos de ambos os compostos binários GaSb e InSb. Assim, a transição da condutividade tipo *p* para tipo *n* em lingotes de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ solidificados unidirecional ocorre ao longo do eixo de solidificação quando a segregação do índio atinge $x > 0,5$ (KIM *et al*, 2005).

O método mais indicado pelos pesquisadores para a obtenção de lingotes das ligas de compostos semicondutores III-V é o Bridgman vertical (KRISHAN *et al*, 2004). Lingotes ternários necessitam baixo gradiente de temperatura e baixa taxa de solidificação (KIM *et al*, 2006). Entretanto, é bem conhecido que eliminar a segregação do terceiro elemento que causa o super-resfriamento constitucional, não é tarefa fácil para as ligas ternárias. A segregação que se instala na frente da interface sólido-líquido produz variações composicionais no sentido longitudinal e radial do lingote, assim como, propriedades elétricas e ópticas heterogêneas

(DUTTA; OSTROGORSKY, 1999). O índio possui coeficiente de segregação $k_0 < 1$ para o $Ga_{1-x}In_xSb$, isto é, segrega para o final do lingote (FERNANDES; DEDAVID; STREICHER, 2012).

Nos últimos anos, vários pesquisadores têm se dedicado a investigar a possibilidade de obtenção de lingotes homogêneos, livres de defeitos e com alta qualidade óptica e estrutural da liga $Ga_{1-x}In_xSb$ usando o método Bridgman convencional e não convencional (KRISHAN *et al*, 2004; GOZA *et al*, 2011; DUTTA, 2011). Entre os métodos não convencionais, pode-se destacar a solidificação sob microgravidade (NOBEOKA *et al*, 2014), com vibração de alta frequência (LYUBIMOVA *et al*, 2014; LYUBIMOVA e PARSHAKOVA, 2014) com rotação acelerada do cadinho (KIM *et al*, 2006; WANG *et al*, 2009), com campo magnético (STELIAN *et al*, 2005b; MITRIC *et al*, 2006; 2008), com misturadores submersos (PINO *et al*, 2004; PINO, KO e DUTTA, 2004; CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005, KIM *et al*, 2006), mas todos mostraram sucesso relativo.

Neste contexto, a principal hipótese desta tese é que a dopagem com telúrio diminuirá defeitos pontuais como vacâncias de Sb (V_{Sb}), formando (Te_{Sb}), que contribuirá para diminuir o número de cargas positivas na rede e defeitos tipo Ga_{Sb} e $V_{Ga}Ga_{Sb}$. O antimônio intersticial, resultante do defeito (Te_{Sb}), numa composição de liga rica em gálio ($x < 0,5$, condutividade tipo p), eliminará defeitos tipo Ga_{Sb} e, assim, poderá diminuir defeitos $V_{Ga}Ga_{Sb}$, garantindo uma melhor qualidade estrutural para cristais da liga $Ga_{1-x}In_xSb$, visto que o coalescimento de defeitos pontuais através dos mecanismos de transporte e de difusão gera defeitos complexos como os defeitos lineares (discordâncias) e os interfaciais (maclas e grãos) (DEDAVID, 1994 ; DIAZ-GUERRA *et al*, 2009).

Nesta tese explora-se também uma possibilidade para minimizar a segregação do índio na liga $Ga_{1-x}In_xSb$, a dopagem com telúrio. O telúrio é um dopante utilizado com sucesso para a melhoria da qualidade estrutural e cristalográfica de lingotes de GaSb e InSb (BLISS e BECLA, 2008). Porém, a literatura não apresenta qualquer observação relativa ao telúrio ocupar o sítio do Sb, minimizando os defeitos nativos Ga_{Sb} , $V_{Ga}Ga_{Sb}$ e V_{Sb} em $Ga_{1-x}In_xSb$, como descreve para GaSb e InSb. Assim, como não foi encontrado qualquer relato sobre a influência deste dopante na distribuição do índio em lingotes de $Ga_{1-x}In_xSb$, avaliou-se esta possibilidade.

A hipótese é que o telúrio nas vacâncias de Sb (V_{Sb}) facilitará a ligação In-Sb contribuindo para a qualidade estrutural do cristal e a condutividade tipo n do material (BERUS *et al*, 1984). Considerando os raios atômicos do In (1,56 Å), do Sb (1,33 Å) e do Te (1,23 Å), provavelmente, a preferência para substituir antimônio na rede do $Ga_{1-x}In_xSb$ é do telúrio, por apresentar o menor raio atômico (PALMER e PALMER, 2015). No caso do $Ga_{1-x}In_xSb$ não dopado quem segrega para o líquido é o índio, cujo coeficiente de segregação é de

aproximadamente $k = 0,2$ (FERNANDES; DEDAVID; STREICHER, 2012). O mesmo ocorre com o telúrio ($k < 1$) (SESTÁKOVÁ e STEPÁNEK, 1992; DUTTA; BHAT; KUMAR, 1997; DUTTA; OSTROGORSKY, 1999). Desta forma, tanto para cristais crescidos através do método Czochralski quanto através do método Bridgman, ambos segregam para o líquido, com isso a interação entre o dopante e o terceiro elemento provavelmente será compensatória.

Portanto, o tema desta pesquisa corresponde ao estudo da segregação de índio em cristais volumétricos de $Ga_{1-x}In_xSb$ dopados com telúrio, crescidos pelo método Bridgman vertical. Através deste trabalho pretende-se demonstrar que o telúrio como dopante melhora a distribuição do índio e diminui a densidade dos defeitos pontuais em cristais de $Ga_{1-x}In_xSb$ obtidos através do método Bridgman convencional e, mediante a caracterização química, óptica e elétrica; comprovar: (i) que a incorporação do telúrio na rede cristalina diminui o parâmetro de rede; (ii) que o telúrio como dopante substitui o antimônio na rede aumentando a mobilidade e a concentração de portadores de carga e (iii) melhora a qualidade estrutural do cristal.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é comprovar a influência do telúrio como dopante na distribuição de índio em cristais de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ obtidos através do método Bridgman convencional.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a homogeneidade composicional e a segregação do índio durante a solidificação unidirecional dos lingotes de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ dopados e não dopados com telúrio;
- Verificar o comportamento do índio na formação dos defeitos lineares, interfaciais e volumétricos nos lingotes de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ dopados e não dopados com telúrio;
- Verificar o comportamento do dopante em relação aos defeitos nativos através da comparação entre os parâmetros de rede da liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ com e sem telúrio;
- Verificar o comportamento do índio e do telúrio em relação às propriedades elétricas e ópticas da liga comparando a banda proibida de energia (E_g), a mobilidade e a concentração portadores de carga do composto ternário $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ com e sem telúrio.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 COMPOSTOS SEMICONDUTORES III – V

Atualmente, o semicondutor mais usado ainda é o silício, um semicondutor elementar. Para aplicações específicas em dispositivos ópticos, detectores, dispositivos de alta frequência e outros, são utilizados compostos semicondutores.

Cada composto semicondutor tem a sua estrutura de banda, com parâmetros específicos de banda proibida (E_g), massa efetiva, estrutura direta ou indireta, dentre outros. A importância do parâmetro de rede, que corresponde ao valor da dimensão do lado da célula unitária da sua rede cristalina, está relacionada com a compatibilidade de fabricar estruturas de semicondutores compostas por camadas de diferentes materiais. É relativamente simples crescer uma camada cristalina de material semicondutor que tenha parâmetro de rede bem próximo ao do substrato, enquanto que o oposto ocorre se os dois materiais apresentarem parâmetros de rede distintos (SWART, 2003).

Os elementos presentes no grupo 13 da tabela periódica incluem B, Al, Ga, In e Tl. O grupo de elementos 15 inclui N, P, As, Sb e Bi. Quando os elementos dos grupos 13 e 15 são misturados, formam compostos e são obtidos materiais com propriedades semicondutoras, desde que mantida a estequiometria molar (50% de cada tipo de elemento). As duas propriedades mais comuns, usadas para projetar dispositivos baseados em semicondutores, são a energia da banda proibida e o parâmetro de rede dos compostos (HOLLOWAY; MCGUIRE, 1995; CASEY; PANISH, 1978; SWAMINATHAN; MACRANDER, 1991 *apud* DUTTA, 2011).

Há diferentes categorias de compostos III – V, dependendo do número total de elementos na composição química. Compostos binários (com presença de dois elementos) são formados a partir de um elemento do grupo 13 e um do grupo 15. A ligação química é do tipo mista iônica-covalente. Os elementos dos grupos 13 e 15 compartilham seus três e cinco elétrons das camadas externas, respectivamente, resultando numa média de quatro elétrons de valência por átomo, disponíveis para a ligação. Há 25 compostos binários possíveis, dentre os quais, alguns tecnologicamente reconhecidos são AlN, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs e InSb. Cada um destes compostos binários baseados em (Al, Ga e In) – (P, As e Sb), possui um conjunto particular de energia de banda proibida e parâmetro de rede e cristalizam na estrutura cúbica do tipo zincoblenda (SWAMINATHAN; MACRANDER, 1991; NEUBERGER, 1972;

MADLUNG; SCHULZ, 1987; PEARSON, 1956, 1967; LEVINSHTEIN *et al.*, 1999 *apud* DUTTA, 2011).

Os compostos ternários são sintetizados misturando três elementos. Estes também são denominados de compostos pseudobinários ou terciários, cristais mistos ou ligas, etc. Para obter um cristal ternário, podem ser misturados dois elementos do grupo 13 e um elemento do grupo 15 ou um elemento do grupo 13 e dois do grupo 15, enquanto os compostos quaternários são sintetizados através da mistura de quatro elementos. Neste caso, pode-se misturar um, dois ou três elementos do grupo 13 e três, dois ou um elemento(s) do grupo 15, respectivamente. Um composto quaternário pode ser visto como uma mistura elementos ou de compostos binários ou ternários (SWAMINATHAN; MACRANDER, 1991 *apud* DUTTA, 2011).

Compostos III – V de ordem superior tais como pentanários ou hexanários podem ser sintetizados usando cinco ou seis elementos. O objetivo do aumento de complexidade da composição química é atingir certa propriedade desejável para aplicações específicas. Os dispositivos baseados em compostos III – V têm sido projetados, até agora, usando compostos binários, ternários e quaternários (DUTTA, 2011).

3.1.1 Antimoniato de Gálio

O GaSb e os compostos semicondutores III-V relacionados têm potencial aplicação em dispositivos de alta velocidade, dispositivos optoeletrônicos de infravermelho próximo e distante e células fotovoltaicas. A banda proibida de energia do GaSb tem largura de 0,72 eV à temperatura ambiente (HUANG *et al.*, 2013) e é do tipo direto (LU *et al.*, 2012). O GaSb não dopado é geralmente do tipo *p*, com uma concentração, em equilíbrio térmico, de lacunas de 10^{15} a $10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. O receptor nativo principal no GaSb é o defeito antisítio Ga (LI *et al.*, 2012). A resposta fotoelétrica deste material faz com que seja muito útil na concepção de uma variedade de dispositivos, incluindo fotodetectores, estruturas de tunelamento ressonantes e outros dispositivos quânticos (SHURA *et al.*, 2012). É um material semicondutor III – V versátil e heterojunções entre o GaSb e outros semicondutores III – V mostram uma grande promessa como lasers de infravermelho (IR) próximo, diodos emissores de luz (LEDs), detectores de gases poluentes, dispositivos termofotovoltaicos e fotodetectores nas regiões de comprimento de onda de 2 – 5 e 8 – 14 μm . Além disso, o seu parâmetro de rede o torna um excelente substrato para o crescimento epitaxial de compostos III – V ternários e quaternários, tais como (AlGaIn)(AsSb) e estruturas de super-redes (MURAPE *et al.*, 2012).

3.1.2 Antimoniato de Gálio e Índio

Os compostos ternários, também denominados de pseudobinários ou ligas, são sintetizados misturando três elementos. Para obter um cristal composto ternário do tipo $Ga_{1-x}In_xSb$, são misturados dois elementos do grupo 13 e um elemento do grupo 15. Os subscritos x e $1 - x$ nos elementos representam as respectivas frações molares. Os valores de x estão entre 0 (0 % molar) e 1 (100 % molar). O termo pseudobinário é usado aqui, visto que os dois compostos binários GaSb e InSb são totalmente solúveis e, quando misturados, formam a liga ternária. Por exemplo, $Ga_{1-x}In_xSb$ pode ser considerado como compreendendo x % molar de InSb e $(1 - x)$ % molar de GaSb. A maioria das propriedades de qualquer composto ternário é encontrada como sendo a média ponderada das propriedades dos compostos binários que o constituem. A constante de rede de um composto ternário (a_t) varia linearmente com a fração molar x entre as duas constantes de rede binárias (a_1 e a_2). Isto é conhecido como lei de Vegard (SWAMINATHAN; MACRANDER, 1991 *apud* DUTTA, 2011).

$$a_t = xa_1 + (1-x)a_2 \quad (1)$$

Por exemplo, o parâmetro de rede do $Ga_{1-x}In_xSb$, em função de x , é dado por:

$$a_{Ga_{1-x}In_xSb} = xa_{InSb} + (1-x)a_{GaSb}$$

A banda proibida de energia de qualquer composto ternário varia de modo não linear, num intervalo entre as energias da banda proibida dos compostos binários que o constituem. A banda proibida de energia (E_g) medida experimentalmente para compostos ternários em função de x pode ser ajustada por uma função quadrática (SWAMINATHAN; MACRANDER, 1991; LEVINSHTEIN *et al*, 1999 *apud* DUTTA, 2011):

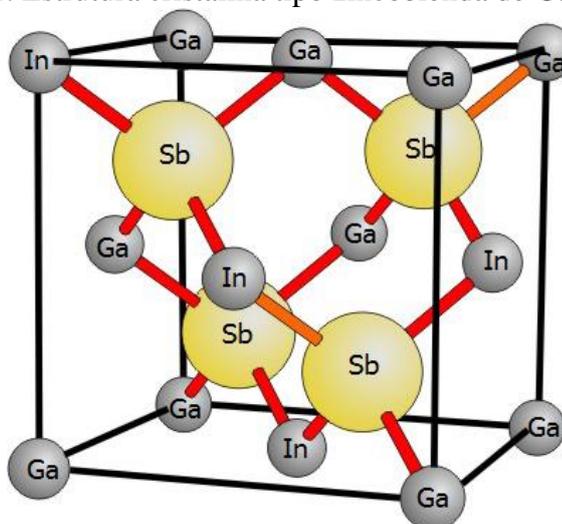
$$E_g(x) = xE_1 + (1-x)E_2 - cx(1-x) \quad (2)$$

onde E_1 é a banda proibida de energia de um dos binários correspondente a $x = 1$, E_2 é a banda proibida de energia do outro binário correspondente a $x = 0$ e a constante independente da composição c é o parâmetro de curvatura considerado devido à não linearidade.

Os compostos ternários podem ser sintetizados tanto fazendo reagir os elementos individuais ou os compostos binários pré-sintetizados (ISHIDA *et al*, 1989; STRINGFELLOW, 1974; YU; BREBRICK, 1994; BACHMANN *et al*, 1979 *apud* DUTTA, 2011). Para o crescimento de cristais volumétricos é preferível o uso dos compostos binários pré-sintetizados (WILLARDSON; GOERING, 1962; BACHMANN *et al*, 1979 *apud* DUTTA, 2011).

O composto $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ apresenta estrutura cristalina do tipo zincoblenda, assim como o InSb e o GaSb. A Figura 1 ilustra uma rede zincoblenda formada com três elementos In, Ga e Sb. Quando o índio é adicionado, forma-se uma solução sólida substitucional e ele ocupa sítios de Ga (KRISHAN *et al*, 2004). Os monocristais de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ apresentam um intervalo de banda proibida de energia entre 0,73 (GaSb) e 0,17 eV (InSb) e, conseqüentemente, seu comprimento de onda varia de 1,7 – 7 μm , respectivamente, dependendo da composição x (KOZHEMYAKIN *et al*, 2007).

Figura 1. Estrutura cristalina tipo zincoblenda de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$.

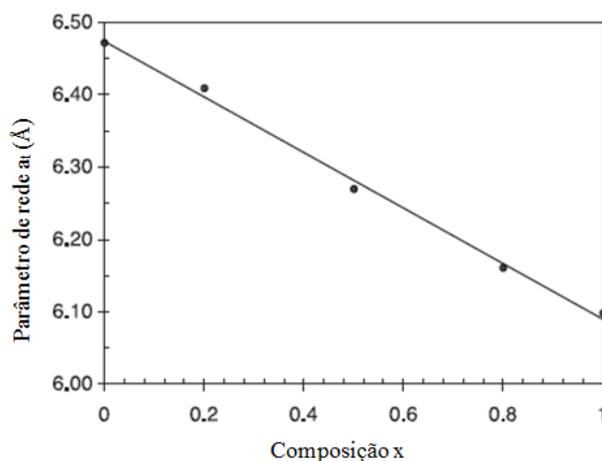


Fonte: Adaptado de WERTZ, 2006.

A análise dos resultados de difração de raios X (XRD) realizada por Krishan *et al* (2004) mostram que parâmetro de rede (a_t) do $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ diminui com a composição x, (Figura 2) e, portanto, tende a seguir a lei de Vegard (Equação (1)). O parâmetro de rede está relacionado à mudança de x de acordo com:

$$a_t(x) = 6,472 - 0,374x \text{ (\AA)}$$

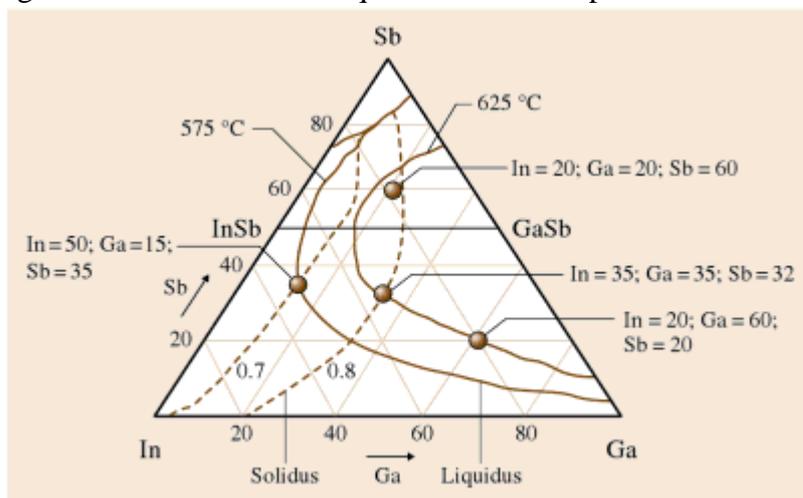
É importante ressaltar que, neste caso, x denota a proporção de Ga, quando normalmente ele é usado para indicar a proporção de In.

Figura 2. Variação do parâmetro de rede com x em cristais $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$.

Fonte: KRISHAN *et al*, 2004.

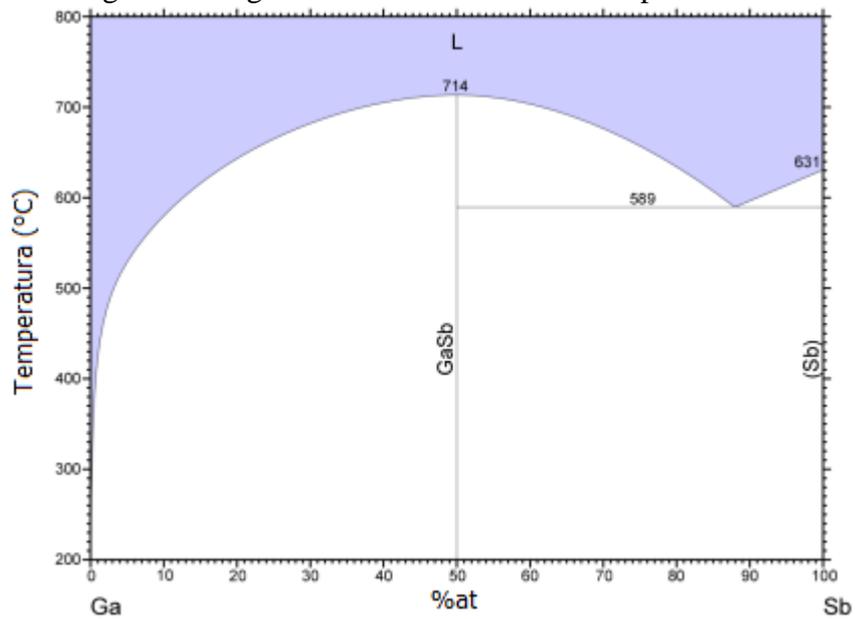
As Figuras 3 a 6 apresentam, respectivamente, os diagramas de fases ternário GaInSb , binário GaSb , binário InSb e a energia da banda proibida em função da constante de rede para compostos III-V, ligas ternárias e quaternárias. O GaSb e o InSb apresentam, respectivamente, um parâmetro de rede de 6,0959 Å e 6,4794 Å e ponto de fusão de 712°C e 525°C, enquanto o coeficiente de expansão térmica varia de $7,75 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a $5,37 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (DUTTA, 2008; 2011).

Na Figura 3, as linhas contínuas indicam as linhas *liquidus* e as linhas pontilhadas as *solidus* em determinada composição de Ga ($1 - x = 0,7$ e $1 - x = 0,8$). Os pontos nos quais as linhas *solidus* e *liquidus* se cruzam indicam a temperatura de crescimento, a composição do líquido e a composição do respectivo sólido formado (por exemplo: a 575°C, numa composição de líquido In = 50% molar, Ga = 15% molar e Sb = 35% molar, forma-se o sólido $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Sb}$).

Figura 3. Diagrama de fases ternário esquemático do composto ternário III – V GaInSb .

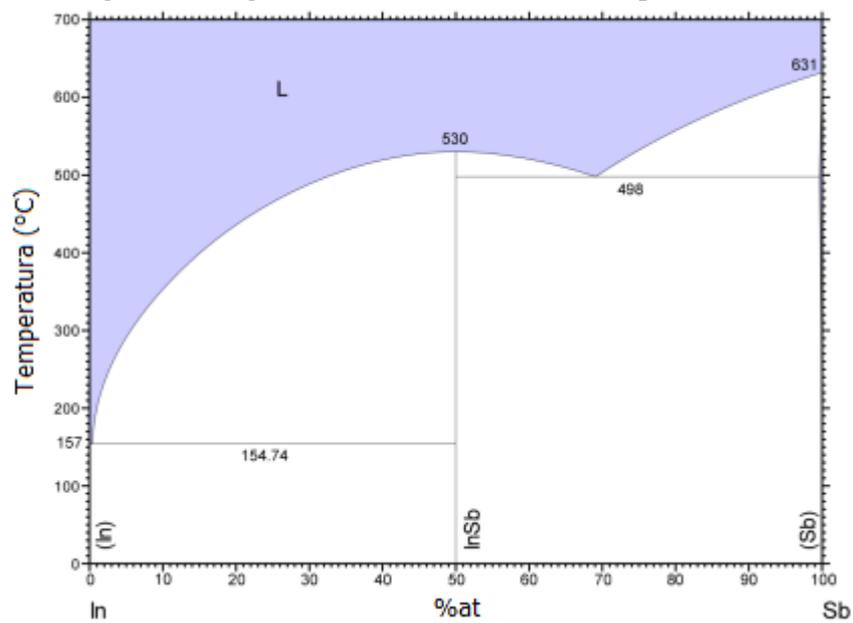
Fonte: DHANARAJ *et al*, 2010.

Figura 4. Diagrama de fases binário do composto GaSb.



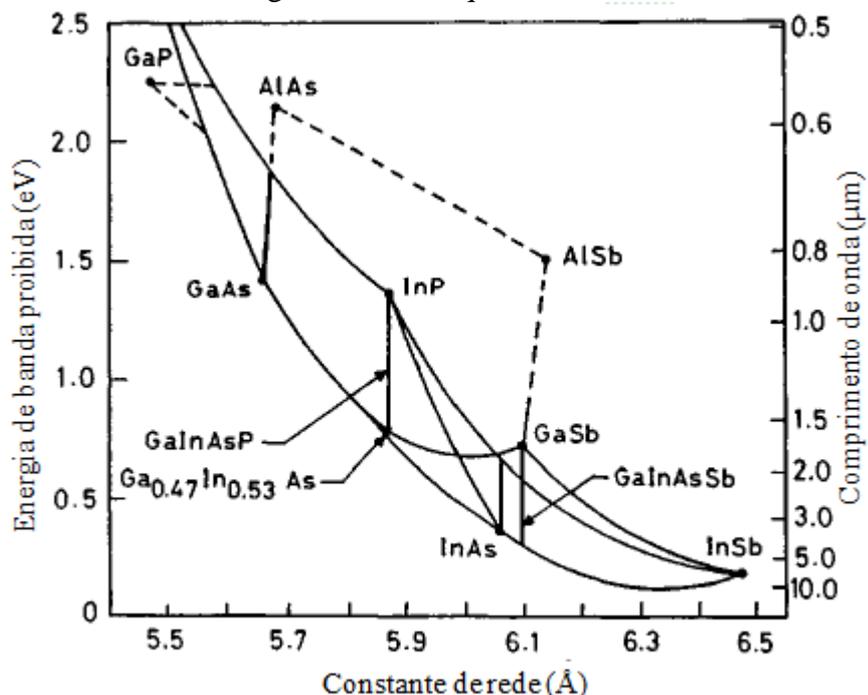
Fonte: YU;BREBRICK, 1994.

Figura 5. Diagrama de fases binário do composto InSb.



Fonte: MANASIJEVIC *et al*, 2009.

Figura 6. Energia da banda proibida em função da constante de rede para compostos III-V e ligas ternárias e quaternárias.



Fonte: DUTTA; BHAT; KUMAR, 1997.

 A Tabela 1 traz uma compilação de propriedades do $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$.

 Tabela 1. Características gerais do $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$.

Propriedade	Dado
Estrutura cristalina	Zincoblenda
Estrutura de banda	Direta
Banda proibida de energia direta (eV)	$0,18x+0,726(1-x)-0,415x(1-x)$
Parâmetro de rede (Å)	$6,0959 + 0,3835x$
Densidade do sólido (kg/m^3)*	$5,6 \times 10^3$
Densidade do líquido (kg/m^3)*	$6,06 \times 10^3$
Calor específico do sólido C_s (J/kgK)*	$0,3 \times 10^3$
Calor específico do líquido C_l (J/kgK)*	$0,33 \times 10^3$
Condutividade térmica no sólido k_s (W/mK)*	7,8
Condutividade térmica no líquido k_l (W/mK)*	17,1
Calor de fusão ΔH (J/kg)*	$3,13531 \times 10^5$
Coefficiente de expansão térmica β_T ($\% \text{molar}^{-1}$)*	10^{-4}
Coefficiente de expansão do soluto β_C (K^{-1})*	8×10^{-4}
Viscosidade do líquido μ (kg/ms)*	$2,2 \times 10^{-3}$
Coefficiente de difusão (ligas diluídas) D (m^2/s)*	$1,2 \times 10^{-8}$
Coefficiente de segregação k *	0,2
Declividade da linha <i>liquidus</i> m ($\text{K}\%^{-1}$)*	1,3 ($C_0 < 10\%$)
Declividade da linha <i>liquidus</i> m ($\text{K}\%^{-1}$)*	1,7 ($C_0 > 10\%$)

 Fonte: DUTTA, 2011; STELIAN *et al*, 2005a*.

3.2 CRESCIMENTO DE CRISTAIS A PARTIR DA FASE LÍQUIDA

O crescimento de cristais a partir da fase líquida é, sem dúvida, o melhor método de crescimento de monocristais volumétricos. Em semicondutores, as impurezas (dopantes) podem ser adicionadas intencionalmente na carga antes da fusão. Entretanto, o crescimento de compostos a partir da fase líquida exige que a mistura seja congruente, ou seja, que não haja precipitação e decomposição em fases durante a solidificação. O material deverá ter pressão de vapor manejável no ponto de fusão, para evitar a perda de um ou outro componente e, assim, seja conservada a estequiometria da composição estabelecida (PAMPLIN, 1980).

Dois métodos comumente usados para o crescimento de monocristais de compostos e ligas III – V são as técnicas Czochralski (CZ) e Bridgman. A diferença principal entre eles está no modo de crescimento do cristal. No método CZ (também conhecido como método de puxamento de cristais), os cristais são crescidos a partir do contato de uma semente (cristal com composição e plano cristalográfico bem estabelecidos) com a carga líquida contida num cadinho que gira com rotação inversa à da semente. Após a formação do menisco entre a semente sólida e o líquido, a semente é puxada lentamente, com a velocidade necessária para que a troca de calor entre o menisco e a semente estabeleça um gradiente térmico suficiente, a fim de que se ocorra uma solidificação contínua do menisco. Por outro lado, no método Bridgman, os cristais são crescidos dentro de um recipiente, por solidificação direcional. Cada um destes métodos de crescimento de cristais apresenta vantagens e desvantagens. Para a produção comercial é necessário fazer escolhas, mantendo o delicado equilíbrio entre a qualidade cristalina (que afeta o desempenho do dispositivo), as propriedades elétricas e ópticas desejáveis dos substratos, o custo dos substratos, os investimentos em infraestrutura, custos operacionais, etc. Para pesquisa básica em pequena escala ou um nicho de aplicação, qualquer uma das técnicas CZ ou Bridgman pode ser adaptada adequadamente, com base na infraestrutura disponível (DUTTA, 2011).

3.2.1 Crescimento de Cristais pelo Método Bridgman

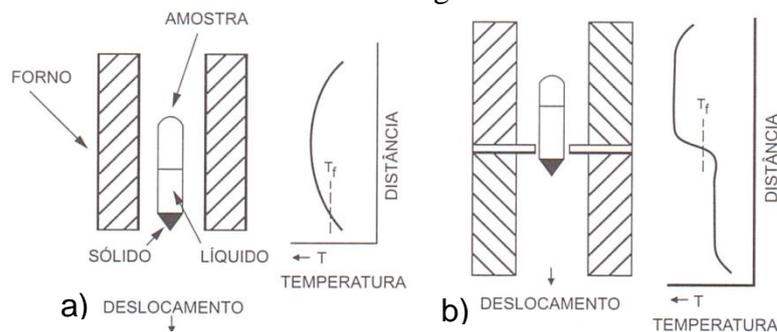
A técnica de solidificação direcional vem sendo empregada desde o início do século XX para o crescimento de monocristais de elementos puros e compostos orgânicos e inorgânicos. O método Bridgman consiste basicamente na lenta passagem do material líquido por um intenso gradiente de temperatura, que contém a temperatura de solidificação.

A ampola, constituída por um material resistente e inerte, é mantida no forno numa temperatura acima da temperatura de fusão da matéria-prima contida nela, até que esta esteja completamente fundida. Após a estabilização da temperatura, a ampola é deslocada lentamente para fora do forno, através de um gradiente térmico, provocando a progressiva solidificação do líquido. A ponta cônica da ampola favorece o crescimento monocristalino (GARCIA, 2001).

A presença de uma semente em uma das extremidades da ampola assegura o crescimento monocristalino numa orientação cristalográfica específica. Nas técnicas Bridgman, o importante é o movimento relativo entre a ampola e o forno. Tanto a ampola quanto o forno podem ser deslocados para que ocorra a solidificação direcional. O forno com uma única zona de aquecimento tem um perfil de temperatura parabólico, sendo que a temperatura mais elevada situa-se no centro, ao longo do comprimento do forno. Em ambos os lados da seção mais quente, existe um gradiente de temperatura, que é usado durante o crescimento de cristais (DUTTA, 2011).

A técnica Bridgman também é referida como método Bridgman-Stockbarger (DUTTA, 2011). Os dois métodos diferenciam-se através da existência de duas regiões distintas de aquecimento no método Stockbarger, uma delas com perfil de temperaturas acima da temperatura de fusão (T_f) do cristal e a outra a um nível constante de temperatura abaixo de T_f . O tubo contendo o material é mantido na região do forno onde $T > T_f$ até sua completa fusão, para em seguida ser movimentado lentamente para fora do forno provocando uma solidificação progressiva do líquido. Quando se utiliza apenas uma região de aquecimento, como no método Bridgman, o cristal após a solidificação atravessa uma região de temperaturas decrescentes e não uniformes, o que pode limitar a perfeição dos cristais em função das tensões decorrentes. O método Stockbarger contorna essa dificuldade, permitindo adotar uma faixa de gradientes de temperatura mais flexível na região de $T > T_f$, seguida de uma região de temperatura constante, onde o cristal solidificado fica submetido a um recozimento enquanto atravessa essa região. Em ambos os métodos existe a alternativa de movimentar-se o forno ao invés do deslocamento do recipiente. A Figura 7 mostra esquemas representativos do processo realizado na forma vertical: a) crescimento pelo método Bridgman, e b) método Stockbarger (GARCIA, 2001).

Figura 7. Crescimento de cristais por solidificação normal a) Método Bridgman; b) Método Stockbarger.



Fonte: GARCIA, 2001.

Embora a qualidade monocristais crescidos pela técnica Bridgman seja melhor, principalmente em termos de densidade de discordâncias, comparada aos obtidos pela técnica CZ, Duffar *et al* (1997) recomendam o uso de um encapsulante para evitar o contato entre o líquido e a ampola e, assim impedir a nucleação de um material policristalino.

Dentre as vantagens das técnicas Bridgman pode-se destacar: a simplicidade dos equipamentos de crescimento comparativamente às técnicas Czochralski (CZ), a possibilidade de configurações de ampola selada, facilitando o controle da pressão de vapor durante o crescimento e favorecendo a preparação de compostos que contêm elementos altamente voláteis. Além disso, a automação para o crescimento de cristais em larga escala é significativamente mais fácil com as técnicas Bridgman (DUTTA, 2011).

Diversas pesquisas e simulações numéricas vêm sendo realizadas com cristais de ligas ternárias GaInSb, utilizando a técnica Bridgman horizontal (GOZA *et al*, 2011; KADDECHE *et al*, 2015), Bridgman vertical (KRISHAN *et al*, 2004) e suas variações usando rotação acelerada do cadinho (ACRT) (WANG *et al*, 2009) ou campos magnéticos alternados em torno da ampola, para aumentar o nível de convecção no líquido e melhorar a mistura do InSb rejeitado na frente de solidificação (STELIAN *et al*, 2005b; MITRIC *et al*, 2006; 2008).

O crescimento de cristais de ligas $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ através do método Bridgman vertical foi numérica e experimentalmente pesquisado por Stelian *et al* (2005a). Os resultados demonstraram um forte efeito de atenuação na convecção no líquido devido ao acúmulo de soluto, no caso de ligas concentradas em In ($x = 0,1$ e $0,2$) crescidas numa taxa de deslocamento do cadinho de $1 \mu\text{m/s}$. Isto conduziu a um grande aumento das heterogeneidades químicas e da curvatura da interface sólido-líquido. Os pesquisadores relatam que efeito de atenuação pode ser evitado pelo uso de taxas de crescimento baixas, levando à redução das variações axiais e radiais da concentração de índio na amostra, à diminuição da deflexão da interface durante o processo de crescimento e fazendo com que a desestabilização morfológica da interface ocorra

apenas ao final da solidificação. O crescimento com taxas variáveis de deslocamento também foi pesquisado e, a partir da modelagem numérica, foi verificado que a homogeneidade química axial da amostra pode ser melhorada.

Alguns experimentos de crescimento Bridgman, os quais mostram uma oscilação do perfil axial de soluto, foram numericamente investigados por Stelian (2008) e, pela primeira vez, uma explicação física deste fenômeno foi proposta. A aparição destas oscilações é condicionada por vários fatores, como um regime quase-difusivo no líquido, um baixo nível de convecção e uma variação brusca da concentração na direção longitudinal, próximo à frente da solidificação. Neste caso, a homogeneização do soluto próximo à interface ocorre muito lentamente e a frente de solidificação atinge zonas fundidas que têm variações significativas de composição, conduzindo a um perfil de soluto oscilante no cristal. A partir da modelagem numérica, a taxa de crescimento crítica, para a qual oscilações significativas aparecem no perfil de soluto, foi obtida para uma determinada configuração. A amplitude destas oscilações foi drasticamente reduzida quando uma taxa de deslocamento da ampola duas vezes menor do que a taxa crítica foi utilizada para o crescimento. A partir de uma análise geral destas oscilações, Stelian (2008) determinou que a amplitude da oscilação depende da espessura da camada de soluto δ e torna-se grande quando δ é muito pequena. Portanto, verificou que este fenômeno indesejável deve ocorrer em baixos valores de coeficiente de difusão ou altas taxas de crescimento para um regime de transporte quase-difusivo no líquido.

Após um estudo comparativo dos vários regimes de agitação do líquido durante o crescimento Bridgman, com diferentes gradientes térmicos axiais, Kim *et al* (2006) verificaram uma distribuição radial mais homogênea de In e conseqüente redução na formação de fissuras dispersando o soluto na frente de solidificação através de um agitador estacionário mergulhado no líquido, acompanhado de rotação do cadinho (30 rpm), durante o crescimento realizado numa taxa de 0,4 mm/h em gradiente térmico de 10°C/cm.

3.2.2 Redistribuição de Solute e Segregação

Uma das questões fundamentais encontradas durante a síntese e o crescimento de compostos ternários é a mudança contínua de composição do sólido ao longo da direção de solidificação, caracterizada como segregação da liga. Esta mudança pode ser estimada a partir do diagrama de fases pseudobinário do composto (Figura 8 a)) (DUTTA, 2005; 2011).

A temperatura de solidificação mantém-se em decréscimo à medida que a solidificação prossegue. Se a taxa de solidificação excede a taxa crítica, ocorre o super-resfriamento

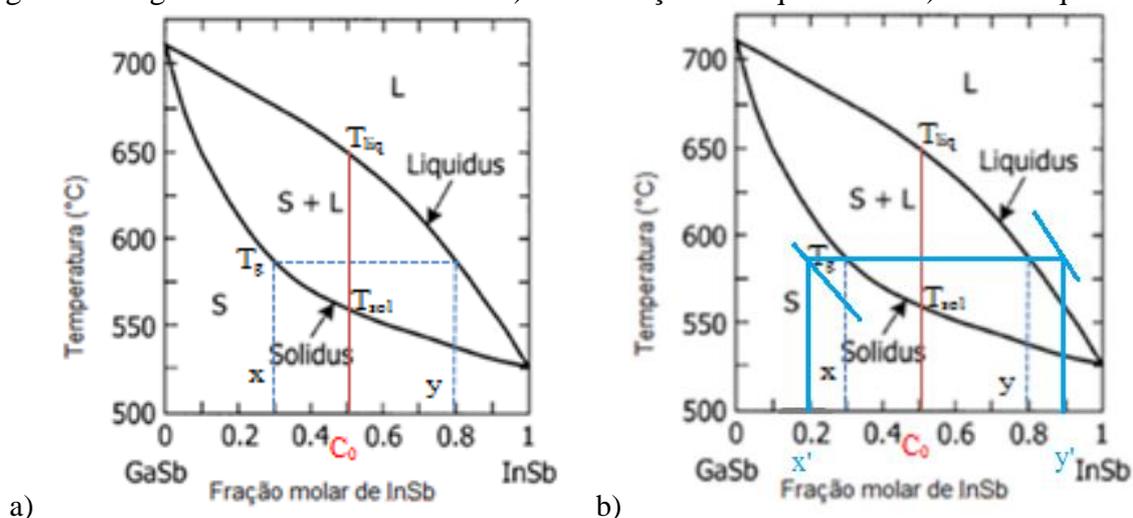
constitucional, levando ao colapso da interface sólido-líquido, resultando numa breve flutuação composicional e na súbita transição de mono para policristais. Assim, o líquido precisa ser solidificado numa taxa muito mais lenta que a do composto binário, para garantir a planicidade da interface. Além disso, o lingote resultante não é de composição homogênea ao longo da direção de solidificação, em vez disso, é obtida uma contínua mudança de composição da primeira até a última região solidificada. Para obter um lingote com composição homogênea, Dutta e colaboradores (2005; 2011) utilizaram um processo contínuo de reposição (alimentação) controlada de soluto no banho, em função do crescimento.

Segundo os autores, a heterogeneidade composicional local no sólido, juntamente com a grande diferença entre as constantes de rede e os coeficientes de expansão térmica dos compostos binários constituintes da liga ternária introduzem tensões residuais (CRSS – *critical resolved shear stresses*) consideráveis que podem levar à fissura dos cristais. Ao contrário dos compostos binários, as ligas ternárias nucleadas espontaneamente (por exemplo, a partir da ponta do cadinho no método Bridgman) sempre são de natureza policristalina. Portanto, é necessário estabelecer um ângulo adequado para o cone da ampola, que induza a competitividade entre os grãos e que, ao final, resulte no domínio de um único grão. Outra alternativa é a formação de um pescoço (*neck*) no início da ampola que, assim como no crescimento Czochralski, utiliza o estrangulamento para selecionar um único grão durante a solidificação (DUTTA, 2005).

Devido à separação entre as curvas *solidus* e *liquidus* nos diagramas de fases pseudobinário, a segregação da liga ocorre durante a solidificação direcional de cristais ternários a partir da fase líquida (DUTTA, 2008). Considerando um líquido homogêneo, em condições de equilíbrio, com composição da liga C_0 mostrada na curva *liquidus* da Figura 8 a), à medida que o líquido é resfriado abaixo da temperatura *liquidus*, numa temperatura (T_g), o sólido que se precipita para fora do líquido terá uma composição correspondente ao ponto (x) na curva *solidus*. Visto que a composição do sólido (x) é diferente da composição do líquido (y), a composição do líquido próximo à interface sólido-líquido mudará devido ao acúmulo de certos átomos. Os átomos acumulados espalham-se lentamente e misturam-se à massa fundida por difusão e convecção. Assim, a composição do volume líquido muda para um novo ponto *liquidus*. O próximo evento de solidificação ocorre numa temperatura inferior, com uma composição do sólido precipitado diferente de (x). Isto muda novamente a composição do líquido. No caso de um líquido com mudança contínua de composição, em condições de equilíbrio, pode-se calcular teoricamente a composição da liga no sólido ao longo da direção de crescimento, a partir do diagrama de equilíbrio de fases (Figura 8 a)) (DUTTA, 2011).

Considerando a não ocorrência de difusão de soluto no sólido e mistura parcial de soluto no líquido (sem convecção, apenas difusão), o sólido precipitado possui uma composição x' e o líquido remanescente passa a apresentar uma composição y' , enriquecido em In, sendo que a composição de ambos não pode ser prevista através das linhas *solidus* e *liquidus* do diagrama de equilíbrio. O grau de deslocamento das curvas *solidus* e *liquidus*, para condições fora do equilíbrio, depende da taxa de resfriamento e está esquematicamente representado na Figura 8 b).

Figura 8. Diagrama de fases GaSb-InSb a) em condições de equilíbrio e b) fora do equilíbrio.



Fonte: Adaptado de TSAUR; KOU, 2003.

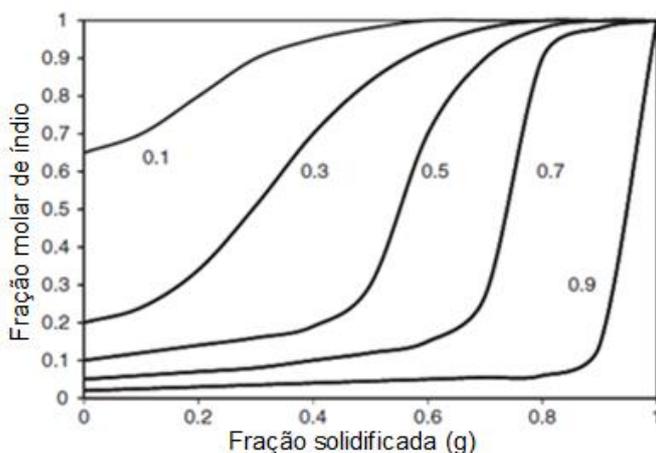
Quando o crescimento ocorre a partir de uma mistura homogênea, a concentração de qualquer espécie segregante no sólido (C_s) muda de acordo com a bem conhecida equação de Scheil (SCHEIL, 1942):

$$C_s = k_0 C_0 (1 - g)^{k_0 - 1} \quad (3)$$

onde g é a fração do volume líquido solidificado (g varia entre 0 e 1 a partir do começo ao fim do experimento), C_0 é a concentração das espécies segregantes no líquido no início do experimento, k_0 é o coeficiente de segregação no equilíbrio ($k_0 = C_s/C_L$) conforme estimado a partir da razão entre a concentração *solidus* (C_s ou x) e a concentração *liquidus* (C_L ou y), numa certa temperatura (T_g), do diagrama de fases (Figura 8 a)). Quando se aplica a Equação (3), os valores de C_s e C_L são para a mesma espécie química (por exemplo, ambos Ga ou In para $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$). No caso de $k_0 < 1$, a espécie química segrega para o líquido e, no caso oposto ($k_0 > 1$), o teor desta espécie aumenta no sólido. Visto que a composição do líquido muda durante o crescimento de cristal ternário, k_0 variará continuamente.

A Figura 9 ilustra a fração molar de InSb calculada teoricamente usando a Equação (3) ao longo do comprimento de cristais $Ga_{1-x}In_xSb$, para diferentes composições iniciais do líquido, e considerando o k_0 variável (com a mudança na composição do líquido) (DUTTA, 2011).

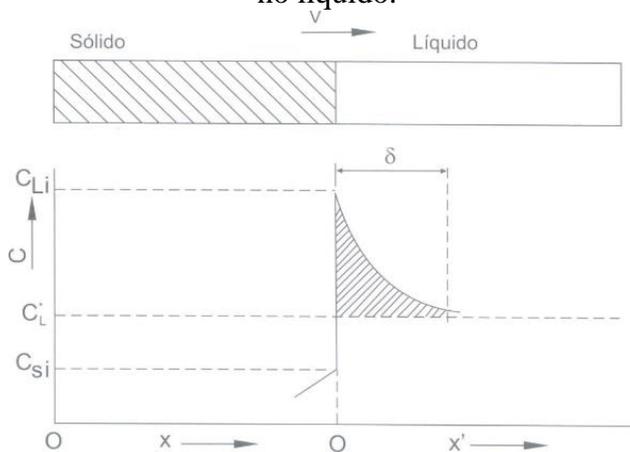
Figura 9. Concentração teórica de índio ao longo do eixo de crescimento para cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ crescidos a partir de diferentes composições iniciais do líquido pelo processo de solidificação direcional, com um líquido completamente misturado. As frações próximas a cada curva representam a fração molar inicial de gálio no líquido.



Fonte: DUTTA, 2011.

No caso da solidificação unidirecional convencional, ocorre apenas mistura parcial de soluto no líquido, pois o processo não ocorre de forma suficientemente lenta, e assim, os átomos do soluto são rejeitados pela progressão do sólido a uma taxa maior que a necessária para que sejam difundidos através do volume do líquido, provocando um acúmulo de soluto à frente da interface sólido – líquido, esquematizado na Figura 10 (GARCIA, 2001).

Figura 10. Acúmulo de soluto na interface sólido – líquido para condições de mistura parcial no líquido.



Fonte: GARCIA, 2001.

A mistura parcial de soluto no líquido foi analisada originalmente por Burton, Prim e Slichter (1953), considerando que a mistura de soluto ocorre somente por difusão para $0 < x' < \delta$ (espessura da camada limite), e que no volume de líquido restante, as correntes de convecção sejam suficientes para manter a concentração uniforme (C_L^*). A Equação (4) descreve o movimento de soluto nessa situação, admitindo estado estacionário:

$$D \frac{d^2 C_L}{dx'^2} + v \frac{dC_L}{dx'} = 0 \quad (4)$$

onde D é o coeficiente de difusão e v é a velocidade de deslocamento da interface sólido – líquido, para as condições de contorno:

$$C_L = C_L^* \Rightarrow x' = \delta \quad (5)$$

e

$$C_L = C_{Li} \Rightarrow x' = 0 \quad (6)$$

onde o índice i indica a respectiva concentração no sólido ou no líquido na interface, a solução da Equação (4) é:

$$\frac{C_{Li} - C_{Si}}{C_L^* - C_{Si}} = \exp\left(\frac{v\delta}{D}\right) \quad (7)$$

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

$$k_{ef} = \frac{C_{Si}}{C_L^*} \quad (8)$$

e introduzindo k_{ef} e k na Equação (7), tem-se:

$$k_{ef} \left(\frac{1-k}{k} \right) = (1-k_{ef}) \exp\left(\frac{v\delta}{D}\right) \quad (9)$$

e rearranjando a expressão:

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1-k) \exp\left(\frac{-v\delta}{D}\right)} \quad (10)$$

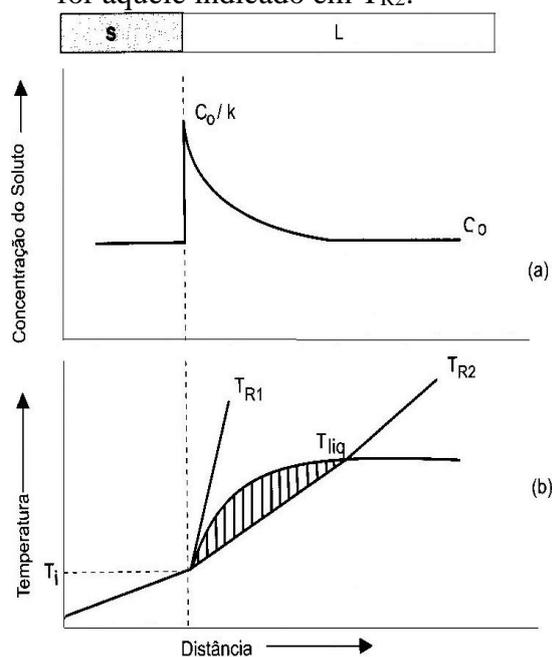
A expressão de k_{ef} , dada pela Equação (10), pode ser aplicada na análise de redistribuição de soluto de sistemas finitos, desde que seus comprimentos sejam significativamente maiores que o tamanho da camada limite de difusão no líquido (BURTON, PRIM, SLICHTER, 1953). Desta forma, substituindo o coeficiente de distribuição no equilíbrio (k_0) pelo valor correspondente k_{ef} na Equação (3), obtém-se o perfil de concentração no sólido como:

$$C_s = k_{ef} C_0 (1-g)^{k_{ef}-1} \quad (11)$$

Durante a solidificação, o acúmulo de soluto junto à interface sólido-líquido, formando um perfil esquematizado na Figura 11 a), também é responsável pelo efeito denominado super-resfriamento constitucional. Enquanto a concentração de soluto aumenta, T_{liq} diminui, conforme mostrado na Figura 11 b). Esse acúmulo de soluto, porém exige que ocorra difusão no líquido para que o crescimento continue, originando uma possível mudança na forma da interface sólido – líquido, que também depende da remoção efetiva de calor latente liberado na transformação.

No caso de ligas, a forma da interface depende da magnitude de sua velocidade de deslocamento e dos gradientes de temperatura no líquido e no sólido junto a essa interface. Abaixo de uma velocidade crítica, v_{cr} , estabelece-se uma interface plana que começa a se instabilizar a partir de valores maiores que v_{cr} (GARCIA, 2001).

Figura 11. Indicação da região com super-resfriamento constitucional: a) perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L; e b) perfil inverso de temperatura *liquidus* correspondente e região super-resfriada constitucionalmente quando o perfil real de temperaturas no líquido for aquele indicado em T_{R2} .



Fonte: GARCIA, 2001.

A região sombreada da Figura 11 b) corresponde ao líquido na frente da interface à temperatura real (T_{R2}) abaixo do perfil de temperaturas *liquidus*, estando, portanto super-resfriado pelo efeito constitucional. Isto permite que ocorra crescimento nessa região de líquido super-resfriado, através de protuberâncias que se formam a partir da interface. Se o super-resfriamento aumentar, a partir da interface, uma pequena perturbação poderá ter um

crescimento mais rápido, instabilizando a interface sólido/líquido. Para impedir esse super-resfriamento de natureza constitucional à frente da interface, é necessário que o gradiente do perfil real de temperaturas no líquido seja maior ou igual ao gradiente de temperaturas *liquidus* junto a esta interface ($T_{\text{real}} > T_{R1}$) (GARCIA, 2001).

Considerando que as linhas *solidus* e *liquidus* do diagrama de fases (Figura 8 a)) possam ser representadas de forma aproximada por duas linhas retas, a declividade da linha *liquidus* m pode ser calculada pela seguinte relação:

$$m = -\frac{\Delta T k}{C_0(1-k)} \quad (12)$$

onde $\Delta T = T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}$.

No caso de um regime estacionário, com mistura no líquido apenas por difusão e sem difusão no estado sólido, o gradiente térmico no líquido, necessário para evitar o super-resfriamento constitucional, é expresso por:

$$G_L \geq -\frac{mvC_0(1-k)}{Dk} \quad (13)$$

onde v é a velocidade de deslocamento da interface S/L e D é a difusividade do soluto no líquido (GARCIA, 2001; SILVA, 1991).

Portanto, a natureza das equações que representam quantitativamente o critério do super-resfriamento constitucional permite definir as condições que favorecem a sua formação: baixos valores de gradiente térmico no líquido junto à interface; altas velocidades de deslocamento da interface S/L; linhas *liquidus* bastante inclinadas; elevado teor de soluto na liga; baixa difusividade do soluto no líquido; valores muito baixos de coeficiente de distribuição de soluto ($k < 1$), ou muito altos ($k > 1$) (GARCIA, 2001).

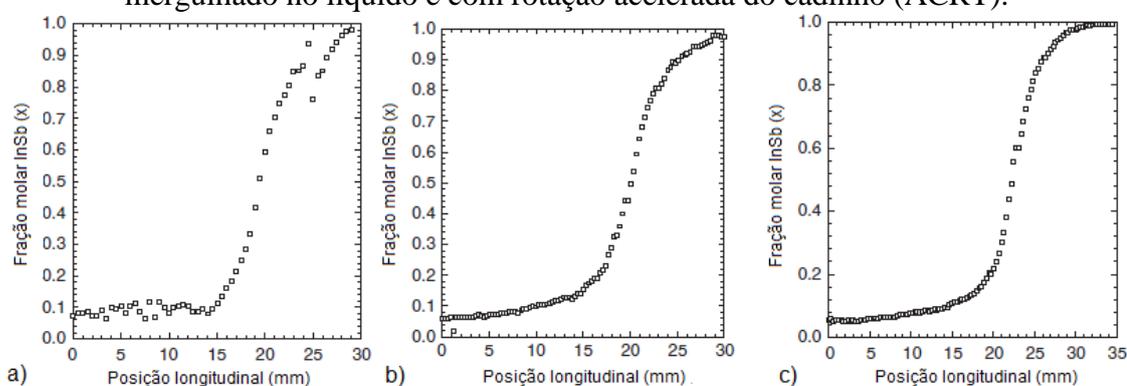
3.2.2.1 Segregação em Ligas Ternárias GaInSb

O modo de redistribuição do soluto em excesso na interface sólido-líquido acumulado durante o crescimento cristais semicondutores volumétricos é um fator chave para a qualidade cristalina e a composição espacial da liga. Uma vez que as temperaturas de solidificação variam de acordo com a composição da liga, é necessário controlar o transporte de calor e de massa durante o crescimento de cristal para alcançar a homogeneidade composicional.

Os efeitos de convecção natural e forçada, assim como da difusão (no líquido) sobre a distribuição axial e radial em policristais volumétricos de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ (20 – 50 mm de diâmetro), crescidos por Bridgman vertical foram investigados por Kim *et al* (2006).

A Figura 12 apresenta o perfil axial de InSb, em termos de fração molar x , de três cristais distintos. Um cristal crescido sem qualquer tipo de agitação do líquido tem seu perfil apresentado na Figura 12 a). O segundo cristal foi crescido sob rotação do cadinho e inserção de um agitador estacionário no líquido (Figura 12 b)), enquanto que o terceiro foi submetido à rotação acelerada do cadinho (ACRT), sem presença do agitador no líquido (Figura 12 c)). Observa-se apenas no cristal não agitado (Figura 12 a)) flutuações na composição de InSb nos primeiros 15 mm, resultantes do super-resfriamento constitucional.

Figura 12. Perfil de concentração axial de InSb em policristais $Ga_{1-x}In_xSb$ medido ao longo do eixo central dos cristais crescidos: a) sem agitação do líquido; b) com agitador estacionário mergulhado no líquido e rotação do cadinho a 100 rpm e c) sem agitador estacionário mergulhado no líquido e com rotação acelerada do cadinho (ACRT).



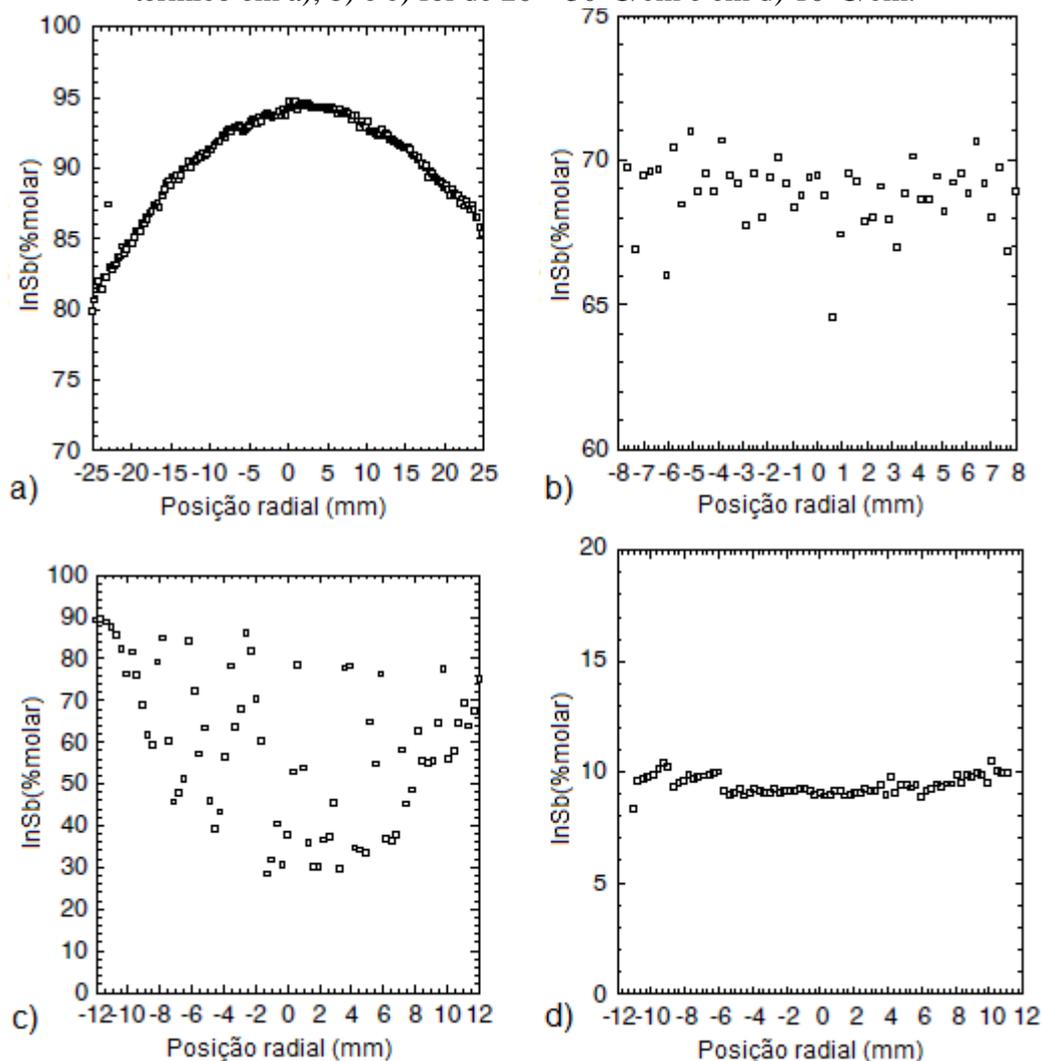
Fonte: KIM *et al*, 2006.

Na ausência de convecção forçada, a interface sólido-líquido apresentou-se muito curvada (côncava), conduzindo a um perfil de soluto convexo, como demonstra a Figura 13 a), sob condições de crescimento necessárias para evitar super-resfriamento constitucional (elevado gradiente térmico axial e baixa taxa de crescimento). Ao reduzir o gradiente térmico axial, a forma da interface torna-se mais plana, mas a taxa de crescimento necessária para evitar o super-resfriamento constitucional torna-se extremamente baixa (abaixo de 0,1 mm/h) (KIM *et al*, 2006).

A convecção forçada ajuda a acelerar a remoção e redistribuição do excesso de soluto junto à interface de crescimento para todo o volume de massa fundida, aumentando a velocidade de crescimento em 4 a 5 vezes, sem ocorrência do super-resfriamento constitucional (KIM *et al*, 2006). Além disso a interface de crescimento torna-se mais plana, condição necessária para atingir uma composição radial uniforme no cristal (UDAYASHANKAR *et al*, 1999). No entanto, o mecanismo de convecção forçada acompanhado de um gradiente térmico axial no líquido conduz à flutuação térmica na interface crescimento. Como consequência, observa-se

flutuação na composição radial da liga, conforme demonstram as Figuras 13 b) e c). Após um estudo comparativo dos vários regimes de agitação do líquido, com diferentes gradientes térmicos axiais, Kim *et al* (2006) verificaram uma distribuição radial mais homogênea de In e consequente redução na formação de fissuras dispersando o soluto na frente de solidificação através de um agitador estacionário mergulhado no líquido, acompanhado de rotação do cadinho (30 rpm), durante o crescimento realizado numa taxa de 0,4 mm/h em gradiente térmico de 10°C/cm. O perfil desta configuração está apresentado na Figura 13 d). O efeito da redução do gradiente térmico foi considerado mais significativo na distribuição radial homogênea de soluto do que a presença de agitação forçada do líquido.

Figura 13. Perfil de concentração radial de InSb em policristais $Ga_{1-x}In_xSb$ medido ao longo da seção transversal dos cristais crescidos: a) sem agitação do líquido; b) sem agitador estacionário mergulhado no líquido e com rotação acelerada do cadinho (ACRT); c) e d) com agitador estacionário mergulhado no líquido e rotação do cadinho a 30 rpm. O gradiente térmico em a), b) e c) foi de 20 – 30°C/cm e em d) 10°C/cm.



Fonte: KIM *et al*, 2006.

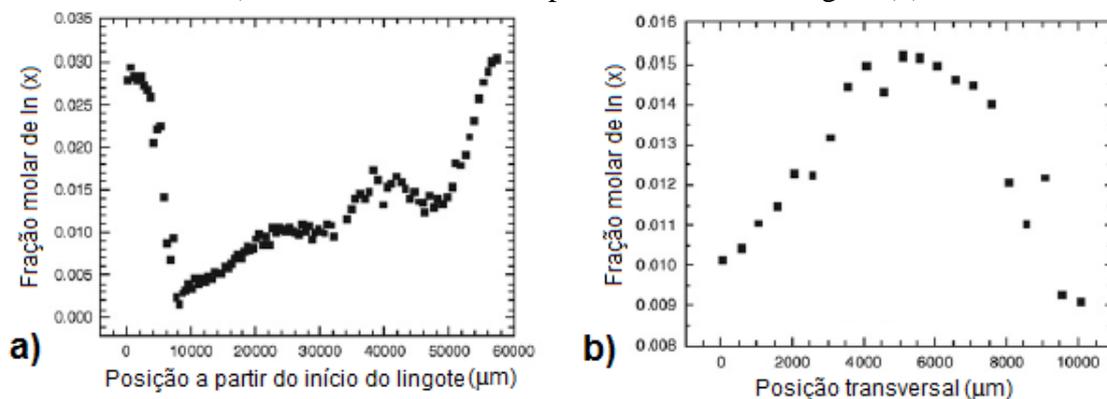
Díaz-Guerra *et al* (2009) cresceram um lingote de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, com 8,7 cm de comprimento e 1,2 cm de largura, com semente e dopado com telúrio, utilizando um forno Bridgman vertical adaptado para proporcionar uma boa mistura do líquido próximo à interface sólido-líquido através um campo eletromagnético alternado. A quantidade de Te utilizada foi de $\approx 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e a concentração nominal de In $x = 0,03$. Um sistema de marcação por pulso Peltier foi desenvolvido para investigar a forma e posição da interface durante o processo de crescimento.

A microanálise de comprimento de onda por raios X dispersivo (WDX) foi usada para determinar a composição química axial e radial do lingote e a catodoluminescência (CL) foi usada para investigar a incorporação efetiva de In dentro da liga, a natureza e distribuição de defeitos lineares, interfaciais e volumétricos que influenciam a luminescência do material e a evolução da forma das interfaces de crescimento ao longo do eixo de crescimento.

A Figura 14 a) mostra o teor de In medido em 100 pontos ao longo do eixo de crescimento. A concentração no lingote de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ diminui de um valor inicial $x = 0,03$ a um valor mínimo de cerca de $x = 0,001$. A posição deste mínimo corresponde exatamente à posição esperada na interface da semente. Em seguida, o teor de In sobe à medida que se aproxima do final do lingote ao longo do eixo de crescimento. Algumas flutuações no teor de In, correlacionadas às oscilações na curvatura da interface e à variação da mistura do líquido durante o crescimento, podem ser observadas.

A Figura 14 b) mostra o perfil de composição do In, medido ao longo um eixo radial situado a 43 mm a partir do início do lingote e perpendicular ao eixo de crescimento. O teor de In geralmente segue uma curva em forma de cúpula (abóbada). Ele é máximo nos pontos centrais, junto ao eixo axial, e diminui em direção às bordas do lingote. Foi verificado que esta segregação radial diminuiu em direção à extremidade final do lingote, o que indica uma boa mistura do líquido devido ao campo magnético alternado.

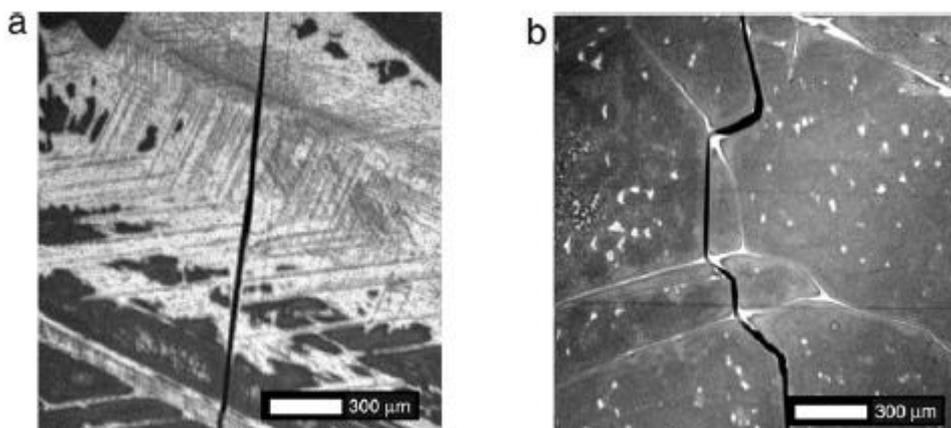
Figura 14. Perfis composicionais de In medidos utilizando WDX ao longo do eixo de crescimento do lingote (a) e ao longo de um eixo radial (perpendicular ao crescimento do eixo), localizado a 43 mm a partir do início do lingote (b).



Fonte: DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009.

Imagens obtidas por catodoluminescência (CL) representativas das duas partes, inicial e final, do lingote são mostradas na Figura 15. A Figura 15 a) mostra conjuntos de linhas paralelas, que formam ângulos de 60° ou 120° que, provavelmente, correspondem a linhas de deslizamento. A linha preta vertical que cruza a micrografia corresponde a uma interface de crescimento. O contraste observado na Figura 15 b) é típico para a segunda metade do lingote (amostra II). Além de alguns contornos de grãos mostrados pelo contraste de CL em branco, extensas regiões da área mapeada mostram uma “aparência” globular. As imagens obtidas com maior ampliação revelam pontos pretos em um fundo brilhante dentro da maioria dos glóbulos. Tal contraste é muito semelhante ao observado por Dutta *et al* (1996) e Hidalgo *et al* (2002) *apud* Díaz-Guerra *et al* (2009), nas amostras GaSb dopadas com Te, crescidas pelo método de Bridgman vertical, e tem sido atribuído à segregação de Te em torno de discordâncias.

Figura 15. Imagens CL (87 K, 20 kV) a partir da primeira metade (a) e da segunda metade (b) do lingote. As linhas verticais escuras correspondem a interfaces de crescimento.

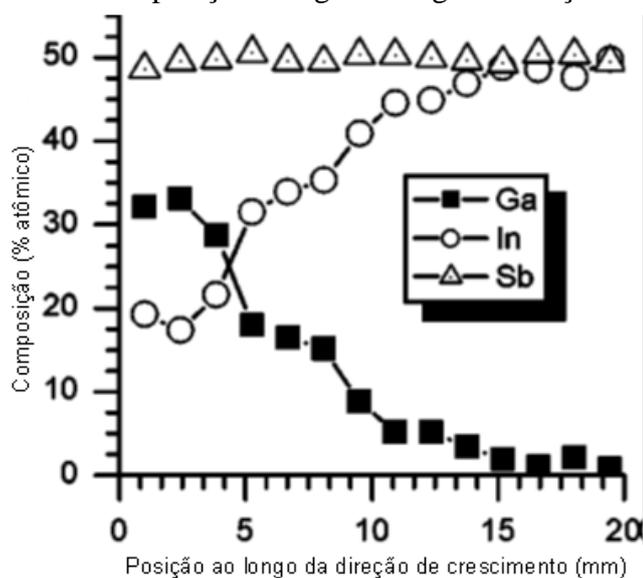


Fonte: DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009.

Pino *et al* (2004) cresceram cristais volumétricos $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, com alto teor de In ($x = 0,37$ a $x = 0,98$), dopados com telúrio (Te) pelo método de Bridgman vertical com rotação do cadinho e agitação do líquido através de um misturador estático submerso. Considerando o fato de que o GaSb não dopado tem $1 - 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ receptores e o coeficiente de segregação do Te em GaSb é 0,37 (DUTTA; OSTROGORSKY, 1999; MÜLLER, 1988 *apud* PINO *et al*, 2004) e assumindo que para a liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ o coeficiente de segregação permanece constante como no GaSb, a concentração inicial de Te no líquido foi de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a fim de se obter um lingote de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ tipo *n*.

Os resultados da microanálise por sonda eletrônica EPMA são mostrados na Figura 16. A aproximadamente 1 mm de crescimento, na primeira região do lingote a solidificar, a composição da liga corresponde a $\text{Ga}_{0,63}\text{In}_{0,37}\text{Sb}$, conforme esperado a partir do diagrama de fase pseudobinário para um líquido de composição inicial de $x = 0,75$, $\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,75}\text{Sb}$. A aproximadamente 4,5 mm de crescimento, o lingote mostrou uma composição de cerca de $\text{Ga}_{0,57}\text{In}_{0,43}\text{Sb}$ e, subseqüentemente, a composição da liga aumentou até atingir $\text{Ga}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}$ em cerca de 19 mm de crescimento, na última região do lingote a solidificar. A análise de lâminas transversais selecionadas mostrou um máximo de variação da composição radial de InSb entre 2% e 3%. A Figura 16 também mostra variação gradual da composição da liga, de 0 a 20 mm, ao longo da direção de crescimento. Este comportamento de crescimento característico pode ser atribuído a um super-resfriamento constitucional durante o crescimento devido ao aumento da concentração índio na interface sólido-líquido (DUTTA; OSTROGORSKY; GUTMANN, 1997), assim como devido ao baixo gradiente de temperatura ($5^\circ\text{C}/\text{cm}$) e alta taxa de crescimento (5 mm/h) impostos pelos parâmetros utilizados (PINO *et al*, 2004).

Figura 16. Perfil de composição da liga ao longo da direção de crescimento.

Fonte: PINO *et al*, 2004.

3.2.3 Formação de Defeitos em Cristais de Compostos Semicondutores III-V

A segregação que se instala durante o crescimento promove a alteração das propriedades dos semicondutores, de acordo com a concentração de portadores de carga elétrica e os defeitos presentes nos cristais, conduzindo a não uniformidade espacial dos atributos elétricos e ópticos, o que limita a reprodutibilidade das características dos dispositivos fabricados em um mesmo lote de substratos. O desenvolvimento da tecnologia depende fortemente da medida em que estes defeitos podem ser projetados nos materiais. Os defeitos podem ser classificados, em termos gerais, como defeitos pontuais, lineares, interfaciais e volumétricos (SWAMINATHAN; MACRANDER, 1991; RUDOLPH, 2008; FRIEDRICH, 2008 *apud* DUTTA, 2011)(HURLE e RUDOLPH, 2004; FORNARI, FRIGERI e GLEICHMANN, 1989; DUTTA, BHAT e KUMAR, 1997). Exemplos de defeitos pontuais são átomos estranhos (impurezas) e defeitos de equilíbrio (vacâncias, intersticiais e antisítios). Defeitos lineares, interfaciais e volumétricos são imperfeições cristalinas tais como discordâncias, falhas de empilhamento, contornos de grão, maclas, estrias e inclusões. Enquanto os defeitos lineares, interfaciais e volumétricos são indesejáveis, os defeitos pontuais são necessários para ajustar as propriedades (elétricas, ópticas, magnéticas, mecânicas, térmicas e nucleares) dos materiais semicondutores. A compreensão do papel de cada defeito pontual em qualquer material semicondutor hospedeiro é de significativa importância para aplicações em dispositivos. Durante o crescimento cristais volumétricos, dois objetivos principais são (1) minimizar (ou

evitar) a formação de defeitos lineares, interfaciais e volumétricos e (2) controlar a concentração de defeitos pontuais no nível necessário para aplicações em dispositivos (DUTTA, 2011).

3.2.3.1 Defeitos Nativos

Os defeitos nativos são defeitos pontuais devido às imperfeições atômicas do material. Há três tipos de defeitos nativos: vacâncias, intersticiais e antisítios. As vacâncias são sítios/locais atômicos nos quais um átomo hospedeiro de uma estrutura cristalina ideal está faltando. Por exemplo, uma vacância de gálio (V_{Ga}) em GaAs refere-se a uma imperfeição devido à falta de um átomo de gálio em seu sítio no retículo cristalino. Os defeitos intersticiais ocorrem devido aos átomos hospedeiros deslocados de seu sítio regular no cristal. Por exemplo, Ga_i refere-se a um átomo de gálio presente no interior da célula unitária, distante de seu sítio atômico real do cristal. Os defeitos antisítios ocorrem quando os átomos originais são substituídos por outro átomo hospedeiro do cristal. Por exemplo, Ga_{As} (antisítio de gálio) refere-se a um átomo de gálio ocupando um sítio de arsênio no cristal. Com base nas vacâncias, defeitos intersticiais e antisítios, há seis tipos possíveis de defeitos em compostos III – V: vacância do grupo III (V_{III}), vacância do grupo V (V_{V}), intersticial do grupo III (III_i), intersticial do grupo V (V_i), antisítio do grupo III (III_v) e antisítio do grupo V (V_{III}). Defeitos complexos são formados como um resultado de várias combinações de defeitos pontuais básicos tais $V_{\text{III}} - \text{III}_v$, $V_{\text{V}} - V_{\text{III}}$, $V_{\text{III}} - \text{III}_i$, $V_{\text{V}} - V_i$, $\text{III}_i - V_{\text{III}}$ e $V_i - \text{III}_v$ (DUTTA, 2011).

Os defeitos nativos são defeitos de equilíbrio termodinâmico. Eles sempre estão presentes em todo material, em qualquer temperatura acima zero absoluto, com concentrações variadas. Em geral, a concentração de defeitos nativos aumenta com a elevação da temperatura de crescimento. No entanto, a concentração individual dos diversos tipos de defeitos nativos é diferente e depende do material semiconductor. Uma vez que estes defeitos são fixados no cristal na temperatura de crescimento, o defeito presente com concentração mais elevada define as propriedades do material. Por exemplo, As_{Ga} é o defeito nativo dominante presente no GaAs (RUDOLPH, 2008 *apud* DUTTA, 2011), enquanto que V_{Ga} e Ga_{Sb} são os defeitos dominantes em GaSb (DUTTA, BHAT e KUMAR, 1997).

Os defeitos nativos podem existir em estados neutros ou carregados. Os defeitos nativos criam níveis de energia discretos dentro da banda proibida de energia do semiconductor. Estes níveis de energia podem ser superficiais (aceitadores ou doadores) ou profundos (armadilhas/traps). Devido ao estado carregado dos defeitos nativos em compostos III – V, cristais de alta pureza crescidos sem qualquer adição intencional de impurezas (dopantes)

apresentam concentrações de elétrons ou lacunas maiores que suas densidades de portadores de cargas intrínsecos. O tipo de condutividade elétrica (tipo p ou tipo n) é decidido através da configuração do defeito nativo dominante no material. O sítio atômico no retículo cristalino onde o defeito é formado decide o estado carregado. Os defeitos V_{III} , III_{V} e V_{I} atuam como aceitadores. Por outro lado, os defeitos V_{V} , III_{I} e V_{III} atuam como doadores. Os tipos de condutividade dos compostos binários III – V, não dopados, estão listados na Tabela 2. As condições de crescimento tais como sobrepressão do grupo V, composições não estequiométricas do líquido e temperatura de crescimento afetam a concentração de defeitos nativos nos cristais (FORNARI, FRIGERI e GLEICHMANN, 1989). Uma vez que a concentração de defeitos nativos é dependente da temperatura de crescimento, a concentração de defeitos ao longo do comprimento do cristal permanece constante nos compostos binários (DUTTA, 2011).

Tabela 2. Concentrações de elétrons e lacunas à temperatura ambiente em compostos binários III – V não dopados e dopados intencionalmente (tipo n e p).

Material	Não dopado (portadores de carga na faixa de cm^{-3})	Dopantes tipo n (portadores de carga na faixa de cm^{-3})	Dopantes tipo p (portadores de carga na faixa de cm^{-3})
GaAs	Tipo n semi-isolante	Si ($5 \times 10^{17} - 3 \times 10^{18}$) Te ($5 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18}$) Cr (semi-isolante)	Zn ($5 \times 10^{16} - 3 \times 10^{19}$)
InP	Tipo n ($8 \times 10^{14} - 5 \times 10^{17}$)	S ($5 - 8 \times 10^{18}$) Sn ($2 \times 10^{17} - 1 \times 10^{19}$) Fe (0,1 – 1)	Zn ($8 \times 10^{17} - 8 \times 10^{18}$)
GaP	Tipo n ($4 - 5 \times 10^{16}$)	S ($2 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18}$)	Zn ($1 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18}$)
InSb	Tipo n ($3 - 5 \times 10^{16}$)	Te ($7 \times 10^{14} - 4 \times 10^{18}$)	Cd ($2 \times 10^{14} - 3 \times 10^{18}$) Ge ($1 \times 10^{15} - 5 \times 10^{18}$)
InAs	Tipo n ($1 - 3 \times 10^{16}$)	S ou Sn ($1 \times 10^{17} - 3 \times 10^{18}$)	Zn ($5 \times 10^{16} - 5 \times 10^{18}$)
GaSb	Tipo p ($1 - 2 \times 10^{16}$)	Te ($1 \times 10^{15} - 4 \times 10^{18}$)	Zn ($2 - 5 \times 10^{18}$) Si ou Ge ($3 \times 10^{17} - 1 \times 10^{19}$)

Fonte: DUTTA, 2011.

3.2.3.2 Impurezas Dopantes

A presença de impurezas de determinadas categorias é essencial para ajustar as propriedades dos materiais semicondutores para uma variedade de aplicações. A incorporação de espécies selecionadas de impurezas, em concentração altamente controlada, em cristais semicondutores é conhecida como dopagem. A dopagem muda as propriedades elétricas dos materiais semicondutores tais como a condutividade, o tipo de portadores de carga (lacunas ou

elétrons), a densidade e a mobilidade dos portadores. Dependendo da condutividade e do tipo de portador de carga líquida, os semicondutores são classificados como material tipo n , tipo p e semi-isolante. A Tabela 2 lista os elementos dopantes utilizados para cristais volumétricos III – V. Os elementos do grupo VI (S, Se e Te) são usados como elementos dopantes para o crescimento de compostos III – V tipo n . Estes elementos ocupam os sítios atômicos dos elementos do grupo V (P, As e Sb) no cristal. Os elementos do grupo II (Zn, Cd, Be e Mg) são usados como dopantes para o crescimento de compostos III – V do tipo p . Estes elementos ocupam os sítios atômicos do grupo III (Al, Ga e In) no cristal. Os elementos do grupo IV (C, Si, Ge e Sn) são anfotéricos por natureza. Eles podem formar o material tipo n ou tipo p . Tipicamente, eles tendem à auto-compensação, com algumas exceções. No caso de compostos semi-isolantes, os metais de transição (Cr e Fe) são usados como dopantes. O coeficiente de segregação do dopante durante o crescimento define a concentração de dopante incorporado no cristal ao longo da direção de crescimento. A posição do nível discreto de energia (associada ao dopante) dentro da banda proibida de energia do semicondutor define o tipo e as propriedades de transporte dos portadores de carga. Os defeitos nativos desempenham um papel importante na limitação da concentração e dos sítios atômicos de impurezas intencionais (dopantes) que são incorporadas nos materiais semicondutores para ajustar as propriedades elétricas. As estruturas de defeitos complexas são formadas através da interação entre as impurezas dopantes e os defeitos nativos. Os efeitos de auto-compensação limitam a concentração de dopantes e o tipo de condutividade elétrica do material (DUTTA, 2011).

3.2.3.3 Defeitos Estruturais

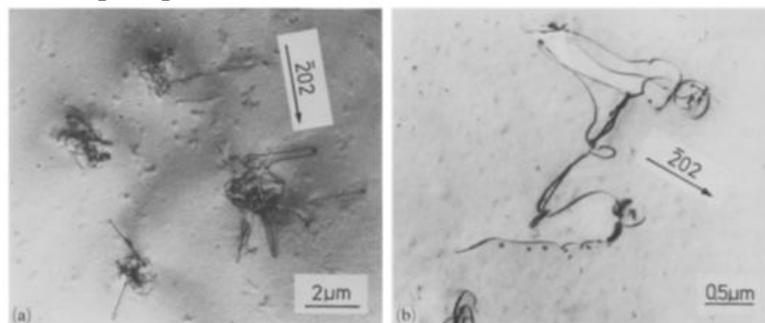
Ao contrário dos defeitos nativos, os defeitos lineares, interfaciais e volumétricos tais como discordâncias, contornos de grão, maclas, trincas e estrias por impurezas não são defeitos de equilíbrio termodinâmico (HURLE e RUDOLPH, 2004; RUDOLPH, 2008 *apud* DUTTA, 2011). Desta forma, estes defeitos podem ser reduzidos ou evitados durante o crescimento de cristais através da otimização das condições de crescimento (DUTTA, 2011).

3.2.3.3.1 *Discordâncias, Maclas e Inclusões*

As discordâncias são geradas em cristais volumétricos durante o crescimento devido a uma variedade de fatores tais como tensão térmica, acúmulo de defeitos pontuais formando *loops* de discordâncias prismáticos, como os encontrados por Doerschel (1994) em GaSb

(Figura 17), falhas de empilhamento devido ao excesso de átomos de impurezas precipitando como falhas extrínsecas, etc. A presença de discordâncias no substrato leva a dispositivos de má qualidade e à rápida degradação do seu desempenho com o tempo (DUTTA, 2011).

Figura 17. Micrografias de transmissão eletrônica, de campo claro, de a) grupo de aglomerados de discordâncias e b) *loop* isolado de discordâncias contornado por microprecipitados e discordâncias em linha em GaSb:Se.



Fonte: DOERSCHEL, 1994.

Apesar da formação de discordâncias ser evitável, até o momento, apenas cristais-padrão de silício e germânio foram crescidos livres destes defeitos. Isto ocorre porque em cristais compostos a situação é muito mais complexa devido à uma quantidade maior de defeitos pontuais intrínsecos e menor tensão de cisalhamento resolvida crítica (CRSS), aumentando nitidamente a mobilidade e a probabilidade de multiplicação de discordâncias.

Durante o resfriamento de um cristal em crescimento, dentro de um campo de temperatura, o desenvolvimento da densidade de discordâncias está correlacionado diretamente à tensão termomecânica induzida pela não linearidade da temperatura dentro do cristal. Para minimizar a tensão elástica e conseqüentemente a densidade de discordâncias, é necessário atingir gradientes térmicos uniaxiais baixos. Células ou aglomerados de discordâncias não são observados sob baixo gradiente térmico linear, condições de crescimento estequiométrico e interface sólido-líquido aproximadamente plana.

Como as discordâncias são defeitos lineares, não podem começar ou terminar dentro do cristal, exceto na forma de *loops*. De acordo com o ângulo entre a linha da discordância e o vetor de Burgers b , há dois tipos primários de discordâncias: em cunha e em hélice, com ângulos de 90° e 0° , respectivamente. Discordâncias mistas são combinações intermediárias entre elas (RUDOLPH, 2010). Na estrutura zincoblenda aparecem discordâncias de 30° e 60° dentro dos planos $\{111\}$, com vetor de Burgers $b = a_0/\sqrt{2}$ ao longo das direções $\langle 110 \rangle$, onde a_0 corresponde ao parâmetro de rede (SCHLOSSMACHER e URBAN, 1992). Discordâncias podem ser geradas pelo mecanismo de Frank devido ao colapso de aglomerações de vacâncias por

camadas intersticiais ou desajustes de interface entre inclusões e a matriz. A probabilidade de ocorrência destes defeitos aumenta em materiais não estequiométricos. As discordâncias podem mover-se dentro de um plano de deslizamento na direção de b (cunha) ou perpendicular a b (hélice) ou em determinado ângulo (30° ou 60°) ou ainda mover-se de um plano de deslizamento para outro. A escalada é o movimento de discordâncias perpendicular ao plano de deslizamento e, usualmente, é o processo dominante em altas temperaturas. Como ele é termicamente ativado, depende da difusividade de vacâncias e átomos intersticiais (RUDOLPH,2010).

Os emaranhados de discordâncias, uma vez nucleados, podem propagar-se por todo o cristal em crescimento, tipicamente paralelos à direção de solidificação. Os aglomerados que não se originam próximos a inclusões, formam-se em sua maioria, em frentes de crescimento côncavas (KLAPPER, 2000). Wang et al (1987) atribuem a formação destes emaranhados a variações localizadas de composição, isto é, flutuações estequiométricas, as quais criam fontes de discordâncias através de aglomeração de vacâncias. A probabilidade de formação dos aglomerados de discordâncias reduz-se com a planicidade da frente de solidificação (RUDOLPH,2010).

As discordâncias devido à tensão térmica podem ser reduzidas através de um baixo gradiente térmico na interface sólido-líquido. As condições de crescimento propostas para obter cristais III – V de grande diâmetro, sem discordâncias, incluem: baixo gradiente térmico; interface sólido – líquido plana; sementes sem discordâncias e com o mesmo diâmetro do cristal final; controle estequiométrico do líquido para reduzir os defeitos intrínsecos, ausência de super-resfriamento constitucional e redução das flutuações de pressão (RUDOLPH, 2010; DUTTA, 2011).

Embora a maioria dos esforços em relação ao crescimento de cristais tenha sido dedicada à redução da densidade de discordâncias nos cristais, a eliminação de outros defeitos (contornos de grão, maclas, trincas e inclusões) é igualmente importante para melhorar o rendimento de substratos em grau de dispositivo. O crescimento policristalino (contornos de grão) devido à nucleação secundária aleatória nas paredes do cadinho, durante o crescimento Bridgman vertical é um fenômeno comum. O uso de encapsulante tal como B_2O_3 fornece uma fina camada entre o cadinho e o cristal, durante o processo de crescimento Bridgman, evitando assim a possibilidade de nucleação nas paredes do cadinho e a consequente formação policristalina. O encapsulante líquido também absorve óxidos nativos e outras impurezas da superfície da matéria-prima, proporcionando assim uma interface semente-líquido limpa durante o crescimento Czochralski (DUTTA, 2011).

Diversas condições de crescimento favorecem a formação de maclas: instabilidades na temperatura com refusão da interface, presença de impurezas, partículas estranhas na superfície do líquido, interface de contato com molhamento completo em relação às paredes do recipiente e instabilidade morfológica da frente de cristalização (RUDOLPH, 2010). Em semicondutores de estrutura zincoblenda, as maclas são constituídas por um par de linhas paralelas, as quais usualmente são coerentes e estão alinhadas com os planos $\{111\}$. As maclas podem ser formadas por auto-nucleação durante o crescimento do cristal ou induzidas por tensão, quando a tensão de cisalhamento excede a tensão crítica para formação de maclas. A auto-nucleação e formação de maclas, durante o crescimento, é favorecida em detrimento à formação policristalina, visto que a energia interfacial entre a matriz e a macla é menor do que a associada à formação de contornos de grãos (DUROSE e RUSSEL, 1990; SHEN *et al*, 1998).

As maclas podem ser eliminadas durante o crescimento Bridgman otimizando o ângulo cônico da ampola/cadinho e usando uma semente com o mesmo diâmetro do cristal (DUTTA, 2011). Krishan *et al* (2004) verificaram que uma ampola de ângulo cônico $\approx 30^\circ$ foi a melhor para obter cristais com menos defeitos, visto que um ângulo cônico maior aumenta a perda de calor por radiação a partir da extremidade inferior da ampola para as regiões mais frias do forno, o que resulta numa diferença de temperatura axial elevada e conseqüentemente na formação de defeitos no cristal. O diâmetro de ampola de 1 cm foi o mais adequado para o crescimento de cristais com menor densidade de defeitos. O crescimento com diâmetros de ampolas menores que 0,8 cm ou maiores que 1,1 cm levou à formação de policristais (ROY; BASU, 1990 *apud* KRISHAN, 2004), devido à condução de calor não uniforme e ao efeito da parede, respectivamente (DUTTA; BHATT, 1997 *apud* KRISHAN, 2004).

As inclusões são formadas através da captura de gotículas fundidas, bolhas de gás ou partículas estranhas a partir da camada de difusão adjacente à interface de crescimento e enriquecida pelo soluto rejeitado. As localizações preferenciais são ângulos de reentrância dos contornos de grãos e maclas que cruzam a interface (RUDOLPH, 2010). As inclusões de gotículas fundidas devido a composições não estequiométricas apresentam uma gênese de cristalização dentro da matriz já solidificada. Muitas vezes são incorporadas na forma de um poliedro negativo formado por planos adjacentes $\{111\}$ da rede zincoblenda (RUDOLPH *et al*, 1995). Essencialmente duas medidas evitam a formação de inclusões: o crescimento próximo à estequiometria e abaixo da velocidade crítica. Outras medidas adicionais como a agitação do líquido para diluir as camadas de difusão de impurezas também podem ser efetivas (RUDOLPH, 2010).

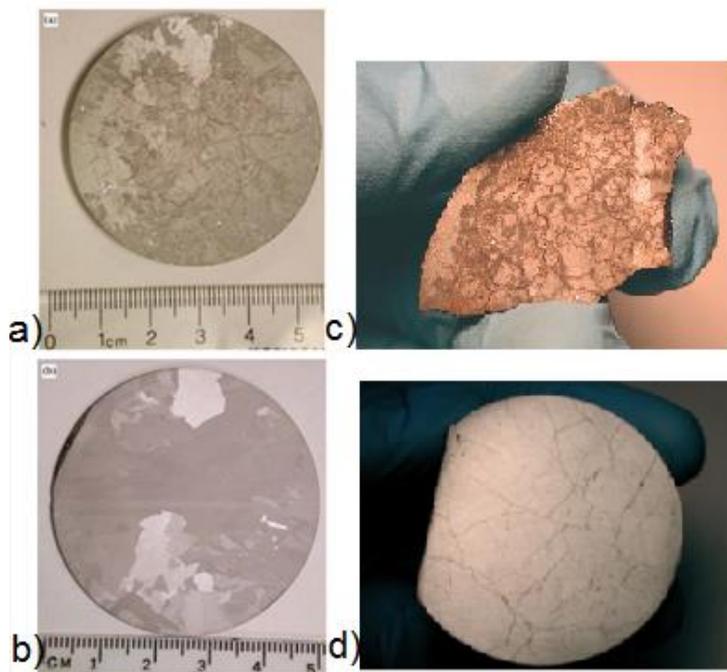
Krishan *et al* (2004) verificaram que a baixa velocidade de deslocamento vertical da ampola ($< 3\text{-}4\text{ mm/h}$) e o conseqüente gradiente térmico axial reduzido (14°C/cm) favorece a formação de cristais monocristalinos, livres de maclas e com baixa densidade de discordâncias ($7 \times 10^4\text{cm}^{-2}$), pois diminui a intensa convecção no líquido, conduzindo a uma melhor homogeneidade cristalina e evitando a formação de inclusões de In.

3.2.3.3.2 Trincas

Há duas origens para a formação de trincas ou fissuras em cristais III – V ternários: o super-resfriamento constitucional e o gradiente de tensão. Independentemente de suas origens, as trincas nos cristais tornam as lâminas completamente inutilizáveis para qualquer aplicação e não podem ser eliminadas por recozimento térmico do lingote sólido. Desta forma, a sua formação deve ser evitada durante o crescimento do cristal (DUTTA, 2011).

A formação de fissuras (microscópicas) em decorrência do super-resfriamento constitucional ocorre se a taxa de crescimento for superior ao valor crítico. Devido à mudança contínua de composição do líquido, a taxa de crescimento do cristal está limitada a uma velocidade na qual o soluto acumulado próximo à interface de crescimento possa ser homogeneizado com a massa fundida. O super-resfriamento constitucional ocorre próximo à interface sólido – líquido resultando em flutuações composicionais microscópicas súbitas. Isto leva a alterações cristalográficas de tamanho e orientação dos grãos, bem como a transição de um mono para um policristal. A diferença entre os parâmetros de rede e os coeficientes de expansão térmica das diversas composições de ligas presentes na região de flutuação composicional introduz tensões espaciais consideráveis. Isto conduz, invariavelmente, à fissura dos cristais, conforme demonstrado na Figura 18 a) e c). As regiões com mudança brusca de composição, em direção ao final do cristal, estão mais propensas ao super-resfriamento constitucional e à formação de fissuras. As trincas microscópicas podem ser eliminadas evitando o super-resfriamento constitucional durante o crescimento (Figura 18 b)) (DUTTA, 2005;2008).

Figura 18. (a) $Ga_{0,7}In_{0,3}Sb$ e (c) $Ga_{0,4}In_{0,7}Sb$ policristalino com microfissuras devido ao super-resfriamento constitucional, (b) lâmina de $Ga_{0,68}In_{0,32}Sb$ policristalino sem microfissuras e (d) $Ga_{0,95}In_{0,05}Sb$ policristalino com microfissuras devido ao gradiente de tensão.



Fonte: DUTTA, 2005; 2008.

Sob condições normais, o processo de crescimento é dominado por uma camada limite estacionária (ou de difusão) de espessura δ , para além da qual, a agitação da massa líquida assegura uma composição homogênea do líquido. Dentro da camada limite, a concentração de soluto acumulado muda continuamente, começando a partir da superfície do cristal até o fim da camada limite (BURTON, PRIM e SLICHTER, 1953; TILLER *et al*, 1953). A supersaturação na camada limite resulta em nucleações indesejadas e na formação de policristais (DUTTA, 2008; BACHMANN *et al*, 1979 *apud* DUTTA, 2005). O super-resfriamento constitucional poderia ser evitado aumentando a taxa de mistura do soluto acumulado na camada limite com o restante do líquido, e através disto, reduzir a espessura da camada limite de difusão (DUTTA, 2008, 2010; KIM *et al*, 2006; DUTTA, MILLER, 2003 *apud* DUTTA, 2005). Isto poderia ser realizado aumentando o gradiente de temperatura ao longo da interface sólido – líquido, diminuindo a taxa de crescimento do cristal e usando convecção forçada no líquido. Existem limitações a cada um destes processos. Elevados gradientes térmicos conduzem a flutuações na temperatura que, quase inevitavelmente, produzem estrias de impurezas no cristal crescido. Além disto, aumentam a curvatura da interface, conduzindo a perfis de composição radiais heterogêneos. Baixas taxas de crescimento aumentam a duração do crescimento do cristal, o que é indesejável. A mistura forçada tem suas próprias limitações tais como padrões de fluidos

complexos e flutuações associadas de temperatura e soluto (DHANARAJ *et al*, 2010; DUTTA, 2011). Em geral, tem-se observado que com a agitação do líquido, a densidade de microfissuras nos cristais diminui significativamente, mas não podem ser totalmente eliminadas. O crescimento controlado por difusão parece ser o único meio de eliminar completamente as microfissuras nos cristais (DUTTA, 2005).

A formação de fissuras (macroscópicas) (Figura 18 d)) também tem sido observada devido ao gradiente de tensão de desajuste macroscópico do cristal. Ao longo da direção de crescimento, a mudança contínua de composição da liga está associada com alterações no parâmetro de rede e no coeficiente de expansão térmica. Se a taxa de mudança (gradiente de desajuste) excede determinado valor (1 – 2%), a tensão é relaxada através da formação de uma trinca macroscópica. Ao contrário das trincas microscópicas correlacionadas ao super-resfriamento, não podem ser observadas flutuações na composição ou mudanças na estrutura dos grãos nas regiões com trincas macroscópicas. As trincas correlacionadas ao desajuste de tensão podem ser eliminadas garantindo mudanças gradativas na concentração da liga ao longo da direção de crescimento, de modo a reduzir o gradiente de tensão. No caso de cristais com concentração de liga homogênea ao longo da direção de crescimento, não foram observadas trincas devido ao desajuste de tensão. Mesmo que o gradiente de desajuste permaneça inferior a 1%, há possibilidade de formação de fissuras devido ao intenso gradiente térmico no sólido ou o resfriamento rápido do cristal crescido (DUTTA, 2008; 2011).

3.2.4 Propriedades Ópticas e Elétricas em Cristais de Compostos Semicondutores III-antimônio

Os semicondutores de antimônio de gálio constituem um material interessante tanto da perspectiva fundamental, quanto aplicada. Os compostos GaSb e co-relacionados permanecem até hoje relativamente inexplorados, em comparação a outros semicondutores III-V binários. Apesar de diversas pesquisas sobre dispositivos optoeletrônicos utilizando heteroestruturas baseadas em GaSb terem sido feitas (QIU *et al*, 2006; AMARIEI *et al*, 2005; WANG, SHIAU, 2004; FRAAS *et al*, 2003; RIECH *et al*, 2001 *apud* TIRADO-MEJÍA *et al*, 2008) permanecem muitos problemas em relação ao crescimento de camadas epitaxiais com qualidade para dispositivos. Por isso, o estudo sobre monocristais utilizados como substratos, com diferentes concentrações de dopagem, torna-se essencial para a fabricação de dispositivos de alto desempenho.

Pesquisas realizadas durante as últimas décadas têm sido dedicadas principalmente à compreensão da natureza e da origem dos receptores residuais, que são os fatores limitantes tanto para os estudos fundamentais quanto para aplicações em dispositivos. Nominalmente, o GaSb não dopado apresenta concentração de lacunas de $1 - 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e é do tipo p devido a impurezas aceitadoras nativas de fundo, que podem ser identificadas nos espectros de fotoluminescência (PL) à baixa temperatura, através de transições envolvendo bandas e pares doador-receptor. Esses receptores nativos estão relacionados com a deficiência de Sb (V_{Sb}), vacâncias de Ga (V_{Ga}), Ga em sítios Sb com natureza ionizável dupla e complexos $\text{Ga}_{\text{Sb}}V_{\text{Ga}}$ (TIRADO-MEJÍA *et al*, 2008).

As propriedades de defeitos em GaSb não dopado foram pesquisadas por Hu *et al* (2004) por espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PAS) e pela técnica de ampliação Doppler coincidente (CDB). Eles identificaram defeitos tipo vacância de gálio (V_{Ga}), os quais foram eliminados mediante recozimento das amostras. Além disso, confirmaram as previsões teóricas de Saarinen, Hautojaevi e Corbel (1997) *apud* Hu *et al* (2004) de que vacâncias de antimônio (V_{Sb}) apresentam carga positiva em materiais tipo p . As medidas CDB também demonstraram que os defeitos de antisítio de gálio (Ga_{Sb}) não foram eliminados com o recozimento em temperaturas de até 520°C e que o mesmo defeito está presente em GaSb dopado com telúrio. Visto que as vacâncias de gálio (V_{Ga}) foram eliminadas com o recozimento e a concentração de lacunas não diminuiu, Hu *et al* (2004) e Shao *et al* (2007) atribuem a condutividade tipo p do GaSb não dopado aos defeitos antisítio de gálio (Ga_{Sb}) duplamente ionizável. O mesmo foi ratificado por Shaw (2003) ao fazer um estudo comparativo dos resultados de auto-difusão obtidos por Bracht *et al* (2000) e Weiler e Mehrer (1984).

Segundo Bracht *et al* (2000), em estudos sobre a difusão de Ga e Sb, foi obtido um valor muito baixo relativo à difusão de Sb devido à supressão de defeitos pontuais necessários para que ela ocorra. Supondo que Ga e Sb se difundam em suas respectivas subredes, em condições ricas em gálio, a formação de Ga intersticial (Ga_i), antisítios de gálio (Ga_{Sb}) e vacâncias de Sb (V_{Sb}) é favorecida. Assumindo que V_{Sb} seja instável e sofra um processo de relaxamento, no qual um átomo adjacente de Ga se move para a vacância de antimônio e assim, cria-se um defeito de antisítio (Ga_{Sb}) e uma vacância de gálio (V_{Ga}). Desta forma, as vacâncias de Sb são suprimidas, justificando a baixa difusão do antimônio na rede, através deste defeito nativo.

Segundo Bliss e Becla (2008), o defeito nativo em $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ parece ser o mesmo defeito estequiométrico encontrado no binário GaSb, identificado como o antisítio de gálio, Ga_{Sb} . Este antisítio de gálio é um receptor de elétrons que, em altas concentrações, contribui com a absorção por portadores de carga livres em comprimentos de onda do infravermelho. A

fim de aumentar a transparência de cristais GaInSb na faixa do IR, o número destes defeitos estequiométricos deve ser minimizado.

Os semicondutores compostos a partir dos binários GaSb e InSb têm propriedades elétricas interessantes devido aos defeitos eletricamente ativos nativos e, por conseguinte, o sistema de liga mista $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ é fundamentalmente importante para o estudo da engenharia de defeitos. O GaSb não dopado é sempre do tipo p por natureza, principalmente devido à concentração elevada ($\approx 10^{17}/\text{cm}^3$ a 300 K) de defeitos antisítio de gálio. Por outro lado, o InSb não dopado sempre é do tipo n , com concentração de portadores de $\approx 2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ a 300 K, possivelmente devido à presença de vacâncias de antimônio (V_{Sb}). As técnicas para reduzir a concentração de receptores nativos em GaSb incluem a compensação por impurezas doadoras e a difusão de lítio. Esta redução da concentração de defeitos nativos, tanto em GaSb quanto em InSb, resulta na melhoria das propriedades ópticas destes materiais.

Visto que os dois binários GaSb e InSb possuem configurações de defeitos que originam tipos de condutividade oposta, a mudança da composição da liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ resulta numa alteração na concentração de cada um destes defeitos, mesmo sem o uso de dopantes. Por exemplo, a diminuição da concentração de lacunas em ligas ricas em gálio ($x < 0,5$) ocorre pela combinação de dois efeitos: (i) à redução da temperatura de crescimento da liga, com o aumento do teor de índio (super-resfriamento constitucional) e (ii) à compensação de receptores nativos por doadores nativos, a partir do incremento de índio na liga. A mobilidade nesta composição de liga ($x < 0,5$) não se modifica. Em ligas ricas em In ($x > 0,5$) a concentração de elétrons, que se torna muito próxima da concentração de portadores intrínsecos, e a mobilidade aumentam com o incremento do teor de índio (KIM *et al*, 2005).

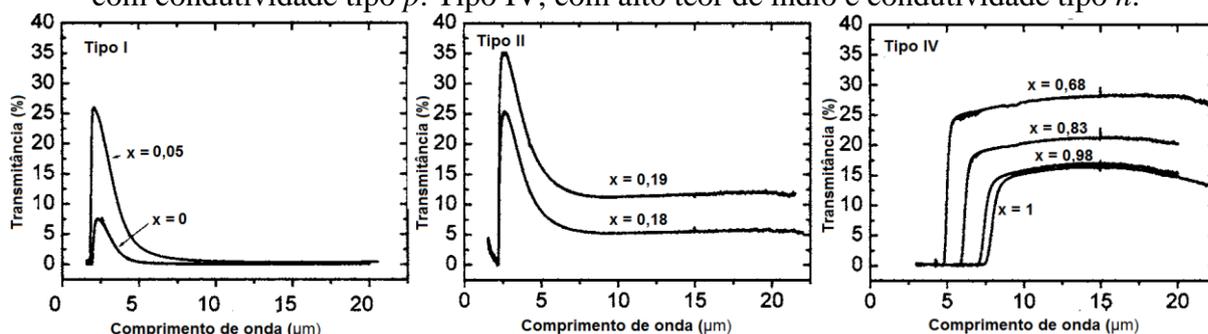
Kim *et al* (2005), em seu estudo pioneiro sobre a transmissão no infravermelho (até 25 μm) abaixo da banda proibida de energia de cristais volumétricos $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, verificaram que esta transmissão é limitada pela presença de defeitos nativos, tais como antisítios e vacâncias encontradas nos compostos III-V baseados em antimônio. Para as composições de liga de ricas em gálio ($x < 0,5$ em $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$), os cristais exibem condutividade tipo p , com uma maior concentração de receptores na rede. Neste caso, os cristais exibem espectros nos quais a transmitância aumenta com a redução de receptores nativos na rede, ou seja, com o incremento de In. Para $x > 0,5$ (composições de liga ricas em índio), os cristais exibem condutividade tipo n , com um aumento da concentração de doadores nos cristais. Nesta faixa de composição, a transmitância é reduzida com o incremento da concentração de elétrons. Devido à compensação doador-receptor, cristais com composições de liga na faixa de $x = 0,5 - 0,7$, próximo à transição $p - n$, exibem elevada transmissão óptica numa ampla faixa de comprimentos de onda (até 22

μm) (KRISHAN *et al.*, 2004; KIM *et al.*, 2005; BLISS e BECLA, 2008). A transição intrabanda de lacunas superficiais para lacunas profundas dentro da banda de valência e a absorção por elétrons livres da banda de condução foram considerados os dois processos de absorção dominantes (KIM *et al.*, 2005).

Bliss e Becla (2008) e Goza *et al.* (2011) verificaram que quanto maior o teor de índio na liga, maior o comprimento de onda de corte, que corresponde ao máximo da derivada da curva de transmitância, conduzindo a bandas proibidas de energia mais reduzidas.

Os espectros ópticos de transmitância de ligas $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, não dopadas, foram classificados em três tipos por Chandola *et al.* (2005), representados na Figura 19. O tipo I corresponde a ligas ricas em gálio, com $x \sim 0$, nas quais a transmitância aumenta próximo à banda proibida de energia e, imediatamente decresce, aproximando-se de zero para comprimentos de onda acima de $10 \mu\text{m}$. O tipo II constitui uma variação do tipo I, cuja diferença está na magnitude da transmitância em comprimentos de onda maiores, que neste caso difere de zero, tornando-se cada vez maior a medida que a fração molar de gálio diminui, ou seja, quando x aumenta. O tipo IV é constituído por amostras cuja fração molar de índio (x) é maior que a de gálio. Neste caso, com condutividade tipo n , há um decréscimo na transmitância em comprimentos de onda maiores e com o incremento do teor de índio na liga.

Figura 19. Espectros FTIR de lâminas de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ com diferentes composições de índio (x). Tipo I (à esquerda) com baixo teor de índio, tipo II (central) com maior teor de índio, ambos com condutividade tipo p . Tipo IV, com alto teor de índio e condutividade tipo n .



Fonte: CHANDOLA *et al.*, 2005.

A concentração residual de lacunas nas amostras ricas em gálio (tipo I e II) é muito maior que a concentração de portadores intrínsecos e estas amostras são definitivamente tipo p . A contribuição de elétrons à absorção óptica é desprezível, considerando sua baixa concentração. O mecanismo de absorção dominante é o devido às lacunas, a saber, espalhamento entre bandas de valência e absorção por lacunas livres. Em comprimentos de onda mais curtos, a absorção é dominada pelo espalhamento entre bandas de valência, o qual

aumenta com o comprimento de onda, atinge um máximo e então decresce para comprimentos de onda mais longos. A absorção por lacunas livres é desprezível para comprimentos de onda mais curtos, mas aumenta em magnitude em comprimentos de onda mais longos.

Para as amostras intrínsecas ou próximas ao intrínseco (tipo IV), são considerados os efeitos de absorção por elétrons e lacunas. A absorção óptica por lacunas diminui com o aumento do comprimento de onda ou o decréscimo da energia, enquanto que a contribuição dos elétrons aumenta com o comprimento de onda. Estes comportamentos antagônicos reduzem a taxa de acréscimo do coeficiente de absorção em comprimentos de onda mais longos e tornam-no constante num extenso espectro do infravermelho médio (*mid-IR*). Quando a composição de índio aumenta de $x = 0,5$ para $x = 1$, a concentração total de portadores aumenta e a absorção óptica, da mesma forma. Portanto é esperado que amostras não dopadas apresentem transmitância máxima à radiação inferior à banda proibida de energia quando estiverem bem compensadas, ou seja, $x \sim 0,5$ (CHANDOLA *et al*, 2005).

3.2.4.1 Características Ópticas e Elétricas de Antimoniato de Gálio Dopado com Telúrio

Uma das principais limitações do GaSb como substrato para aplicações tecnológicas é a elevada resistividade e baixa transparência ao infravermelho em comprimentos de onda abaixo da banda proibida de energia. Para alcançar este propósito, é necessário compensar os defeitos nativos presentes no GaSb, que o tornam tipo *p*: vacâncias de gálio (V_{Ga}) e antisítios de gálio em antimônio (Ga_{Sb}). Uma das alternativas é a apropriada dopagem com telúrio (CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005).

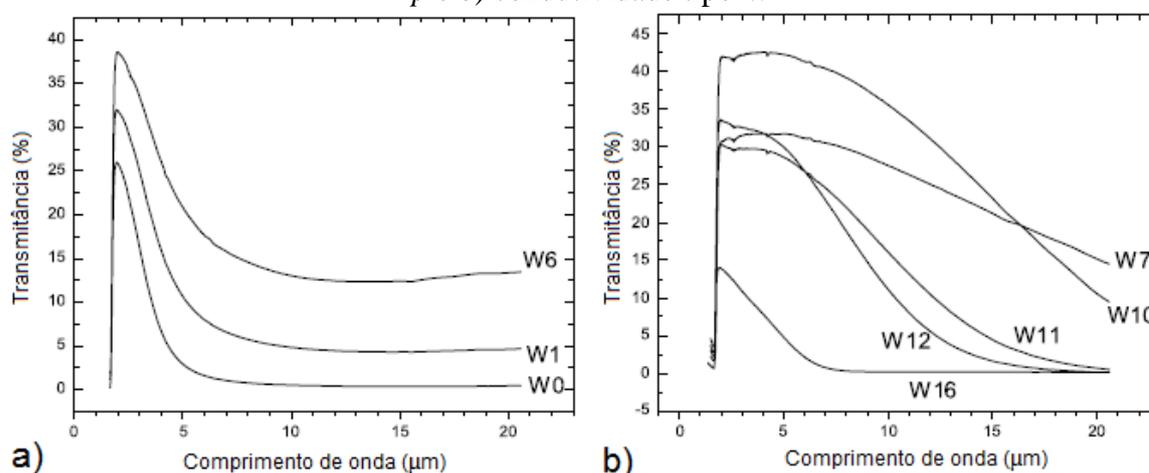
Dopantes do grupo 16, como o telúrio, que contribuem com um elétron a mais para a rede binária GaSb, quando adicionados em quantidades superiores a $10^{17} - 10^{18}$ átomos/cm³, modificam a condutividade do GaSb para tipo *n*, ou seja, o número de cargas negativas torna-se maior que o número de cargas positivas. O principal objetivo da inclusão de Te em cristais de GaSb é reduzir a resistividade elétrica e diminuir os defeitos como discordâncias (VORONINA *et al*, 2002 *apud* TIRADO-MEJÍA *et al*, 2008; JI *et al*, 2008; NICOARA *et al*, 2000). A redução da densidade de discordâncias ou *etch pits* (EPD) com o incremento da concentração de telúrio na liga é atribuída ao endurecimento da rede cristalina (*lattice hardening*) (REIJNEN, BRUNTON; GRANT, 2005). Além disso, evidências comprovam que o telúrio, por ser mais eletronegativo que o Ga, neutraliza o complexo $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$. O Te remove o Ga em sítios Sb (Ga_{Sb}), forçando o Ga a reocupar vacâncias de Ga. Porém, quando o telúrio é usado em nível elevado, é possível que algumas vacâncias de Ga diminuam, mas a inclusão de

átomos de Te como substitucionais, afeta a qualidade cristalina do sistema (TIRADO-MEJÍA *et al*, 2008). Padrões de discordâncias foram observados por Doerschel (1994) quando o teor de Te excedeu $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. No caso da rede cristalina InSb, Berus *et al* (1984) afirmam que os elementos do grupo 16 são incorporados substitucionalmente, ocupando os sítios de antimônio. Nestas posições eles são doadores superficiais formando uma banda de impureza que se sobrepõe à banda de condução em concentrações acima de 10^{16} cm^{-3} (BERUS *et al*, 1984).

Pino, Ko e Dutta (2004) e Chandola, Pino e Dutta (2005) cresceram um lingote de GaSb dopado com telúrio pelo método Bridgman vertical, com rotação do cadinho e inserção de um misturador estático submerso no líquido e caracterizaram suas propriedades elétricas e ópticas. A quantidade de Te utilizada foi de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e sua concentração variou ao longo do cristal, considerando seu coeficiente de segregação $k_0 = 0,37$.

A Figura 20 a) e b) apresenta os espectros de transmissão óptica de lâminas do cristal (W0 a W16), obtidos por FTIR, de amostras do tipo *p* e *n*, respectivamente, dependendo da concentração de telúrio presente.

Figura 20. Espectros FTIR de lâminas de GaSb dopado com telúrio a) com condutividade tipo *p* e b) condutividade tipo *n*.



Fonte: CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005.

No caso das amostras GaSb tipo *p*, a transmitância atinge um máximo à banda proibida de energia e, imediatamente decresce, aproximando-se de um valor constante para comprimentos de onda maiores, como pode ser observado na Figura 20 a). A magnitude desta transmitância torna-se cada vez maior à medida que o teor de telúrio aumenta (W0 a W6). As amostras do tipo *n* apresentam um espectro no qual a transmitância atinge um máximo próximo à banda proibida de energia intrínseca, mantém-se constante até determinado comprimento de

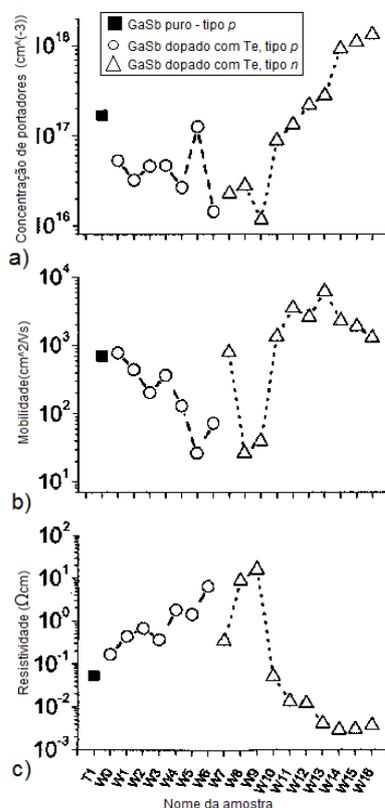
onda e, em seguida, decresce rapidamente, como pode ser observado na Figura 20 b). A faixa de transmitância constante reduz com o incremento de telúrio (W7 a W16). A transmitância teórica máxima do GaSb é de 49% (CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005).

Nas amostras tipo *p* o mecanismo de absorção óptica dominante é o devido às lacunas, a saber, absorção entre bandas de valência e absorção por lacunas livres. Em comprimentos de onda mais curtos, a absorção é dominada pela absorção entre bandas de valência, a qual aumenta com o comprimento de onda, atinge um máximo e então decresce para comprimentos de onda mais longos. A absorção por lacunas livres é desprezível para comprimentos de onda mais curtos, mas aumenta em magnitude em comprimentos de onda mais longos. O incremento do teor de telúrio ao longo do cristal (W0 a W6) compensa os defeitos nativos, fazendo com que a concentração residual de lacunas diminua, resultando na melhora da transmissão óptica (CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005).

Para as amostras tipo *n*, os mecanismos de absorção dominantes são a absorção entre vales da banda de condução e a absorção por elétrons livres. A absorção óptica entre vales da banda de condução diminui com o aumento do comprimento de onda, enquanto que a contribuição da absorção por elétrons livres aumenta com o comprimento de onda e com o nível de dopagem (CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005).

A Figura 21 a), b) e c) apresenta as propriedades elétricas de lâminas de GaSb puro (T1) e dopado com telúrio (W0 a W16) medidas a 300 K. A concentração de portadores de carga inicialmente diminui, enquanto as lâminas são do tipo *p*, com o incremento de telúrio pois os defeitos nativos são compensados pelo dopante. Nesta faixa a mobilidade decresce e conseqüentemente, a resistividade aumenta. Quando a condutividade passa a ser do tipo *n*, os portadores majoritários passam a ser os elétrons provenientes do dopante, cuja concentração aumenta com o incremento do teor de Te (PINO, KO e DUTTA, 2004). A mobilidade apresenta um excepcional incremento à medida que o número de portadores aumenta, comportamento atribuído ao domínio do espalhamento por impurezas na condição de alta compensação (STRAUSS, 1961; BAXTER, REID; REER, 1967). A mobilidade dos portadores aumenta com o incremento de telúrio até atingir concentrações muito elevadas ($n \sim 2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), a partir de então, o espalhamento elétron-elétron entra em vigor e, em decorrência deste, a mobilidade passa a reduzir (CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005).

Figura 21. Propriedades elétricas de lâminas de GaSb puro (T1) e dopado com telúrio (W0 a W16) medidas a 300 K. a) Concentração de portadores de carga, b) mobilidade e c) resistividade.



Fonte: PINO, KO e DUTTA, 2004.

Portanto, para níveis baixos a moderados de dopagem, a transmitância aumenta com a concentração de impurezas e, em níveis de alta dopagem, ela reduz. Assim, para um nível particular de dopagem, a combinação de concentração de elétrons e mobilidade será tal que a transmitância atingirá seu valor máximo. O nível ideal de dopagem de GaSb com telúrio deve ser tal a atingir uma concentração de elétrons entre $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, o que corresponde a uma concentração inicial no líquido de cerca de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (PINO, KO e DUTTA, 2004; CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005).

Vlasov *et al* (2010) caracterizaram substratos de GaSb dopados com Te, em níveis moderados de dopagem ($n \approx 1 - 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), e crescidos por Czochralski por fotoluminescência. Eles verificaram que a probabilidade de interação entre um átomo de Te com um defeito nativo em GaSb mostrou-se proporcional ao nível de dopagem e melhora as propriedades ópticas do material. Segundo Tirado-Mejía *et al* (2008), o Te é mais eletronegativo que o Ga, neutralizando o complexo $V_{Ga}GaSb$, que é o principal defeito no GaSb, conforme Dutta, Bhat e Kumar (1997). O Te é substitucional e remove o Ga em sítios Sb (Ga_{Sb}), forçando o Ga a reocupar vacâncias Ga. Apesar das concentrações de Te das amostras estudadas

por Tirado-Mejía *et al* (2008) serem menores do que o limite de solubilidade do Te na rede GaSb ($4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), eles verificaram que a inclusão de Te em doses elevadas diminui a qualidade cristalina, em termos de perda da simetria, provavelmente devido à presença de alguns desajustes cristalinos (DOERSCHEL, 1994; WINNERL *et al*, 2004 *apud* TIRADO-MEJÍA *et al*, 2008).

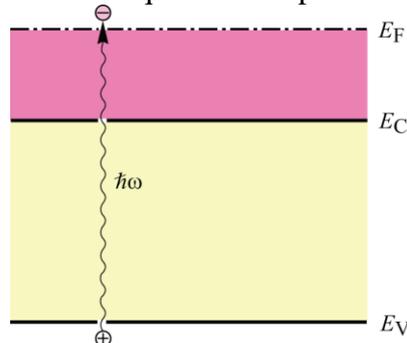
3.2.4.2 Características Ópticas e Elétricas de Antimoniato de Gálio e Índio Dopado com Telúrio

Díaz-Guerra *et al* (2009) utilizaram a catodoluminescência (CL) no microscópio eletrônico de varredura para avaliar a banda proibida de energia em um lingote $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ completamente dopado com Te, crescido pelo método Bridgman vertical sob campo magnético alternado. A espectroscopia CL revelou que a dopagem com Te influencia a banda proibida de energia deste composto ternário através do efeito Burstein-Moss. Este efeito já havia sido relatado anteriormente por Pino *et al* (2004) quando estudaram as propriedades ópticas e elétricas de cristais volumétricos $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ dopados com telúrio (Te), com composições de liga variando de $x = 0,37$ a $x = 0,98$. Eles observaram que o deslocamento Burstein-Moss desempenha um papel importante nas propriedades ópticas de cristais $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ principalmente para as composições de liga maiores que $x = 0,5$ e concentrações de doadores na faixa de $2,9 \times 10^{17}$ a $2,63 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a 300 K. Eles obtiveram boa concordância entre a teoria e as observações experimentais. Além disso, verificaram através das caracterizações elétricas a 300 e 77 K que o Te compensa os defeitos nativos em $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, independentemente da composição da liga. Esses defeitos nativos estão relacionados com a deficiência de Sb (V_{Sb}), vacâncias de Ga (V_{Ga}), Ga em sítios Sb com natureza ionizável dupla e complexos $\text{Ga}_{\text{Sb}}V_{\text{Ga}}$ (VORONINA *et al*, 2002 *apud* TIRADO-MEJÍA *et al*, 2008).

O deslocamento da borda de absorção para energias maiores, que ocorre em concentrações elevadas de dopagem, é referido como efeito ou deslocamento Burstein-Moss (BURSTEIN, 1954; MOSS, 1961 *apud* SCHUBERT, 2006). Este deslocamento também é chamado de banda de preenchimento ou de espaço de fase de preenchimento. O deslocamento para cima da borda de absorção está relacionado ao preenchimento da banda, esquematicamente representado na Figura 22 para dopagem tipo *n*. A banda de condução torna-se significativamente cheia em elevadas concentrações de dopagem devido à densidade finita de estados. Devido ao preenchimento da banda, transições de absorção não podem ocorrer do topo da banda de valência para a parte inferior da banda de condução. Como resultado, a banda

proibida de energia fundamental de transições de absorção desloca de $E_C - E_V = E_g$, em semicondutores não dopados, para $E_F - E_V > E_g$, em semicondutores tipo n fortemente dopados. Esta mudança foi observada pela primeira vez em InSb tipo n (MOSS, 1961 *apud* SCHUBERT, 2006) e desde então tem sido usado para fazer semicondutores transparentes na região próxima à borda da faixa do IR (VERIE, 1967; DAPKUS *et al.*, 1969, DEPPE *et al.*, 1990 *apud* SCHUBERT, 2006). Deve ser salientado que o deslocamento Burstein-Moss concorre com a formação de bandas de impureza e extremidades de banda, mas o deslocamento Burstein-Moss domina em semicondutores com portadores de carga de massa efetiva leve (SCHUBERT, 2006).

Figura 22. Ilustração esquemática do preenchimento da banda de condução devido à elevada dopagem tipo n . A banda proibida de energia de absorção ocorre na energia $E_F - E_V$, que pode ser significativamente maior que a banda proibida de energia $E_C - E_V$.



Fonte: SCHUBERT, 2006.

Quantitativamente, o deslocamento Burstein-Moss pode ser calculado a partir do preenchimento da banda de condução ou banda de valência em semicondutores do tipo n e p , respectivamente. Assumindo um semicondutor degenerado dopado do tipo n , o preenchimento da banda para uma banda de único vale, isotrópica e parabólica está no limite da degenerescência extrema dado por:

$$E_F - E_C = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (14)$$

onde n é a densidade de portadores de carga livres e m_e^* é a massa efetiva dos portadores de carga. A borda de absorção ocorre então, na energia:

$$E = E_g + (E_F - E_C). \quad (15)$$

Percebe-se que o deslocamento Burstein-Moss é inversamente proporcional à massa efetiva. Isto explica o fato deste efeito ser mais proeminente em semicondutores com portadores de carga de massa leve, por exemplo, GaSb ($m_e^* \approx 0,041 m_0$) (SCHUBERT, 2006; DÍAZ-GUERRA *et al.*, 2009).

Díaz-Guerra *et al* (2009) doparam um lingote de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ com Te de 8,7 cm de comprimento e 1,2 cm de largura, que foi crescido num forno Bridgman vertical adaptado para proporcionar uma boa mistura do líquido próximo à interface sólido-líquido por um campo eletromagnético alternado. A quantidade de Te utilizada foi de $\approx 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e a concentração nominal de In $x = 0,03$. Os espectros de CL foram registrados em várias posições ao longo do eixo de crescimento do cristal. A banda observada que atingiu um pico em cerca de (789 – 814) meV corresponde ao InGaSb:Te próximo à borda da banda de luminescência. Em GaSb não dopado, esta emissão aparece em 87 K, atingindo um pico de cerca de 798 meV. Quando o In é incorporado de modo a formar a liga ternária, a banda proibida de energia de emissão CL desloca-se para energias mais baixas. Quanto maior o teor de In, maior é o deslocamento. De acordo com o teor de In medido por espectroscopia de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDX), o deslocamento de pico esperado deveria variar entre 3 e 30 meV, isto é, a emissão de CL correspondente deveria aparecer centrada entre 795 e 768 meV. No entanto, esta mudança não foi observada, ao contrário, o limite da banda de luminescência geralmente apareceu deslocado na direção de energias mais altas, com pico acima de 800 meV, demonstrando a ocorrência do efeito Burstein-Moss, uma consequência da elevada dopagem do lingote com Te. Quanto maior a concentração de dopantes, mais próximos estão os doadores uns dos outros dentro da rede cristalina e assim, maior é a energia de interação. Em concentrações de dopantes moderadas, o nível doador amplia-se para uma faixa de níveis próximos da banda de condução. Numa concentração de dopantes maior, esta banda doadora está sob a forma de uma extremidade da banda de condução. Diz-se então que a banda de condução é degenerada e quando a concentração de dopantes é aumentada ainda mais, os níveis mais baixos da banda de condução ficam cheios de elétrons. Esta mudança do nível de Fermi para a banda de condução é conhecida como efeito Burstein-Moss ou de preenchimento de banda por portadores. Com o preenchimento dos estados de energia mais baixos da banda de condução, a luminescência de banda para banda deslocou-se para uma energia mais elevada. Isto é melhor verificado quando fortes condições de excitação são usadas, por exemplo, altas potências de laser em experimentos PL ou altas densidades de corrente em medidas CL (DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009).

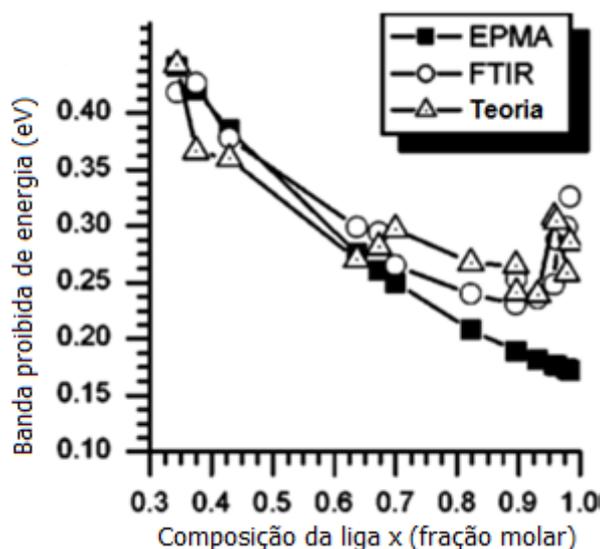
Pino *et al* (2004) cresceram cristais volumétricos $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ dopados com telúrio (Te) pelo método de Bridgman vertical com rotação do cadinho e agitação do líquido. Considerando o fato de que o GaSb não dopado tem $1 - 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ receptores e o coeficiente de segregação do Te em GaSb é 0,37 (DUTTA; OSTROGORSKY, 1999; MÜLLER, 1988 *apud* PINO *et al*, 2004) e assumindo que para a liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ o coeficiente de segregação permanece constante

como no GaSb, a concentração inicial de Te no líquido foi de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a fim de se obter um lingote de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ tipo *n*.

A Figura 23 mostra a banda proibida de energia obtida a partir das medidas de espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier FTIR, bem como a calculada a partir dos dados obtidos por microanálise por sonda eletrônica EPMA usando a Equação (2), que descreve a banda proibida de energia para $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ em função da fração molar, *x*, onde $E_2 = E_{g(\text{GaSb})}$ e $E_1 = E_{g(\text{InSb})}$ são as bandas proibidas de energia do GaSb (0,726 eV) e do InSb (0,17 eV), respectivamente, e *c* é o parâmetro de curvatura óptica (0,415 eV) (VURGAFTMAN; MEYER; RAN-MOHAN, 2001 *apud* PINO *et al*, 2004).

A Figura 23 também inclui o deslocamento de banda teoricamente previsto, levando em consideração o deslocamento Burstein-Moss, calculado utilizando as Equações (14) e (15) (BURSTEIN, 1954 *apud* PINO *et al*, 2004). Este deslocamento está relacionado à concentração de impurezas no material e à magnitude da massa efetiva dos portadores de carga.

Figura 23. Banda proibida de energia *versus* composição da liga, *x*, a partir de EMPA (quadrados preenchidos), FTIR (círculos vazados) e teoria (triângulos vazados).



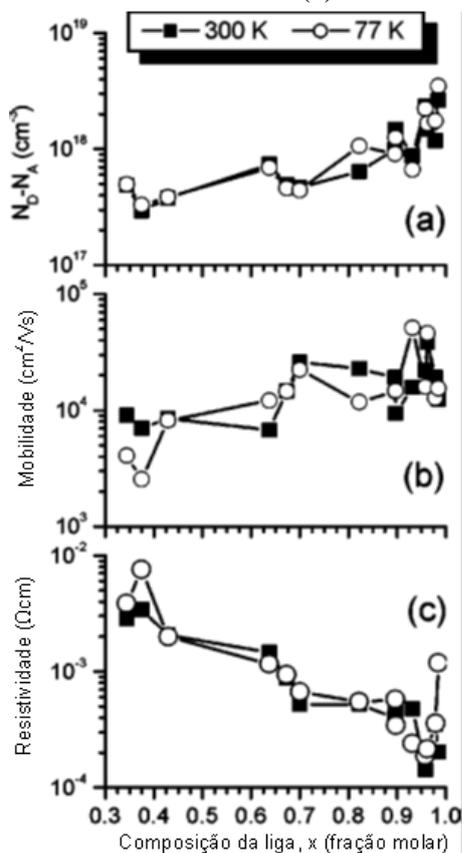
Fonte: PINO *et al*, 2004.

Observa-se que para concentrações inferiores a $x = 0,5$ há boa concordância. No entanto, para concentrações maiores do que $x = 0,5$ há uma diferença crescente entre os dois *gaps* da banda medidos. O maior deslocamento da banda proibida de energia, 0,15 eV, ocorre na última região do lingote a solidificar, que corresponde a uma composição sólida $\text{Ga}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}$ e pode estar diretamente relacionado ao deslocamento Burstein-Moss. Como este deslocamento depende da concentração de impurezas no material e da magnitude da massa efetiva dos

portadores de carga (BURSTEIN, 1954 *apud* PINO *et al*, 2004), as impurezas no InSb, por exemplo, poderiam fazer com que a banda proibida de energia óptica observada varie até 0,21 eV, dependendo da sua concentração no material (TANENBAUM; BRIGGS, 1953 *apud* PINO *et al*, 2004).

A Figura 24 mostra a concentração de portadores de carga (a), a mobilidade eletrônica (b), e resistividade (c) *versus* a composição da liga, x , no sólido a 77 e 300 K. Verifica-se que tanto a concentração de elétrons quanto a mobilidade aumentam com o incremento da composição da liga, x , a 77 e 300 K. Como o Te compensa os defeitos nativos no GaSb, isto origina um aumento da mobilidade, com o aumento da concentração de portadores de carga (STRAUSS, 1961; BAXTER, REID; REER, 1967). Este tipo particular de variação da mobilidade com a concentração de portadores de carga tem sido atribuído ao domínio do espalhamento por impurezas nas condições de alta compensação (BAXTER, REID; REER, 1967). Além disso, o aumento da composição no sólido, x , tende a diminuir a massa efetiva dos elétrons porque os elétrons no InSb têm uma mobilidade muito maior do que no GaSb.

Figura 24. Propriedades elétricas dos cristais $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ dopados com Te *versus* composição da liga, x , a 77 e 300K: concentração de portadores de carga (a), mobilidade (b) e resistividade (c).



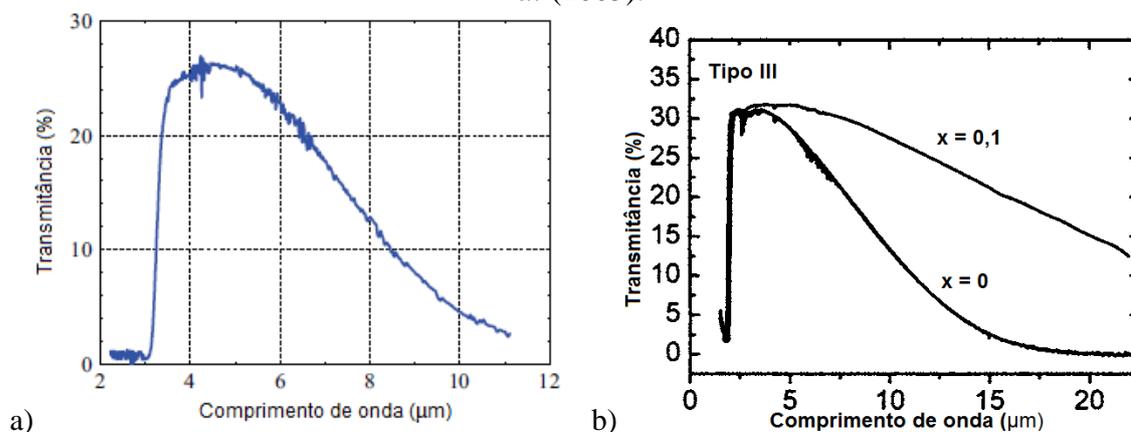
Fonte: PINO *et al*, 2004.

A partir das Figuras 24 a) e 24 b), observa-se que, de fato, a massa efetiva do elétron deve ser decrescente com o aumento da composição porque tanto a mobilidade quanto a concentração dos elétrons estão aumentando com a composição x . Portanto, como a concentração e a mobilidade dos portadores de carga aumentam com o incremento da composição x , espera-se que a resistividade diminua; o que pode ser observado na Figura 24 c). Pino *et al* (2004) concluíram que as características elétricas, fontes do deslocamento Burstein-Moss, foram apresentadas pela maioria das amostras, em especial naquelas com uma elevada composição x .

Dutta (2005) desenvolveu um dispositivo termofotovoltaico e um fotodetector com junção $p-n$ a partir de substratos obtidos de cristais volumétricos $Ga_{1-x}In_xSb$ dopados com telúrio (Te), crescidos a partir de sementes e com reposição de soluto, pelo método de Bridgman vertical. Os substratos apresentaram-se livres de fissuras, comprimento de onda de corte entre 2 – 3 μm e transmitância máxima em torno de 25%, conforme pode ser visto no espectro apresentado na Figura 25 a).

Espectros semelhantes foram obtidos por Chandola *et al* (2005) quando avaliaram duas amostras dos cristais volumétricos $Ga_{1-x}In_xSb$ dopados com telúrio (Te), crescidos pelo método de Bridgman vertical com rotação do cadinho e agitação do líquido por Pino *et al* (2004). Os espectros de transmitância óptica obtidos por espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras extrinsecamente tipo n foram classificadas como tipo III e estão apresentados na Figura 25 b).

Figura 25. Espectros FTIR de lâminas de $Ga_{1-x}In_xSb$ dopadas com telúrio com diferentes composições de índio (x) e condutividade tipo n , obtidos por a) Dutta (2005) e b) Chandola *et al* (2005).



Fonte: DUTTA, 2005; CHANDOLA *et al*, 2005.

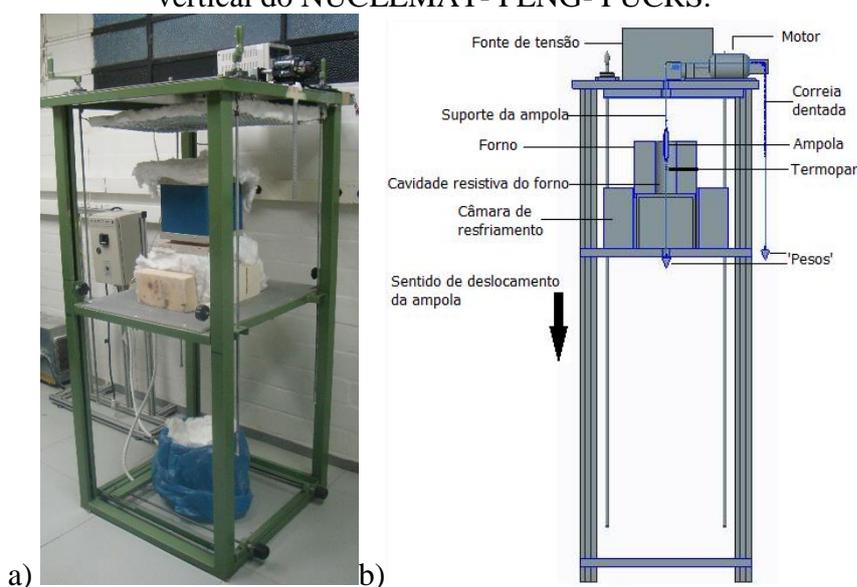
No caso destas amostras tipo n , onde o número de doadores é muito superior à concentração de portadores intrínsecos, a maior contribuição para a absorção óptica é efetuada pelos mecanismos como a absorção entre vales da banda de condução e absorção por elétrons livres. Quando a concentração de índio (x) da liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ se modifica, a concentração de lacunas e elétrons se altera, conduzindo às mudanças na massa efetiva dos portadores, na banda proibida de energia e no perfil de transmitância. O coeficiente de absorção independe do comprimento de onda, próximo à banda proibida de energia. Isto ocorre devido às transições entre vales na sub-banda de condução. A contribuição deste mecanismo diminui com o aumento do comprimento de onda, no entanto, a absorção por elétrons livres cresce, conduzindo a uma manutenção do coeficiente de absorção, independente do comprimento de onda. Em comprimentos de onda mais longos, devido à energia mais baixa dos fótons, a transição entre vales não é possível. Nesta faixa, a absorção por portadores livres torna-se dominante e o coeficiente de absorção passa a aumentar com o comprimento de onda (CHANDOLA *et al*, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 O SISTEMA DE CRESCIMENTO

Neste trabalho, um cristal binário (A) de antimoniato de gálio (GaSb) e cristais ternários de antimoniato de gálio e índio ($Ga_{1-x}In_xSb$) não dopados (B1, C1 e D1) e dopados (B2, C2 e D2) com telúrio foram crescidos em um equipamento Bridgman vertical desenvolvido pelo NUCLEMAT – Núcleo De Engenharia de Materiais Metálicos da FENG – Faculdade de Engenharia – PUCRS (Figura 26 a)). O equipamento de crescimento é composto por um sistema de deslocamento vertical, no qual é fixada uma ampola de quartzo contendo a carga, e um forno de aquecimento resistivo de 3,3 kW de potência, extensão total de 24,1 cm e temperatura máxima de 1000°C. O sistema de deslocamento vertical, de cima para baixo, é acionado por um motor com caixa redutora, cuja velocidade é controlada através de uma fonte de tensão. As tensões de 6 V e 12 V correspondem, respectivamente, a velocidades de 2 mm/h e 4 mm/h. Na parte inferior da ampola e da correia dentada há “pesos” fixados, a fim de garantir a manutenção da posição vertical de ambas durante o deslocamento da ampola (Figura 26 b)). O deslocamento da ampola é controlado através de uma escala fixada próximo à correia dentada.

Figura 26. a) Imagem e b) esquema representativo em corte do equipamento Bridgman vertical do NUCLEMAT- FENG- PUCRS.

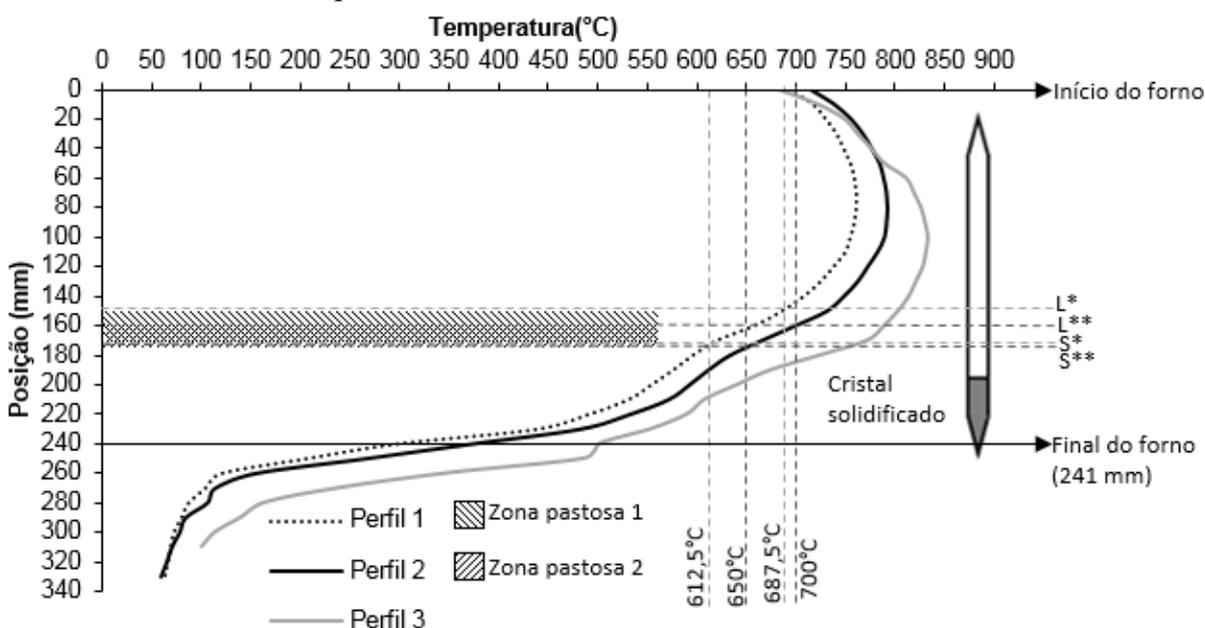


Fonte: Elaborada pela autora.

O mapeamento térmico do forno foi previamente realizado através de um termopar tipo-K fixado ao suporte da ampola, para avaliar o gradiente térmico do forno sem carga em 3 perfis

distintos (Figura 27). Para a obtenção dos perfis 1, 2 e 3, o controlador do forno foi ajustado para as temperaturas de 690°C, 720°C e 750°C, respectivamente, estabilizado durante 2 horas e, em seguida, o termopar foi deslocado verticalmente através do forno, utilizando uma velocidade de deslocamento de 0,5 cm/min. Durante o deslocamento do termopar, a temperatura interna do forno também foi monitorada através de 2 outros termopares fixos, situados na porção central do forno, um deles associado ao controlador do forno e o outro, associado a um multímetro. A temperatura máxima atingida no interior do forno, situada entre as posições 80 e 100 mm, foi de 761°C, 793°C e 833°C, correspondente a cada perfil.

Figura 27. Perfil térmico do forno: temperatura no interior do forno (°C) em função da posição (mm) da ponta do termopar móvel. Perfil 1 - usado para o crescimento dos cristais $*Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ (B e C) e perfil 2, usado para o crescimento dos cristais $GaSb$ (A) e $**Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ (D). Linhas *liquidus* (L) e *solidus* (S) dos cristais $*Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e $**Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$, com indicação das respectivas zonas pastosas. Gradiente térmico entre as linhas *liquidus* e *solidus* $*3,0^{\circ}C/mm$ e $**3,3^{\circ}C/mm$.



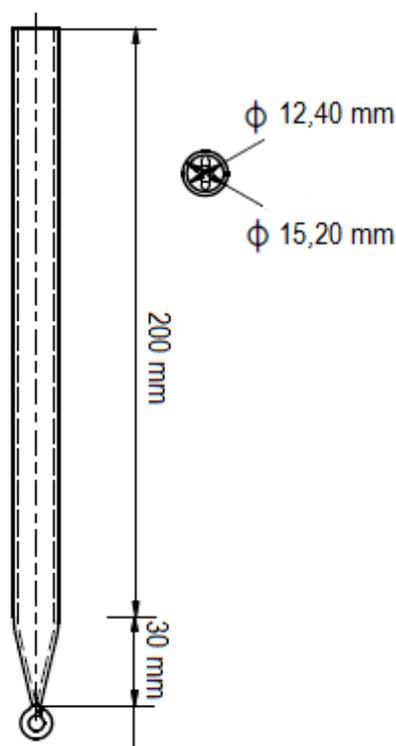
4.2 CONFECÇÃO DAS AMPOLAS

O material selecionado para a confecção das ampolas foi o quartzo devido à compatibilidade com a carga, os parâmetros de crescimento e a temperatura atingida pelo material líquido. Sua temperatura limite de operação é de 1250°C. Além disso, o quartzo possui baixo índice de contaminação para a temperatura de crescimento do $Ga_{1-x}In_xSb$ (entre 525 e

712°C, dependendo da composição do x), considerando que o crescimento dos cristais é extremamente lento (DUTTA; BHAT; KUMAR, 1997).

O formato utilizado para as ampolas está representado esquematicamente na Figura 28. A ampola com a ponta cônica favorece a competição entre os grãos que se formam em sua parede. O uso de uma ampola de ângulo cônico $\approx 30^\circ$ é recomendado por Krishan *et al* (2004) para obter cristais com menos defeitos, visto que um ângulo cônico maior aumenta a perda de calor por radiação a partir da extremidade inferior da ampola para as regiões mais frias do forno, resultando numa diferença de temperatura axial elevada.

Figura 28. Aspectos dimensionais das ampolas utilizadas para o crescimento de cristais: ponta cônica e corpo cilíndrico (em mm).

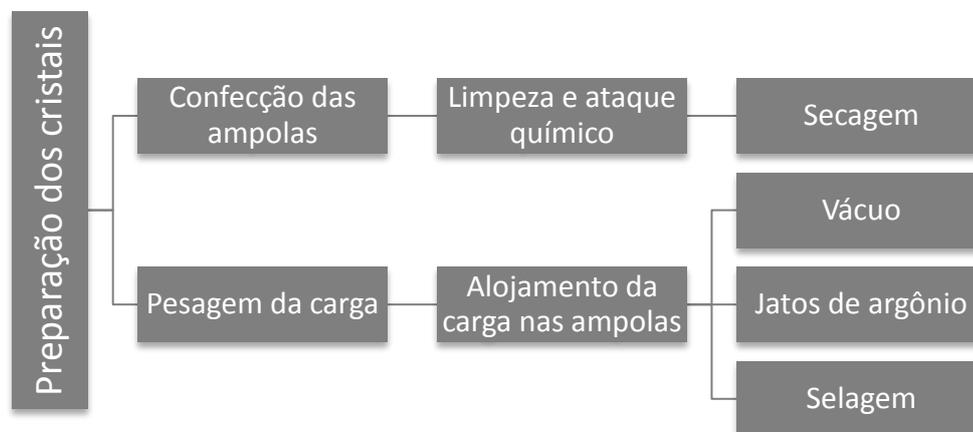


Fonte: Elaborada pela autora.

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Figura 29 apresenta o fluxograma da preparação das ampolas e da carga utilizadas para o crescimento de cristais por Bridgman vertical.

Figura 29. Fluxograma da preparação das ampolas e da carga para o crescimento de cristais por Bridgman vertical.



Fonte: Elaborada pela autora.

As ampolas foram lavadas com água deionizada e álcool etílico 95%. Em seguida foram preenchidas com uma solução de ácido fluorídrico (HF 48 - 51%) por 2 h. Após o enxágue com água deionizada, as ampolas permaneceram mergulhadas em água deionizada por 30 minutos para diluição do ácido remanescente e foram enxaguadas novamente. Terminado o processo de lavagem, as ampolas foram envolvidas em papel alumínio para evitar contaminação por partículas e colocadas em estufa para secagem por 24 h na temperatura de 150°C. O tratamento químico visa deixar as paredes porosas para diminuir o contato da carga líquida com a ampola.

A carga de GaSb, InSb e Te foi pesada utilizando uma balança analítica Shimadzu AY 220, disponível no LAPA – Laboratório de Processos Ambientais da FENG – Faculdade de Engenharia – PUCRS. A Tabela 3 apresenta a distribuição em massa (g) dos constituintes da carga para cada cristal obtido. Os cristais B2, C2 e D2 foram dopados com 10^{20} átomos/cm³ de telúrio.

Tabela 3. Carga em massa (g) de GaSb, InSb e Te para cada um dos cristais obtidos.

CRISTAL	COMPOSIÇÃO	MASSA (g) GaSb	MASSA (g) InSb	MASSA (g) Te
A	GaSb	27,3176	-----	-----
B1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	20,7357	6,4080	-----
B2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	20,7354	6,4055	0,1028
C1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	20,7365	6,4071	-----
C2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	20,7345	6,4081	0,1035
D1	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$	23,8671	3,2766	-----
D2	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$	23,8654	3,2773	0,1045

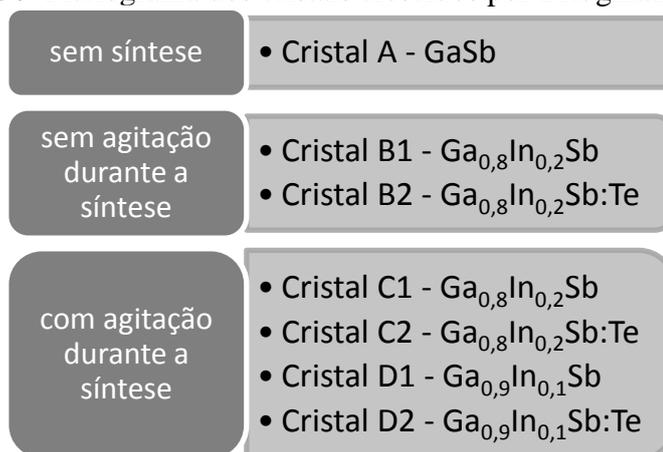
O InSb e o GaSb utilizados apresentam, segundo o fabricante American Elements®, purzas de 6N (99,9999%) e 5N (99,999%), respectivamente.

As respectivas cargas foram acondicionadas em cada ampola e foram submetidas a 20 ciclos alternados de formação de vácuo até atingir uma pressão de -760 mmHg e injeção de argônio ultrapuro por 10 s. Ao final, após a última injeção de argônio, cada ampola foi selada mediante fusão da extremidade superior da ampola de quartzo e subsequente fechamento.

4.4 CRESCIMENTO DE CRISTAIS

A Figura 30 apresenta um fluxograma dos cristais crescidos além de especificações sobre o respectivo processo de síntese.

Figura 30. Fluxograma dos cristais crescidos por Bridgman vertical.



Fonte: Elaborada pela autora.

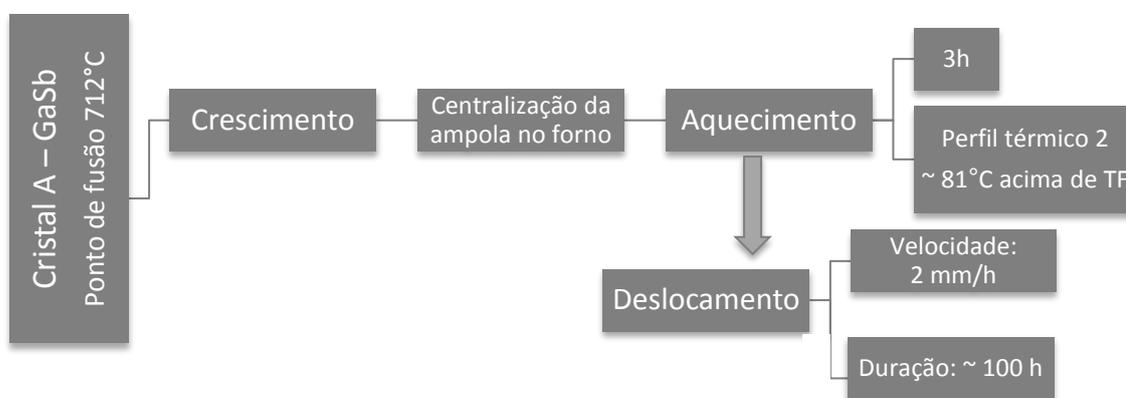
De modo geral, os cristais ternários foram submetidos ao processo de síntese, em uma etapa anterior ao crescimento, utilizando-se um sobreaquecimento de cerca de 90 – 150°C acima da linha *liquidus* da respectiva liga, favorecendo a formação de correntes convectivas para homogeneizar o líquido. No caso dos cristais C e D, durante a síntese, foi inserida uma etapa de agitação e maior sobreaquecimento que o utilizado para os cristais B visando melhorar a homogeneidade do líquido. Houve necessidade de substituição das ampolas dos cristais C, após a etapa de síntese, devido à formação de trincas durante a saída das ampolas do forno, as quais permitiram o vazamento do argônio. Durante o crescimento, o sobreaquecimento utilizado foi de 70 – 95°C acima da linha *liquidus*, visando garantir a fusão total da carga antes de iniciar o processo de solidificação. A redução da temperatura para o crescimento evita a alta

concentração de defeitos do tipo antisítio de gálio (Ga_{Sb}), que prejudica as propriedades ópticas do material (BLISS e BECLA, 2008).

A velocidade de deslocamento utilizada durante a síntese foi de 4 mm/h e durante o crescimento, de 2 mm/h, o que corresponde à uma tensão aplicada ao motor de 12 V e 6 V, respectivamente. Após a solidificação, a velocidade foi mantida constante até que o cristal estava completamente fora do forno.

A ampola contendo a carga do cristal binário GaSb (cristal A), cujo ponto de fusão é de 712°C , foi mantida centralizada no interior do forno, com a ponta posicionada a cerca 12,5 cm medidos a partir da extremidade superior do forno. O controlador do forno foi setado em 720°C (perfil térmico 2 – Figura 27) e a ampola permaneceu imóvel durante 3 h. Em seguida iniciou-se o deslocamento a uma velocidade de 2 mm/h. Após um percurso de 20 cm, em cerca de 100 h, o cristal encontrava-se totalmente fora do forno e este, por sua vez, foi desligado. A Figura 31 apresenta um fluxograma das etapas e especificidades do crescimento do cristal binário A.

Figura 31. Fluxograma do crescimento do cristal binário GaSb (cristal A) por Bridgman vertical.



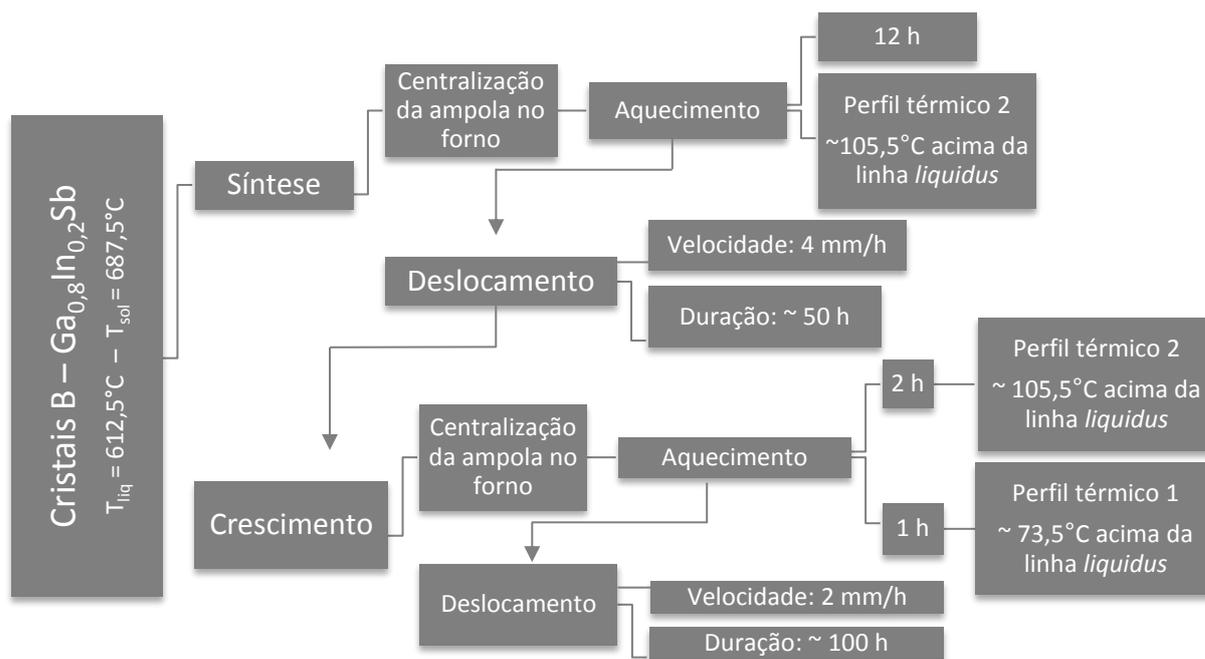
Fonte: Elaborada pela autora.

Os cristais ternários (B1 e B2), cujo intervalo entre as linhas *solidus* e *liquidus* é de $612,5^\circ\text{C} - 687,5^\circ\text{C}$, foram sintetizados mantendo a ampola centralizada, dentro do forno Bridgman vertical durante 12 h, com a temperatura do controlador em 720°C , correspondente ao perfil térmico 2 (Figura 27). Em seguida, a ampola foi deslocada a 4 mm/h, até todo o cristal sair do forno.

O processo de crescimento dos cristais (B1 e B2) foi realizado mantendo a ampola centralizada no forno, com o controlador em 720°C , correspondente ao perfil térmico 2, durante 2 h, em seguida foi reduzido para 690°C , correspondente ao perfil térmico 1, e após 1 h, a

ampola começou a ser deslocada verticalmente a 2 mm/h, durante cerca de 100 h. O gradiente térmico axial na região entre as linhas *liquidus* e *solidus* foi aproximadamente $3,0^{\circ}C/mm$, conforme está indicado na Figura 27. A Figura 32 apresenta um fluxograma das etapas e especificidades da síntese e crescimento dos cristais ternários B.

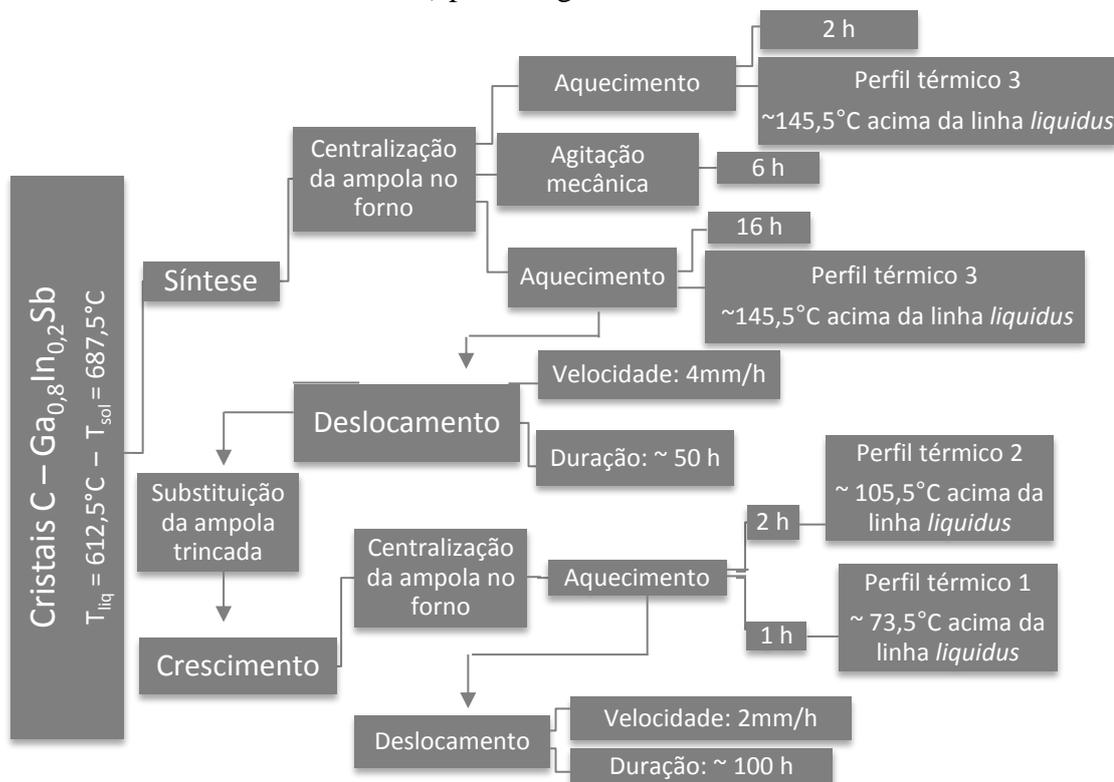
Figura 32. Fluxograma da síntese e crescimento dos cristais ternários $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ (cristais B1 e B2) por Bridgman vertical.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os cristais ternários (C1 e C2), cujo intervalo entre as linhas *solidus* e *liquidus* é de $612,5^{\circ}C - 687,5^{\circ}C$, foram sintetizados mantendo a ampola centralizada, dentro do forno Bridgman vertical durante 2 h, com a temperatura do controlador em $750^{\circ}C$ (perfil térmico 3 – Figura 27). Em seguida, a ampola foi agitada manualmente, durante 6 h, a cada 15 min, com 100 agitações. Após a agitação, a ampola permaneceu em repouso durante 16 h. Em seguida, a ampola foi deslocada a 4 mm/h por cerca de 50 h, até todo o cristal sair do forno. Esta modificação foi introduzida no processo de síntese visando melhorar a homogeneidade do líquido. Como as ampolas apresentaram trincas após saírem do forno, a carga sintetizada foi lixada superficialmente, para remoção do óxido, quebrada, lavada por 30 s com uma solução de HCl 50%, enxaguada com água deionizada por 10 vezes, seca com ar quente por 10 min e acondicionada em nova ampola limpa, evacuada, preenchida com argônio e selada. O processo de crescimento foi idêntico ao dos cristais B1 e B2. A Figura 33 apresenta um fluxograma das etapas e especificidades da síntese e crescimento dos cristais ternários C.

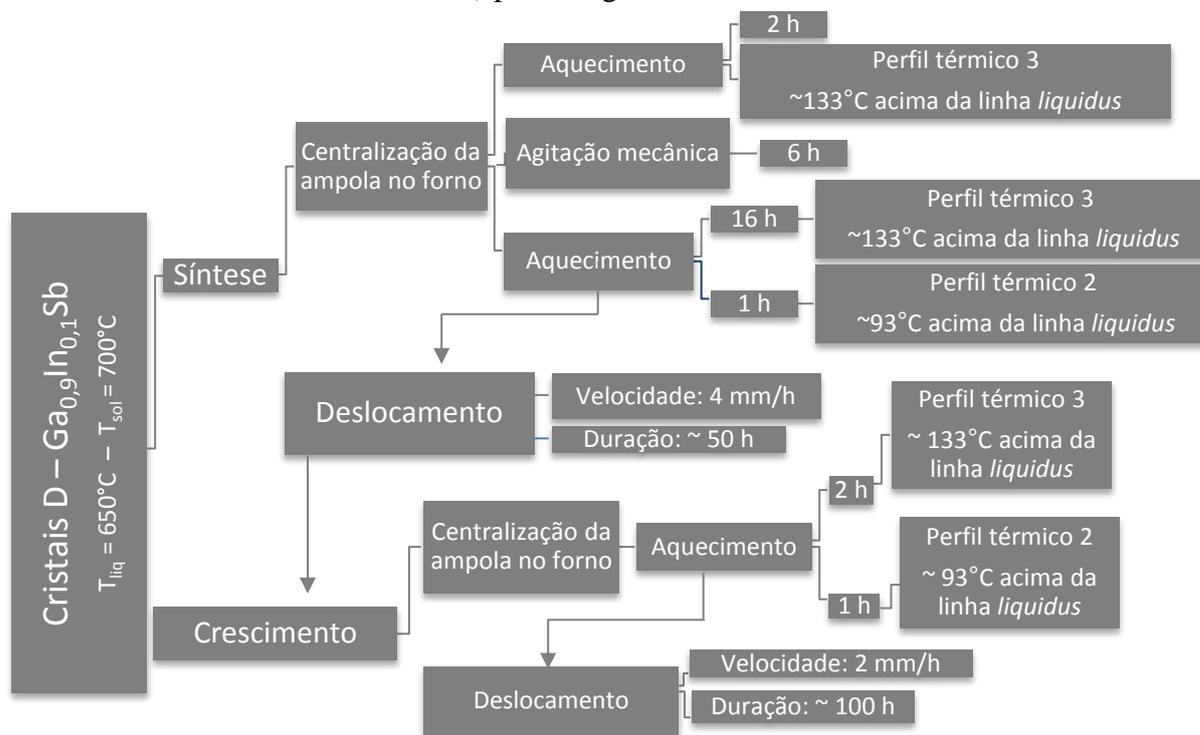
Figura 33. Fluxograma da síntese e crescimento dos cristais ternários $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ (cristais C1 e C2) por Bridgman vertical.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os cristais ternários (D1 e D2), cujo intervalo entre as linhas *solidus* e *liquidus* é de 650°C – 700°C, foram sintetizados da mesma forma que os cristais C1 e C2, porém, após as 16 h de repouso, a temperatura do controlador foi reduzida para 720°C, correspondente ao perfil térmico 2, e depois de 1 h iniciou-se o deslocamento durante cerca de 50 h. Este procedimento foi adotado para evitar a quebra da ampola ao sair do forno. O processo de crescimento dos cristais (D1 e D2) foi realizado mantendo a ampola centralizada no forno, com o controlador em 750°C, correspondente ao perfil térmico 3, durante 2 h, em seguida foi reduzido para 720°C, correspondente ao perfil térmico 2, e após 1 h, a ampola começou a ser deslocada verticalmente a 2 mm/h, durante cerca de 100 h. O gradiente térmico axial na região entre as linhas *liquidus* e *solidus* foi aproximadamente 3,3°C/mm, conforme está indicado na Figura 27. A Figura 34 apresenta um fluxograma das etapas e especificidades da síntese e crescimento dos cristais ternários D.

Figura 34. Fluxograma da síntese e crescimento dos cristais ternários $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ (cristais D1 e D2) por Bridgman vertical.



Fonte: Elaborada pela autora.

As especificidades e parâmetros térmicos dos processos de síntese e crescimento de cada cristal encontram-se resumidas nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4. Parâmetros térmicos do processo de síntese das amostras executadas por Bridgman vertical.

CRISTAL	COMPOSIÇÃO	PERFIL TÉRMICO	SOBREAQUECIMENTO (°C)	AGITAÇÃO MECÂNICA
A	GaSb	-----	-----	-----
B1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	2	105,5	Não
B2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	2	105,5	Não
C1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	3	145,5	Sim
C2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	3	145,5	Sim
D1	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$	2	93	Sim
D2	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$	2	93	Sim

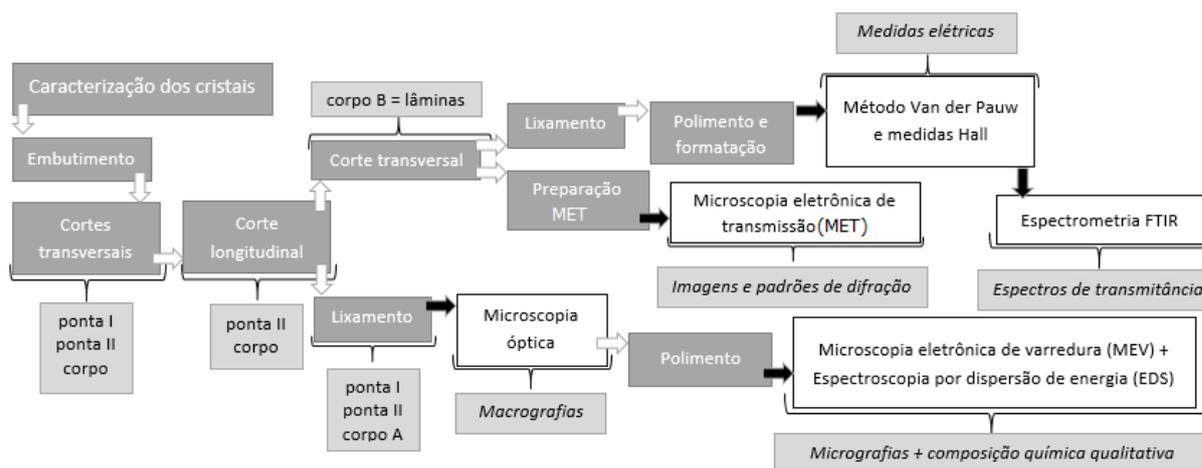
Tabela 5. Parâmetros térmicos do processo de crescimento das amostras executadas por Bridgman vertical.

CRISTAL	COMPOSIÇÃO	PERFIL TÉRMICO	SOBREAQUECIMENTO (°C)	GRADIENTE TÉRMICO (°C/mm)
A	GaSb	2	81	3,3
B1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	1	73,5	3,0
B2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	1	73,5	3,0
C1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	1	73,5	3,0
C2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	1	73,5	3,0
D1	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$	2	93	3,3
D2	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$	2	93	3,3

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS

A Figura 35 apresenta o fluxograma da sequência de procedimentos realizados para a caracterização dos cristais crescidos. Todas as etapas estão detalhadas a seguir.

Figura 35. Fluxograma da caracterização dos cristais crescidos por Bridgman vertical.

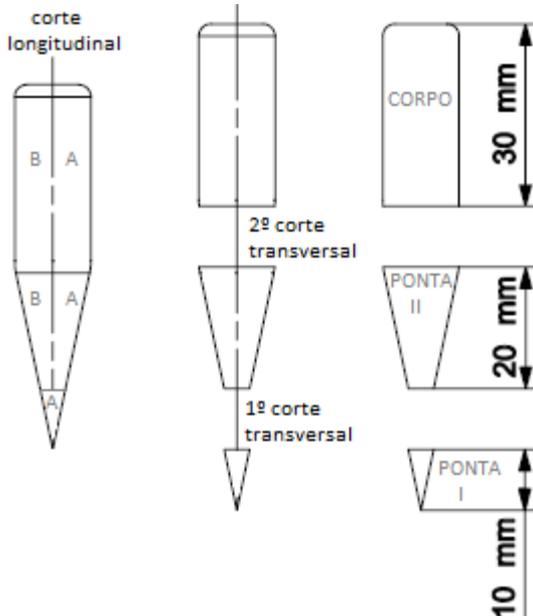


Fonte: Elaborada pela autora.

Após crescimento, os cristais foram embutidos em resina epóxi, curados por 24 h a 60°C e cortados num equipamento de corte de marca Logitech modelo AxL1- Corte Anular, disponível no NUCLEMAT – FENG – PUCRS, conforme o esquema representado na Figura 36. Inicialmente foram realizados cortes transversais. O 1º corte transversal foi realizado somente nos cristais B2, C1 e C2 por apresentarem uma ponta muito fina. O 2º corte transversal foi realizado em todos os cristais e, na sequência, cada parte foi cortada longitudinalmente.

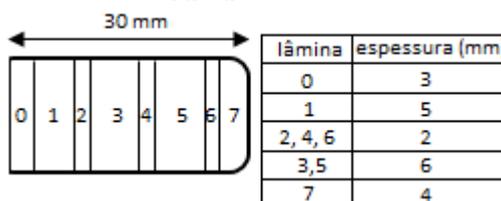
A porção B do corpo dos cristais foi cortada transversalmente em lâminas, conforme mostra a Figura 37.

Figura 36. Esquema dos cortes longitudinais e transversais realizados nos cristais GaSb e $Ga_{1-x}In_xSb$ crescidos.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 37. Esquema dos cortes transversais realizados na porção B do corpo dos cristais GaSb e $Ga_{1-x}In_xSb$ crescidos.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.5.1 Microscopia Óptica

As porções A de cada cristal foram lixadas numa sequência de lixas d'água, com granulometria 320-400-600-1200 grão/pol², e observadas através de uma lente de aumento e câmera associados ao microscópio óptico Olympus PMG3, disponível no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos - LAMETT- FENG- PUCRS, para obtenção das macrografias. A microscopia óptica (MO) foi utilizada para análise de defeitos formados durante o crescimento do cristal (REIJNEN; BRUNTON; GRANT, 2005) como as fissuras, além de observar a quantidade e a distribuição de grãos.

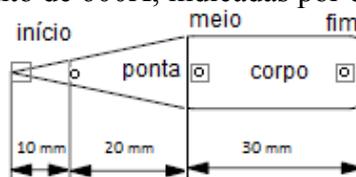
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia

Na sequência, após a obtenção das macrografias, as porções A de cada cristal foram lixadas usando lixas d'água com granulometria 2000 – 4000 grão/pol² e polidas com uma mistura de sílica coloidal, cuja granulometria é de 50 nm, com hipoclorito de sódio. O hipoclorito de sódio serve para gelificar a sílica durante a operação de polimento formando uma pasta. A sílica gelificada mantém os resíduos do polimento em suspensão, fazendo com que estes não fiquem presos ao pano de polir diminuindo assim a probabilidade de riscos na superfície das amostras (DEDAVID, 1994).

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para obtenção de micrografias, a fim de verificar a microestrutura e os defeitos presentes nos cristais. Os equipamentos utilizados foram o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) Inspect F50 – FEI e a sonda Edax Apollo X-SDD METEX acoplada para EDS e o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL 30 e a sonda Oxford X-act acoplada para EDS disponíveis no LabCEMM- PUCRS. A resina que envolve as amostras foi pintada com tinta à base de carbono para evitar o acúmulo de carga durante as análises por MEV.

Inicialmente foram obtidas micrografias (MEV) em 3 regiões de cada cristal: início, meio e fim, que estão representadas por quadrados na Figura 38, utilizando um aumento de 50 a 100X, tensão de 20 kV e *spot* de 5.0, a fim de obter uma caracterização visual mais ampla dos cristais. Em seguida, foram obtidas micrografias (MEV-FEG) em 3 regiões de cada cristal: início (10 mm), meio (30 mm) e fim (55 mm), que estão representadas por círculos na Figura 38, visando detectar defeitos. Os grãos e as inclusões encontrados nas regiões também foram caracterizados por EDS, a fim de verificar a composição química qualitativa dos mesmos. Para todas estas análises foram utilizados um aumento de 600X, *dead time* de aproximadamente 30%, distância de trabalho em torno de 10 mm, tensão de 20 kV, *spot* de 5.0 e detector de elétrons retroespalhados (BSE).

Figura 38. Esquema das regiões do cristal (início, meio e fim) nas quais foram obtidas imagens por MEV com aumento de 50 a 100X, indicadas com quadrados (□) e por MEV-FEG com aumento de 600X, indicadas por círculos (○).

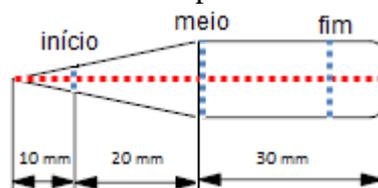


Fonte: Elaborada pela autora.

A espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foi utilizada para traçar os perfis qualitativos de composição química longitudinal e radial das amostras (KRISHAN *et al*, 2004; KIM *et al*, 2006; DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009).

Foram realizadas análises pontuais, por EDS acoplado ao MEV-FEG, distanciadas em 1 mm, no eixo central, ao longo da direção longitudinal dos cristais. Nas posições 10 mm (início), 30 mm (meio) e 50 mm (fim), foram realizadas análises pontuais transversais, também distanciadas em 1 mm conforme mostra a Figura 39. Para todas as análises foram utilizados um aumento de 100X, *dead time* de aproximadamente 30%, distância de trabalho em torno de 10 mm, tensão de 20 kV, *spot* de 5.5 e detector de elétrons secundários (SE).

Figura 39. Esquema dos pontos (longitudinais e transversais) nos quais foram realizadas medidas por EDS.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.5.3 Método Van der Pauw e Medidas Hall

As faces das lâminas transversais 0, 2, 4 e 6 de cada cristal, conforme está indicado na Figura 37, foram lixadas usando lixas d'água com granulometria 2000 – 4000 grão/pol² e polidas com uma mistura de sílica coloidal com hipoclorito de sódio. Em seguida foram lixadas até atingirem o formato quadrado com os lados medindo $(5,5 \pm 0,5)$ mm. A espessura das amostras, em torno de 2 mm, foi medida com relógio comparador em 5 pontos distintos e a espessura média resultante foi informada ao sistema de medida Hall Ecopia HMS – 3000, disponível no NUCLEMAT - FENG- PUCRS, na ocasião da realização das medidas elétricas.

As amostras foram limpas com água deionizada e álcool etílico PA e, após a secagem, foram estabelecidos os contatos ôhmicos entre as amostras e o suporte do equipamento Hall mediante raspagem superficial das pontas das amostras com um gancho metálico pontiagudo, para remoção de óxido, e depósito de amálgama de GaIn eutético (75,5%Ga e 24,5%In) sobre estes pontos.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (300 K) e em temperatura de nitrogênio líquido (77 K). A intensidade de corrente foi mantida em 2,00 mA, o campo magnético com intensidade de 0,556 T e o número de medidas em 1000 vezes.

O método Van der Pauw foi utilizado para obtenção da resistividade elétrica (ρ) e medidas adicionais de efeito Hall foram realizadas para obtenção do tipo de condutividade do material (n ou p), do número de portadores de carga por unidade de volume (n) e da mobilidade dos portadores de carga (μ) (KRISHAN *et al*, 2004; PINO *et al*, 2004; PINO, KO e DUTTA, 2004; KIM *et al*, 2005; CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005; DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009).

4.5.4 Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier

As lâminas transversais 0, 2, 4 e 6, indicadas na Figura 37, usadas para as medidas elétricas, polidas em ambos os lados, foram utilizadas para realizar medidas de espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com um equipamento Spectrum Two/UATR – Perkin Elmer, disponível no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade FEEVALE. A espessura das amostras era de aproximadamente 2 mm. Não foi possível reduzi-la devido à fragilidade que as amostras apresentavam em função da densidade considerável de fissuras.

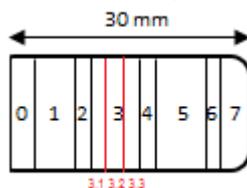
Foi necessário utilizar fendas para restringir o tamanho do feixe, uma vez que as amostras apresentavam pequenas dimensões. As medidas de transmitância foram realizadas em temperatura ambiente (300 K) numa faixa de comprimento de onda de 1,5 a 20 μm , com resolução de 0,5 cm^{-1} , intervalo de dados de 0,125 e 32 varreduras.

Esta técnica foi utilizada para avaliar o comportamento óptico das amostras mediante a obtenção de medidas de transmitância e, através destas, determinar a banda proibida de energia do material (KRISHAN *et al*, 2004; PINO *et al*, 2004; PINO, KO e DUTTA, 2004; KIM *et al*, 2005; CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005; CHANDOLA *et al*, 2004; BLISS e BECLA, 2008; DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009; GOZA *et al*, 2011).

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As lâminas transversais 3 dos cristais ternários B, C e D foram cortadas novamente em 3 porções, originando as lâminas 3.1, 3.2 e 3.3, cada uma com 2 mm de espessura, conforme demonstra a Figura 40. As lâminas 3.3 foram utilizadas para retirada de amostras preparadas para observação por microscopia eletrônica de transmissão (MET), com o microscópio JEOL JEM 2010, cuja tensão de aceleração é de 200 kV, disponível no CMM – UFRGS.

Figura 40. Esquema dos cortes transversais realizados na lâmina 3 do corpo dos cristais ternários.



Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras foram preparadas utilizando a metodologia *plan view* no Laboratório de Preparação de Amostras do Centro de Microscopia – CMM/UFRGS e no Laboratório de Preparação de Amostras associado ao Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física – IF/UFRGS. Devido à complexidade inerente ao processo de preparação de amostras para a microscopia eletrônica de transmissão, não foi possível estabelecer uma metodologia única de preparação destas amostras pois cada uma apresentou especificidades, de acordo com suas características, necessitando de ajustes particulares.

Inicialmente foram retirados discos de 2 mm de diâmetro, a partir das lâminas 3.3 dos cristais, utilizando um cortador ultrassônico. Para tanto, a lâmina foi colada sobre uma placa de vidro utilizando cera QuickStick™ 135 e, durante o corte, foi umedecida com pasta de carvão de silício e água deionizada.

Devido à fragilidade da amostra, o disco retirado do cristal B1 foi embutido em um anel de latão, com diâmetro de 3 mm, usando uma resina epóxi Gatan G2 e curado por 40 min a 70°C. O excesso de resina na parte externa do anel foi removido com lixamento. Depois foi colado sobre um *stub* de vidro utilizando cera com a face a ser observada voltada para baixo. Em seguida, a amostra foi fixada no *disc grinder* e lixada na politriz usando lixas d'água com granulometria 1200 e 4000 grão/pol², até atingir uma espessura de 280 μm. Após, foi polida no *dimple* usando disco de feltro e pasta de diamante com granulometrias de 1 e 0,5 μm. A amostra foi descolada do suporte, utilizando acetona, e a face a ser observada, aquela voltada para a ponta do cristal, foi posicionada para cima e o disco foi novamente colado no *stub*. Esta segunda face foi desbastada na politriz usando lixas d'água com granulometria 1200 e 4000 grão/pol², até atingir uma espessura de 140 μm. Em seguida a amostra foi abaulada no *dimple*, usando um disco de cobre e pasta de diamante com granulometria de 1 μm até atingir uma espessura interna de 48 μm, medida obtida por comparação através do uso de um microscópio óptico. Após, foi polida no *dimple* usando disco de feltro e pasta de diamante com granulometria de 1 μm até atingir uma espessura interna de 10 μm e não apresentar mais ranhuras do desbaste. Finalizando, ela foi removida do *stub* utilizando acetona e submetida ao polimento iônico (*ion*

milling) em temperatura de nitrogênio líquido até ser perfurada, em 2 seções de 45 min, com feixes inclinados em 6° (*top e bottom*), corrente elétrica de $10 \mu\text{A}$ e energia do feixe de $3,4 \text{ keV}$.

A preparação da amostra retirada do cristal B2 foi semelhante à da amostra anterior, porém, ela permaneceu curando, após o embutimento, durante por 30 min a 80°C . Além disso, a amostra foi desbastada na politriz até atingir uma espessura de $70 \mu\text{m}$. Devido à espessura reduzida, a amostra foi abaulada no *dimple*, usando apenas o disco de feltro e pasta de diamante com granulometria de $1 \mu\text{m}$ até atingir uma espessura interna de $20 \mu\text{m}$. Em seguida, ela foi removida do *stub* utilizando acetona e foi submetida ao polimento iônico (*ion milling*) em temperatura de nitrogênio líquido até ser perfurada. Neste caso foram necessárias 3 seções de 45 min, com feixes inclinados em 6° , 5° e 5° (*top e bottom*), corrente elétrica de 19 , 19 e $20 \mu\text{A}$ e energia do feixe de $3,4 \text{ keV}$, respectivamente; 1 seção de 30 min, com feixes inclinados em 6° (*top e bottom*), corrente elétrica de $22 \mu\text{A}$ e energia do feixe de $3,5 \text{ keV}$ e 3 seções de 15 min, com feixes inclinados em 4° (*top e bottom*), corrente elétrica foi de 17 , 15 e $12 \mu\text{A}$ e energia do feixe de $3,4$, $2,4$ e $1,8 \text{ keV}$, respectivamente.

O disco retirado do cristal C1 foi embutido em um anel de latão, com diâmetro de 3 mm , usando uma resina epóxi Gatan G1 e curado por 40 min a 100°C . O excesso de resina na parte externa do anel foi removido com lixamento. Depois foi colado sobre um *stub* de vidro utilizando cera com a face a ser observada voltada para baixo. Em seguida, a amostra foi fixada no *disc grinder* e lixada na politriz usando lixas d'água com granulometria 600 e 2000 grão/pol^2 , até atingir uma espessura de $500 \mu\text{m}$. Após, foi polida no *dimple* usando disco de feltro e pasta de diamante com granulometrias de 1 e $0,25 \mu\text{m}$, por 2 min com cada pasta. A amostra foi descolada do suporte, utilizando acetona, e a face a ser observada, aquela voltada para a ponta do cristal, foi posicionada para cima e o disco foi novamente colado no *stub*. Esta segunda face foi desbastada na politriz usando lixas d'água com granulometria 600 e 2000 grão/pol^2 , até atingir uma espessura de $80 \mu\text{m}$. Em seguida a amostra foi abaulada no *dimple*, usando um disco de cobre e pasta de diamante com granulometria de $1 \mu\text{m}$ até atingir uma espessura interna de $50 \mu\text{m}$. Após, foi polida no *dimple* usando disco de feltro e pasta de diamante com granulometria de $1 \mu\text{m}$ por 2,5 min e de $0,25 \mu\text{m}$ por 1 min. Finalizando, ela foi removida do *stub* utilizando acetona e submetida ao polimento iônico (*ion milling*) em temperatura de nitrogênio líquido até ser perfurada, em 2 seções de 40 min, com feixes inclinados em 6° (*top e bottom*), corrente elétrica de 18 e $15 \mu\text{A}$, respectivamente, e energia do feixe de $3,5 \text{ keV}$. Em seguida foram realizadas mais 2 seções de 30 e 15 min, com feixes inclinados em 6° e 4° (*top e bottom*), corrente elétrica de $15 \mu\text{A}$ e energia do feixe de 5 e $2,4 \text{ keV}$, respectivamente.

No caso da amostra C2, a preparação foi semelhante à da amostra C1, entretanto, a primeira face foi desbastada na politriz até atingir uma espessura de 250 μm e a segunda face até atingir uma espessura de 70 μm . No *dimple*, o abaulamento desta amostra foi realizado até atingir 50 μm de espessura interna e o polimento foi realizado usando disco de feltro e pasta de diamante com granulometria de 1 μm por 2 min e de 0,25 μm por 10 min. O polimento iônico (*ion milling*) em temperatura de nitrogênio líquido foi realizado em 3 seções de 80, 50 e 20 min, com feixes inclinados em 6°, 6° e 4° (*top e bottom*), corrente elétrica de 15 μA e energia do feixe de 3,5, 5 e 2,5 keV, respectivamente.

As amostras D1 e D2 foram preparadas com a mesma metodologia inicial da amostra C1, porém a amostra D1 foi abaulada no *dimple* e polida com disco de feltro e pasta de diamante com granulometria de 1 μm por 2 min e de 0,25 μm por 5,5 min. O polimento iônico (*ion milling*) em temperatura de nitrogênio líquido foi realizado em 2 seções de 120 e 30 min, com feixes inclinados em 6° e 4° (*top e bottom*), corrente elétrica de 20 e 15 μA e energia do feixe de 3,5 e 2,5 keV, respectivamente.

A amostra D2 foi abaulada no *dimple* e polida com disco de feltro e pasta de diamante com granulometria de 1 μm por 2 min e de 0,25 μm por 5,0 min. O polimento iônico (*ion milling*) em temperatura de nitrogênio líquido foi realizado em 3 seções de 60, 20 e 30 min, com feixes inclinados em 7°, 7° e 4° (*top e bottom*), corrente elétrica de 18, 18 e 12 μA e energia do feixe de 3,5, 3,5 e 2,5 keV, respectivamente.

A MET foi utilizada para examinar a estrutura cristalina e caracterizar as microimperfeições estruturais, tais como defeitos lineares em algumas regiões das amostras (DOERSCHEL; J., (1994); MITRIC *et al* (2005); LIOUTAS *et al* (2009); WILLIAMS e CARTER, 2009).

Os padrões de difração obtidos por MET foram analisados utilizando o software Digital Micrograph® da Gatan Inc e o software JEMS, conforme encontra-se detalhado no Apêndice B, a fim de determinar a direção de crescimento, indexar os *spots* e calcular os parâmetros de rede das amostras dos cristais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

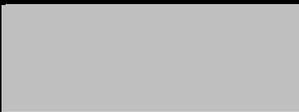
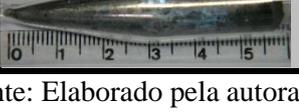
Os sete cristais crescidos por Bridgman convencional encontram-se listados na Tabela 6, caracterizando-os em termos de massa e comprimento finais atingidos. Apesar da composição inicial ter sido determinada a fim de gerar cristais de mesmo volume, o comprimento final alterou-se em função das pontas não homogêneas das ampolas, manualmente formatadas. A massa final também se modificou em função de perdas por volatilização durante os processos de síntese e crescimento, principalmente do antimônio, elemento mais susceptível por apresentar maior pressão parcial de vapor. Na temperatura de fusão do GaSb (712°C), a pressão parcial de vapor do Sb é $\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr e do Ga é de até 10^{-9} Torr (DUTTA; BHAT; KUMAR, 1997). Além disso, os cristais C foram submetidos a um processo de limpeza e remoção superficial de óxidos após a síntese, o que contribuiu para a redução mais significativa da massa. A ponta do cristal D2 quebrou-se em 3 porções ao ser retirado da ampola e os 4 mm iniciais foram fragmentados a ponto de não se tornar possível sua análise, o que justifica a diferença considerável entre a massa inicial e final.

Tabela 6. Características dos cristais crescidos por Bridgman vertical.

CRISTAL	COMPOSIÇÃO	MASSA INICIAL (g)	MASSA APÓS SÍNTESE (g)	MASSA FINAL (g)	COMPRIMENTO FINAL (cm)
A	GaSb	27,3176	-----	27,2240	5,5
B1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	27,1437	-----	27,1176	6,1
B2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	27,2437	-----	27,1716	6,3
C1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	27,1436	26,2346	26,1423	5,8
C2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	27,2461	27,1357	27,0164	6,3
D1	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$	27,1437	-----	27,0844	5,5
D2	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$	27,2472	-----	26,8678	5,8

O Quadro 1 apresenta imagens do aspecto dos cristais crescidos: à esquerda o cristal dentro da ampola, após o crescimento e, à direita, o cristal após a retirada da ampola. Todos os cristais apresentam algum grau de oxidação superficial e nenhum deles apresentou adesão à superfície da ampola. A ponta de alguns cristais quebrou durante a retirada de dentro da ampola.

Quadro 1. Imagens dos cristais crescidos por Bridgman vertical. Escala em mm.

CRISTAL	COMPOSIÇÃO	IMAGEM	
		Dentro da ampola	Fora da ampola
A	GaSb		
B1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$		
B2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$		
C1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$		
C2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$		
D1	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$		
D2	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$		

Fonte: Elaborado pela autora.

5.1 DISTRIBUIÇÃO COMPOSICIONAL LONGITUDINAL E RADIAL

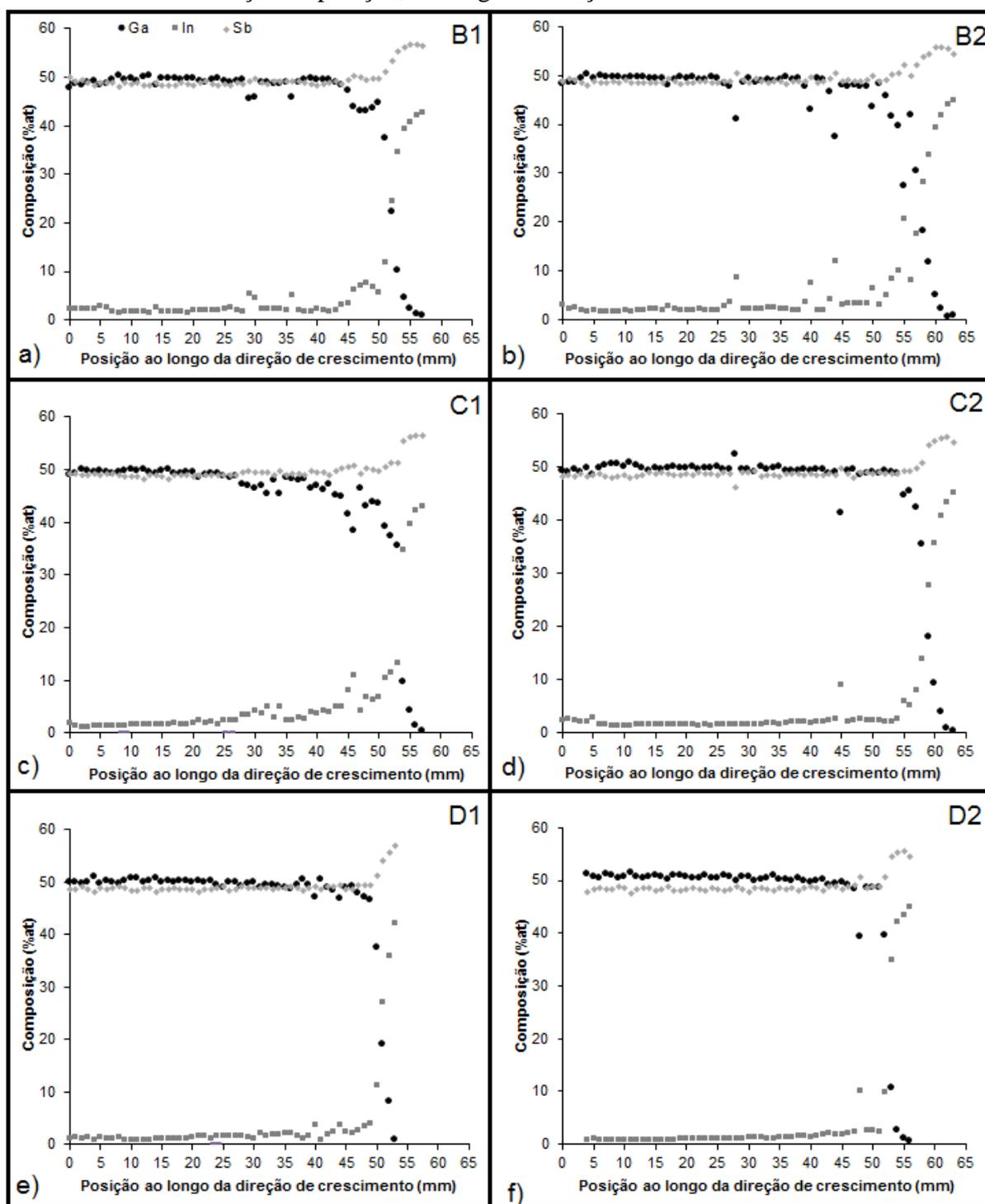
Através das medidas de espectroscopia por dispersão de energia teve-se por objetivo caracterizar a distribuição longitudinal e radial de In, avaliar e comparar a homogeneidade composicional entre os cristais crescidos, não dopados e dopados com telúrio.

A Figura 41 apresenta os gráficos da composição longitudinal dos elementos Ga, In e Sb, obtidos por espectroscopia por dispersão de energia, ao longo do eixo axial dos cristais ternários crescidos. Observa-se que, enquanto o teor de Ga diminui ao longo da direção de crescimento dos cristais, o teor dos demais elementos aumenta. Este comportamento torna-se mais evidente ao final do cristal, na região correspondente ao último centímetro solidificado. Isto indica que o gálio apresenta coeficiente de segregação maior que a unidade, segregando para a porção inicial do cristal, enquanto que os demais elementos apresentam coeficiente menor que a unidade (DUTTA, 2011).

O antimônio deveria apresentar-se homogeneamente distribuído ao longo do eixo axial dos cristais, porém há um pequeno incremento na porção final do mesmo. Os cristais dopados apresentaram teor máximo de Sb correspondente a: B2 = 55,8%at, C2 = 55,7 %at e D2 = 55,5 %at, enquanto que os cristais não dopados apresentaram B1 = 56,8%at, C1 = 56,6%at e D1

57,0%at. A distribuição de Sb manteve-se mais uniforme ao longo da direção de crescimento dos cristais dopados.

Figura 41. Distribuição composicional longitudinal de Ga, In e Sb, em %at, obtida por EDS, ao longo do eixo axial dos cristais ternários a) B1 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$, b) B2 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$, c) C1 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$, d) C2 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$, e) D1 - $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$ e f) D2 - $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}:\text{Te}$, em função da posição, ao longo da direção de crescimento.

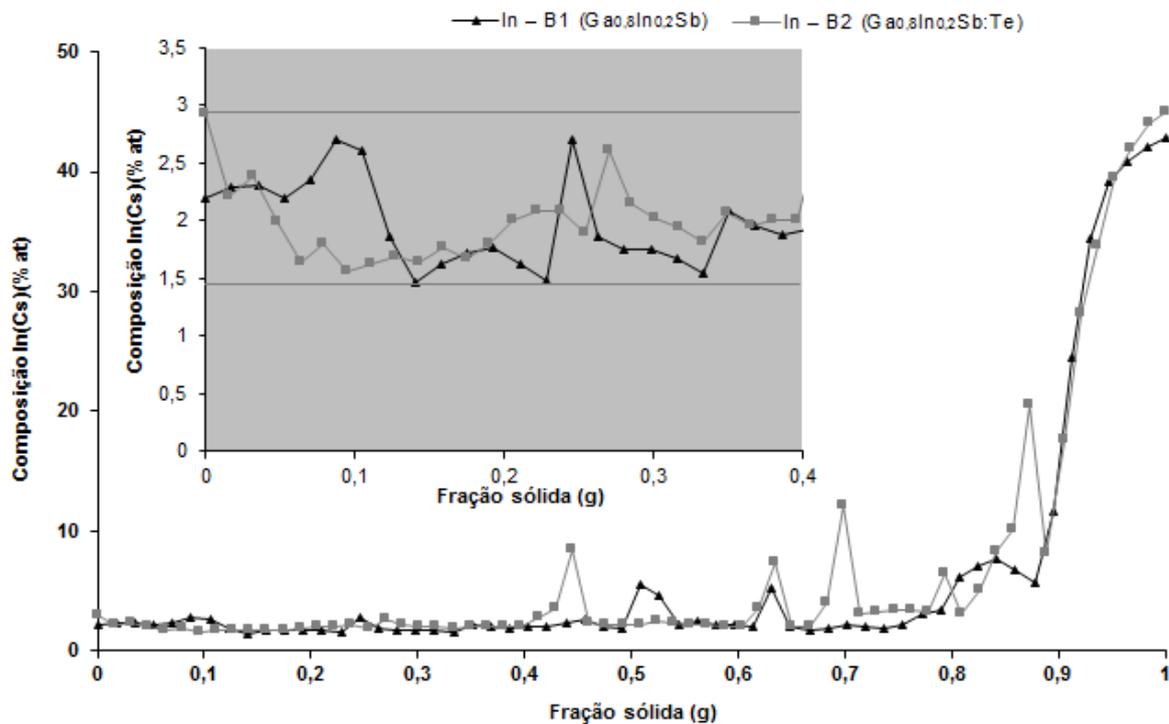


Fonte: Elaborada pela autora.

As Figuras 42 a 44 apresentam os gráficos da distribuição longitudinal do índio em função da fração solidificada dos cristais ternários crescidos. Em cada gráfico são apresentados os resultados obtidos para o cristal dopado (2) em comparação ao não dopado (1) com telúrio, sintetizados e crescidos utilizando a mesma metodologia. Uma inserção foi realizada em cada gráfico, ampliando a região inicial dos cristais para uma melhor visualização da distribuição.

Os cristais B apresentaram uma região mais homogênea em termos de distribuição de In que se estendeu do início até cerca de 40% da fração solidificada do cristal, conforme pode ser observado na Figura 42. Não foi verificada diferença significativa no comportamento segregacional do índio entre o cristal dopado B2 e não dopado B1, inclusive na porção inicial ampliada. Um fator que pode ter contribuído para este resultado, possivelmente, foi a falta de homogeneização durante o processo de síntese pela ausência de agitação mecânica destes cristais.

Figura 42. Distribuição composicional longitudinal de In no sólido (C_S), obtida por EDS, ao longo do eixo axial dos cristais B1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e B2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$, em função da fração sólida (g). A inserção corresponde à parte inicial do gráfico ampliada.

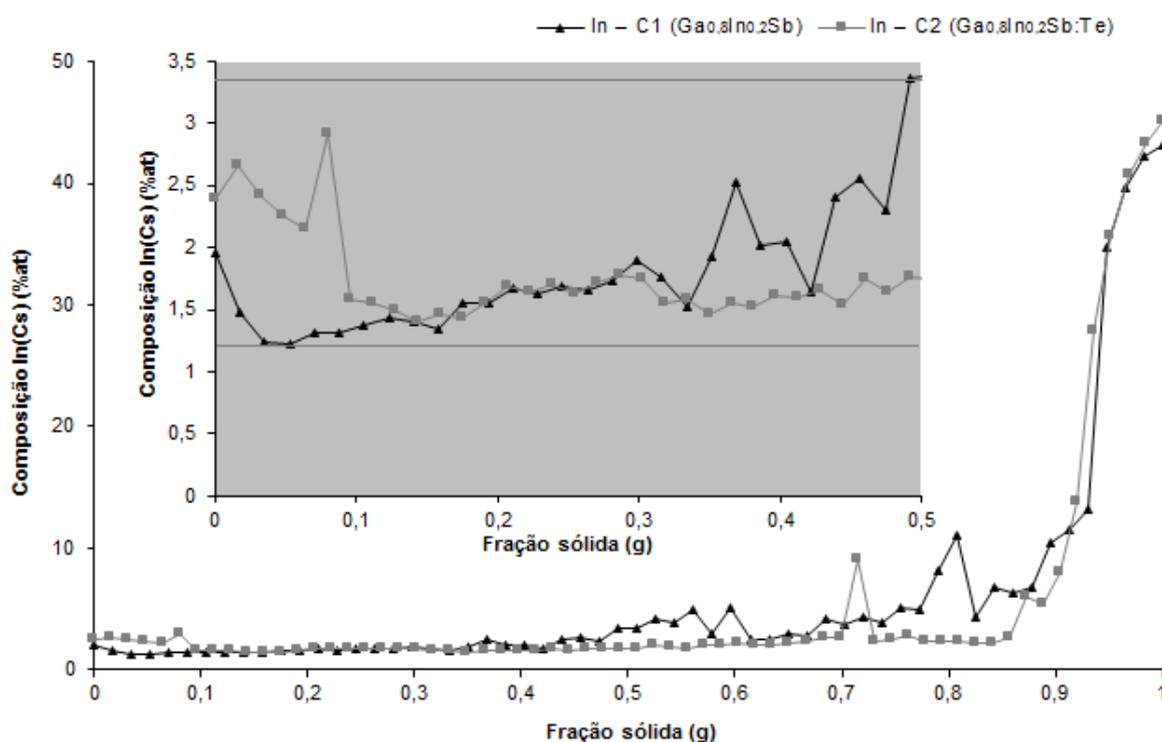


Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se nas Figuras 43 e 44 que nos cristais dopados C2 e D2 o índio distribuiu-se de maneira mais homogênea ao longo da direção axial, em comparação aos cristais não dopados C1 e D1, elevando sua concentração de modo significativo apenas na extremidade final (após 80% da fração solidificada), o que condiz com um coeficiente de segregação menor que a

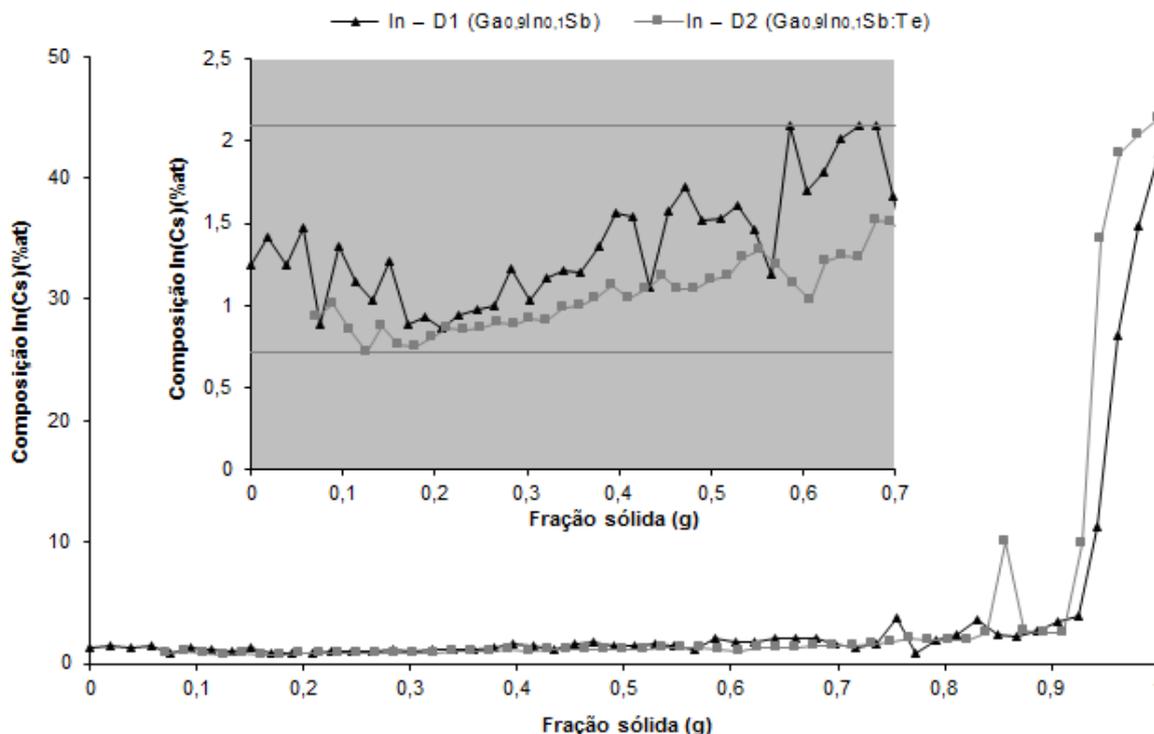
unidade, mas maior que o do índio em cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ não dopados com telúrio. O cristal C2 apresentou uma flutuação inicial na distribuição de In, anterior a 10% da porção solidificada, que pode ser atribuída a alguma flutuação térmica associada ao início da solidificação, mas, que em seguida, estabilizou-se em direção ao final do cristal. Na região ampliada dos respectivos gráficos, pode ser observada uma taxa de incremento do teor de índio mais acentuada no caso dos cristais não dopados C1 e D1, em comparação aos cristais dopados. Além disso, os cristais não dopados apresentaram um incremento mais significativo do teor de In a partir de 50 – 60% da fração solidificada, caracterizando-os como cristais mais heterogêneos em termos de composição.

Figura 43. Distribuição composicional longitudinal de In no sólido (C_s), obtida por EDS, ao longo do eixo axial dos cristais C1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$, em função da fração sólida (g). A inserção corresponde à parte inicial do gráfico ampliada.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 44. Distribuição composicional longitudinal de In no sólido (C_s), obtida por EDS, ao longo do eixo axial dos cristais D1 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ e D2 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$, em função da fração sólida (g). A inserção corresponde à parte inicial do gráfico ampliada.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 7 apresenta os coeficientes de segregação efetivos do índio k_{ef} , determinados conforme descrição apresentada no Apêndice A, os coeficientes de correlação R entre os dados experimentais e a equação de Scheil (Equação (11)), a fração sólida em que a concentração de In (C_s) atinge metade do valor inicial (50% de C_0) e a respectiva fração sólida na qual concentração de In (C_s) atinge o valor inicial (C_0), obtidos para cada cristal ternário. Os referidos dados também estão indicados nos gráficos apresentados nas Figuras 45 a 50.

Tabela 7. Coeficientes de segregação efetivos do índio (k_{ef}), coeficiente de correlação R entre dados experimentais e a equação de Scheil e fração sólida em que teor de In atinge: 50% de C_0 e supera C_0 , nos cristais ternários $Ga_{1-x}In_xSb$ crescidos por Bridgman vertical.

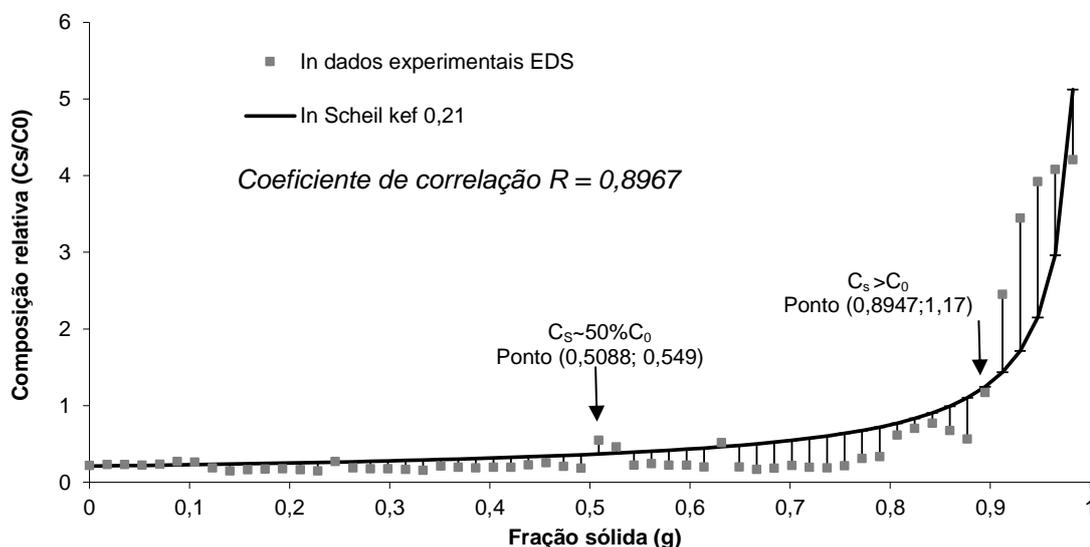
CRISTAL	COMPOSIÇÃO	k_{ef} - In	Coeficiente de correlação R entre dados experimentais e a equação de Scheil	Fração sólida (g) na qual $C_s \geq 50\%C_0$	Fração sólida (g) na qual $C_s \geq C_0$
B1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	0,21	0,8967	0,5088	0,8947
B2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	0,22	0,9917	0,6825	0,8571
C1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	0,21	0,9391	0,5614	0,8070
C2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	0,24	0,9178	0,7143	0,9206
D1	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$	0,21	0,9390	0,7547	0,9434
D2	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$	0,23	0,9094	0,8571	0,8571

Os coeficientes de segregação efetivos do índio k_{ef} determinados apresentam valores próximos ao coeficiente de segregação no equilíbrio $k_0 = 0,2$ (STELIAN *et al*, 2005a). Os coeficientes de segregação efetivos dos cristais dopados foram um pouco superiores aos dos cristais não dopados, indicando uma melhor distribuição do índio, pois, quanto mais próximo da unidade encontra-se o coeficiente de segregação, menor a segregação do respectivo componente (GARCIA, 2001).

As Figuras 45 a 50 apresentam os gráficos da composição longitudinal relativa de índio (C_S/C_0) obtida por EDS e da equação de Scheil (Equação (11)) utilizando os respectivos k_{ef} , determinados conforme especificado no Apêndice A. A partir dos gráficos observa-se que os dados experimentais estão em concordância com o modelo de distribuição de soluto que considera o crescimento a partir de uma mistura parcial de soluto no líquido.

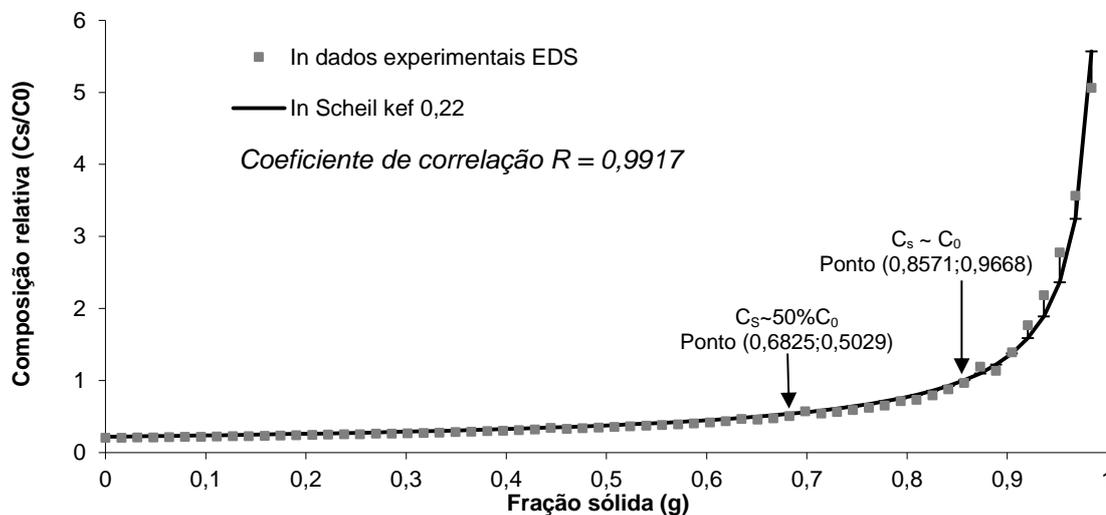
O perfil composicional relativo de índio do cristal não dopado B1 apresenta-se homogêneo até cerca de 50% da fração solidificada. A partir de 90% da fração solidificada, apresenta aumento expressivo, decorrente do processo de segregação, conforme pode ser observado na Figura 45. O perfil composicional relativo de índio do cristal dopado B2 apresenta uma concordância particularmente excepcional com o modelo teórico (equação de Scheil). Este cristal apresenta-se homogêneo até cerca de 70% da fração solidificada, apresentando incremento sistemático e suave do teor de índio a partir desta posição, conforme pode ser observado na Figura 46.

Figura 45. Composição longitudinal relativa (C_S/C_0) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal B1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando $k_{ef} = 0,21$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 46. Composição longitudinal relativa (C_s/C_0) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal B2 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$ e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando $k_{ef} = 0,22$.



O perfil composicional relativo de índio do cristal não dopado C1 apresenta-se homogêneo até cerca de 56% da fração solidificada. A partir de 81% da fração solidificada, apresenta uma distribuição instável e incremental de índio, conforme pode ser observado na Figura 47. O perfil composicional relativo de índio do cristal dopado C2 apresenta-se homogêneo até cerca de 70% da fração solidificada, conforme pode ser observado na Figura 48. Após os 70% da fração solidificada, o teor de índio ainda mantém-se bastante estável até cerca de 85%. Um incremento considerável do teor de índio ocorre apenas a partir dos 92% da fração solidificada.

Comparando os cristais B, não agitados durante a síntese, com os cristais C, agitados durante a síntese, observa-se uma pequena superioridade, em termos de homogeneidade do perfil composicional relativo de índio, por parte dos cristais agitados, levando em consideração que ambos (B e C) apresentam a mesma composição inicial.

Figura 47. Composição longitudinal relativa (C_s/C_0) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal C1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando $k_{ef} = 0,21$.

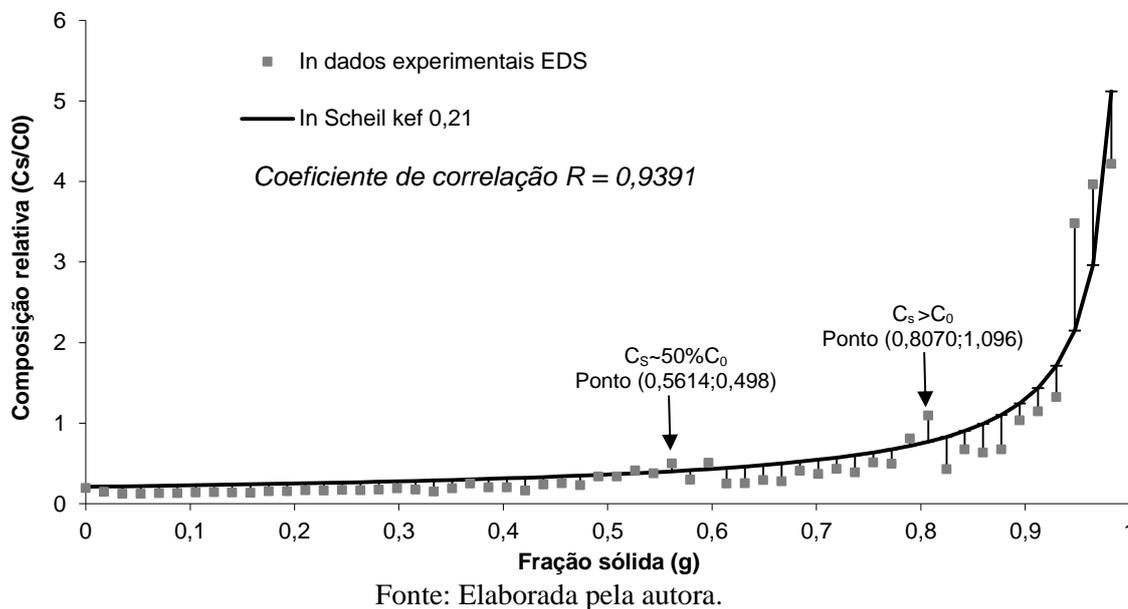
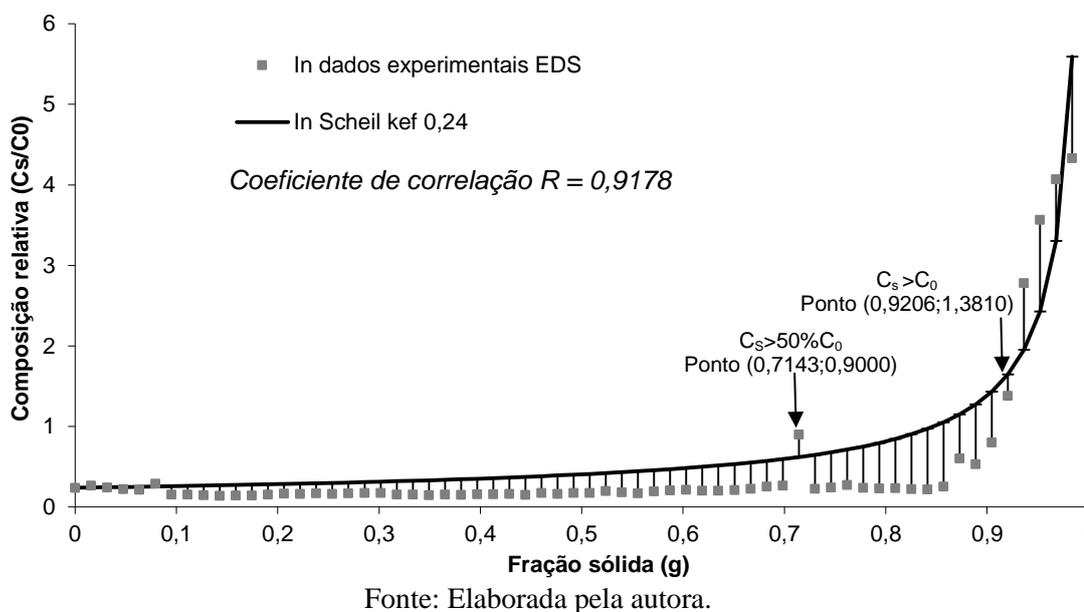


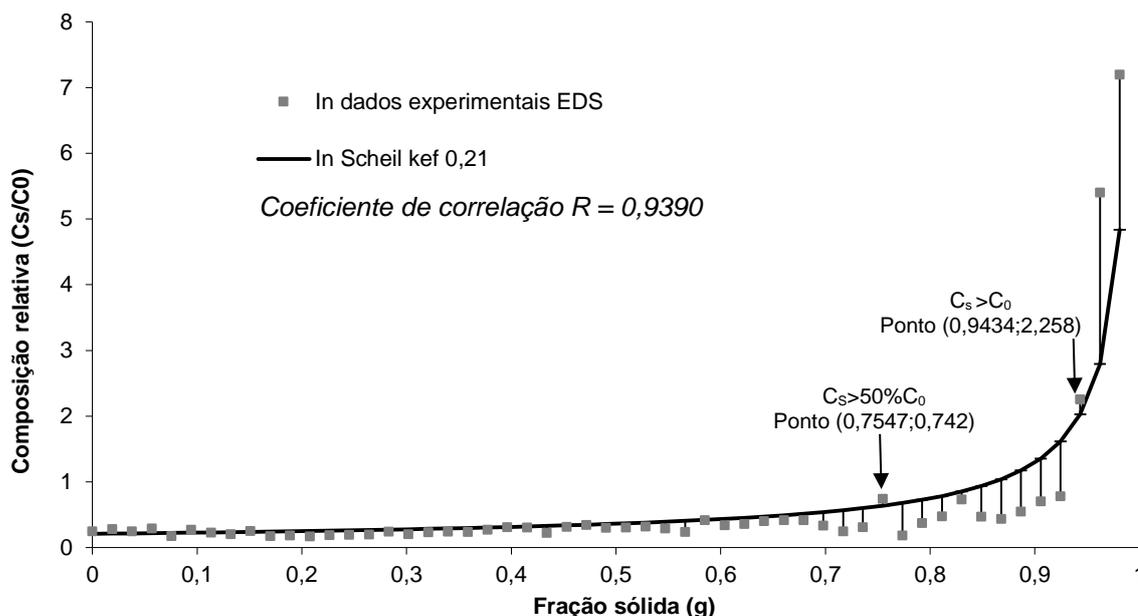
Figura 48. Composição longitudinal relativa (C_s/C_0) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$ e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando $k_{ef} = 0,24$.



O perfil composicional relativo de índio do cristal não dopado D1 apresenta-se homogêneo até cerca de 75% da fração solidificada. A partir de 94% da fração solidificada, apresenta um incremento significativo do teor de índio, conforme pode ser observado na Figura

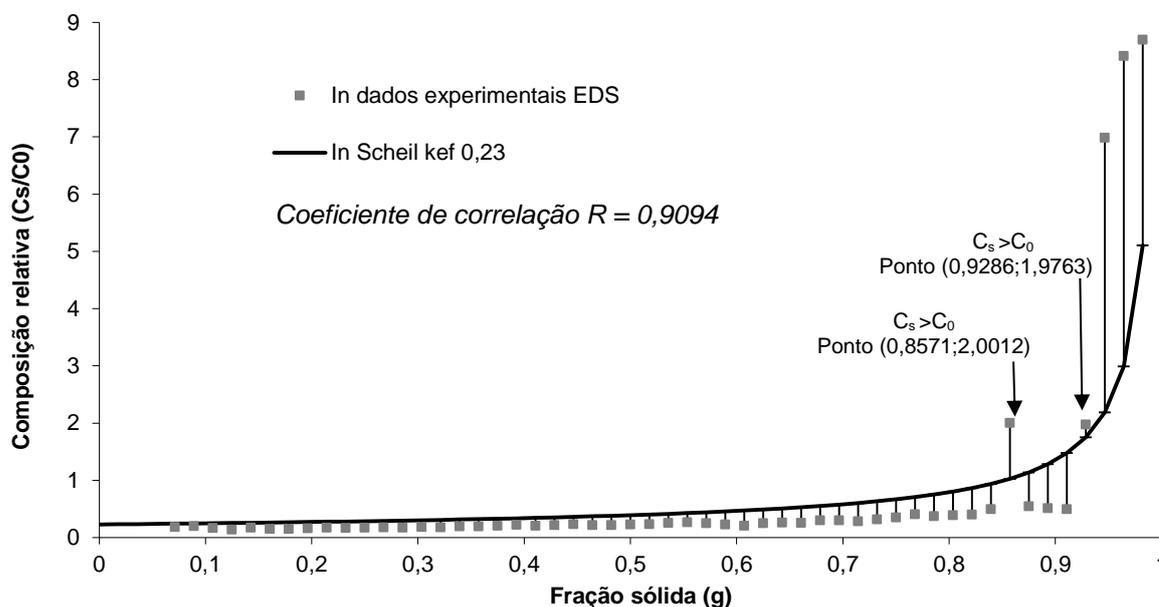
49. O perfil composicional relativo de índio do cristal dopado D2 apresenta-se homogêneo até cerca de 85% da fração solidificada, conforme pode ser observado na Figura 50. Um incremento considerável do teor de índio ocorre apenas a partir dos 93% da fração solidificada.

Figura 49. Composição longitudinal relativa (C_s/C_0) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal D1 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando $k_{ef} = 0,21$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 50. Composição longitudinal relativa (C_s/C_0) de In, obtida por EDS, ao longo do eixo axial do cristal D2 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$ e da distribuição relativa de In pela equação de Scheil, utilizando $k_{ef} = 0,23$.



Fonte: Elaborada pela autora.

De modo geral, o perfil relativo de índio do cristal B2 (dopado e não agitado na síntese) é o que melhor se adapta à equação Scheil quando comparado com o cristal B1 (não dopado e não agitado) e aos demais agitados na síntese. Os cristais agitados durante a síntese (C e D) apresentam maior extensão de homogeneidade do perfil composicional de índio que os não agitados (B), indicando que a mistura do líquido no processo de síntese favorece a qualidade final do cristal, após o crescimento. O perfil de índio é muito semelhante para cristais não dopados (1), quando comparado aos cristais dopados (2). Nos cristais não dopados (1) a composição de In (C_s) ultrapassa 50% de C_0 em posições anteriores àquelas verificadas no perfil dos cristais dopados (2). Desta forma, verifica-se que os cristais dopados apresentam-se praticamente homogêneos, em termos da distribuição de índio, até pelo menos 70% da fração solidificada.

A partir dos resultados obtidos para os coeficientes de segregação efetivos k_{ef} , foram determinados os gradientes térmicos G ideais e a espessura da camada de difusão δ na frente de solidificação para a configuração de cada cristal.

Considerando que as linhas *solidus* e *liquidus* do diagrama de fases (Figura 8 a)) possam ser representadas de forma aproximada por duas linhas retas, a declividade da linha *liquidus* m foi calculada utilizando a Equação (12):

$$m = -\frac{\Delta T k}{C_0(1-k)} \quad (12)$$

onde $\Delta T = T_{liq} - T_{sol}$. Stelian *et al* (2005a), determinaram $m = -1,7$ para $C_0 > 10\%$ at e $m = -1,3$ para $C_0 < 10\%$ at em ligas $Ga_{1-x}In_xSb$ e $k_{0In} = 0,2$.

No caso de um regime estacionário, com mistura no líquido apenas por difusão e sem difusão no estado sólido, o gradiente térmico no líquido, necessário para evitar o super-resfriamento constitucional, foi determinado através da Equação (13):

$$G_L \geq -\frac{mvC_0(1-k)}{Dk} \quad (13)$$

onde v é a velocidade de deslocamento da interface S/L e D é a difusividade do soluto no líquido (GARCIA, 2001; SILVA, 1991). Stelian *et al* (2005a), determinaram $D = 1,2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, enquanto que Yuan *et al* (1995) determinaram $D = 5,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. A Tabela 8 apresenta o gradiente térmico no líquido ideal (G) para evitar o super-resfriamento constitucional e o gradiente térmico na zona pastosa efetivamente utilizado durante o crescimento. Assumiu-se tanto $D = 1,2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ quanto $D = 5,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $k = 0,2$ e $v = 2 \text{ mm/h}$ ($5,56 \times 10^{-7} \text{ m/s}$).

Tabela 8. Gradiente térmico (G) ideal para evitar o super-resfriamento constitucional durante o crescimento dos cristais, calculado usando a difusividade do soluto no líquido D obtida por **Stelian et al (2005a)** e *Yuan et al (1995)*, e efetivamente utilizado durante o crescimento dos cristais $Ga_{1-x}In_xSb$.

CRISTAL	COMPOSIÇÃO	C_0 (%at)	m	G ideal (°C/mm)	G utilizado (°C/mm)
B e C	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	10	1,7	> 3,148 >7,556	3,0
D	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$	5	1,3	> 1,204 >2,889	3,3

Considerando os resultados obtidos por ambas as referências para G ideal, pode-se assegurar a não ocorrência de super-resfriamento constitucional apenas durante o crescimento dos cristais D. Este fato corrobora com a melhor qualidade cristalina obtida no caso destes cristais, apresentando menos grãos e fissuras em relação aos demais cristais, principalmente nas porções inicial e central.

Stelian (2008) determinou a espessura da camada limite de difusão δ pela aproximação $\delta \sim D/v$, o que conduz, no caso destes cristais crescidos, a $\delta = 21,6$ mm quando considera-se $D = 1,2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, e $\delta = 8,99$ mm, quando considera-se $D = 5,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Substituindo os coeficientes de segregação efetivos k_{ef} determinados a partir dos dados obtidos por EDS, pode-se calcular δ através da Equação (10), cujos resultados estão resumidos na Tabela 9, para $D = 1,2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ e $D = 5,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$:

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1 - k) \exp\left(\frac{-v\delta}{D}\right)} \quad (10)$$

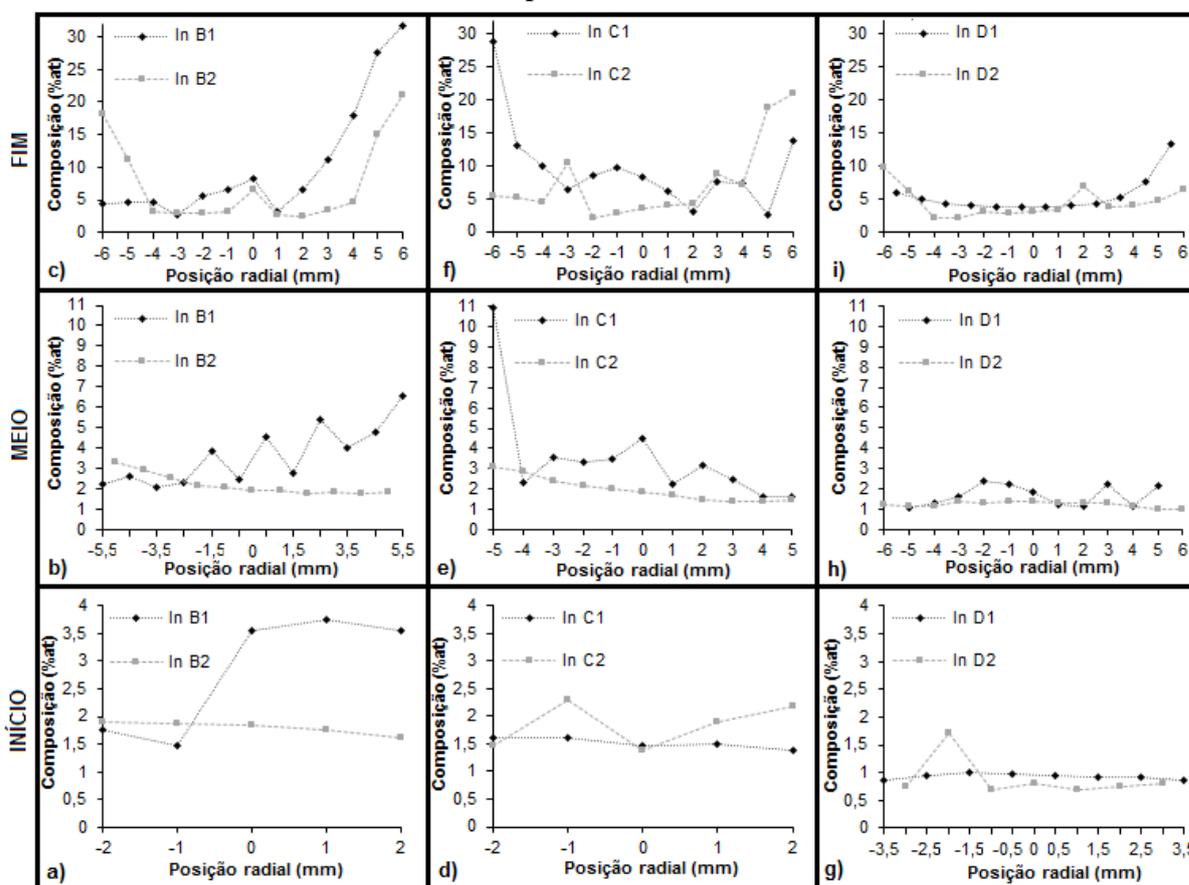
Tabela 9. Espessura da camada de difusão δ na frente de solidificação dos cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ crescidos, calculada usando a difusividade do soluto no líquido D obtida por **Stelian et al (2005a)** e *Yuan et al (1995)*.

CRISTAL	COMPOSIÇÃO	$k_{ef} - In$	δ (mm)
B1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	0,21	1,32 0,55
B2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	0,22	2,60 1,08
C1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$	0,21	1,32 0,55
C2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$	0,24	5,04 2,10
D1	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$	0,21	1,32 0,55
D2	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$	0,23	3,84 1,60

A espessura limite da camada de difusão condiz com os resultados obtidos na literatura (GARCIA, 2001) 10^{-3} m para condições de movimento convectivo desprezível, indicando que o modelo de solidificação considerando mistura parcial de soluto no líquido apenas por difusão encontra-se apropriado para descrever a solidificação unidirecional realizada.

A Figura 51 apresenta os gráficos da composição radial de índio no sólido, em %at, obtida por EDS ao longo da seção transversal dos cristais em 3 regiões distintas: início (10 mm), meio (30 mm) e fim (50 mm). A variação radial máxima de índio, em %at, encontra-se na Tabela 10.

Figura 51. Distribuição composicional radial de In, em %at, obtida por EDS, nas regiões: início, meio e fim, dos cristais a), b), c) B1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e B2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$; d), e), f) C1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$ e g), h), i) D1 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ e D2 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$, respectivamente.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 10. Variação radial máxima do teor de In, em %at, nas seções transversais analisadas por EDS dos cristais crescidos: início (10 mm), meio (30 mm) e fim (50 mm).

CRISTAL	Variação radial máxima de In (%at)		
	Início	Meio	Fim
B1	2,3	4,5	28,8
B2	0,3	1,6	18,6
C1	0,2	9,3	26,2
C2	0,9	1,7	18,8
D1	0,2	1,3	9,5
D2	1,0	0,4	7,7

A partir dos gráficos a), b) e c), da Figura 51, pode-se verificar que o índio segregou preferencialmente para uma das bordas do cristal B1 em todas as seções transversais analisadas, o que pode estar correlacionado a um perfil térmico radial não homogêneo do forno, durante o crescimento deste cristal. Enquanto isso, o cristal B2 apresentou uma distribuição radial mais homogênea de índio na ponta e no centro do cristal, o que pode indicar a formação de uma frente de solidificação plana e estável. Na porção final deste cristal o índio segregou para as bordas, o que pode ser um indício de uma frente de solidificação convexa, como se o crescimento tivesse ocorrido a partir do eixo axial em direção às paredes da ampola. A partir da Tabela 10 pode-se verificar uma menor variação radial de In no cristal dopado B2 em comparação ao não dopado B1, em todas as seções analisadas.

Os gráficos d), e) e f), referentes aos cristais C1 e C2 e g), h) e i), da Figura 51, referentes aos cristais D1 e D2, indicam uma distribuição mais uniforme de índio nas porções inicial e central, além da segregação preferencial para as bordas na porção final. Comparativamente, os cristais dopados C2 e D2 não apresentaram variações tão bruscas de composição ao longo da direção radial, no meio e ao final do cristal, em relação a C1 e D1, conforme pode ser verificado na Tabela 10. Verifica-se uma redução na flutuação da distribuição de índio nos cristais D, em relação aos B e C, visto que apresentam uma composição inicial de índio inferior ($x = 0,1$).

A variação radial máxima de índio nas seções analisadas oscilou entre 0,2% e 28,8%, conforme apresentado na Tabela 10, enquanto Pino *et al* (2004) obtiveram variações radiais máximas entre 2% e 3%, em decorrência da intensa homogeneidade do líquido atingida mediante rotação do cadinho e inserção de um misturador estático submerso no líquido durante o crescimento.

De modo geral, foram encontradas regiões transversais com distribuição mais uniforme de índio principalmente na porção inicial dos cristais não dopados (1) e nas porções inicial e central dos cristais dopados (2). Estas distribuições indicam que a homogeneidade composicional transversal se estende desde o início até a porção central dos cristais dopados e que nestas porções a frente de solidificação era plana e estável, ideal para o crescimento (DHANARAJ *et al*, 2010).

Na porção final da maioria dos cristais, quando a segregação de soluto atinge um patamar suficiente para desestabilização da frente de solidificação, verifica-se uma segregação do índio para as bordas, de modo a constituir uma frente convexa, com extração de calor preferencial através do cristal crescido, visto que a maior porção deste se encontra fora da região mais quente do forno. A frente convexa ocorre tipicamente em configurações de baixo gradiente térmico na interface sólido-líquido, que favorece a ocorrência do super-resfriamento

constitucional. Este tipo de frente tende a produzir maclas e uma tensão radial não uniforme, favorecendo a formação de grande densidade de discordâncias (DHANARAJ *et al*, 2010). Segundo Bliss e Becla (2008), a frente convexa favorece o crescimento monocristalino, uma vez que a formação de novos grãos, a partir das paredes da ampola, é suprimida. No entanto, para um raio de curvatura menor do que 20 mm, como foi o caso dos cristais crescidos neste trabalho, há uma tendência de formação de um contato sólido no centro na zona líquida, o que pode levar a um crescimento instável. Díaz-Guerra *et al* (2009) identificaram perfis radiais de índio com distribuição convexa, na qual o teor de soluto é maior junto ao eixo axial e reduz-se em direção às bordas, o que corresponde a uma frente de crescimento côncava. Além disto, ao invés do perfil radial de índio tornar-se mais heterogêneo em direção ao final, como foi verificado no caso dos cristais crescidos neste trabalho, Díaz-Guerra *et al* (2009) obtiveram perfis cada vez mais homogêneos utilizando campo magnético alternado para promover a agitação do líquido durante o processo de crescimento. Kim *et al* (2006) obtiveram um perfil homogêneo, com interface de crescimento plana e sem presença de fissuras no cristal, somente através de um reduzido gradiente térmico de $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ e velocidade de crescimento de $0,4 \text{ mm/h}$, usando rotação da ampola com um misturador estacionário submerso no líquido.

5.2 MACROESTRUTURAS E MICROESTRUTURAS DOS CRISTAIS

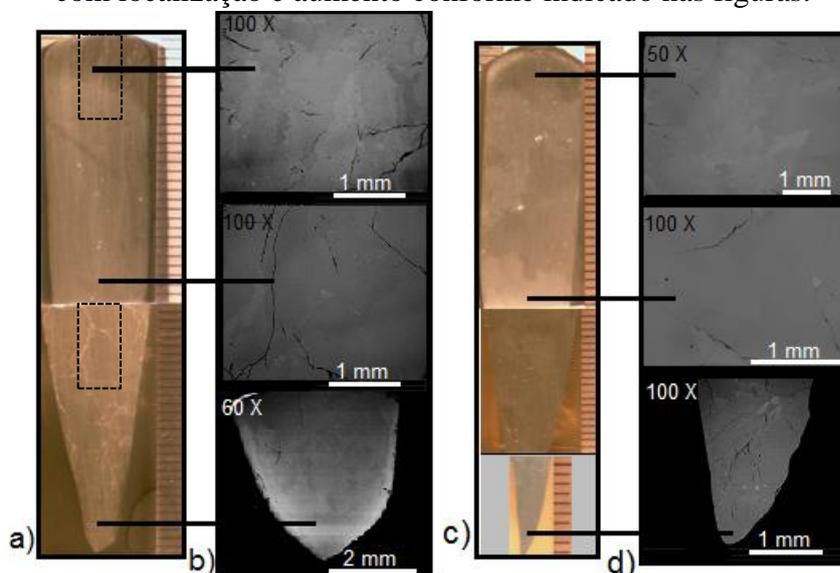
Através de ensaios metalográficos e imagens macro e micrográficas teve-se por objetivo observar a formação mono ou policristalina dos cristais crescidos, bem como a ocorrência de fissuras. Além disso, a análise micrográfica acompanhada de medidas por espectrometria por dispersão de energia, possibilita a avaliação da homogeneidade composicional de regiões dos cristais, bem como a caracterização de defeitos em termos de composição, segregação e formação de inclusões.

As Figuras 52 a 54 a) e c) apresentam as macrografias das porções longitudinais dos cristais ternários após o lixamento. Observa-se que todos os cristais se apresentam policristalinos, com grãos grandes, desde o início da ponta. As fissuras maiores (linhas pretas) correspondem a trincas ocorridas durante o processo de corte. As fissuras mais delgadas (linhas claras/brilhantes), presentes em todos os cristais ternários deve-se à variação composicional ao longo da direção de crescimento (DUTTA, 2005), o que não ocorreu no caso do cristal binário não sujeito à segregação do terceiro elemento. Todos os cristais ternários apresentaram uma fase final, que aparece nas macrografias como uma região final mais escura, correspondente a uma fase rica em índio, acumulado devido à segregação sofrida durante o crescimento.

O Quadro 2 apresenta uma ampliação das macrografias obtidas na parte final da ponta e do corpo dos cristais, cujas regiões estão indicadas na macrografia do cristal B1 (Figura 52 a)).

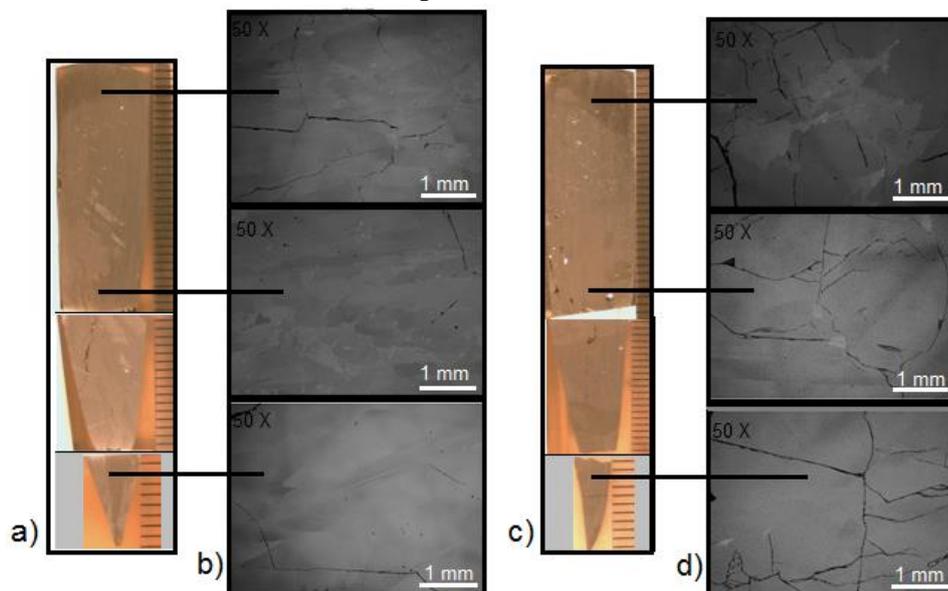
Enquanto o cristal binário A não apresentou fissuras, os cristais ternários B e C exibiram fissuras desde a porção central (Quadro 2 e Figuras 52 e 53 a) e c)). Os cristais ternários D (Figura 54 a) e c) e Quadro 2) apresentaram maior densidade de fissuras apenas na porção final dos cristais, isto justifica-se uma vez que estes cristais apresentam um menor teor de índio em sua composição, o que resulta em menor distorção da rede. Comparando os cristais B e C, de mesma composição inicial, porém respectivamente não agitados e agitados durante a síntese, observa-se uma menor densidade de fissuras nos cristais agitados, principalmente ao final da ponta, que corresponde à região central. Isto constitui um indício de que os cristais agitados apresentam maior homogeneidade ao longo da direção longitudinal (UDAYASHANKAR *et al*, 1999). Não foi observada uma diferença significativa no aspecto macroscópico das fissuras em cristais dopados e não dopados com telúrio.

Figura 52. a) e c) Macrografias das pontas e dos corpos dos cristais B1 e B2 (escala em mm) e b) e d) micrografias obtidas por MEV de regiões (início, meio e fim) dos cristais B1 e B2, com localização e aumento conforme indicado nas figuras.



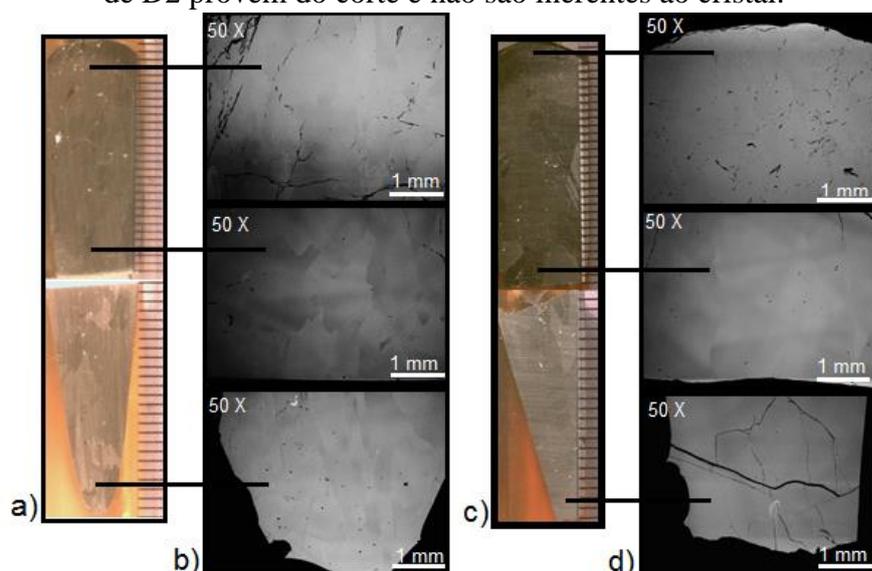
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 53. a) e c) Macrografias das pontas e dos corpos dos cristais C1 e C2 (escala em mm) e b) e d) micrografias obtidas por MEV de regiões (início, meio e fim) dos cristais C1 e C2, com localização e aumento conforme indicado nas figuras. As rachaduras presentes nas pontas de C1 e C2 e no meio de C2 provêm do corte e não são inerentes ao cristal.



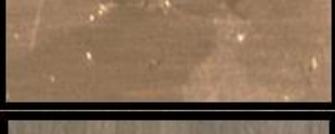
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 54. a) e c) Macrografias das pontas e dos corpos dos cristais D1 e D2 (escala em mm) e b) e d) micrografias obtidas por MEV de regiões (início, meio e fim) dos cristais D1 e D2, com localização e aumento conforme indicado nas figuras. As rachaduras presentes na ponta de D2 provêm do corte e não são inerentes ao cristal.



Fonte: Elaborada pela autora.

Quadro 2. Ampliações das macrografias ao final da ponta e do corpo dos cristais crescidos por Bridgman vertical, de regiões indicadas no cristal B1 da Figura 52 a). Recorte de 10 mm x 5 mm.

CRISTAL	COMPOSIÇÃO	FINAL PONTA II	FINAL CORPO
A	GaSb		
B1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$		
B2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$		
C1	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$		
C2	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$		
D1	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$		
D2	$Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$		

Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo Dutta (2011), há duas origens para a formação de trincas ou fissuras em cristais III – V ternários: o super-resfriamento constitucional e o gradiente de tensão.

A formação de fissuras microscópicas ocorre devido ao super-resfriamento constitucional, se a taxa de crescimento for superior ao valor crítico. No caso destes cristais, a taxa de crescimento de 2 mm/h excedeu o valor recomendado na literatura em ao menos 10 vezes (DUTTA, 2005; STELIAN *et al*, 2005a, DHANARAJ *et al*, 2010). Provavelmente, as flutuações composicionais microscópicas súbitas, que ocorreram devido à falta de homogeneização do líquido, conduziram a alterações cristalográficas de tamanho e orientação dos grãos, bem como a transição de um mono para um policristal, principalmente a partir da porção central dos cristais. Além disso, diferença entre os parâmetros de rede e os coeficientes de expansão térmica das diversas composições de ligas presentes na região de flutuação composicional introduziu tensões consideráveis (DUTTA, 2005).

A formação de fissuras macroscópicas ocorre devido ao gradiente de tensão de desajuste macroscópico do cristal. Ao longo da direção de crescimento, a mudança contínua de composição da liga está associada com alterações no parâmetro de rede e no coeficiente de expansão térmica. Possivelmente, devido à uma taxa de mudança (gradiente de desajuste) excessiva, a tensão foi relaxada através da formação de trincas macroscópicas. No caso destes cristais ternários crescidos, as mudanças gradativas na concentração da liga ao longo da direção de crescimento não foram asseguradas, de modo a reduzir o gradiente de tensão (DUTTA, 2011). Mesmo que fosse assegurado um gradiente de desajuste inferior a 1%, a formação de fissuras pode ter ocorrido devido ao intenso gradiente térmico no sólido ou o resfriamento rápido do cristal crescido. Apesar disto, a densidade de fissuras encontrada nestes cristais foi inferior àquela apresentada na literatura (DUTTA, 2005; 2008;2011).

O uso de um ângulo cônico de cerca de 30° , conforme sugerido por Krishan *et al* (2004), por aumentar a perda de calor por radiação a partir da extremidade inferior da ampola para as regiões mais frias do forno, resultando numa diferença de temperatura axial elevada, não foi suficiente para garantir a ausência de regiões policristalinas na ponta dos cristais. Além disto, a não utilização de encapsulante e semente e o diâmetro da ampola (1,2 cm), que excedeu levemente a faixa recomendada entre 0,8 cm e 1,1 cm, podem ser fatores que contribuíram para a formação policristalina nesta região (DUTTA; BHATT, 1997 *apud* KRISHAN, 2004).

As Figuras 52 a 54 b) e d) apresentam micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de algumas regiões das porções longitudinais dos cristais ternários (B, C e D), início (ponta), meio e fim, após o lixamento e polimento, com aumento entre 50 e 100 vezes. Através destas micrografias pode-se observar o aspecto geral da distribuição elementar na amostra, bem como a presença de fissuras. Em uma mesma micrografia, a região mais escura apresenta maior teor de gálio, enquanto que a mais clara possui maior teor de índio. Em geral, a região que apresentou menor densidade de fissuras, bem como maior homogeneidade composicional, foi a porção central, situada em torno dos 3 cm.

Nesta região pode ter ocorrido uma breve estabilização da interface sólido-líquido, consequência do final da ponta. A ponta cônica conduz o crescimento dos grãos em direção ao eixo central da ampola, no sentido contrário ao gradiente térmico estabelecido (KRISHAN *et al*, 2004). A competição entre grãos resulta na perda de alguns deles, promovendo a formação monocristalina ou policristalina com grão grandes. Na porção final dos cristais, quando o super-resfriamento constitucional está bem estabelecido, devido à grande quantidade de índio segregada, a interface se desestabiliza e, conseqüentemente, grãos dendríticos se desenvolvem (KURZ e TRIVEDI, 1990 *apud* VINCENT e DIÉGUEZ, 2006).

De acordo com os experimentos apresentados por Dutta (2005, 2011), pode-se considerar que as áreas mais homogêneas e livres de fissuras, nas regiões centrais dos cristais D da Figura 54 b) e d), ocorrem devido a menor composição de índio (10% molar), quando comparados aos cristais B e C (20% molar) (Figuras 52 e 53 b) e d)). As macrofissuras presentes na ponta do cristal D2 ocorreram devido à manipulação (corte) e não são inerentes ao cristal.

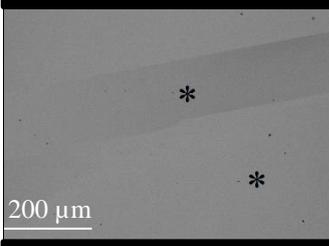
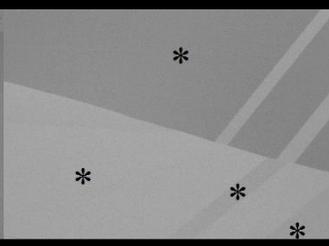
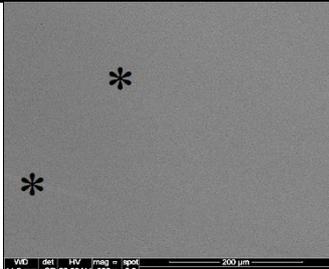
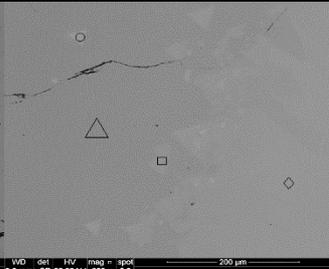
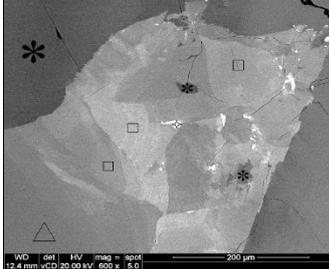
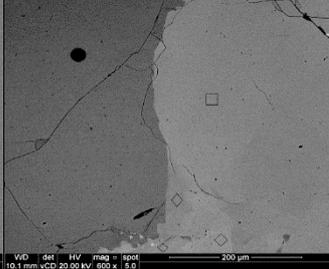
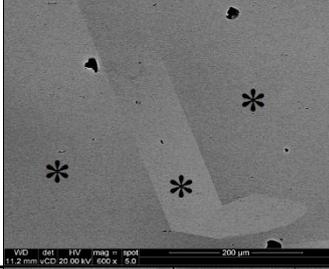
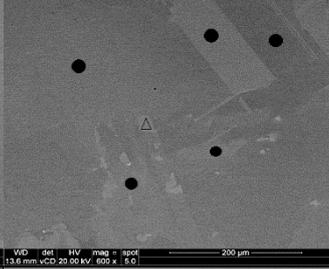
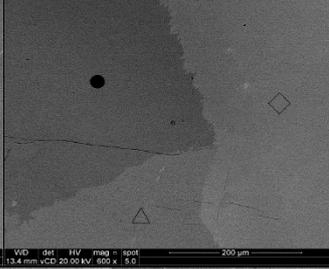
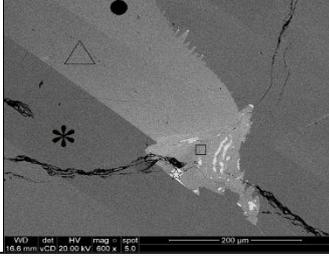
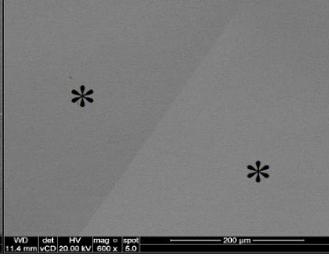
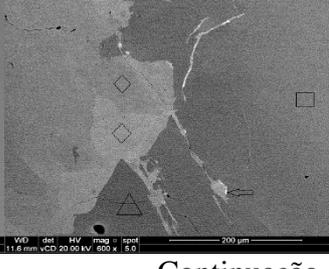
O Quadro 3 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) ao longo da direção axial, em 3 regiões distintas dos cristais binário e ternários: início (10 mm), meio (30 mm) e fim (50 mm), medidas a partir da ponta. O aumento utilizado foi de 600 vezes, com o propósito de observar a presença de grãos, defeitos e inclusões. Os grãos visualizados foram caracterizados através de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e as respectivas composições químicas encontram-se detalhadas. O teor de telúrio não está especificado pois encontra-se fora do limite de detecção.

No caso dos cristais ternários, as regiões mais claras, correspondentes às regiões com presença do elemento de maior massa atômica, indicam um teor maior de índio, enquanto que as mais escuras indicam maior teor de gálio, conforme os resultados obtidos por espectroscopia por dispersão de energia (EDS). A região branca, encontrada no meio do cristal dopado B2 (indicada por ☆), por exemplo, consiste num acúmulo de antimônio (Sb). As linhas e pontos pretos indicam fissuras e buracos, respectivamente. A formação de grãos evidenciou-se desde o início da maioria dos cristais, tornando-se mais significativa na porção final. Em todos os cristais ternários verificou-se a formação de uma transição, ao final do cristal, de uma matriz rica em Ga para uma rica em In.

O cristal binário A, apresentou uma distribuição homogênea dos elementos Ga e Sb ao longo da direção axial, sem fissuras. Observa-se a formação de maclas em todas as porções analisadas deste cristal, bem como na ponta e no meio do cristal C1 e nas pontas dos cristais B1, C2 e D1 durante o crescimento. Em semicondutores de estrutura zincoblenda, as maclas são constituídas por um par de linhas paralelas, as quais usualmente são coerentes e estão alinhadas com os planos {111}. As maclas podem ser formadas por auto-nucleação durante o crescimento do cristal ou induzidas por tensão, quando a tensão de cisalhamento excede a tensão crítica para formação de maclas. A auto-nucleação e formação de maclas, durante o crescimento, é favorecida em detrimento à formação policristalina, visto que a energia interfacial entre a matriz e a macla é menor do que a associada à formação de contornos de grãos (DUROSE e RUSSEL, 1990; SHEN *et al*, 1998). Por isto estas estruturas foram identificadas prioritariamente nas pontas da maioria dos cristais ternários, quando os efeitos da

segregação ainda não perturbaram a frente de solidificação a ponto de originar um crescimento tão policristalino.

Quadro 3. Micrografias eletrônicas dos cristais crescidos por Bridgman vertical, obtidas ao longo do eixo central, a 10 mm, 30 mm e 50 mm da ponta do cristal, ilustrando grãos, inclusões e maclas encontrados ao longo da direção de crescimento. As composições químicas, obtidas por EDS, relativas a cada fase estão indicadas.

CRISTAL/ COMPOSIÇÃO	INÍCIO (10 mm)	MEIO (30 mm)	FIM (50 mm)
A - GaSb			
B1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$			
B2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$			
C1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$			
C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$			

Continuação

Conclusão

CRISTAL/ COMPOSIÇÃO	INÍCIO (10 mm)	MEIO (30 mm)	FIM (50 mm)
D1 - $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$			
D2 - $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}:\text{Te}$			
Legenda	* $\text{Ga}_{1,0}\text{In}_{0,0}\text{Sb}_{1,0}$ ● $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}_{1,0}$ Δ $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}_{1,0}$	□ $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,3}\text{Sb}_{1,0}$ ◇ $\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Sb}_{1,0}$ ○ $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,4}\text{Sb}_{1,1}$	☆ $\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{1,3}$ ◁ $\text{Ga}_{0,1}\text{In}_{0,0}\text{Sb}_{1,9}$ ☆ $\text{Ga}_{0,0}\text{In}_{0,0}\text{Sb}_{2,0}$

Fonte: Elaborado pela autora.

Os cristais ternários B e C, apresentaram a formação de grãos desde a ponta. Os cristais C, agitados mecanicamente durante a síntese, apresentam-se mais homogêneos que os B, de mesma composição, mas sem agitação. Enquanto que nos cristais dopados B2 (ponta e meio ☆) e C2 (ponta e final ☆) observou-se inclusões de Sb, o cristal B1, não dopado, apresentou inclusões triangulares ricas em In. Estas inclusões evidenciam a falta de homogeneidade do material indicando a necessidade de melhorias futuras no processo de síntese e crescimento (UDAYASHANKAR *et al*, 1999).

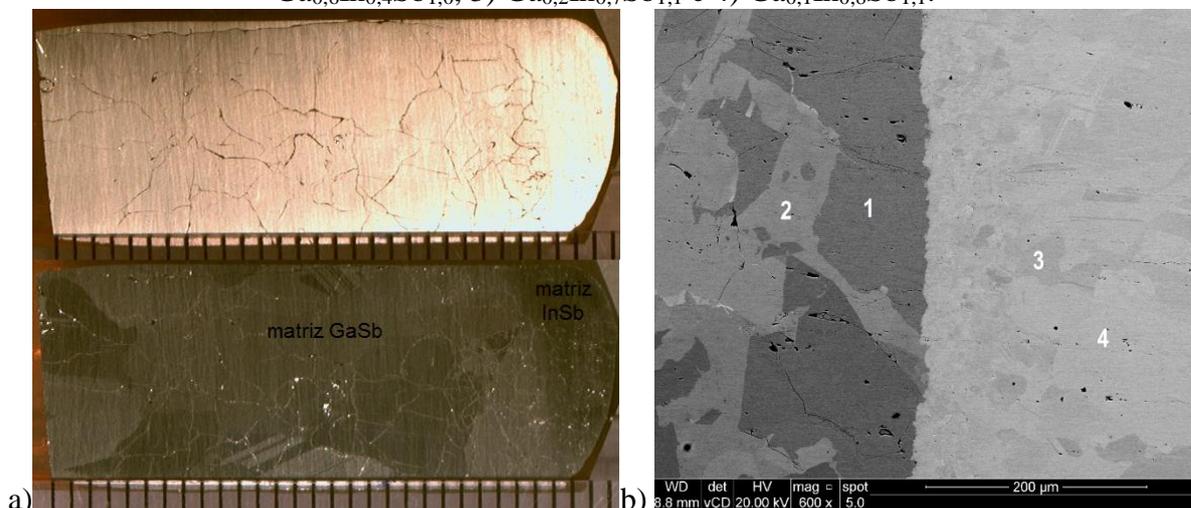
A presença do dopante não aparenta ter contribuído para a homogeneidade do cristal B2. No caso dos cristais C, a região central, própria para uso em dispositivos, apresentou-se mais homogênea no cristal dopado C2. O cristal dopado D2 apresentou-se mais homogêneo que o não dopado D1, desde a região inicial. A agitação do líquido durante a síntese aparenta ter favorecido a distribuição do dopante e contribuído para maior homogeneidade composicional dos cristais dopados.

A Figura 55 a) apresenta as macrografias do corpo do cristal D2, sob diferentes condições de iluminação. Observam-se diferentes configurações de fissuras, destacando-se o aumento de sua densidade em direção ao final do cristal, até a transição de matriz GaSb para matriz InSb, região final mais escura (Figura 55 a) inferior), quando novamente a densidade de fissuras decresce. À medida que o teor de In na matriz GaSb aumenta, a taxa de variação do parâmetro de rede e do coeficiente de dilatação térmica se modificam, provocando tensões no

crystal (DUTTA, 2011). Quando ocorre a transição para a matriz InSb, o gálio residual está em pequena concentração e este, por sua vez, não consegue gerar tal grau de distorção, reduzindo a densidade de fissuras.

A Figura 55 b) apresenta uma micrografia eletrônica da formação da transição abrupta, ao final do cristal C2, da matriz rica em GaSb para uma rica em InSb, exemplificando e evidenciando os efeitos da segregação do terceiro elemento (In) para esta porção do cristal.

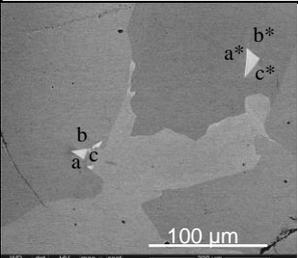
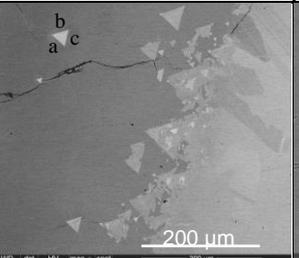
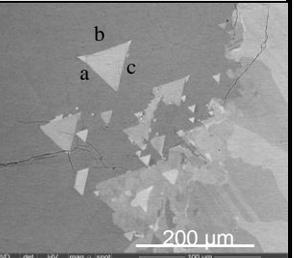
Figura 55. a) Macrografias do corpo do cristal D2 sob diferentes condições de iluminação, ilustrando a presença de fissuras e a transição da matriz GaSb-InSb. Escala em mm. b) Micrografia eletrônica da transição da matriz GaSb – InSb, na região final do cristal C2. As composições químicas, obtidas por EDS, relativas a cada fase são: 1) $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{0,2}\text{Sb}_{1,0}$, 2) $\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Sb}_{1,0}$, 3) $\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,7}\text{Sb}_{1,1}$ e 4) $\text{Ga}_{0,1}\text{In}_{0,8}\text{Sb}_{1,1}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

O Quadro 4 apresenta micrografias eletrônicas das porções meio e fim do cristal B1 ampliadas, destacando e caracterizando a formação de inclusões triangulares, observadas neste cristal. Este tipo de inclusão é comumente encontrado em Si e $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ e, até onde consta, não há relatos na literatura sobre a sua formação em ligas de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ (THOMAS, 1963; DUROSE, RUSSEL, WOODS, 1985; RAI *et al*, 1991; YADAVA, BAGAI, BORLE, 1992; RUDOLPH *et al*, 1995; SI *et al*, 1997; HENAGER, 2009). A formação de inclusões triangulares, com área de até $906,03\mu\text{m}^2$, desde a porção central do lingote B1 não dopado, é mais uma evidência da distribuição heterogênea de soluto neste cristal, visto que, em geral, as inclusões apresentam forma semelhante e composição rica em índio, comparada à matriz, possivelmente devido ao acúmulo deste elemento na frente de solidificação. Além disso, a falta de agitação deste cristal durante a síntese pode ter contribuído para a heterogeneidade do mesmo e a formação destas inclusões.

Quadro 4. Micrografias eletrônicas das porções meio e fim do cristal B1. As composições químicas das inclusões e da matriz, obtidas por EDS, e as medidas relativas às inclusões destacadas estão indicadas.

CRISTAL	MEIO (30 mm)		FIM (50 mm)	FINAL AMPLIADO (50 mm)
B1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$				
Composição	$Ga_{0,8}In_{0,2}Sb_{1,0}$ (inclusões) $Ga_{1,0}In_{0,0}Sb_{1,0}$ (matriz)		$Ga_{0,5}In_{0,4}Sb_{1,1}$ (inclusão) $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb_{1,0}$ (matriz)	$Ga_{0,7}In_{0,3}Sb_{1,0}$ (inclusão) $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb_{1,0}$ (matriz)
Medidas (μm)	a=25,2 b=27,1 c=20,9	a*=50,0 b*=30,6 c*=40,8	a=28,3 b=28,6 c=29,5	a=44,2 b=47,4 c=46,4
Área (μm^2)	246,7	632,7	354	906,03
Área relativa (%)	0,12	0,29	0,17	1,7

Fonte: Elaborado pela autora.

A formação destas inclusões pode estar associada a dois fatores: à redução inicial da solubilidade do soluto quando a liga solidifica ou, mais provavelmente, devido à instabilidade do líquido durante o crescimento. Estas inclusões são frequentemente associadas a campos de deformação radial, aprofundamento por *loops* de discordâncias e frentes de solidificação facetadas (DUROSE, RUSSEL, WOODS, 1985; RAI *et al*, 1991; YADAVA, BAGAI, BORLE, 1992; RUDOLPH *et al*, 1995). Visto que podem afetar o transporte em monocristais, há grande interesse em sua formação e características físicas (SZELES, 2004), em especial, na orientação específica em relação à matriz, uma vez que esta orientação define o campo de tensão local, bem como influencia as taxas de crescimento das inclusões (HENAGER, 2009). A morfologia destas inclusões pode ser determinada pelos planos de menor energia da matriz. Em geral, apresentam-se tetraédricos, com faces correspondentes aos planos de crescimento $\{111\}$ da matriz e podem atuar como centros de aprisionamento (armadilhas) de elétrons e lacunas (YADAVA, BAGAI, BORLE, 1992; HENAGER, 2009).

Segundo Krishan *et al*, 2004, a baixa velocidade de deslocamento vertical da ampola ($< 3-4$ mm/h) e o conseqüente gradiente térmico axial reduzido ($14^\circ C/cm$) favorece a formação de cristais monocristalinos, livres de maclas e com baixa densidade de discordâncias ($7 \times 10^4 cm^{-2}$), pois diminui a intensa convecção no líquido, conduzindo a uma melhor homogeneidade cristalina e evitando a formação de inclusões de In. No caso dos cristais

crescidos neste trabalho, o gradiente térmico estabelecido foi de $30 - 33^\circ\text{C}/\text{cm}$, o que pode ter contribuído com a formação de maclas e inclusões.

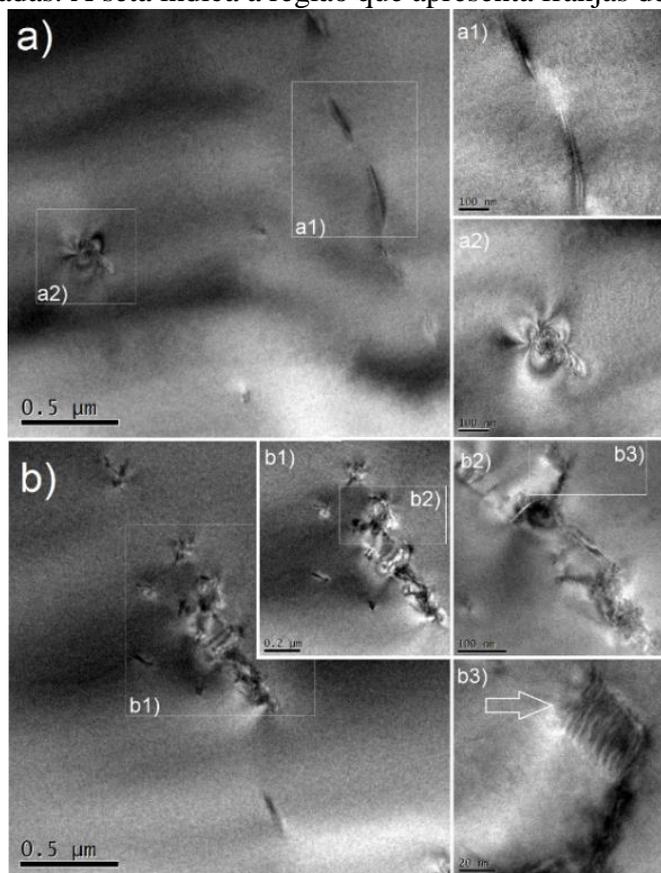
5.3 ANÁLISE DE DEFEITOS E ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

Através das imagens e dos padrões de difração obtidos por microscopia eletrônica de transmissão teve-se por objetivo observar a cristalinidade, o tipo de defeitos presentes nas amostras dos cristais crescidos, sua densidade e distribuição, bem como determinar a direção de crescimento, o parâmetro de rede da matriz destas amostras para avaliar a influência da segregação de In e da atuação do telúrio como dopante.

As Figuras 56 e 57 apresentam imagens de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de amostras dos cristais B1 e B2, respectivamente. Os defeitos encontrados em ambas as amostras são discordâncias. Não foram visualizados precipitados e defeitos planares como os relatados por Doerschel e Geissler (1992) em GaSb. No cristal dopado B2 foram visualizadas discordâncias alinhadas, enquanto que o cristal não dopado apresenta formações de aglomerados de discordâncias (*clusters*) e maior densidade destes defeitos, o que pode estar vinculado à maior heterogeneidade composicional desta amostra (MITRIC *et al*, 2005). As flutuações estequiométricas junto à interface sólido-líquido geram a aglomeração de vacâncias que, por sua vez, constituem uma fonte de discordâncias (WANG *et al*, 1987).

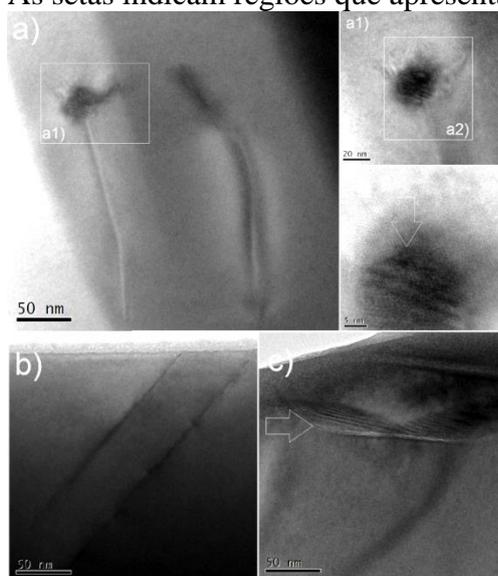
Nas inserções b3) da Figura 56 e a2) e c) da Figura 57, indicadas por setas, os defeitos apresentam um padrão translacional de franjas de Moiré associado, caracterizado pela interferência entre estruturas periódicas semelhantes sobrepostas, com um pequeno desajuste. Isto demonstra que o parâmetro de rede da matriz e do defeito são similares, porém há uma leve distorção na periodicidade dos planos. Estas regiões que apresentam estes padrões de interferência estão associadas às discordâncias. A tensão provocada pelo desajuste entre a rede possivelmente tornou-se a fonte de nucleação da discordância, que serve de mecanismo de relaxamento (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Figura 56. a) e b) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal B1- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$, obtidas por MET. As inserções a1 e a2 e b1 a b3 correspondem a ampliações das regiões destacadas. A seta indica a região que apresenta franjas de Moiré.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 57. a), b) e c) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal B2- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$, obtidas por MET. As inserções a1 e a2 correspondem a ampliações das regiões destacadas. As setas indicam regiões que apresentam franjas de Moiré.



Fonte: Elaborada pela autora.

O Quadro 5 apresenta padrões de difração e imagens de alta resolução (HR) obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de amostras dos cristais B1 e B2. Os padrões de difração indicam uma orientação monocristalina das amostras, nas regiões observadas. A região da borda da amostra B2 apresenta-se amorfizada pela ação do polimento iônico.

Quadro 5. Padrão de difração da matriz (coluna da esquerda) e imagens de alta resolução (HR) de defeitos (coluna central) e da matriz (coluna da direita) de amostras dos cristais B1- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ e B2 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$, obtidas por MET.

CRISTAL	DIFRAÇÃO	IMAGENS HR	
		DEFEITO	MATRIZ
B1 – $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$			
B2 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$			

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir da indexação dos padrões de difração foi obtida a direção de crescimento e efetuados os cálculos dos parâmetros de rede das respectivas amostras, conforme está detalhado no Apêndice B.

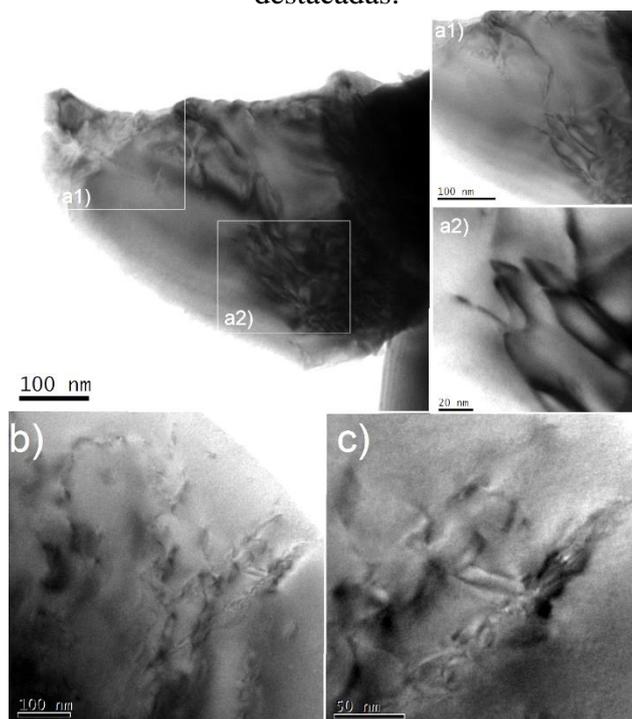
Os padrões de difração indicam que as regiões observadas apresentam-se monocristalinas e as direções de crescimento são [101] e [112], respectivamente para as amostras dos cristais B1, não dopado, e B2, dopado.

O parâmetro de rede do $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ é $6,1726 \text{ \AA}$, segundo a equação de Vegard (Equação (1)) (DUTTA, 2011). A composição média das lâminas dos cristais B1 e B2 das quais foram retiradas as amostras para microscopia eletrônica de transmissão, segundo os resultados obtidos por EDS, em termos de índio é de 3,3%at e 3,4%at, o que corresponde a $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}_{1,0}$ e parâmetro de rede esperado de $6,1215 \text{ \AA}$ e $6,1221 \text{ \AA}$, respectivamente. O parâmetro de rede médio a , determinado a partir dos padrões de difração, de cada amostra B1 e B2 foi de, respectivamente, $(6,29 \pm 0,06) \text{ \AA}$ e $(6,17 \pm 0,06) \text{ \AA}$, considerando um erro de medida de 1%

(GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001). A determinação dos respectivos parâmetros de rede mostra, conforme esperado, que a inclusão de telúrio na rede reduz o parâmetro por apresentar menor raio atômico que o antimônio, o qual supostamente é substituído pelo dopante, de acordo com os resultados obtidos através das medidas elétricas, que serão apresentados mais adiante. A presença de menor densidade de discordâncias no cristal dopado constitui um indicativo da melhor qualidade estrutural deste cristal. Além disso, considerando a composição química média das lâminas em termos de índio de 3,3%at e 3,4%at, a lâmina B2 deveria apresentar maior parâmetro de rede pois apresenta maior teor de índio, neste caso, como o parâmetro de rede diminuiu, há mais uma evidência da influência da presença de telúrio neste cristal.

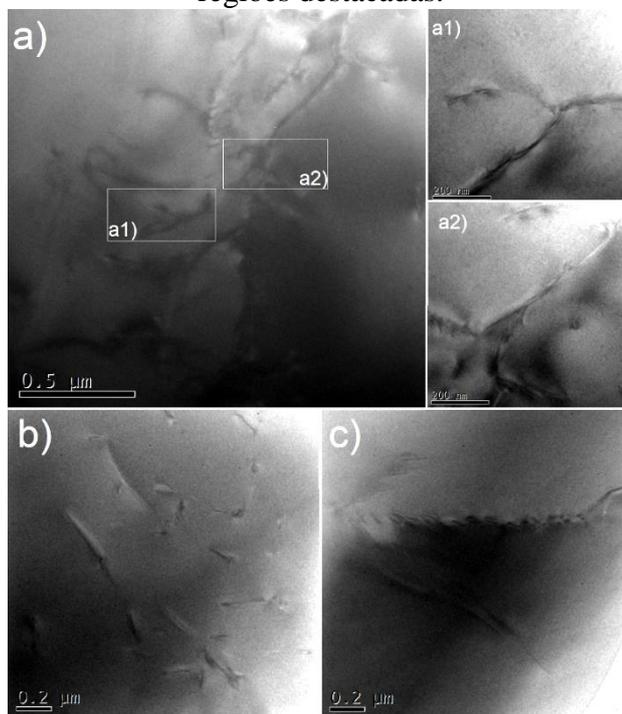
As Figuras 58 e 59 apresentam imagens de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de amostras dos cristais C1 e C2, respectivamente. Os defeitos encontrados em ambas as amostras são discordâncias. No cristal dopado C2 foram visualizadas discordâncias em menor densidade, enquanto que o cristal não dopado apresenta formações de aglomerados (*clusters*) de discordâncias e maior densidade destes defeitos. As discordâncias encontradas no cristal C1 geraram *spots* extras nos padrões de difração e, nestas regiões com alta densidade de discordâncias, o parâmetro de rede da matriz reduziu-se em cerca de $0,7 \text{ \AA}$.

Figura 58. a), b) e c) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal C1- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$, obtidas por MET. As inserções a1 e a2 correspondem a ampliações das regiões destacadas.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 59. a), b) e c) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal C2- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$, obtidas por MET. As inserções a1 e a2 correspondem a ampliações das regiões destacadas.



Fonte: Elaborada pela autora.

O Quadro 6 apresenta padrões de difração da matriz e imagens de alta resolução (HR) obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de amostras dos cristais C1 e C2.

Os padrões de difração indicam, conforme está detalhado no Apêndice B, que as regiões observadas apresentam-se monocristalinas e as direções de crescimento são $[114]$ e $[101]$, respectivamente para as amostras dos cristais C1, não dopado, e C2, dopado.

O parâmetro de rede do $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ é $6,1726 \text{ \AA}$, segundo a equação de Vegard (Equação (1)) (DUTTA, 2011). A composição média das lâminas dos cristais C1 e C2 das quais foram retiradas as amostras para microscopia eletrônica de transmissão, segundo os resultados obtidos por EDS, em termos de índio é de $3,9\% \text{ at}$ e $2,5\% \text{ at}$, o que corresponde a $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}_{1,0}$ e $\text{Ga}_{1,0}\text{In}_{0,0}\text{Sb}_{1,0}$ e parâmetro de rede esperado de $6,1256 \text{ \AA}$ e $6,1147 \text{ \AA}$, respectivamente. O parâmetro de rede médio a , determinado a partir dos padrões de difração, de cada amostra C1 e C2 foi de, respectivamente, $(6,45 \pm 0,06) \text{ \AA}$ e $(6,45 \pm 0,06) \text{ \AA}$, considerando um erro de medida de 1% (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001). Considerando a composição média das lâminas em termos de índio de $3,9\% \text{ at}$ e $2,5\% \text{ at}$, a lâmina C2 deveria apresentar menor parâmetro de rede pois apresenta menor teor de índio, neste caso, como o parâmetro de rede manteve-se semelhante, a amostra não foi conclusiva sobre a influência da presença tanto de índio quanto de telúrio neste cristal, em relação à modificação do parâmetro de rede.

Contudo, a presença de menor densidade de discordâncias no cristal dopado é um indicativo de melhor qualidade estrutural deste cristal.

Quadro 6. Padrão de difração da matriz (coluna da esquerda) e imagens de alta resolução (HR) de defeitos (coluna central) e da matriz (coluna da direita) de amostras dos cristais C1- $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$, obtidas por MET.

CRISTAL	DIFRAÇÃO	IMAGENS HR	
		DEFEITO	MATRIZ
C1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$			
C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$			

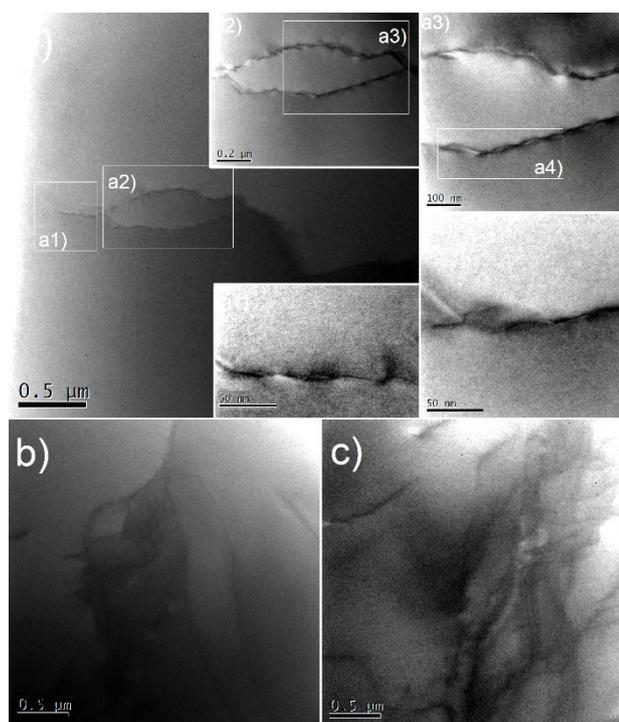
Fonte: Elaborado pela autora.

Um aspecto interessante a ser discutido é o fato de as regiões com grande densidade de discordâncias do cristal não dopado C1 apresentarem *spots* extras no padrão de difração e os respectivos parâmetros de rede calculados para estas regiões serem em torno de $0,69\text{\AA}$ menores que os da respectiva matriz, sem defeitos. O excesso de defeitos intersticiais pode promover a dilatação da rede, conforme pode ser observado na matriz dos cristais C. Quando há supersaturação destes defeitos, ocorre a formação de *loops* de discordâncias, que relaxam a tensão na rede, reduzindo o parâmetro de rede, conforme pode ser observado nas regiões com grande densidade de discordâncias (DOERSCHEL e GEISLER, 1992).

As Figuras 60 e 61 apresentam imagens de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de amostras dos cristais D1 e D2, respectivamente. Os defeitos encontrados em ambas as amostras são discordâncias. De modo geral, as amostras D apresentaram menor densidade de discordâncias que os cristais B e C, o que constitui um indício do efeito da distorção causada pelo índio na rede, uma vez que os cristais B e C possuem uma composição inicial de In equivalente ao dobro dos cristais D. No cristal dopado D2 foram visualizadas discordâncias em menor densidade, enquanto que o cristal não dopado D1

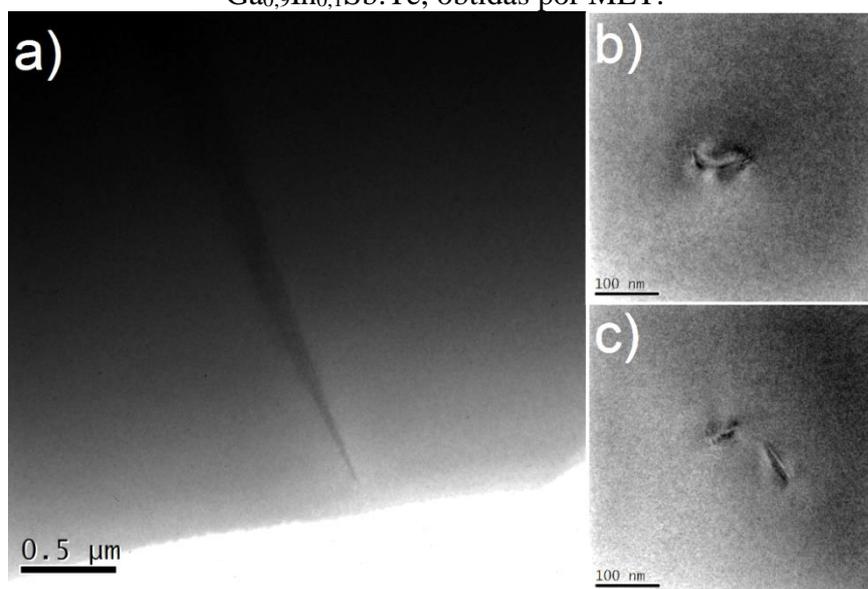
apresenta formações de aglomerados (*clusters*) de discordâncias e maior densidade destes defeitos.

Figura 60. a), b) e c) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal D1- $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$, obtidas por MET. As inserções a1 a a4 correspondem a ampliações das regiões destacadas.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 61. a), b) e c) Imagens de campo claro de defeitos encontrados no cristal D2- $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}:\text{Te}$, obtidas por MET.



Fonte: Elaborada pela autora.

O Quadro 7 apresenta padrões de difração da matriz e imagens de alta resolução (HR) obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de amostras dos cristais D1 e D2.

Quadro 7. Padrão de difração da matriz (coluna da esquerda) e imagens de alta resolução (HR) de defeitos (coluna central) e da matriz (coluna da direita) de amostras dos cristais D1- $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ e D2 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$, obtidas por MET.

CRISTAL	DIFRAÇÃO	IMAGENS HR	
		DEFEITO	MATRIZ
D1 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$			
D2 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$			

Fonte: Elaborado pela autora.

Os padrões de difração indicam, conforme está detalhado no Apêndice B, que as regiões observadas apresentam-se monocristalinas e a direção de crescimento é $[101]$, tanto para a amostra do cristal D1, não dopado, quanto a do cristal D2, dopado.

O parâmetro de rede do $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ é $6,1343 \text{ \AA}$, segundo a equação de Vegard (Equação (1)) (DUTTA, 2011). A composição média das lâminas dos cristais D1 e D2 das quais foram retiradas as amostras para microscopia eletrônica de transmissão, segundo os resultados obtidos por EDS, em termos de índio é de 1,6%at e 1,5%at, o que corresponde a $Ga_{1,0}In_{0,0}Sb_{1,0}$ e parâmetro de rede esperado de $6,1079 \text{ \AA}$ e $6,1074 \text{ \AA}$, respectivamente. O parâmetro de rede médio a , determinado a partir dos padrões de difração, de cada amostra D1 e D2 foi de, respectivamente, $(6,11 \pm 0,06) \text{ \AA}$ e $(6,03 \pm 0,06) \text{ \AA}$, considerando um erro de medida de 1% (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001). Considerando a composição média das lâminas em termos de índio de 1,6%at e 1,5%at, a lâmina D2 deveria apresentar menor parâmetro de rede pois apresenta menor teor de índio, o que de fato ocorreu. Contudo, considerando que a diferença de composição devido ao índio é mínima pode-se atribuir à adição de telúrio como sendo o principal fator da redução significativa do parâmetro de rede. A

presença de menor densidade de discordâncias no cristal dopado é um indicativo de melhor qualidade estrutural deste cristal.

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos em termos de parâmetro de rede previsto a partir da equação de Vegard (Equação (1)), considerando a composição de índio determinada por EDS e os parâmetros de rede determinados através das medidas de difração das regiões das amostras analisadas por MET.

Tabela 11. Parâmetro de rede calculado, a partir da equação de Vegard, em função da composição de In (%at) e parâmetro de rede experimental, determinado a partir dos padrões de difração obtidos por MET, dos cristais ternários crescidos.

Cristal	Composição de In (%at)	Parâmetro de rede calculado (Å)	Parâmetro de rede experimental (Å)
B1	3,3	6,1215	(6,29±0,06)
B2	3,4	6,1221	(6,17±0,06)
C1	3,9	6,1256	(6,45±0,06)
C2	2,5	6,1147	(6,45±0,06)
D1	1,6	6,1079	(6,11±0,06)
D2	1,5	6,1074	(6,03±0,06)

Considerando o reduzido tamanho das regiões das amostras analisadas por MET, a pequena diferença de raios atômicos entre o telúrio e o antimônio, a quantidade mínima de dopante em contrapartida à de antimônio presente nos cristais e a sobreposição dos parâmetros de rede calculados, levando em conta a faixa de erro, torna-se inconclusiva a influência do telúrio sobre o parâmetro de rede dos cristais $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{Sb}$, porém a sua contribuição na melhoria da qualidade estrutural, em termos da redução da formação e avanço de discordâncias tornou-se evidente.

As mudanças estequiométricas durante o crescimento do cristal promovem a formação de um excesso de átomos de Sb intersticiais, o que facilita o processo de escalada das discordâncias e seu maior desenvolvimento. O crescimento de *loops* de discordâncias extrínsecas através do processo de escalada ocorre mediante a formação de defeitos intersticiais Ga_i e Sb_i ou por vacâncias V_{Ga} e V_{Sb} (DOERSCHEL, 1994). Na condição de supersaturação de ambos os defeitos, as vacâncias geradas devido aos defeitos intersticiais podem converter-se em defeitos antisítio $V_{\text{Sb}} + \text{Ga}_i \rightarrow \text{Ga}_{\text{Sb}}$. A inclusão de telúrio na rede, devido à compatibilidade de raios atômicos, favorece a ocupação das vacâncias de Sb (V_{Sb}), formando (Te_{Sb}), e possivelmente reduz os defeitos Ga_{Sb} e $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$, limitando a expansão das discordâncias.

5.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Através das medidas de resistividade e efeito Hall teve-se por objetivo mensurar as características elétricas ao longo da direção de crescimento dos cristais, como a concentração de portadores de carga (n), a mobilidade (μ) e a resistividade elétrica (ρ), bem como avaliar o tipo de condutividade apresentada, a fim de analisar a influência da distribuição de índio e do dopante telúrio nestas propriedades. Visto que a composição mantém-se praticamente inalterada até a porção central, as medidas elétricas foram realizadas a partir desta porção até o final dos respectivos cristais.

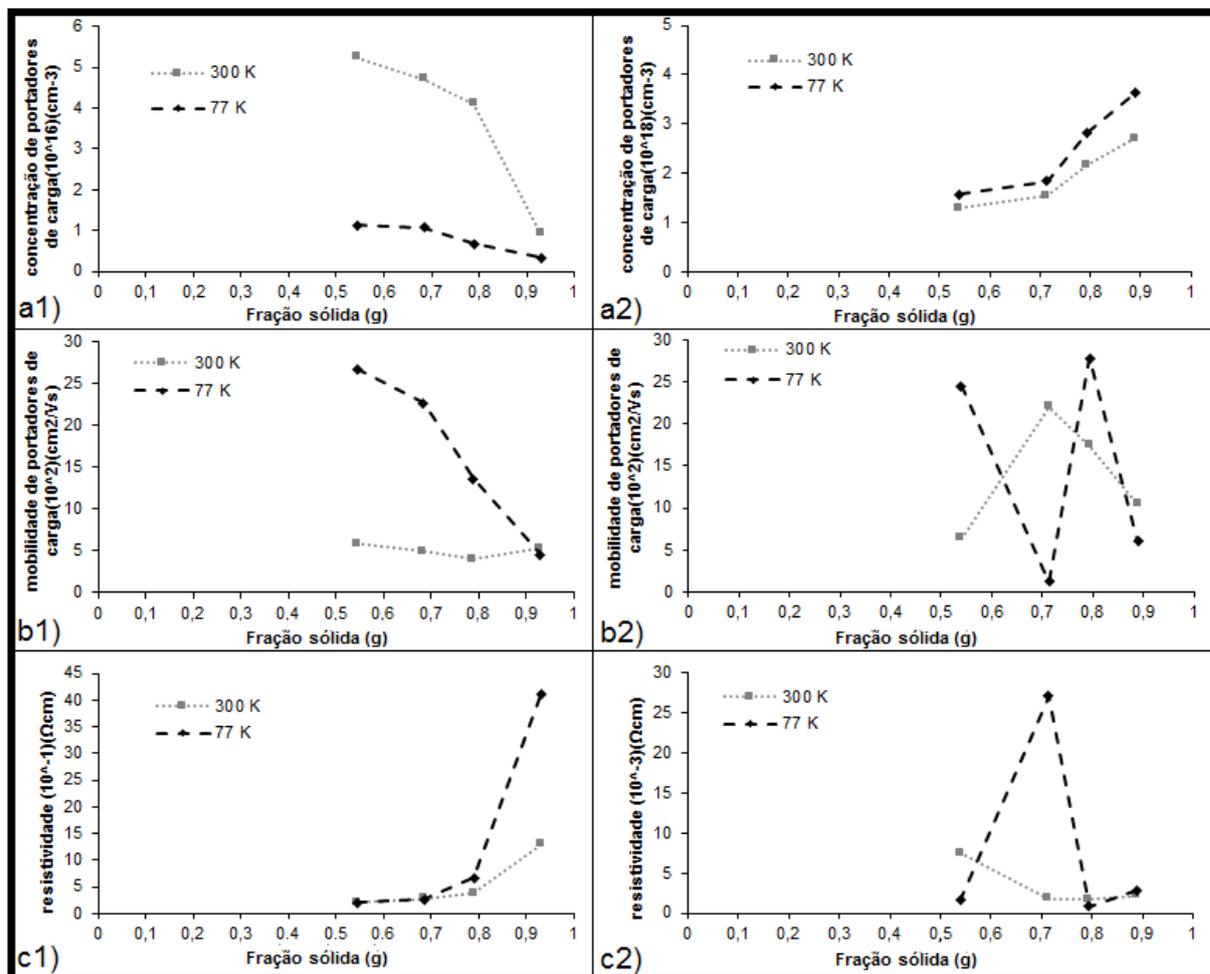
A Tabela 12 apresenta a concentração de portadores, mobilidade e resistividade, a 77 K e 300 K, obtidas pelo método van der Pauw e medidas Hall ao longo do corpo do cristal binário A, em 4 lâminas distintas situadas nas respectivas frações sólidas (g) indicadas. Estas medidas foram realizadas neste cristal para serem utilizadas como referência em comparação aos ternários dopados e não dopados. Os valores e o tipo de condutividade encontram-se de acordo com os obtidos na literatura (DUTTA; BHAT; KUMAR, 1997; DUTTA; OSTROGORSKI; GUTMANN, 1997). Em se tratando de um semiconductor intrínseco, verifica-se que a concentração de portadores aumentou, a mobilidade e a resistividade diminuíram com o aumento da temperatura, conforme esperado (SWART, 2003; KITTEL, 2006).

Tabela 12. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) do cristal A - GaSb.

Fração sólida (g)	Concentração de portadores n (cm^{-3})		Mobilidade μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)		Resistividade ρ ($\Omega.\text{cm}$)		Condutividade tipo	
	77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K
0,46	$1,755 \times 10^{16}$	$1,451 \times 10^{17}$	2216	588,6	0,1605	0,07308	<i>p</i>	<i>p</i>
0,57	$1,719 \times 10^{16}$	$1,409 \times 10^{17}$	2683	665,9	0,1353	0,06655	<i>p</i>	<i>p</i>
0,76	$2,073 \times 10^{16}$	$1,674 \times 10^{17}$	2371	628,3	0,1270	0,05247	<i>p</i>	<i>p</i>
0,87	$1,811 \times 10^{16}$	$1,666 \times 10^{17}$	2490	594,1	0,1384	0,06307	<i>p</i>	<i>p</i>

A Figura 62 e as Tabelas 13 e 14 apresentam os gráficos e os respectivos valores da concentração de portadores, mobilidade e resistividade, a 77 K e 300 K, obtidas pelo método van der Pauw e medidas Hall ao longo do corpo dos cristais B1 e B2, bem como o tipo de condutividade. A localização das lâminas analisadas, em termos de fração sólida (g) e a respectiva fração molar de In obtida a partir das análises de EDS, também encontram-se informadas nas Tabelas 13 e 14.

Figura 62. Medidas elétricas: a) concentração de portadores, b) mobilidade e c) resistividade, a 77 K e 300 K, obtidas por van der Pauw e medidas Hall ao longo do corpo dos cristais B1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ (1) (coluna da esquerda) e B2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$ (2) (coluna da direita). Observe as escalas distintas.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 13. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal B1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$.

Fração sólida (g)	Fração molar (x) de In	Concentração de portadores n (cm^{-3})		Mobilidade μ ($cm^2/V.s$)		Resistividade ρ ($\Omega.cm$)		Condutividade tipo	
		77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K
0,54	0,06	$1,134 \times 10^{16}$	$5,244 \times 10^{16}$	2663	583,3	0,2068	0,2041	<i>p</i>	<i>p</i>
0,68	0,07	$1,073 \times 10^{16}$	$4,703 \times 10^{16}$	2260	486,2	0,2574	0,2730	<i>p</i>	<i>p</i>
0,79	0,08	$0,6848 \times 10^{16}$	$4,096 \times 10^{16}$	1356	398,7	0,6722	0,3823	<i>p</i>	<i>p</i>
0,93	0,66	$0,3390 \times 10^{16}$	$0,9220 \times 10^{16}$	449,2	526,9	4,100	1,285	<i>p</i>	<i>n</i>

Tabela 14. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal B2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$.

Fração sólida (g)	Fração molar (x) de In	Concentração de portadores n (cm^{-3})		Mobilidade μ ($cm^2/V.s$)		Resistividade ρ ($\Omega.cm$)		Condutividade tipo	
		77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K
0,54	0,04	$1,567 \times 10^{18}$	$1,291 \times 10^{18}$	2452	641,4	$1,625 \times 10^{-3}$	$7,539 \times 10^{-3}$	<i>n</i>	<i>n</i>
0,71	0,05	$1,833 \times 10^{18}$	$1,548 \times 10^{18}$	125,8	2199	$27,07 \times 10^{-3}$	$1,834 \times 10^{-3}$	<i>n</i>	<i>n</i>
0,79	0,09	$2,821 \times 10^{18}$	$2,164 \times 10^{18}$	2779	1740	$0,7961 \times 10^{-3}$	$1,657 \times 10^{-3}$	<i>n</i>	<i>n</i>
0,89	0,31	$3,622 \times 10^{18}$	$2,709 \times 10^{18}$	602,4	1045	$2,861 \times 10^{-3}$	$2,204 \times 10^{-3}$	<i>n</i>	<i>n</i>

No cristal B1, de modo geral, verifica-se que a concentração de portadores aumentou e a mobilidade e a resistividade diminuíram com o aumento da temperatura, conforme esperado (SWART, 2003; KITTEL, 2006). O mesmo comportamento não foi observado no cristal dopado B2.

O incremento de índio, no cristal não dopado B1, promoveu a redução da concentração de portadores de carga e da mobilidade e, conseqüentemente, o aumento da resistividade. A sua condutividade modificou-se de p para n , ao final do cristal, possivelmente pelo efeito majoritário de portadores negativos correspondentes ao domínio da matriz InSb, nesta porção do cristal. Este efeito foi identificado apenas à temperatura de 300 K pois, na condição de baixa densidade de receptores, como é o caso da porção final do cristal, o aumento da temperatura faz com que o número de portadores aumente e devido à maior mobilidade dos elétrons em relação às lacunas, observa-se esta mudança do tipo de condutividade (DUTTA, BHAT e KUMAR, 1997). Outro fator que pode ter contribuído foi a formação de inclusões ricas em índio, na porção final deste cristal, que podem ter atuado como centros de aprisionamento (armadilhas) de elétrons, principalmente à temperatura de 77 K, mantendo ainda a condutividade tipo p (YADAVA, BAGAI, BORLE, 1992; HENAGER, 2009).

O cristal dopado B2 apresenta maior concentração de portadores de carga, menor resistividade, em comparação ao não dopado B1, e condutividade tipo n ao longo de todo o corpo do cristal, conforme era esperado (PINO *et al*, 2004). O aumento da concentração de portadores e a redução da resistividade com o incremento de In, em direção à porção final do cristal, foram observados no cristal dopado B2, à 300 K.

A Figura 63 e as Tabelas 15 e 16 apresentam os gráficos e os respectivos valores da concentração de portadores, mobilidade e resistividade, a 77 K e 300 K, obtidas pelo método van der Pauw e medidas Hall ao longo do corpo dos cristais C1 e C2, bem como o tipo de condutividade. A localização das lâminas analisadas, em termos de fração sólida (g) e a respectiva fração molar de In obtida a partir das análises de EDS, também encontram-se informadas nas Tabelas 15 e 16.

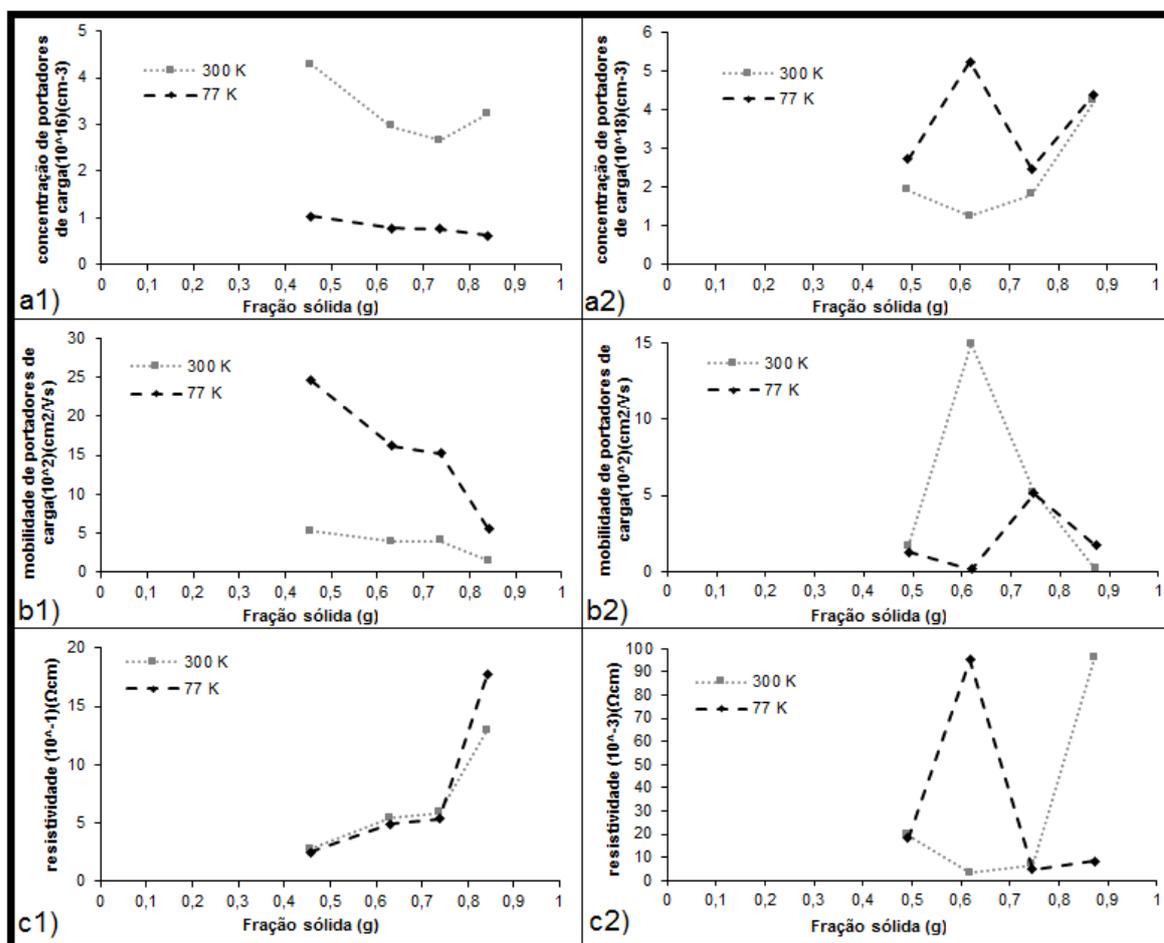
No cristal C1, de modo geral, verifica-se que a concentração de portadores aumentou e a mobilidade e a resistividade diminuíram com o aumento da temperatura, conforme esperado (SWART, 2003; KITTEL, 2006). O mesmo comportamento não foi observado no cristal dopado C2.

O incremento de índio, no cristal não dopado C1, promoveu a redução da concentração de portadores de carga e da mobilidade e, conseqüentemente, o aumento da resistividade. A

condutividade do cristal não dopado C1 manteve-se tipo p , ao longo do cristal, visto que a matriz GaSb foi dominante em todas as lâminas analisadas.

O cristal dopado C2 apresenta maior concentração de portadores de carga, menor resistividade, em comparação ao não dopado C1, e condutividade tipo n ao longo de todo o corpo do cristal, conforme era esperado (PINO *et al*, 2004). O aumento da concentração de portadores com o incremento de In, em direção à porção final do cristal, foi observado no cristal dopado C2, a 300 K.

Figura 63. Medidas elétricas: a) concentração de portadores, b) mobilidade e c) resistividade, a 77 K e 300 K, obtidas por van der Pauw e medidas Hall ao longo do corpo dos cristais C1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ (1) (coluna da esquerda) e C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$ (2) (coluna da direita). Observe as escalas distintas.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 15. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal C1 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$.

Fração sólida (g)	Fração molar (x) de In	Concentração de portadores n (cm ⁻³)		Mobilidade μ (cm ² /V.s)		Resistividade ρ (Ω .cm)		Condutividade tipo	
		77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K
0,46	0,05	$1,032 \times 10^{16}$	$4,275 \times 10^{16}$	2456	528,2	0,2453	0,2765	p	p
0,63	0,05	$0,7893 \times 10^{16}$	$2,958 \times 10^{16}$	1621	389,8	0,4879	0,5414	p	p
0,74	0,09	$0,7632 \times 10^{16}$	$2,653 \times 10^{16}$	1527	403,8	0,5354	0,5827	p	p
0,84	0,12	$0,6309 \times 10^{16}$	$3,228 \times 10^{16}$	558,4	149,8	1,772	1,291	p	p

Tabela 16. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$.

Fração sólida (g)	Fração molar (x) de In	Concentração de portadores n (cm ⁻³)		Mobilidade μ (cm ² /V.s)		Resistividade ρ (Ω .cm)		Condutividade tipo	
		77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K
0,49	0,03	$2,737 \times 10^{18}$	$1,926 \times 10^{18}$	125,9	166,2	$18,11 \times 10^{-3}$	$1,951 \times 10^{-3}$	n	n
0,62	0,04	$5,250 \times 10^{18}$	$1,250 \times 10^{18}$	12,49	1496	$95,19 \times 10^{-3}$	$3,337 \times 10^{-3}$	n	n
0,75	0,05	$2,475 \times 10^{18}$	$1,805 \times 10^{18}$	510,8	515,4	$4,937 \times 10^{-3}$	$6,711 \times 10^{-3}$	n	n
0,87	0,09	$4,401 \times 10^{18}$	$4,218 \times 10^{18}$	169,4	15,42	$8,375 \times 10^{-3}$	$95,95 \times 10^{-3}$	n	n

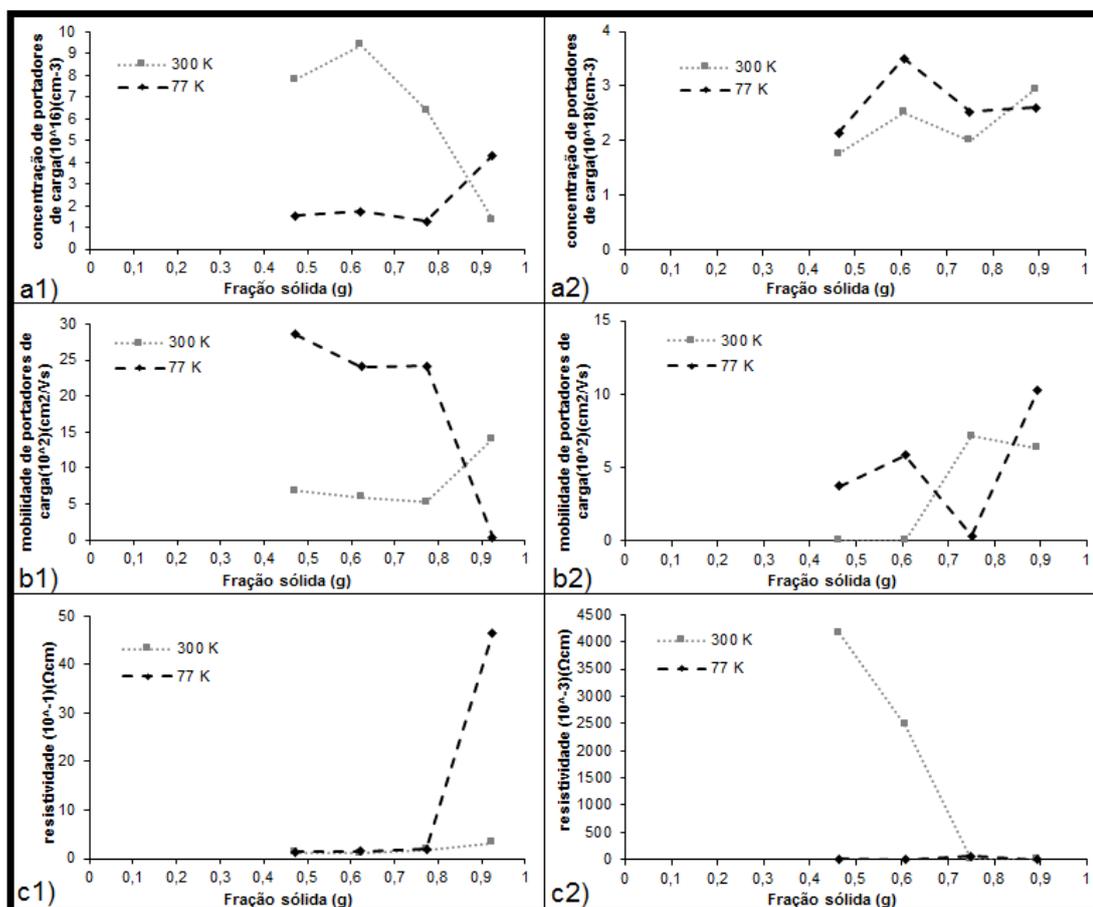
A Figura 64 e as Tabelas 17 e 18 apresentam os gráficos e os respectivos valores da concentração de portadores, mobilidade e resistividade, a 77 K e 300 K, obtidas pelo método van der Pauw e medidas Hall ao longo do corpo dos cristais D1 e D2, bem como o tipo de condutividade. A localização das lâminas analisadas, em termos de fração sólida (g) e a respectiva fração molar de In obtida a partir das análises de EDS, também encontram-se informadas nas Tabelas 17 e 18.

No cristal D1, exceto na última lâmina analisada, verifica-se que a concentração de portadores aumentou e a mobilidade e a resistividade diminuíram com o aumento da temperatura, conforme esperado (SWART, 2003; KITTEL, 2006). O mesmo comportamento não foi observado no cristal dopado D2.

O incremento de índio, no cristal não dopado D1, promoveu a redução da concentração de portadores de carga e da mobilidade e, conseqüentemente, o aumento da resistividade na maioria das lâminas analisadas. A condutividade do cristal não dopado D1 modificou-se de p para n, ao final do cristal, apesar da fração molar de índio ser inferior a $x = 0,5$, possivelmente pelo efeito majoritário de portadores negativos provenientes de impurezas com $k_0 < 1$ segregadas para esta porção do cristal, assim como observado por Krishan *et al*, 2004.

O cristal dopado D2 apresenta maior concentração de portadores de carga, menor resistividade, em comparação ao cristal não dopado D1, e condutividade tipo n ao longo de todo o corpo do cristal, conforme era esperado (PINO *et al*, 2004). O aumento da concentração de portadores e a redução da resistividade com o incremento de In, em direção à porção final do cristal, foram observados no cristal dopado D2.

Figura 64. Medidas elétricas: a) concentração de portadores, b) mobilidade e c) resistividade, a 77 K e 300 K, obtidas por van der Pauw e medidas Hall ao longo do corpo dos cristais D1 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$ (1) (coluna da esquerda) e D2 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$ (2) (coluna da direita). Observe as escalas distintas.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 17. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal D1 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$.

Fração sólida (g)	Fração molar (x) de In	Concentração de portadores n (cm^{-3})		Mobilidade μ ($cm^2/V.s$)		Resistividade ρ ($\Omega.cm$)		Condutividade tipo	
		77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K
0,47	0,03	$1,545 \times 10^{16}$	$7,794 \times 10^{16}$	2861	679,1	0,1412	0,1179	<i>p</i>	<i>p</i>
0,62	0,04	$1,729 \times 10^{16}$	$9,397 \times 10^{16}$	2411	588,1	0,1497	0,1130	<i>p</i>	<i>p</i>
0,77	0,04	$1,284 \times 10^{16}$	$6,376 \times 10^{16}$	2417	527,5	0,2012	0,1856	<i>p</i>	<i>p</i>
0,92	0,23	$4,335 \times 10^{16}$	$1,359 \times 10^{16}$	30,93	1400	4,656	0,3281	<i>n</i>	<i>n</i>

Tabela 18. Medidas elétricas das lâminas 0, 2, 4 e 6 (Figura 37), à temperatura de 77 K e 300 K, para a fração sólida (g) e fração molar de In (x), do cristal D2 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$.

Fração sólida (g)	Fração molar (x) de In	Concentração de portadores n (cm^{-3})		Mobilidade μ ($cm^2/V.s$)		Resistividade ρ ($\Omega.cm$)		Condutividade tipo	
		77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K
0,46	0,02	$2,139 \times 10^{18}$	$1,758 \times 10^{18}$	372,9	0,8549	$7,826 \times 10^{-3}$	4154×10^{-3}	<i>n</i>	<i>n</i>
0,61	0,02	$3,503 \times 10^{18}$	$2,521 \times 10^{18}$	583,3	1,000	$3,055 \times 10^{-3}$	2475×10^{-3}	<i>n</i>	<i>n</i>
0,75	0,04	$2,535 \times 10^{18}$	$2,001 \times 10^{18}$	36,49	712,5	$67,48 \times 10^{-3}$	$4,378 \times 10^{-3}$	<i>n</i>	<i>n</i>
0,89	0,05	$2,604 \times 10^{18}$	$2,948 \times 10^{18}$	1031	635,3	$2,325 \times 10^{-3}$	$3,333 \times 10^{-3}$	<i>n</i>	<i>n</i>

De modo geral, os cristais não dopados apresentaram condutividade tipo p devido à prevalência da matriz GaSb, com elevada concentração de defeitos do tipo antisítio de gálio (KIM *et al*, 2005). A porção final dos cristais B1 e D1 modificou a condutividade do tipo p para n pois estas lâminas localizam-se na porção final (acima de 90% da fração solidificada). No caso desta lâmina do cristal B1, a matriz GaSb, cuja condutividade é p , cedeu lugar à matriz InSb, cuja condutividade é n . Neste caso, a razão Ga/In tornou-se menor que 1. A lâmina do cristal D1 apresentou este tipo de condutividade possivelmente pela influência de impurezas segregadas para esta porção do cristal, assim como observado por Krishan *et al*, 2004, visto que o teor de índio, medido por EDS, ainda se apresenta inferior a $x = 0,5$.

Enquanto os cristais não dopados apresentavam condutividade tipo p , observou-se a redução da concentração de portadores de carga, na maioria dos cristais, com o aumento de In na liga. A diminuição da concentração de lacunas, com o incremento do teor de índio, em ligas ricas em gálio ($x < 0,5$) ocorre pela redução da temperatura de crescimento da liga com a segregação de índio (super-resfriamento constitucional) e pela compensação de receptores nativos (lacunas) por doadores nativos. Em geral, a mobilidade não se manteve constante com o incremento de In na liga, como foi observado por Kim *et al* (2005). A redução da mobilidade, na maioria dos cristais não dopados pode ter influência do aumento de defeitos (fissuras) à medida que a composição de In é incrementada. Como consequência da redução da concentração de portadores e da mobilidade, verificou-se o aumento da resistividade. A variação da concentração de elétrons e da mobilidade em ligas ricas em In ($x > 0,5$) não foi avaliada pela presença de, no máximo, uma lâmina do tipo n em cada um dos cristais não dopados (DUTTA; BHAT; KUMAR, 1997; KIM *et al*, 2005).

Os cristais não dopados apresentaram comportamento típico de semicondutores intrínsecos nos quais a concentração de portadores aumenta e a mobilidade e a resistividade diminuem com o aumento da temperatura (SWART, 2003; KITTEL, 2006). O mesmo comportamento não foi observado nos cristais dopados, possivelmente pelo elevado nível de dopagem que fez com que a concentração de portadores (n) sofresse pouca variação da faixa de congelamento (77 K) para a região extrínseca (300 K), pois provavelmente os doadores encontram-se completamente ionizados em ambas as temperaturas (STRAUSS, 1961). As medidas de mobilidade dos cristais dopados apresentaram valores muito aleatórios, de modo a não ser possível identificar um padrão de comportamento em função da temperatura. O espalhamento causado pela presença de impurezas (dopante), na condição de alta compensação, pode ter sido um fator influenciou a mobilidade eletrônica principalmente em baixa temperatura, elevando-a à medida que aumenta o teor de dopante até patamares moderados, e,

consequentemente, reduzindo as medidas de resistividade elétrica (STRAUSS, 1961; BAXTER, REID; REER, 1967; SWART, 2003). Porém, em condições de elevada dopagem (acima de $n \sim 2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), o espalhamento elétron-elétron entra em vigor e, em decorrência deste, a mobilidade passa a reduzir (CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005).

O aumento da concentração de portadores e a redução da resistividade com o incremento de In, em direção à porção final do cristal, foi observado em cristais dopados e com condutividade tipo *n*. A concentração de portadores de carga aumenta do início ao final do cristal devido à segregação de impurezas ($k_{\text{ef}} < 1$), inclusive do dopante, na frente de crescimento, durante o deslocamento vertical da ampola. Além disso, considerando que o Te compensa receptores nativos do GaSb, a concentração de elétrons aumenta e a resistividade reduz em função da composição (*x*) em cristais $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, pois a massa efetiva dos elétrons diminui quando a composição de In no sólido (*x*) aumenta, visto que os elétrons no InSb apresentam uma mobilidade muito maior do que no GaSb (PINO *et al*, 2004).

Observou-se que a mobilidade, de modo geral, não ultrapassou a ordem de $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ tanto em cristais dopados quanto não dopados, apresentando ambos os tipos de condutividade, enquanto que Pino *et al* (2004) e Kim *et al* (2005) encontraram valores da ordem de $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, quando a fração molar de In presente na amostra ultrapassou o valor de 0,6 ($x > 0,6$). A presença de defeitos na rede cristalina é um fator de espalhamento de portadores que pode ter contribuído para a redução da mobilidade dos mesmos, principalmente na lâmina final do cristal B1, não dopado e não agitado durante a síntese, cuja fração molar de In corresponde a $x = 0,655$ e que apresentou mobilidade da ordem de $10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Enquanto que os cristais crescidos neste trabalho apresentaram formação de fissuras, principalmente na porção final, a ausência de defeitos volumétricos pode ter contribuído com a maior mobilidade encontrada por Pino *et al* (2004) e Kim *et al* (2005), visto que eles utilizaram um sistema de agitação do líquido durante o crescimento do cristal, o que favoreceu a distribuição homogênea do soluto e evitou a formação de trincas.

Comparando as medidas elétricas dos cristais dopados e não dopados, verificou-se que, apesar da mobilidade ter permanecido praticamente inalterada provavelmente em função dos efeitos de espalhamento elétron-elétron na condição de alta dopagem mencionado anteriormente, os cristais dopados apresentaram aumento da concentração de portadores de carga (*n*), em torno de 10^2 , e conseqüente redução da resistividade (ρ), em cerca de 10^2 , em relação aos cristais não dopados.

Os cristais dopados apresentaram condutividade tipo *n* possivelmente devido ao telúrio nas vacâncias de Sb (V_{Sb}) facilitar a ligação In-Sb. Além disso, é provável que o telúrio,

mediante a redução de defeitos pontuais como vacâncias de Sb (V_{Sb}), formando (Te_{Sb}), tenha diminuído o número de cargas positivas na rede devido à inibição da formação de defeitos tipo Ga_{Sb} e $V_{Ga}Ga_{Sb}$, e assim, gerando um aumento da concentração de portadores de carga.

5.5 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Através das medidas de espectrometria teve-se por objetivo determinar a banda proibida de energia (E_g) ao longo da direção de crescimento dos cristais, com o propósito de avaliar a influência da segregação de In e da atuação do telúrio como dopante na evolução dos parâmetros ópticos dos cristais crescidos. Visto que a composição mantém-se praticamente inalterada até a porção central, as medidas ópticas foram realizadas a partir desta porção até o final dos respectivos cristais.

As medidas de espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com as lâminas 0, 2, 4 e 6 dos cristais crescidos, numa faixa de comprimentos de onda de 1,5 a 20 μm . A banda proibida de energia (E_g) dos cristais crescidos varia de 0,17 a 0,726 eV, para InSb e GaSb, o que corresponde a comprimentos de onda de 7,2 – 1,7 μm , respectivamente (KRISHAN *et al*, 2004; DUTTA, 2008; 2011).

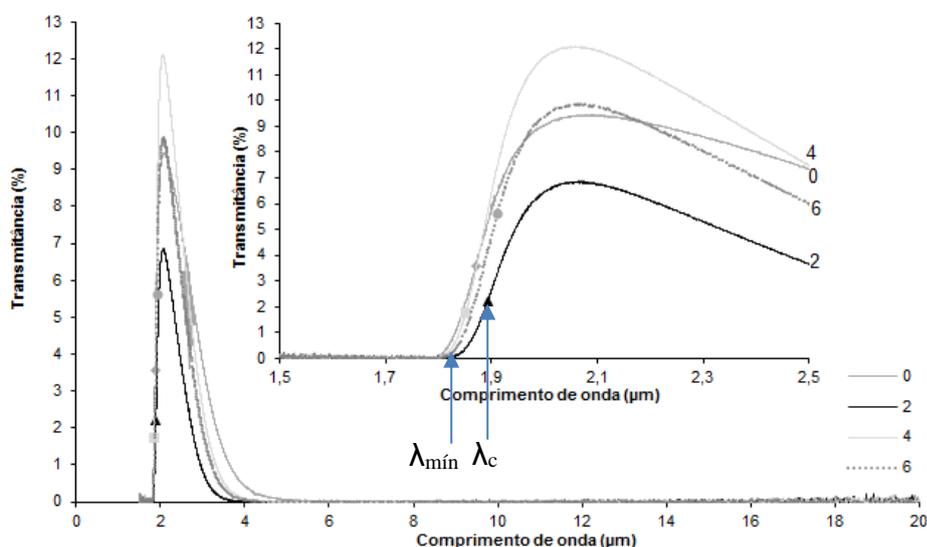
Os gráficos da transmitância das lâminas foram plotados e a banda proibida de energia (E_g) foi obtida adotando duas metodologias: a partir do comprimento de onda (λ_{min}) para o qual a transmitância era mínima (abaixo de 0,1%), conforme recomendam Dharma e Pisal (2015) e a partir do comprimento de onda de corte – *cutoff* (λ_c), no qual a derivada da curva plotada é máxima, conforme recomendam Chandola *et al* (2005), Kim *et al* (2006) e Goza *et al* (2009). Os pontos onde se situam os referidos comprimentos de onda estão exemplificados e indicados por setas no gráfico da lâmina 2 da Figura 65.

As Figuras 65 a 71 apresentam os gráficos da transmitância em função do comprimento de onda incidente e as Tabelas 19 a 25 indicam a localização das lâminas extraídas do corpo dos cristais, em termos de fração sólida (g), e apresentam os respectivos valores da composição de índio das amostras, a banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada através da Equação (2) ($E_g = 0,18x + 0,726(1-x) - 0,415x(1-x)$) (DUTTA, 2011) para a referida composição (x) medida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada através das medidas de espectrometria. Visto que a análise por EDS é qualitativa, trata-se de uma estimativa da banda proibida de energia teórica determinada a partir do valor de composição de índio (x).

A Figura 65 apresenta os gráficos da transmitância em função do comprimento de onda das lâminas do cristal binário A, utilizado como referência para comparação em relação aos

crystal ternários. A inserção mostra a região na qual se encontra o comprimento de onda de corte ampliada, que inclusive está marcado com pontos. Conforme Chandola *et al* (2005), as curvas são classificadas como tipo I, que corresponde a ligas ricas em gálio, neste caso, com $x = 0$. Verifica-se que transmitância aumenta próximo a banda proibida de energia (E_g) e, imediatamente decresce, aproximando-se de zero para comprimentos de onda acima de $6 \mu\text{m}$.

Figura 65. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas 0, 2, 4 e 6 do cristal binário A (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). A inserção corresponde aos gráficos ampliados das lâminas 0, 2, 4 e 6 no trecho em que se encontra o comprimento de onda de corte λ_c indicado por pontos.



Fonte: Elaborada pela autora.

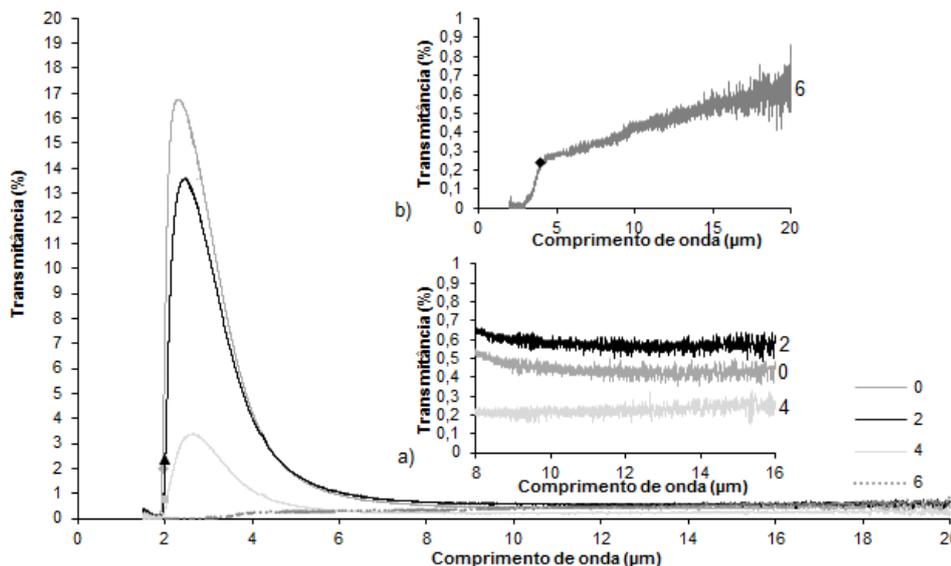
A Tabela 19 apresenta a banda proibida de energia (E_g) teórica, os comprimentos de onda de corte e mínimo obtidos a partir dos gráficos das medidas de espectrometria apresentados na Figura 65 e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir destes comprimentos de onda, referentes às lâminas do cristal A. A partir dos valores da banda proibida de energia (E_g) apresentados na Tabela 19, foi calculada a diferença entre o valor esperado e o determinado utilizando os comprimentos de onda. A média da diferença entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda de corte λ_c é de 0,07 eV e entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda mínimo $\lambda_{\text{mín}}$ é de 0,04 eV. Os resultados obtidos utilizando o comprimento de onda mínimo $\lambda_{\text{mín}}$ são mais coerentes, uma vez que apresentam menor diferença entre si, apesar de não coincidirem, em valor absoluto, com a banda proibida de energia (E_g) teórica.

Tabela 19. Banda proibida de energia (E_g) teórica e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal binário A (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).

Lâmina	Fração sólida (g)	E_g teórica (eV)	Comprimento de onda de corte (λ_c) (μm)	E_g calculada partir de λ_c (eV)	Comprimento de onda de transmitância mínima (λ_{min}) (μm)	E_g calculada a partir de λ_{min} (eV)
0	0,46	0,726	1,8731	0,6624	1,8041	0,6877
2	0,57	0,726	1,8908	0,6562	1,8323	0,6771
4	0,76	0,726	1,8502	0,6706	1,8113	0,6850
6	0,87	0,726	1,9106	0,6494	1,8180	0,6825

A Figura 66 apresenta os gráficos da transmitância em função do comprimento de onda das lâminas do cristal ternário B1. As curvas das lâminas 0, 2 e 4 podem ser classificadas como tipo II, segundo Chandola *et al* (2005), correspondentes a ligas ricas em gálio, com a fração molar de índio (x) variando entre 0 e 0,5 ($0 < x < 0,5$) e condutividade tipo p . Verifica-se que transmitância aumenta próximo à banda proibida de energia (E_g) e reduz sua magnitude em comprimentos de onda maiores, tornando-se aproximadamente constante acima de 10 μm . A transmitância neste caso difere de zero e torna-se cada vez maior a medida que a fração molar de gálio diminui, ou seja, quando x aumenta. Este comportamento está destacado na inserção a) da Figura 66. A lâmina 4 constitui uma exceção, apresentando transmitância constante inferior às demais (0 e 2), apesar de possuir maior teor de índio (x). A presença de grande densidade de fissuras nesta porção do cristal (fração sólida $g = 0,79$) pode ter contribuído com a redução de sua transmitância. A curva da lâmina 6, destacada na inserção b) da Figura 66 pode ser classificada como tipo IV, segundo Chandola *et al* (2005), que corresponde a ligas ricas em índio, cuja fração molar (x) é maior que 0,5 ($x > 0,5$) e condutividade tipo n . Verifica-se que transmitância aumenta abruptamente próximo à banda proibida de energia (E_g), mantém-se aproximadamente constante até cerca de 6 μm e, em seguida, volta a aumentar gradativamente em comprimentos acima de 6 μm .

Figura 66. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas 0, 2, 4 e 6 do cristal B1 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). As inserções correspondem a) ao gráfico ampliado da lâmina 6 e b) aos gráficos ampliados das lâminas 0, 2 e 4, no trecho em que a transmitância se torna constante ($\lambda > 8 \mu\text{m}$). Pontos indicam o comprimento de onda de corte λ_c .



Fonte: Elaborada pela autora.

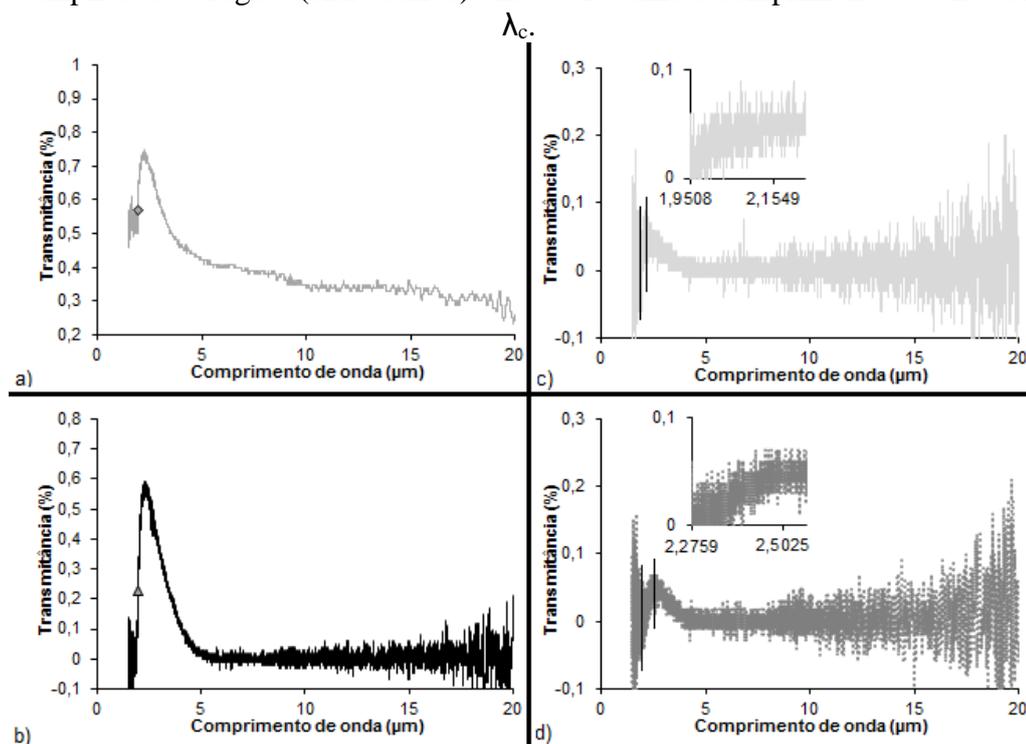
A Tabela 20 apresenta a banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de índio (x) obtida através de medidas EDS, os comprimentos de onda de corte e mínimo obtidos a partir dos gráficos das medidas de espectrometria apresentados na Figura 66 e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir destes comprimentos de onda, referentes às lâminas do cristal B1. A média da diferença entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda de corte λ_c é de 0,04 eV e entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda mínimo $\lambda_{\text{mín}}$ é de 0,03 eV. A banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos gráficos apresenta-se coerente pois, à medida que a fração molar de índio (x) aumenta, há uma redução no valor a banda proibida de energia (E_g), apesar de não coincidir, em valor absoluto, com a banda proibida de energia (E_g) teórica.

Tabela 20. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal B1 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).

Lâmina	Fração sólida (g)	Fração molar de In (x)	E_g teórica (eV)	Comprimento de onda de corte (λ_c) (μm)	E_g calculada partir de λ_c (eV)	Comprimento de onda transmitância mínima ($\lambda_{\text{mín}}$) (μm)	E_g calculada a partir de $\lambda_{\text{mín}}$ (eV)
0	0,54	0,06	0,669	1,9436	0,6384	1,8975	0,6539
2	0,68	0,07	0,661	2,0062	0,6184	1,9399	0,6396
4	0,79	0,08	0,648	2,0321	0,6106	1,9706	0,6296
6	0,93	0,66	0,275	4,0440	0,3068	3,5245	0,3520

A Figura 67 apresenta os gráficos da transmitância em função do comprimento de onda das lâminas do cristal ternário dopado B2. As Figuras 67 a), b), c) e d) correspondem às lâminas 0, 2, 4 e 6, respectivamente, e podem ser classificadas como tipo III, segundo Chandola *et al* (2005). Tratam-se de ligas ricas em gálio, com a fração molar de índio (x) variando entre 0 e 0,5 ($0 < x < 0,5$) e condutividade tipo n devido à presença do dopante. O gráfico da lâmina 0 está deslocado verticalmente para cima em comparação aos demais. Isto ocorreu pois a amostra estava fragmentada e, portanto, houve espaços livres à radiação entre a amostra e o porta-amostra, fazendo com que a transmitância de base ficasse acima de zero. Verifica-se que transmitância aumenta próximo à banda proibida de energia (E_g) e reduz sua magnitude em comprimentos de onda maiores. No caso das lâminas 2, 4 e 6, a transmitância torna-se aproximadamente constante acima de 6, 3 e 4 μm , respectivamente. Mantendo as mesmas configurações do espectrômetro de FTIR para todas as amostras, observa-se que a intensidade de ruído aumenta e a transmitância diminui consideravelmente com a presença de dopante, principalmente nas lâminas situadas na porção final do cristal (4 e 6). Neste caso, como não foi possível determinar o comprimento de onda de corte, o intervalo no qual ele provavelmente se localiza foi destacado, conforme indicado nas inserções c) e d) da Figura 67.

Figura 67. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas a) 0, b) 2, c) 4 e d) 6 do cristal B2 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). Os pontos nos gráficos a) e b) indicam o comprimento de onda de corte λ_c . As inserções nos gráficos c) e d) consistem em trechos ampliados da região (entre barras) onde se localiza o comprimento de onda de corte



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 21 apresenta a banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de índio (x) obtida através de medidas EDS, os comprimentos de onda de corte e mínimo obtidos a partir dos gráficos das medidas de espectrometria apresentados na Figura 67 e a banda proibida de energia (E_g) teórica calculada a partir destes comprimentos de onda, referentes às lâminas do cristal B2. A média da diferença entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda de corte λ_c é de 0,04 a 0,05 eV, considerando o intervalo indicado para as lâminas 4 e 6, e entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda mínimo $\lambda_{\text{mín}}$ é de 0,04 eV. A banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos gráficos apresenta-se coerente para a maioria das amostras, com exceção da lâmina 4 que, apesar de apresentar maior teor de índio, apresenta banda proibida de energia (E_g) superior à da lâmina 2. No caso das lâminas 0, 2 e 6, à medida que a fração molar de índio (x) aumenta, há uma redução no valor da banda proibida de energia (E_g), porém os valores absolutos diferem da banda proibida de energia (E_g) teórica. A média da diferença entre o valor da banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada é maior para o cristal dopado B2, em comparação ao não dopado B1, sugerindo que a adição do dopante tenha contribuído para uma redução da banda proibida de energia (E_g).

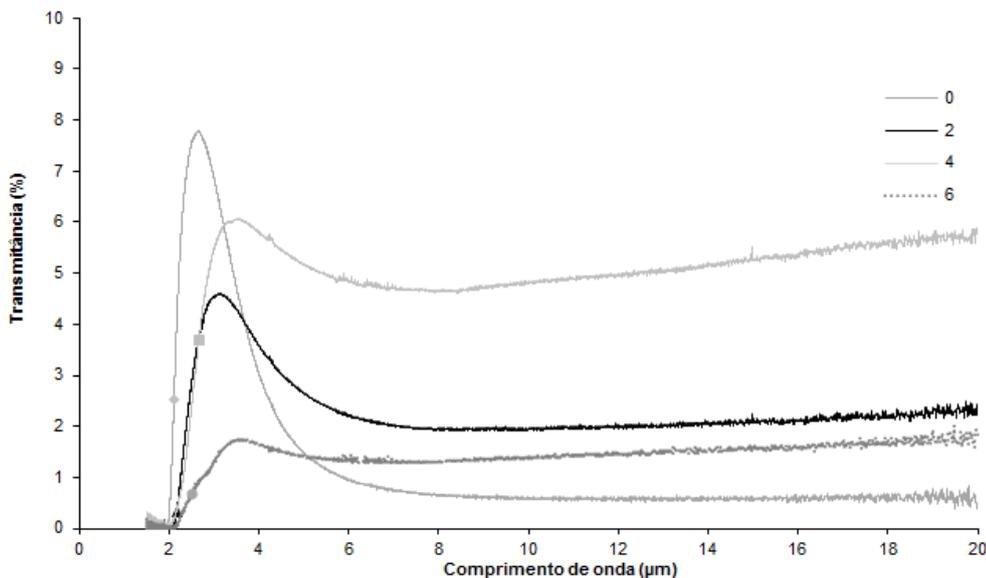
Tabela 21. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal B2 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).

Lâmina	Fração sólida (g)	Fração molar de In (x)	E_g teórica (eV)	Comprimento de onda de corte (λ_c) (μm)	E_g calculada partir de λ_c (eV)	Comprimento de onda transmitância mínima ($\lambda_{\text{mín}}$) (μm)	E_g calculada a partir de $\lambda_{\text{mín}}$ (eV)
0	0,54	0,05	0,682	1,9406	0,6394	1,9328	0,6420
2	0,71	0,05	0,676	1,9954	0,6218	1,9538	0,6350
4	0,79	0,09	0,648	1,9508 a 2,2326	0,5560 a 0,6360	1,9508	0,6360
6	0,89	0,31	0,469	2,2759 a 2,6306	0,4716 a 0,5451	2,2759	0,5451

A Figura 68 apresenta os gráficos da transmitância em função do comprimento de onda das lâminas do cristal ternário C1. As curvas de todas as lâminas analisadas deste cristal são classificadas como tipo II, segundo Chandola *et al* (2005), correspondentes a ligas ricas em gálio, com a fração molar de índio (x) variando entre 0 e 0,5 ($0 < x < 0,5$) e condutividade tipo p . Verifica-se que transmitância aumenta próximo à banda proibida de energia (E_g) e reduz sua magnitude em comprimentos de onda maiores, tornando-se aproximadamente constante acima de 8 μm . A transmitância neste caso difere de zero e torna-se cada vez maior a medida que a fração molar de gálio diminui, ou seja, quando x aumenta. A lâmina 6 constitui uma exceção,

apresentando transmitância constante inferior às demais, apesar de possuir maior teor de índio (x). A presença de grande densidade de fissuras nesta porção do cristal (fração sólida $g = 0,84$) pode ter contribuído com a redução da transmitância.

Figura 68. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas 0, 2, 4 e 6 do cristal C1 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). Pontos indicam o comprimento de onda de corte λ_c .



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 22 apresenta a banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de índio (x) obtida através de medidas EDS, os comprimentos de onda de corte e mínimo obtidos a partir dos gráficos das medidas de espectrometria apresentados na Figura 68 e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir destes comprimentos de onda, referentes às lâminas do cristal C1. A média da diferença entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda de corte λ_c é de 0,13 eV e entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda mínimo $\lambda_{\text{mín}}$ é de 0,07 eV. A banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos gráficos apresenta-se coerente para a maioria das amostras, com exceção da lâmina 4 que, apesar de apresentar maior teor de índio, apresenta banda proibida de energia (E_g) superior à da lâmina 2. No caso das lâminas 0, 2 e 6, à medida que a fração molar de índio (x) aumenta, há uma redução no valor da banda proibida de energia (E_g), porém os valores absolutos diferem da banda proibida de energia (E_g) teórica.

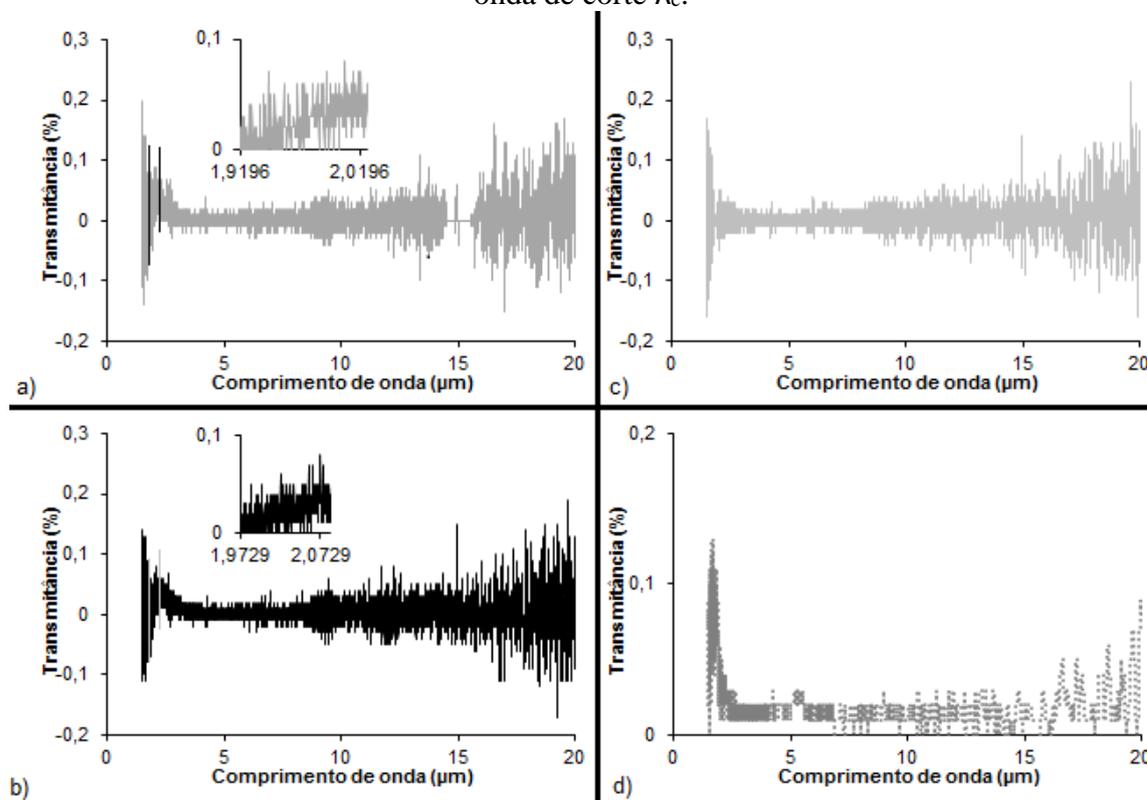
Tabela 22. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal C1 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).

Lâmina	Fração sólida (g)	Fração molar de In (x)	E_g teórica (eV)	Comprimento de onda de corte (λ_c) (μm)	E_g calculada partir de λ_c (eV)	Comprimento de onda transmitância mínima (λ_{min}) (μm)	E_g calculada a partir de λ_{min} (eV)
0	0,46	0,05	0,681	2,1030	0,5900	1,9800	0,6266
2	0,63	0,05	0,676	2,1424	0,5791	2,1259	0,5836
4*	0,67	0,07	0,665	2,6651	0,4655	2,0786	0,5969
6	0,84	0,12	0,620	2,5954	0,4780	2,1938	0,5655

*Lâmina 4, utilizada para medidas elétricas fragmentou e foi substituída por uma lâmina adjacente.

A Figura 69 apresenta os gráficos da transmitância em função do comprimento de onda das lâminas do cristal ternário dopado C2. As Figuras 69 a), b), c) e d) correspondem às lâminas 0, 2, 4 e 6, respectivamente, e podem ser classificadas como tipo III, segundo Chandola *et al* (2005). Tratam-se de ligas ricas em gálio, com a fração molar de índio (x) variando entre 0 e 0,5 ($0 < x < 0,5$) e condutividade tipo *n* devido à presença do dopante. No caso das lâminas 0 e 2, verifica-se que transmitância aumenta próximo à banda proibida de energia (E_g) e reduz sua magnitude em comprimentos de onda maiores, tornando-se aproximadamente constante acima de 3 μm . Mantendo as mesmas configurações do espectrômetro de FTIR para todas as amostras, observa-se que a intensidade de ruído aumenta e a transmitância diminui consideravelmente com a presença de dopante, principalmente nas lâminas situadas na porção final do cristal (4 e 6). Em relação às lâminas 0 e 2, o intervalo no qual provavelmente se localiza comprimento de onda de corte foi destacado, conforme indicado nas inserções a) e b) da Figura 69. Não foi possível identificar o intervalo no qual se localiza comprimento de onda de corte das lâminas 4 e 6. Possivelmente devido à agitação do líquido durante a síntese houve uma incorporação mais uniforme do dopante telúrio, em comparação ao cristal B2, não agitado, e devido à condição de alta dopagem (10^2 acima da relatada pela literatura PINO *et al* (2004); CHANDOLA *et al* (2005)) houve menor transmitância destas amostras.

Figura 69. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas a) 0, b) 2, c) 4 e d) 6 do cristal C2 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). As inserções nos gráficos a) e b) consistem em trechos ampliados da região (entre barras) onde se localiza o comprimento de onda de corte λ_c .



Fonte: Elaborada pela autora.

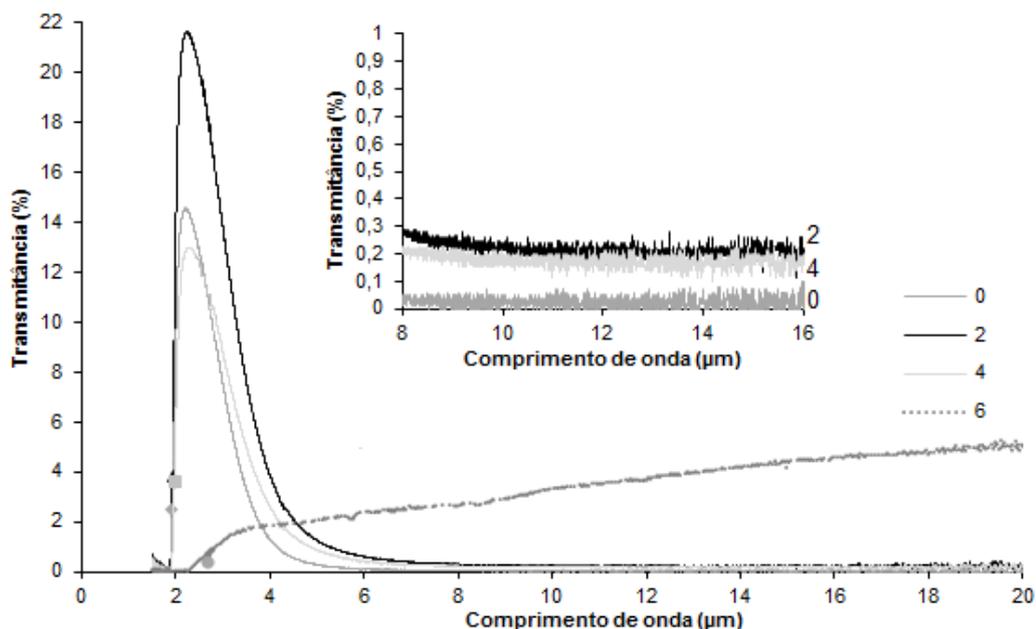
A Tabela 23 apresenta a banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de índio (x) obtida através de medidas EDS, os comprimentos de onda de corte e mínimo obtidos a partir dos gráficos das medidas de espectrometria apresentados na Figura 69 e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir destes comprimentos de onda, referentes às lâminas do cristal C2. A média da diferença entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda de corte λ_c é de 0,05 a 0,09 eV, considerando o intervalo indicado para as lâminas 0 e 2, e entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda mínimo $\lambda_{\text{mín}}$ é de 0,05 eV. A banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos gráficos apresenta-se coerente pois, à medida que a fração molar de índio (x) aumenta, há uma redução no valor da banda proibida de energia (E_g), apesar de não coincidir, em valor absoluto, com a banda proibida de energia (E_g) teórica. A média da diferença entre o valor da banda proibida de energia (E_g) teórica e da calculada é maior para o cristal não dopado C1, em comparação ao dopado C2, sugerindo que a adição do dopante tenha contribuído para um aumento da banda proibida de energia (E_g), o que constitui um indício da ocorrência do Efeito Burstein-Moss (PINO *et al*, 2004; DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009).

Tabela 23. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal C2 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).

Lâmina	Fração sólida (g)	Fração molar de In (x)	E_g teórica (eV)	Comprimento de onda de corte (λ_c) (μm)	E_g calculada partir de λ_c (eV)	Comprimento de onda transmitância mínima (λ_{min}) (μm)	E_g calculada a partir de λ_{min} (eV)
0	0,49	0,03	0,693	1,9196 a 2,0261	0,6124 a 0,6463	1,9196	0,6463
2	0,62	0,04	0,687	1,9729 a 2,0858	0,5948 a 0,6289	1,9729	0,6289
4	0,75	0,05	0,679	-----	-----	-----	-----
6	0,87	0,09	0,640	-----	-----	-----	-----

A Figura 70 apresenta os gráficos da transmitância em função do comprimento de onda das lâminas do cristal ternário D1. As curvas das lâminas 0, 2 e 4 podem ser classificadas como tipo II, segundo Chandola *et al* (2005), que corresponde a ligas ricas em gálio, com a fração molar de índio (x) variando entre 0 e 0,5 ($0 < x < 0,5$) e condutividade tipo p . Verifica-se que transmitância aumenta próximo à banda proibida de energia (E_g) e reduz sua magnitude em comprimentos de onda maiores, tornando-se aproximadamente constante acima de 8 μm . A transmitância neste caso difere de zero e torna-se cada vez maior a medida que a fração molar de gálio diminui, ou seja, quando x aumenta. Este comportamento está destacado na inserção da Figura 70. A lâmina 4 constitui uma exceção, apresentando transmitância constante inferior às demais (0 e 2), apesar de possuir maior teor de índio (x). A presença de grande densidade de fissuras nesta porção do cristal (fração sólida $g = 0,77$) pode ter contribuído com a redução da transmitância. A curva da lâmina 6, pode ser classificada como tipo IV, segundo Chandola *et al* (2005), que corresponde a ligas ricas em índio, cuja fração molar (x) é maior que 0,5 ($x > 0,5$) e condutividade tipo n . A transmitância neste tipo de amostra (intrinsecamente n) torna-se cada vez menor à medida que a fração molar de índio (x) aumenta, o que pode ser observado comparando este gráfico com a inserção b) da Figura 66. Verifica-se que transmitância aumenta abruptamente próximo à banda proibida de energia (E_g), mantém-se aproximadamente constante até cerca de 5 μm e, em seguida, volta a aumentar gradativamente em comprimentos acima de 5 μm . De acordo com as medidas Hall, esta lâmina apresenta condutividade tipo n porém, a fração molar de índio (x) ainda é inferior a 0,5. Possivelmente a segregação de impurezas com $k_0 < 1$ e que gera condutividade tipo n , como o S presente no GaSb, para esta porção do cristal (fração sólida $g = 0,92$) tenha contribuído para esta condutividade (DUTTA; BHAT; KUMAR, 1997).

Figura 70. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas 0, 2, 4 e 6 do cristal D1 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). A inserção corresponde aos gráficos ampliados das lâminas 0, 2 e 4, no trecho em que a transmitância se torna constante ($\lambda > 8 \mu\text{m}$). Pontos indicam o comprimento de onda de corte λ_c .



Fonte: Elaborada pela autora.

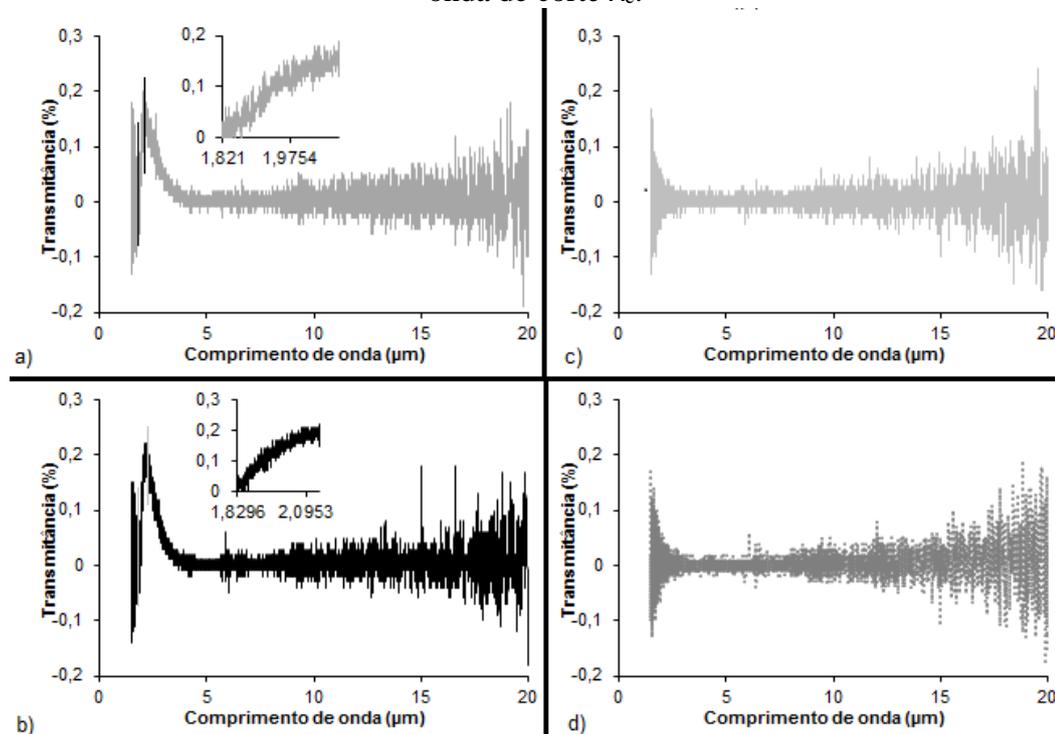
A Tabela 24 apresenta a banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de índio (x) obtida através de medidas EDS, os comprimentos de onda de corte e mínimo obtidos a partir dos gráficos das medidas de espectrometria apresentados na Figura 70 e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir destes comprimentos de onda, referentes às lâminas do cristal D1. A média da diferença entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda de corte λ_c é de 0,06 eV e entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda mínimo $\lambda_{\text{mín}}$ é de 0,03 eV. A banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos gráficos apresenta-se coerente para a maioria das amostras, com exceção da lâmina 2 que, apesar de apresentar maior teor de índio, apresenta banda proibida de energia (E_g) superior à da lâmina 0. No caso das lâminas 0, 4 e 6, à medida que a fração molar de índio (x) aumenta, há uma redução no valor da banda proibida de energia (E_g), porém os valores absolutos diferem da banda proibida de energia (E_g) teórica.

Tabela 24. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal D1 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).

Lâmina	Fração sólida (g)	Fração molar de In (x)	E_g teórica (eV)	Comprimento de onda de corte (λ_c) (μm)	E_g calculada partir de λ_c (eV)	Comprimento de onda transmitância mínima ($\lambda_{\text{mín}}$) (μm)	E_g calculada a partir de $\lambda_{\text{mín}}$ (eV)
0	0,47	0,03	0,696	1,9474	0,6371	1,8855	0,6580
2	0,62	0,04	0,691	1,9196	0,6463	1,8713	0,6630
4	0,77	0,04	0,685	1,9721	0,6291	1,8990	0,6533
6	0,92	0,23	0,530	2,6711	0,4645	2,3273	0,5331

A Figura 71 apresenta os gráficos da transmitância em função do comprimento de onda das lâminas do cristal ternário dopado D2. As Figuras 71 a), b), c) e d) correspondem às lâminas 0, 2, 4 e 6, respectivamente, e podem ser classificadas como tipo III, segundo Chandola *et al* (2005). Tratam-se de ligas ricas em gálio, com a fração molar de índio (x) variando entre 0 e 0,5 ($0 < x < 0,5$) e condutividade tipo n devido à presença do dopante. No caso das lâminas 0 e 2, verifica-se que transmitância aumenta próximo à banda proibida de energia (E_g) e reduz sua magnitude em comprimentos de onda maiores, tornando-se aproximadamente constante acima de $5 \mu\text{m}$. Mantendo as mesmas configurações do espectrômetro de FTIR para todas as amostras, observa-se que a intensidade de ruído aumenta e a transmitância diminui consideravelmente com a presença de dopante, principalmente nas lâminas situadas na porção final do cristal (4 e 6). Em relação às lâminas 0 e 2, o intervalo no qual provavelmente se localiza comprimento de onda de corte foi destacado, conforme indicado nas inserções a) e b) da Figura 71. Não foi possível identificar o intervalo no qual se localiza comprimento de onda de corte das lâminas 4 e 6. Possivelmente devido à agitação do líquido durante a síntese houve uma incorporação mais uniforme do dopante telúrio, assim como no cristal C2, e devido à condição de alta dopagem (10^2 acima da relatada pela literatura PINO *et al* (2004); CHANDOLA *et al* (2005)) houve menor transmitância destas amostras.

Figura 71. Transmitância em função do comprimento de onda das lâminas a) 0, b) 2, c) 4 e d) 6 do cristal D2 (Figura 37), obtida por espectrometria (FTIR). As inserções nos gráficos a) e b) consistem em trechos ampliados da região (entre barras) onde se localiza o comprimento de onda de corte λ_c .



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 27 apresenta a banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de índio (x) obtida através de medidas EDS, os comprimentos de onda de corte e mínimo obtidos a partir dos gráficos das medidas de espectrometria apresentados na Figura 71 e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir destes comprimentos de onda, referentes às lâminas do cristal D2. A média da diferença entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda de corte λ_c é de 0,02 a 0,08 eV, considerando o intervalo indicado para as lâminas 0 e 2, e entre a banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculada pelo comprimento de onda mínimo $\lambda_{\text{mín}}$ é de 0,02 eV. A banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos gráficos apresenta-se coerente pois, à medida que a fração molar de índio (x) aumenta, há uma redução no valor da banda proibida de energia (E_g), apesar de não coincidir, em valor absoluto, com a banda proibida de energia (E_g) teórica. A média da diferença entre o valor da banda proibida de energia (E_g) teórica e da calculada é maior para o cristal não dopado D1, em comparação ao dopado D2, sugerindo que a adição do dopante tenha contribuído para um aumento da banda proibida de energia (E_g), o que constitui um indício da ocorrência do Efeito Burstein-Moss (PINO *et al*, 2004; DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009).

Tabela 27. Banda proibida de energia (E_g) teórica, calculada a partir da fração molar de In (x) obtida por EDS, e a banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos comprimentos de onda de corte e mínimo das medidas de transmitância por FTIR das lâminas retiradas do cristal D2 (Figura 37), nas posições indicadas em termos de fração sólida (g).

Lâmina	Fração sólida (g)	Fração molar de In (x)	E_g teórica (eV)	Comprimento de onda de corte (λ_c) (μm)	E_g calculada partir de λ_c (eV)	Comprimento de onda transmitância mínima (λ_{min}) (μm)	E_g calculada a partir de λ_{min} (eV)
0	0,46	0,02	0,705	1,8210 a 2,0471	0,6061 a 0,6813	1,8210	0,6813
2	0,61	0,02	0,704	1,8296 a 2,1326	0,5818 a 0,6781	1,8296	0,6781
4	0,75	0,04	0,692	-----	-----	-----	-----
6	0,89	0,05	0,677	-----	-----	-----	-----

Os gráficos da transmitância em função do comprimento de onda do cristal binário A e das porções iniciais dos cristais ternários não dopados apresentaram do tipo I e II, respectivamente, conforme Chandola *et al* (2005), correspondendo a ligas ricas em gálio, neste caso ($0 \leq x < 0,5$) e condutividade tipo p . Nos gráficos tipo I a transmitância apresenta um aumento próximo à banda proibida de energia (E_g) e, imediatamente decresce, aproximando-se de zero para comprimentos de onda maiores. Nos gráficos tipo II, o que difere é que a transmitância torna-se aproximadamente constante em valores diferentes de zero. A medida que o teor de índio (x) aumenta, a transmitância também se torna maior. As lâminas 4 dos cristais B1 e D1 e a 6 do cristal C1, apresentaram transmitância constante inferior às demais (0 e 2), apesar de possuírem maior teor de índio (x). A presença de grande densidade de fissuras na porção do cristal (fração sólida $g > 0,77$) de onde estas lâminas foram extraídas pode ter contribuído com a redução da transmitância.

A concentração residual de lacunas nas amostras ricas em gálio (tipo I e II) foi muito maior que a concentração de portadores intrínsecos, o que tornou estas amostras tipo p . Considerando a baixa concentração de elétrons, sua contribuição à absorção óptica pode ser considerada desprezível. O mecanismo de absorção dominante foi o devido às lacunas: o espalhamento entre bandas de valência e a absorção por lacunas livres. Em comprimentos de onda mais curtos, a absorção foi dominada pelo espalhamento entre bandas de valência, o qual aumentou com o comprimento de onda, atingiu um máximo e então decresceu para comprimentos de onda mais longos. A absorção por lacunas livres foi desprezível para comprimentos de onda mais curtos, mas aumentou em magnitude em comprimentos de onda mais longos (CHANDOLA *et al*, 2005).

Os gráficos das lâminas 6 dos cristais B1 e D1, são do tipo IV, segundo Chandola *et al* (2005), correspondendo a ligas ricas em índio, cuja fração molar (x) é maior que 0,5 ($x > 0,5$) e condutividade tipo n . Conforme era esperado, a transmitância reduziu à medida que a fração

molar de índio (x) aumentou, como pode ser verificado comparando as respectivas lâminas (B1_6 $x = 0,655$ e D1_6 $x = 0,226$). Além disto, o valor da transmitância aumentou abruptamente próximo à banda proibida de energia (E_g), manteve-se aproximadamente constante em um trecho reduzido e, em seguida, apresentou incremento gradual.

De acordo com as medidas Hall, a lâmina 6 do cristal D1 apresenta condutividade tipo n , apesar da fração molar de índio (x) ainda ser inferior a 0,5, possivelmente em decorrência da segregação de impurezas para esta porção do cristal (fração sólida $g = 0,92$).

Para as amostras intrínsecas ou próximas ao intrínseco (tipo IV), que apresentam condutividade tipo n , é necessário considerar os efeitos de absorção por elétrons e lacunas. A absorção óptica por lacunas diminui com o aumento do comprimento de onda, enquanto que a contribuição dos elétrons aumenta com o comprimento de onda. Como houve um incremento gradativo da transmitância, após a banda proibida de energia (E_g), possivelmente a taxa redução da absorção óptica por lacunas foi superior à de aumento por elétrons (CHANDOLA *et al*, 2005).

Os gráficos da transmitância em função do comprimento de onda dos cristais ternários dopados podem ser classificados como tipo III, segundo Chandola *et al* (2005), pois são ligas ricas em gálio, com a fração molar de índio (x) variando entre 0 e 0,5 ($0 < x < 0,5$) e condutividade tipo n devido à presença do dopante. A transmitância aumentou próximo à banda proibida de energia (E_g) e reduziu sua magnitude em comprimentos de onda maiores. Apesar de manter as mesmas configurações do espectrômetro de FTIR para todas as amostras, observou-se que a intensidade de ruído aumentou e a transmitância diminuiu consideravelmente com a presença de dopante, comparado ao espectro obtido por Dutta (2005), principalmente nas lâminas situadas na porção final dos cristais (4 e 6). Em alguns casos apenas foi possível identificar o intervalo no qual se localiza o comprimento de onda de corte.

No caso destas amostras tipo n , onde o número de doadores é muito superior à concentração de portadores intrínsecos, a maior contribuição para a absorção óptica foi efetuada pelos mecanismos como a absorção entre vales da banda de condução e absorção por elétrons livres. Próximo à banda proibida de energia (E_g), o coeficiente de absorção independe do comprimento de onda, devido às transições entre vales na sub-banda de condução. Em comprimentos de onda mais longos, devido à energia mais baixa dos fótons, a transição entre vales não foi possível. Nesta faixa, a absorção por portadores livres tornou-se dominante e o coeficiente de absorção passou a aumentar com o comprimento de onda, consequentemente reduzindo a transmitância (CHANDOLA *et al*, 2005).

Nas lâminas 4 e 6, situadas nas porções finais dos cristais dopados e agitados durante a síntese (C2 e D2), não foi possível identificar o intervalo no qual se localiza comprimento de onda de corte. Provavelmente isso ocorreu devido à agitação do líquido, favorecendo uma incorporação mais uniforme do dopante telúrio, e devido à condição de alta dopagem (10^2 acima da relatada pela literatura PINO *et al* (2004); PINO, KO e DUTTA (2004); CHANDOLA, PINO e DUTTA, (2005); CHANDOLA *et al* (2005)) e consequente absorção por portadores livres (elétrons), houve menor transmitância destas amostras. Outra possibilidade é que, devido à alta dopagem, principalmente nas porções finais dos cristais, em função da segregação do telúrio ($k < 1$), o efeito Burstein-Moss tenha se evidenciado e alterado a banda proibida de energia (E_g) para energias mais elevadas, consequentemente comprimentos de onda menores, fora da faixa de abrangência do equipamento FTIR (abaixo de $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$). Foram efetuadas medidas adicionais de espectrometria UV-vis mas as amostras não apresentaram transmitância a ponto de possibilitar a identificação do comprimento de onda de corte.

A banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos gráficos mostrou-se coerente para a maioria das lâminas analisadas, apresentando redução de valor à medida que a fração molar de índio (x) aumentou. A banda proibida de energia (E_g) calculada pelo comprimento de onda mínimo λ_{min} , sugerido por Dharma e Pital (2015) apresentou melhor ajuste em relação à banda proibida de energia (E_g) teórica.

A média da diferença entre o valor da banda proibida de energia (E_g) teórica e da calculada foi menor para os cristais dopados C2 e D2, em comparação aos não dopados C1 e D1, sugerindo que a adição do dopante tenha contribuído para um aumento da banda proibida de energia (E_g). O mesmo não foi verificado em relação aos cristais B. A agitação dos cristais C e D durante a síntese pode ter contribuído para uma melhor distribuição do telúrio e o consequente efeito Burstein-Moss causado pela presença deste dopante, em alta concentração, em todo o cristal.

O incremento da banda proibida de energia (E_g), identificada nos cristais dopados C2 e D2, em comparação aos não dopados C1 e D1, constitui um indício do deslocamento Burstein-Moss pois quanto maior a concentração de dopantes, mais próximos estão os doadores uns dos outros dentro da rede cristalina e assim, maior é a energia de interação. Em concentrações muito elevadas de dopantes, os níveis mais baixos da banda de condução ficam cheios de elétrons. Com o preenchimento dos estados de energia mais baixos da banda de condução, a transição de banda para banda desloca-se para uma energia mais elevada (DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009).

Como as lâminas dopadas analisadas possuem fração molar de índio (x) inferior a 0,5, o deslocamento Burstein-Moss relatado por Pino *et al* (2004) e Díaz-Guerra *et al* (2009) não se

tornou tão evidente, visto que as melhores condições para identificar este efeito em cristais volumétricos $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ dopados com telúrio (Te), consistem em composições de liga maiores que $x = 0,5$ e concentrações de doadores na faixa de $2,9 \times 10^{17}$ a $2,63 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a 300 K. Além disso, é melhor verificado quando fortes condições de excitação são usadas, por exemplo, altas potências de laser em experimentos de fotoluminescência (PL) ou altas densidades de corrente em medidas de espectroscopia por catodoluminescência (CL) (DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009).

De modo geral, a transmitância das amostras não dopadas analisadas apresentou-se significativamente inferior aos valores apresentados na literatura visto que o líquido não foi submetido à agitação durante o crescimento e, portanto, os cristais resultantes não se apresentaram livres de fissuras, como foi o caso das lâminas apresentadas por Dutta, 2005; Chandola *et al*, 2005, Kim *et al*, 2005, Bliss e Becla, 2008 e Goza *et al*, 2011. Além deste fator, a transmitância das amostras dopadas pode ter sido reduzida pela condição de alta dopagem, cerca de 10^2 acima dos valores apresentados na literatura (PINO *et al* 2004; CHANDOLA *et al*, 2005; DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009).

Devido à compensação doador-receptor, cristais não dopados, com composições de liga na faixa de $x = 0,5 - 0,7$, próximo à transição $p - n$, exibem elevada transmissão óptica numa ampla faixa de comprimentos de onda (até $22 \mu\text{m}$) (KIM *et al*, 2005; BLISS e BECLA, 2008).

As ligas de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ dopadas com um nível adequado de Te também podem apresentar transmitância máxima à radiação IR, abaixo da banda proibida de energia (E_g), quando estiverem apropriadamente compensadas mesmo que o teor de índio esteja abaixo de 0,5 ($x < 0,5$) (CHANDOLA *et al*, 2005). Porém, enquanto para níveis baixos a moderados de dopagem, a transmitância aumenta com a concentração de impurezas, em níveis de alta dopagem, ela reduz devido à intensa absorção por portadores livres (elétrons). Assim, para um nível particular de dopagem, a combinação de concentração de elétrons e mobilidade será tal que a transmitância atingirá seu valor máximo. O nível ideal de dopagem do binário GaSb com telúrio consiste numa concentração de elétrons entre $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, o que corresponde a uma concentração inicial no líquido de cerca de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (PINO, KO e DUTTA, 2004; CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005). Este ideal ainda precisa ser determinado para as ligas ternárias $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$.

A partir dos resultados obtidos através das técnicas experimentais descritas e das respectivas análises realizadas, são apresentadas a seguir as considerações finais desta discussão.

As macrografias das porções longitudinais revelaram que todos os cristais se apresentam policristalinos com grãos grandes. A presença de maclas e inclusões de In em algumas porções

dos cristais ocorreu provavelmente pelo intenso gradiente térmico axial ($30 - 33^{\circ}C/cm$) visto que o recomendado por Krishan *et al*, 2004 é de $14^{\circ}C/cm$, a fim de obter cristais monocristalinos, livres de maclas e inclusões de In e com baixa densidade de discordâncias, pois diminui a intensa convecção no líquido, conduzindo a uma melhor homogeneidade cristalina.

A formação de maclas foi identificada no cristal binário A e em diversas pontas dos cristais ternários, quando os efeitos da segregação ainda não perturbaram a frente de solidificação a ponto de originar um crescimento tão policristalino. A auto-nucleação e formação de maclas, foi favorecida em detrimento à formação policristalina, visto que a energia interfacial entre a matriz e a macla é menor do que a associada à formação de contornos de grãos (DUROSE e RUSSEL, 1990; SHEN *et al*, 1998).

Como o cristal binário A não esteve sujeito à segregação do terceiro elemento (In), não apresentou fissuras e nem a típica fase final com matriz InSb. Todos os cristais ternários apresentaram fissuras, principalmente na porção final, devido à variação composicional ao longo da direção de crescimento. Além disso, os cristais ternários apresentaram uma fase final, rica em índio, acumulado devido à segregação sofrida durante o crescimento, evidenciadas pelas medidas de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) (DUTTA, 2011). Como a taxa de crescimento de 2 mm/h excedeu o valor recomendado na literatura em ao menos 10 vezes (DUTTA, 2005; STELIAN *et al*, 2005a, DHANARAJ *et al*, 2010), o super-resfriamento constitucional e as prováveis flutuações composicionais microscópicas súbitas, que ocorreram devido à falta de homogeneização do líquido, conduziram a alterações cristalográficas de tamanho e orientação dos grãos, formação de microfissuras, bem como a transição de um mono para um policristal, principalmente a partir da porção central dos cristais. Além disso, a mudança contínua de composição da liga, associada com alterações no parâmetro de rede e no coeficiente de expansão térmica, gerou tensões na rede que, ao atingirem um gradiente de desajuste superior a 1%, foram relaxadas através da formação de trincas macroscópicas (DUTTA, 2011). Mesmo que fosse assegurado um gradiente de desajuste inferior a 1%, a formação de fissuras poderia ter ocorrido devido ao intenso gradiente térmico no sólido ou ao resfriamento rápido do cristal crescido. Apesar disto, a densidade de fissuras encontrada nestes cristais foi inferior àquela apresentada na literatura (DUTTA, 2005; 2008;2011).

Os cristais ternários B $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$, não agitados durante a síntese, apresentaram fissuras desde a porção central, o que constitui uma evidência da falta de homogeneidade. O cristal B1, não dopado, apresentou a formação de inclusões triangulares, comumente encontradas em Si e $Cd_{1-x}Zn_xTe$, sobre as quais não foram encontrados relatos na literatura em ligas de $Ga_{1-x}In_xSb$

(THOMAS, 1963; DUROSE, RUSSEL, WOODS, 1985; RAI *et al*, 1991; YADAVA, BAGAI, BORLE, 1992; RUDOLPH *et al*, 1995; SI *et al*, 1997; HENAGER, 2009). A formação destas inclusões triangulares pode estar associada a dois fatores: à redução inicial da solubilidade do soluto quando a liga resfria ou, mais provavelmente, devido à instabilidade do líquido durante o crescimento. Estas inclusões, além de apresentarem forma semelhante, possuem composição rica em índio, comparada à matriz, possivelmente devido ao acúmulo deste elemento na frente de solidificação. Visto que estas inclusões podem afetar o transporte em monocristais, há grande interesse em sua formação e características físicas (SZELES, 2004), em especial, na orientação específica em relação à matriz. Em geral, apresentam-se tetraédricas, com faces correspondentes aos planos de crescimento $\{111\}$ da matriz e podem atuar como centros de aprisionamento (armadilhas) de elétrons e lacunas (YADAVA, BAGAI, BORLE, 1992; HENAGER, 2009).

Comparando os cristais $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ B e C, de mesma composição inicial, porém respectivamente não agitados e agitados durante a síntese, observou-se uma menor densidade de fissuras nos cristais agitados, principalmente ao final da ponta, que corresponde à região central. Além disso, a falta de agitação dos cristais B, durante a síntese, pode ter contribuído para a heterogeneidade dos cristais e a formação de inclusões triangulares ricas em In, identificados nas micrografias (UDAYASHANKAR *et al*, 1999).

A agitação do líquido durante a síntese aparenta ter favorecido a distribuição do dopante e contribuído para maior homogeneidade composicional dos cristais dopados agitados (C2 e D2), em comparação ao dopado não agitado B2, conforme foi verificado através das micrografias e das medidas EDS, além de ter influenciado na identificação do efeito Burstein-Moss e na redução da transmitância causados pela presença deste dopante, em alta concentração, em todo o cristal. Os perfis composicionais relativos de índio dos cristais C e D, agitados durante a síntese, obtidos por medidas EDS, também apresentaram-se mais homogêneos em comparação aos cristais B, não agitados durante a síntese, indicando que a mistura do líquido no processo de síntese favoreceu a qualidade final do cristal, após o crescimento.

De acordo com os experimentos apresentados por Dutta (2005, 2011), pode-se considerar que as áreas mais homogêneas e livres de fissuras, nas regiões centrais dos cristais D, ocorreram devido a menor composição de índio (10% molar), quando comparados aos cristais B e C (20% molar), o que resultou em menor distorção da rede. Este fator também contribuiu para a redução da flutuação da distribuição radial de índio destes cristais, o que constitui um indicativo de frente de crescimento plana, que favorece a baixa densidade de

discordâncias identificadas através da microscopia eletrônica de transmissão. O gradiente térmico ideal calculado reforça a não ocorrência de super-resfriamento constitucional durante o crescimento dos cristais D, o que corrobora com sua melhor qualidade cristalina.

O uso de um ângulo cônico de cerca de 30° , conforme sugerido por Krishan *et al* (2004), por aumentar a perda de calor por radiação a partir da extremidade inferior da ampola para as regiões mais frias do forno, resultando numa diferença de temperatura axial elevada, não foi suficiente para garantir a ausência de regiões policristalinas na ponta dos cristais. Além disto, a não utilização de encapsulante e semente e o diâmetro da ampola (1,2 cm), que excedeu levemente a faixa recomendada entre 0,8 cm e 1,1 cm, podem ser fatores que contribuíram para a formação policristalina nesta região (DUTTA; BHATT, 1997 *apud* KRISHAN, 2004).

Em geral, a região que apresentou menor densidade de fissuras, bem como maior homogeneidade composicional axial, verificado através das macro e micrografias e de medidas EDS, foi a porção central, situada em torno dos 3 cm. Nesta região pode ter ocorrido uma breve estabilização da interface sólido-líquido, consequência do final da ponta e ratificada pela distribuição radial homogênea de índio. A ponta cônica conduziu o crescimento dos grãos em direção ao eixo central da ampola, no sentido contrário ao gradiente térmico estabelecido (KRISHAN *et al*, 2004). A competição entre grãos resultou na perda de alguns deles, promovendo a formação monocristalina ou policristalina com grãos grandes.

Na porção final dos cristais, quando o super-resfriamento constitucional estava bem estabelecido, devido à grande quantidade de índio segregada, observa-se pelas micrografias que a interface se desestabilizou e, conseqüentemente, grãos dendríticos se desenvolveram (KURZ e TRIVEDI, 1990 *apud* VINCENT e DIÉGUEZ, 2006). A distribuição radial de soluto de forma côncava nesta porção dos cristais é outro indicativo da desestabilização da frente de solidificação. O índio segregou para as bordas, de modo a constituir uma frente de solidificação convexa, com extração de calor preferencial através do cristal crescido, cuja maior parte se encontrava fora da região mais quente do forno. A frente convexa indica uma condição de baixo gradiente térmico na interface sólido-líquido, o que favoreceu a ocorrência do super-resfriamento constitucional nesta porção dos cristais (DHANARAJ *et al*, 2010).

Não foi observada uma diferença significativa no aspecto macroscópico das fissuras em cristais dopados e não dopados com telúrio. Enquanto a presença do dopante não aparenta ter contribuído para a homogeneidade composicional do cristal B2, a região central, própria para uso em dispositivos, apresentou-se mais homogênea no cristal dopado C2, conforme pode ser identificado nas micrografias. O cristal dopado D2 apresentou-se mais homogêneo que o não dopado D1, em toda a sua extensão.

As regiões das amostras observadas por microscopia eletrônica de transmissão apresentaram-se monocristalinas. Os defeitos encontrados através de imagens de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão nas amostras dos cristais crescidos foram discordâncias. Enquanto que nos cristais dopados foram visualizadas discordâncias em menor densidade, os cristais não dopados apresentaram formações de aglomerados (*clusters*) de discordâncias e maior densidade destes defeitos, o que pode estar vinculado à maior heterogeneidade composicional destas amostras (MITRIC *et al*, 2005). As flutuações estequiométricas junto à interface sólido-líquido geram a aglomeração de vacâncias que, por sua vez, constituem uma fonte de discordâncias (WANG *et al*, 1987).

A determinação dos parâmetros de rede a partir dos padrões de difração obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, das amostras B1, B2, D1 e D2, indicaram que os átomos de telúrio reduzem o parâmetro de rede do GaInSb , mesmo que não significativamente, provavelmente por apresentarem menor raio atômico que o antimônio, o qual supostamente é substituído pelo dopante, de acordo com as medidas elétricas. Contudo, considerando a pequena diferença de raios atômicos entre o telúrio e o antimônio, a quantidade mínima de dopante em contrapartida à de antimônio presente nos cristais, a sobreposição dos parâmetros de rede calculados, levando em conta a faixa de erro, torna-se precipitada a afirmação precisa sobre a influência do telúrio sobre o parâmetro de rede dos cristais $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{Sb}$, porém a sua contribuição na melhoria da qualidade estrutural, em termos da redução da formação e avanço de discordâncias tornou-se evidente.

As mudanças estequiométricas durante o crescimento do cristal promovem a formação de um excesso de átomos de Sb intersticiais, o que facilita o processo de escalada das discordâncias e seu maior desenvolvimento. O crescimento de *loops* de discordâncias extrínsecas através do processo de escalada ocorre mediante a formação de defeitos intersticiais Ga_i e Sb_i ou por vacâncias V_{Ga} e V_{Sb} (DOERSCHEL, 1994). Na condição de supersaturação de ambos os defeitos, as vacâncias geradas devido aos defeitos intersticiais podem converter-se em defeitos antisítio $V_{\text{Sb}} + \text{Ga}_i \rightarrow \text{Ga}_{\text{Sb}}$. A inclusão de telúrio na rede, devido à compatibilidade de raios atômicos, possivelmente favoreceu a ocupação das vacâncias de Sb (V_{Sb}), formando (Te_{Sb}), e assim reduziu os defeitos Ga_{Sb} e $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$, limitando a expansão das discordâncias.

A presença do dopante não aparenta ter contribuído para a homogeneidade do cristal B2, porém os cristais dopados C2 e D2 apresentaram distribuição mais homogênea de índio ao longo da direção axial, conforme demonstraram as medidas de EDS, em comparação aos cristais não dopados C1 e D1, elevando sua concentração de modo significativo apenas na extremidade final (após 80% da fração solidificada), o que condiz com um coeficiente de

segregação menor que a unidade, mas maior que o do índio em cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ não dopados com telúrio. Os coeficientes de segregação efetivos do índio k_{ef} dos cristais dopados determinados foram um pouco superiores aos dos cristais não dopados, indicando uma melhor distribuição do índio, pois, quanto mais próximo da unidade o coeficiente de segregação estiver, menor a segregação do respectivo componente (GARCIA, 2001). Na direção radial, os cristais dopados apresentaram regiões transversais com distribuição mais uniforme de índio até a porção central, enquanto que os não dopados apresentaram esta configuração apenas na porção inicial. A homogeneidade composicional transversal é um indicativo de uma frente de solidificação plana e estável, ideal para o crescimento (DHANARAJ *et al*, 2010).

O índio apresentou coeficiente de segregação efetivo, em cristais $Ga_{1-x}In_xSb$, menor que a unidade e, portanto, segregou para o líquido durante o crescimento. Como o coeficiente de segregação do Te em GaSb também é inferior a 1, pode-se que considerar que este elemento também segregou para o líquido, de modo que a interação entre o dopante (Te) e o terceiro elemento (In) foi compensatória, uma vez que verificou-se maior uniformidade na distribuição longitudinal e radial de índio nos cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ dopados com telúrio.

A variação composicional de índio ao longo da direção de crescimento, em cristais $Ga_{1-x}In_xSb$, contribui para a formação de aglomerados de discordâncias; suas variações composicionais súbitas promovem o super-resfriamento constitucional e tensões na rede devido à mudanças no parâmetro de rede e no coeficiente de expansão térmica conduzindo à formação de trincas; desestabiliza a frente de solidificação devido ao super-resfriamento constitucional e assim conduz ao crescimento policristalino e à formação de inclusões, convergindo numa fase com matriz InSb na porção final de cristais $Ga_{1-x}In_xSb$. A formação de maclas é favorecida pelo intenso gradiente térmico.

A determinação da espessura limite da camada de difusão e os perfis composicionais relativos de índio dos cristais, obtidos através das medidas EDS, estão em concordância com o modelo de distribuição de soluto que considera o crescimento a partir de uma mistura parcial de soluto no líquido, cujo comportamento pode ser descrito pela equação de Scheil. O perfil relativo de índio do cristal B2 (dopado e não agitado na síntese) foi o que melhor se adaptou à equação Scheil quando comparado com o cristal B1 (não dopado e não agitado) e aos demais agitados na síntese. De modo geral, o perfil composicional relativo de índio encontrado foi muito semelhante para cristais não dopados (1), quando comparado aos cristais dopados (2). Nos cristais não dopados (1) a composição de In (C_s) ultrapassou 50% de C_0 em posições anteriores àquelas verificadas no perfil dos cristais dopados (2). Os cristais dopados apresentaram-se praticamente homogêneos, em termos da distribuição relativa de índio, até pelo

menos 70% da fração solidificada, indicando a contribuição do dopante para maior homogeneidade composicional destes cristais.

A maior parte das lâminas transversais dos cristais não dopados apresentaram condutividade tipo p devido à prevalência da matriz GaSb, com elevada concentração de defeitos do tipo antisítio de gálio (KIM *et al*, 2005). A porção final dos cristais B1 e D1 modificou a condutividade do tipo p para n pois estas lâminas localizam-se na porção (acima de 90% da fração solidificada) onde a matriz GaSb, cuja condutividade é p , cedeu lugar à matriz InSb, cuja condutividade é n . Além disso, as impurezas segregadas para esta porção dos cristais, assim como observado por Krishan *et al*, 2004, podem ter contribuído para esta condutividade.

Enquanto os cristais não dopados apresentavam condutividade tipo p , observou-se a redução da concentração de portadores de carga, com o aumento de In devido à redução da temperatura de crescimento da liga com a segregação de índio (super-resfriamento constitucional) e pela compensação de receptores nativos (lacunas) por doadores nativos. A mobilidade reduziu possivelmente por influência do aumento de defeitos (fissuras) com o incremento da composição de In. Como consequência da redução da concentração de portadores e da mobilidade, verificou-se o aumento da resistividade. Os cristais dopados, com condutividade tipo n em todas as lâminas analisadas, apresentaram um aumento da concentração de portadores e redução da resistividade com o incremento de In, em direção à porção final do cristal. A concentração de portadores de carga aumentou do início ao final do cristal devido à segregação de impurezas ($k_{ef} < 1$), inclusive do dopante, na frente de crescimento, durante o deslocamento vertical da ampola. Além disso, considerando que o Te compensou receptores nativos do GaSb, a concentração de elétrons aumentou e a resistividade reduziu em função da composição (x) em cristais $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, pois a massa efetiva dos elétrons diminui quando a composição de In no sólido (x) aumenta, visto que os elétrons no InSb apresentam uma mobilidade muito maior do que no GaSb (PINO *et al*, 2004).

Os cristais não dopados apresentaram comportamento típico de semicondutores intrínsecos nos quais a concentração de portadores aumenta e a mobilidade e a resistividade diminuem com o aumento da temperatura (SWART, 2003; KITTEL, 2006). O mesmo comportamento não foi observado nos cristais dopados, possivelmente pelo elevado nível de dopagem que fez com que a concentração de portadores (n) sofresse pouca variação da faixa de congelamento (77 K) para a região extrínseca (300 K), pois provavelmente os doadores encontram-se completamente ionizados em ambas as temperaturas (STRAUSS, 1961). As medidas de mobilidade dos cristais dopados apresentaram valores muito aleatórios, de modo a não ser possível identificar um padrão de comportamento em função da temperatura. O

espalhamento causado pela presença de impurezas (dopante), na condição de alta compensação, pode ter sido um fator influenciou a mobilidade eletrônica principalmente em baixa temperatura, elevando-a à medida que aumentou o teor de dopante até patamares moderados, e, conseqüentemente, reduzindo as medidas de resistividade elétrica (STRAUSS, 1961; BAXTER, REID; REER, 1967; SWART, 2003). Porém, em condições de elevada dopagem (acima de $n \sim 2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), o espalhamento elétron-elétron entrou em vigor e, em decorrência deste, a mobilidade passou a reduzir (CHANDOLA, PINO e DUTTA, 2005).

Comparando as medidas elétricas dos cristais dopados e não dopados, verificou-se que, apesar da mobilidade ter permanecido praticamente inalterada provavelmente em função dos efeitos de espalhamento elétron-elétron na condição de alta dopagem mencionado anteriormente, os cristais dopados apresentaram aumento da concentração de portadores de carga (n), em torno de 10^2 , e conseqüente redução da resistividade (ρ), em cerca de 10^2 , em relação aos cristais não dopados.

Os cristais dopados apresentaram condutividade tipo n possivelmente devido ao telúrio nas vacâncias de Sb (V_{Sb}) facilitar a ligação In-Sb. Além disso, é provável que o telúrio, mediante a redução de defeitos pontuais como vacâncias de Sb (V_{Sb}), formando (Te_{Sb}), tenha diminuído o número de cargas positivas na rede devido à inibição da formação de defeitos tipo Ga_{Sb} e $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$, e assim, gerando um aumento da concentração de portadores de carga.

A distribuição mais homogênea de antimônio (Sb), identificada através das medidas de EDS, ao longo da direção de crescimento dos cristais dopados é mais um indício de que o Te esteja ocupando sítios de Sb, liberando-o para constituir InSb e favorecendo a condutividade elétrica tipo n desde a porção inicial destes cristais.

Os gráficos da transmitância em função do comprimento das porções iniciais dos cristais ternários não dopados apresentaram-se do tipo II, conforme Chandola *et al* (2005), correspondendo a ligas ricas em gálio, neste caso ($0 < x < 0,5$) e condutividade tipo p . Nos gráficos tipo II a transmitância apresenta um aumento próximo à banda proibida de energia (E_g) e, imediatamente decresce, aproximando-se de um valor constante e diferente de zero para comprimentos de onda maiores. A medida que o teor de índio (x) aumenta, a transmitância também se torna maior. Algumas lâminas dos cristais não dopados apresentaram transmitância constante inferior às demais, apesar de possuírem maior teor de índio (x), possivelmente devido à presença de grande densidade de fissuras na porção do cristal (fração sólida $g > 0,77$) de onde estas lâminas foram extraídas. Nestas amostras, o mecanismo de absorção dominante foi o espalhamento entre bandas de valência, para comprimentos de onda mais curtos, e a absorção por lacunas livres, em comprimentos de onda mais longos (CHANDOLA *et al*, 2005).

Os gráficos das lâminas finais dos cristais B1 e D1, não dopados foram classificados como tipo IV, segundo Chandola *et al* (2005), correspondendo a ligas ricas em índio, cuja fração molar (x) é maior que 0,5 ($x > 0,5$) e condutividade tipo n . Conforme era esperado, a transmitância reduziu à medida que a fração molar de índio (x) aumentou. Além disto, o valor da transmitância aumentou abruptamente próximo à banda proibida de energia (E_g), manteve-se aproximadamente constante em um trecho reduzido e, em seguida, apresentou incremento gradual. Para estas amostras intrínsecas ou próximas ao intrínseco (tipo IV), é necessário considerar os efeitos de absorção: por elétrons e lacunas. A absorção óptica por lacunas diminui com o aumento do comprimento de onda, enquanto que a contribuição dos elétrons aumenta com o comprimento de onda. Como houve um incremento gradativo da transmitância, após o a banda proibida de energia (E_g), possivelmente a taxa redução da absorção óptica por lacunas foi superior à de aumento por elétrons (CHANDOLA *et al*, 2005).

Os gráficos da transmitância em função do comprimento de onda dos cristais ternários dopados foram classificados como tipo III, segundo Chandola *et al* (2005), pois são ligas ricas em gálio, com a fração molar de índio (x) variando entre 0 e 0,5 ($0 < x < 0,5$) e condutividade tipo n devido à presença do dopante. A transmitância aumentou próximo à banda proibida de energia (E_g) e reduziu sua magnitude em comprimentos de onda maiores. Apesar de manter as mesmas configurações do espectrômetro de FTIR para todas as amostras, observou-se que a intensidade de ruído aumentou e a transmitância diminuiu consideravelmente com a presença de dopante, comparado ao espectro obtido por Dutta (2005), principalmente nas lâminas situadas na porção final dos cristais (4 e 6). Em alguns casos, apenas foi possível identificar o intervalo no qual se localiza o comprimento de onda de corte. No caso destas amostras tipo n , onde o número de doadores é muito superior à concentração de portadores intrínsecos, a maior contribuição para a absorção óptica foi efetuada pelos mecanismos como a absorção entre vales da banda de condução e absorção por elétrons livres, principalmente em comprimentos de onda mais longos (CHANDOLA *et al*, 2005).

Nas lâminas 4 e 6, situadas nas porções finais dos cristais dopados e agitados durante a síntese (C2 e D2), não foi possível identificar o intervalo no qual se localiza comprimento de onda de corte. Possivelmente, empregando a agitação do líquido durante a síntese, houve uma incorporação mais uniforme do dopante telúrio, e devido à condição de alta dopagem (10^2 acima da relatada pela literatura PINO *et al* (2004); PINO, KO e DUTTA (2004); CHANDOLA, PINO e DUTTA, (2005); CHANDOLA *et al* (2005)) e a conseqüente absorção por portadores livres (elétrons), houve menor transmitância destas amostras. Outra possibilidade é que, devido à alta dopagem, principalmente nas porções finais dos cristais, em função da segregação do telúrio

($k < 1$), o efeito Burstein-Moss tenha se evidenciado e alterado a banda proibida de energia (E_g) para energias mais elevadas, consequentemente comprimentos de onda menores, fora da faixa de abrangência do equipamento FTIR (abaixo de $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$). Foram efetuadas medidas adicionais de espectrometria UV-vis mas as amostras não apresentaram transmitância a ponto de possibilitar a identificação do comprimento de onda de corte.

A banda proibida de energia (E_g) calculada a partir dos gráficos mostrou-se coerente para a maioria das lâminas analisadas, apresentando redução de valor à medida que a fração molar de índio (x) aumentou. A banda proibida de energia (E_g) calculada pelo comprimento de onda mínimo $\lambda_{\text{mín}}$, sugerido por Dharma e Pisal (2015) apresentou melhor ajuste em relação à banda proibida de energia (E_g) teórica.

A média da diferença entre o valor da banda proibida de energia (E_g) teórica e a calculado foi menor para os cristais dopados C2 e D2, em comparação aos não dopados C1 e D1, sugerindo que a adição do dopante tenha contribuído para um aumento da banda proibida de energia (E_g). O mesmo não foi verificado em relação aos cristais B. A agitação dos cristais C e D durante a síntese pode ter contribuído para uma melhor distribuição do telúrio e o consequente efeito Burstein-Moss causado pela presença deste dopante, em alta concentração, em todo o cristal.

O incremento da banda proibida de energia (E_g), identificado nos cristais dopados C2 e D2, em comparação aos não dopados C1 e D1, constitui um indício do deslocamento Burstein-Moss pois quanto maior a concentração de dopantes, mais próximos estão os doadores uns dos outros dentro da rede cristalina e assim, maior é a energia de interação. Em concentrações muito elevadas de dopantes, os níveis mais baixos da banda de condução ficam cheios de elétrons. Com o preenchimento dos estados de energia mais baixos da banda de condução, a transição de banda para banda desloca-se para uma energia mais elevada (DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009).

De modo geral, a agitação do líquido durante o processo de síntese, a adição do telúrio como dopante e a redução do teor inicial de índio são parâmetros evidenciados através das macro e micrografias, das medidas de espectrometria por dispersão de energia, dos resultados elétricos e ópticos obtidos que favorecem o crescimento de cristais $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ mais homogêneos em termos de composição, com menor densidade de fissuras, com grãos policristalinos grandes e livres de inclusões.

Com base nos resultados obtidos, diversos aprimoramentos e estudos adicionais são necessários e sugeridos. Alguns itens são discutidos nesta seção outros constam como sugestões de trabalhos futuros. O elevado gradiente térmico utilizado neste trabalho, durante o crescimento (30 a 33°C/cm), pode ter contribuído para evitar a formação precoce do super-

resfriamento constitucional, mas sua redução brusca ao final do cristal, comprovado mediante o perfil radial de soluto côncavo, resultante de uma interface de crescimento convexa, levou a uma distribuição radial heterogênea do soluto. Para evitar o super-resfriamento constitucional, mesmo em baixos gradientes térmicos ($10^\circ\text{C}/\text{cm}$) seria necessário reduzir a taxa de crescimento ($0,1 \text{ mm/h}$) ou utilizar agitação contínua do líquido (KIM *et al*, 2006; DHANARAJ *et al*, 2010).

De modo geral, a transmitância e a mobilidade dos portadores das amostras dopadas e não dopadas analisadas apresentaram-se significativamente inferiores aos valores apresentados na literatura visto que o líquido não submetido à agitação durante o crescimento e, portanto, os cristais resultantes não se apresentaram livres de fissuras, como foi o caso das lâminas apresentadas por Dutta, 2005; Chandola *et al*, 2005, Kim *et al*, 2005, Bliss e Becla, 2008 e Goza *et al*, 2011. Além deste fator, a transmitância das amostras dopadas pode ter sido reduzida pela condição de alta dopagem, cerca de 10^2 acima dos valores apresentados na literatura (PINO *et al* 2004; CHANDOLA *et al*, 2005; DÍAZ-GUERRA *et al*, 2009). Portanto, para apresentar melhorias nas propriedades ópticas e elétricas, faz-se necessário evitar a formação de trincas. Para tanto é preciso aprimorar a síntese, utilizar processos de agitação do líquido durante o crescimento e dosar a quantidade de dopante a fim de garantir a compensação de defeitos nativos sem prejudicar a transmitância.

6 CONCLUSÕES

Diante do exposto, considera-se que a principal contribuição deste trabalho é o entendimento do comportamento do telúrio, como dopante, na segregação do índio em cristais de $Ga_{1-x}In_xSb$, crescidos pelo método Bridgman convencional, uma vez que a literatura nada relata sobre a influência do telúrio e de outros dopantes na segregação deste semiconductor composto ternário.

A variação composicional de índio ao longo da direção de crescimento, em cristais $Ga_{1-x}In_xSb$, desestabilizou a frente de solidificação, contribuiu para a formação de aglomerados de discordâncias, gerou inclusões de In e favoreceu a formação de fissuras.

A agitação do líquido durante o processo de síntese e a redução do teor inicial de índio, são outros fatores que, junto à adição do telúrio como dopante, contribuíram com o crescimento de cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ com maior homogeneidade composicional, melhor distribuição do dopante, menor densidade de fissuras e grãos policristalinos grandes, livres de inclusões.

A adição de telúrio em cristais $Ga_{(1-x)}In_xSb$ reduziu o parâmetro de rede, mesmo que não significativamente, e contribuiu na melhoria da qualidade estrutural, em termos da redução da formação e avanço de discordâncias.

O incremento de índio, devido à segregação, ao longo da direção de crescimento de cristais $Ga_{(1-x)}In_xSb$ reduziu o número de portadores de carga, modificou a condutividade do tipo p para tipo n , aumentou a densidade de fissuras, afetando a mobilidade e, conseqüentemente, aumentou a resistividade.

Os cristais $Ga_{(1-x)}In_xSb$ dopados com telúrio apresentaram condutividade tipo n e o incremento de índio ao longo da direção de crescimento aumentou o número de portadores de carga de tal forma que, apesar do aumento da densidade de fissuras e do espalhamento elétron-elétron, na condição de alta dopagem, afetarem a mobilidade, a resistividade reduziu.

O telúrio alterou a condutividade elétrica de tipo p para tipo n pois atuou nas vacâncias de Sb (V_{Sb}) facilitando a ligação In-Sb e contribuiu para a qualidade estrutural do cristal, além disso proporcionou elétrons livres visto que trata-se de um elemento do grupo 16. O telúrio compensou defeitos nativos no $Ga_{1-x}In_xSb$, como vacâncias de Sb (V_{Sb}), formando (Te_{Sb}), contribuindo para a redução do número de cargas positivas na rede e defeitos tipo Ga_{Sb} e $V_{Ga}Ga_{Sb}$, gerando um aumento da concentração de portadores de carga e uma redução da resistividade elétrica, em um fator de 10^2 .

O incremento de índio devido à segregação, ao longo da direção de crescimento de cristais $Ga_{(1-x)}In_xSb$ com condutividade elétrica do tipo p (fração molar $x < 0,5$), aumentou a

transmitância ao infravermelho em comprimentos de onda maiores que a banda proibida de energia (E_g). Quando a condutividade elétrica modificou-se para tipo n (fração molar $x > 0,5$), a transmitância passou a ser reduzida com o incremento do teor de índio, em comprimentos de onda maiores que a banda proibida de energia (E_g). A banda proibida de energia (E_g) diminuiu à medida que a fração molar de índio (x) aumentou.

A adição de telúrio em cristais $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{Sb}$, na condição de alta dopagem (10^{20} átomos/cm³ no líquido inicial e 10^{18} portadores de carga/cm³ no sólido) aumentou a intensidade de ruído e a reduziu transmitância na faixa do infravermelho, em comprimentos de onda maiores que a banda proibida de energia (E_g). O telúrio aumentou a banda proibida de energia (E_g) do composto ternário $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, na condição de alta dopagem, gerando o efeito Burstein-Moss.

O telúrio adicionado como dopante melhorou a distribuição longitudinal e radial de índio e diminuiu a densidade dos defeitos pontuais em cristais de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ obtidos através do método Bridgman convencional.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesta tese, as seguintes propostas são sugeridas para trabalhos futuros:

- Utilizar agitação do líquido durante a síntese e o crescimento para melhorar a sua homogeneidade, via vibração mecânica ou eletromagnética;
- Reduzir o gradiente térmico e/ou a velocidade de crescimento, para níveis de $G \sim 10^\circ\text{C}/\text{cm}$ e/ou $v \sim 0,2 \text{ mm/h}$, a fim de evitar a formação de fissuras;
- Variar o teor de dopagem com telúrio a fim de identificar a quantidade ideal que minimize os defeitos estruturais e melhore as propriedades elétricas e ópticas;
- Adicionar outros dopantes à liga $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{Sb}$ para verificar sua influência na distribuição de In, como por exemplo, dopantes com raio semelhante ao Ga e que gerem condutividade tipo p , raio semelhante ao In e que gerem condutividade tipo n ;
- Obter a orientação cristalina dos precipitados triangulares ricos em índio por EBSD (difração por elétrons retroespalhados) para conhecer a dinâmica da sua formação;
- Realizar estudos adicionais de transmitância utilizando técnicas de fotoluminescência e espectrometria por catodoluminescência para comparar com os resultados obtidos por FTIR;
- Realizar análises por difração de raios-X para determinar o parâmetro de rede e espectrometria de fluorescência de raios-X para obter a composição química quantitativa, a fim de comparar com os resultados obtidos por MET e EDS.

REFERÊNCIAS

- ADACHI, S. **Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors**. London: John Wiley & Sons, 2009. 422p.
- BAXTER, R.D.; REID, F.J.; BEER, A.C. Eletron Mobility in GaSb at 77 K. **Physical Review**, v. 162, n. 3, p. 718-727, 1967.
- BERUS, T.; GOC, J.; NOWAK, M.; OSZWALDOWSKI, M.; ZIMPEL, M. Preparation and electrical properties of InSb thin films heavily doped with tellurium, selenium and sulphur. **Thin Solid Films**, v. 111, p. 351 – 366, 1984.
- BLISS, D.; BECLA, P. Growth and characterization of bulk GaInSb crystals from nonstoichiometric melts. In: International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, 20., 2008, Versailles. **Conference Publications ...**, Versailles: IPRM, 2008, p.414 - 417.
- BOSI, M.; PELOSI, C. The Potential of III-V Semiconductors as Terrestrial Photovoltaic Devices. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 15, p. 51 – 68, 2007.
- BRACHT, H.; NICOLS, S.P.; WALUKIEWICZ, W; SILVEIRA, J.P.; BRIONES, F.; HALLER, E.E. Large disparity between gallium and antimony self-diffusion in gallium antimonide. **Nature**, v. 408, p. 69 – 72, 2000.
- BURTON, J. A., PRIM, R. C., SLICHTER, W. P. The distribution of solute in crystals grown from melt. Part I. Theoretical. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 1987-1991, 1953.
- CHANDOLA, A.; KIM, H.J.; DUTTA, P.S.; GUHA, S.; GONZALEZ, L.; KUMAR, V. Below band gap optical absorption in $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 093103:1 – 7, 2005.
- CHANDOLA, A.; PINO, R.; DUTTA, P.S. Below band gap optical absorption in tellurium-doped GaSb. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, p. 886 – 893, 2005.
- COLDREN, Larry A. Semiconductor Laser Advances: The Middle Years. **IEEE Photonics Society NEWSLETTER**, v. 25, n.1, p. 6 – 9, 2011.
- DEDAVID, Berenice Anina. **Estudo na Influência do Alumínio como Dopante e do Ultra-Som em Cristais de Antimoneto de Gálio Crescidos por LEC**. 1994. 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- DHANARAJ, G.; BYRAPPA, K.; PRASAD, V.; DUDLEY, M. **Springer Handbook of Crystal Growth**. Berlin; London: Springer, 2010. 1816p.
- DHARMA, J.; PISAL, A. **Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO2 in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer**. Application note: UV/Vis/NIR Spectrometer. PerkinElmer Inc.Shelton, CT USA. Disponível em:<

http://www.perkinelmer.com/Content/applicationnotes/app_uvvisnirmeasurebandgapenergyvalue.pdf>. Acesso em: 29 ago.2015.

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

DOERSCHEL, J. Transmission electron microscopy investigation of extended defects in heavily Se-doped bulk GaSb. **Materials Science and Engineering B**, v. 28, p. 142 – 146, 1994.

DOERSCHEL, J; GEISLER, U. Characterization of extended defects in highly Te-doped (111) GaSb single crystals grown by the Czochralski technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 121, p. 781 – 789, 1992.

DUFFAR, T.; GOURBIL, J.M.; BOION, P.; DUSSERE, P.; EUSTATHOPOULOS, N. Full encapsulation by molten salts during the Bridgman growth process. **Journal of Crystal Growth**, v.179, p. 356 – 362, 1997.

DUROSE, K.; RUSSEL, G.J. Twinning in CdTe. **Journal of Crystal Growth**, v. 101, p. 246–250, 1990.

DUROSE, K.; RUSSEL, G.J.; WOODS, J. Structural properties of crystals of CdTe grown from the vapour phase. **Journal of Crystal Growth**, v. 72, p. 85–89, 1985.

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

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

_____. Crystal-Growth Technology for Ternary III-V Semiconductor Production by Vertical Bridgman and Vertical Gradient Freezing Methods with Accelerated Crucible Rotation Technique. In: Scheel H. J., and Capper P., (eds.), **Crystal Growth Technology**.v. 3. Weiheim: Verlag GmbH, 2008, Chapter 12, p. 307 – 335.

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

DUTTA, P. S; OSTROGORSKY, A. G; GUTMANN. Bulk growth of GaSb and $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$. **AIP Conference Proceedings**, v. 401, p. 157-166, 1997.

DUTTA, P. S; OSTROGORSKY, A. G. Segregation of tellurium in GaSb single crystals and associated diffusion coefficient in the solute layer. **Journal of Crystal Growth**, v. 197, p. 749-754, 1999.

FERNANDES, K. N. D.; DEDAVID, B. A.; STREICHER, M. Comportamento segregacional do índio em cristais $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ obtidos pelo método Bridgman vertical. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 20., 2012, Joinville. **Anais eletrônicos ...**, Joinville: Centro de Convenções Cau Hansen, 2012. Disponível em: <<http://www.cbecimat.com.br/trabalhos-completos-cbecimat.php>>. Acesso em: 01 mar. 2013.

FORNARI, R.; FRIGERI, C.; GLEICHMANN, R. Structural and Electrical Properties of n-Type Bulk Arsenide Grown From Non-Stoichiometric Melts Gallium. **Journal of Electronic Materials**, v. 18, n. 2, p. 185 – 189, 1989.

GARCIA, Amauri. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2001. 399p.

GOODHEW, Peter J.; HUPHREYS, John; BEANLAND, Richard. **Electron Microscopy and Analysis**. London, UK: Taylor & Francis, 2001. 251p.

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

HENAGER Jr, C. H.; EDWARDS, D.J.; SCHEMER-KOHRN, A.L.; BLISS, M.; JAFFE, J.E. Preferential orientation of Te particles in melt-grown CZT. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, p. 2641-2647, 2009.

HU, W. G.; WANG, Z.; SU, B. F.; DAO, Y.Q.; WANG, S.J.; ZHAO, Y.W. Gallium antisite defect and residual acceptors in undoped GaSb. **Physics Letters A**, v. 332, p. 286 – 290, 2004.

HUANG, W. C.; LIN, T.; HORNG, C.; LI, Y. The electrical characteristics of Ni/n-GaSb Schottky diode. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 418 – 423, 2013.

HURLE, D.T.J.; RUDOLPH, P. A brief history of defect formation, segregation, faceting, and twinning in melt-grown semiconductors. **Journal of Crystal Growth**, v. 264, p. 550 – 564, 2004.

JI, L.; GENG, H.; SUN, C.; TENG, X.; LIU, Y. Effect of tellurium on viscosity and liquid structure of GaSb melts. **Journal of Alloys and Compounds**, v.453, p 458 – 462, 2008.

KADDECHE, M.; GARANDET, J. P.; HENRY, D.; HADID, D. H.; MOJTABI, A. On the effect of natural convection on solute segregation in the horizontal Bridgman configuration: Convergence of a theoretical model with numerical and experimental data. **Journal of Crystal Growth**, v. 409, p. 89–94, 2015.

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

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.

- KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 578p.
- KLAPPER, H. Generation and propagation of dislocations during crystal growth. **Materials Chemistry and Physics**, v. 66, p. 101-109, 2000.
- KOZHEMYAKIN, G. N.; ZOLKINA, L.V.; ROM, M.A. Influence of ultrasound on the growth striations and electrophysical properties of $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{Sb}$ single crystals. **Solid-State Electronics**, v. 51, p. 820-822, 2007.
- KRISHAN, B.; BARMAN, P.B.; MUDAHAR, G. S.; SINGH, N.P. Growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ bulk crystals for infrared device applications by vertical Bridgman technique. **Materials Letters**, v. 58, p. 1441-1445, 2004.
- LI, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, B.; ZHU, Z.; ZENG, Y. Molecular beam epitaxial growth and characterization of GaSb layers on GaAs (0 0 1) substrates. **Applied Surface Science**, v. 258, p.6571-6575, 2012.
- LIOUTAS, C.B.; ZOULIS, G.; KONIDARIS, S.; POLYCHRONIADIS, E.K.; STRÓZ, D. On the structured imperfections of bulk GaSb using high resolution transmission electron microscopy. **Micron**, v. 40, p. 6 – 10, 2009.
- LU, Y.; SONG, S.; SONG, Z.; REN, W.; XIONG, Y.; RAO, F.; WU, L.; CHENG, Y.; LIU, B. Superlattice-like GaSb/Sb₂Te₃ films for low-power phase change memory. **Scripta Materialia**, v. 66, p.702-705, 2012.
- ŁUKASIAK, L.; JAKUBOWSKI, A. History of Semiconductors. **Journal of Telecommunications and Information Technology**, v. 1, p.3 – 9, 2010.
- LYUBIMOVA, T. P.; LYUBIMOV, D. V.; IVANTSOV, A. O. The influence of vibrations on melt flows during detached Bridgman crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 385, p. 77–81, 2014.
- LYUBIMOVA, T. P.; PARSHAKOVA, Ya. N. Numerical investigation of heat and mass transfer during vertical Bridgman crystal growth under rotational vibrations. **Journal of Crystal Growth**, v. 385, p. 82–87, 2014.
- MANASIJEVIC, D.; MINIC, D.; ZIVKOVIC, D.; VREST'AL, J.; ALJILJI, A.; TALIJAN, N.; STAJIC-TROSIC, MRJANOVI, S.; TODOROVIC, R.. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Cu–In–Sb phase diagram. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 33, p. 221 – 226, 2009.
- MITRIC, A; CORREGIDOR, V.; ALVES, L.C.; AMARIEI, A.; DÍAZ-GUERRA, C. PIQUERAS, J. Synthesis and characterizations of GaSb and GaInSb feed materials. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. e601-607, 2005.
- MITRIC, A.; DUFFAR, T.; CORREGIDOR, V.; ALVES, L.C.; BARRADAS, N.P. Growth of GaInSb concentrated alloys under alternating magnetic field. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 1424-1432, 2008.

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

MURAPE, D.M.; EASSA, N.; NEETHLING, J.H.; BETZ, R.; COETSEE, E.; SWART, H.C.; BOTHA, J.R.; VENTER, A. Treatment for GaSb surfaces using a sulphur blended $(\text{NH}_4)_2\text{S}/(\text{NH}_4)_2\text{S0}_4$ solution. **Applied Surface Science**, v. 258, p.6753-6758, 2012.

NICOARA, I.; NICOARA, D.; OSTROGORSKY, A.G.; MARIN, C.; PEIGNIER, T. Growth and characterization of shaped GaSb crystals. **Journal of Crystal Growth**, v.220, p 1 – 5, 2000.

NOBEOKA, M.; TAKAGI, Y.; OKANO, Y.; HAYAKAWA, Y.; DOST, S. Numerical simulation of InGaSb crystal growth by temperature gradient method under normal- and micro-gravity fields. **Journal of Crystal Growth**, v. 385, p. 66–71, 2014.

PALMER, D.C; PALMER, S.E. (2015). Crystalmaker (Version 9.2) [Software]. Begbroke, Oxfordshire, United Kingdom: Centre for Innovation & Enterprise.

PAMPLIN, Brian Randall. **Crystal Growth**. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1980. 609p.

PINO, R.; KO, Y.; DUTTA, P.S. Enhancement of infrared transmission in GaSb bulk crystals by carrier compensation. **Journal of Applied Physics**, v. 96, p.1064 – 1067, 2004.

PINO, R.; KO, Y.; DUTTA, P.S.; GUHA, S.; GONZALEZ, L.P. Burstein-Moss shift in impurity-compensated bulk $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 96, p.5349 – 5352, 2004.

RAI, R.S.; MAHAJAN, S.; McDEVITT, S.; JOHNSON, C.J. Characterization of CdTe, (Cd, Zn)Te, and Cd(Te, Se) single crystals by transmission electron microscopy. **Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v 9, p. 1892–1896, 1991.

REIJNEN, L; BRUNTON, R.; GRANT, I. R. GaSb single-crystal growth by vertical gradient freeze. **Journal of Crystal Growth**, v.275, p. e595 – e600, 2005.

RUDOLPH, P. Defect Formation During Crystal Growth from the Melt. I, Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V., Dudley, M, (eds.), **Springer Handbook of Crystal Growth**. Berlin; London: Springer, 2010. 1816p.

RUDOLPH, P; ENGEL, A.; SCHENTKE, I.; GROCHOCKI, A. Distribution and genesis of inclusions in CdTe and (Cd, Zn)Te single crystals grown by the Bridgman method and by the travelling heater method. **Journal of Crystal Growth**, v. 147, p. 297–304, 1995.

SCHEIL, E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung. **Zeitschrift für Metallkunde**, p.70-72, 1942.

SCHLOSSMACHER, P.; URBAN, K. Dislocations and precipitates in gallium arsenide. **Journal of Applied Physics**, v. 71, p. 620–629, 1992.

SCHUBERT, E.F. **Physical Foundations of Solid-State Devices**. Troy, New York: Rensselaer Polytechnic Institute, 2006. 273p.

SESTÁKOVÁ, V.; STEPÁNEK, B. Distribution coefficient of tellurium in GaSb single crystals. **Thermochimica Acta**, v. 198, p. 213 – 215, 1992.

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.

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

SHEN, J.; BALASUBRANNIAN, R.; AIDUN, D.K.; REGEL, L.L.; WILCOX, W.R. Deformation Behavior of Cadmium Telluride Stressed at Elevated Temperatures. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 7, p. 555–563, 1998.

SHURA, M. W.; WAGENER, V.; BOTHA, J.R.; WAGENER, M.C. Photoconduction spectroscopy of p-type GaSb films. **Physica B**, v. 407, p.1656-1659, 2012.

SI, W.; DUDLEY, M.; KONG, H.; SUMAKERIS, J; CARTER Jr, C. Investigations of 3C-SiC Inclusions in 4H-SiC Epilayers on 4H-SiC Single Crystal Substrates. **Journal of Electronic Materials**, v. 26, p. 151-159, 1997.

SILVA, Maria Joana da. **Otimização do processo de purificação de materiais por fusão zonal**. 1991. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

STADELMANN, Pierre A. (2011). JEMS (Version 3) [Software]. Lausanne, Vaud, Switzerland: Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

STELIAN, C. Oscillations of the longitudinal solutal profile in Bridgman growth of doped crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 1482-1486, 2008.

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. e1571-e1578, 2005b.

STELIAN, C.; DUFFAR, T.; MITRIC, A.; CORREGIDOR, V.; ALVES, L.C.; 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, 2005a.

STRAUSS, A.J. Electrical Properties of *n*-Type GaSb. **Physical Review**, v. 121, n. 4, p. 1087-1090, 1961.

SWART, J. W. **Materiais Elétricos: Fundamentos e Semicondutores**. Campinas, Unicamp, 2003. Disponível em: < <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee511/index.html> >. Acesso em: 22 mai. 2012.

SZELES, C. CdZnTe and CdTe materials for X-ray and gamma ray radiation detector applications. **Physica Status Solidi B: Basic Research**, v. 241, p. 783–790, 2004.

THOMAS, D.J.D. Surface Damage and Copper Precipitation in Silicon. **Physica Status Solidi**, v. 3, p. 2261-2273, 1963.

TILLER, W.A.; JACKSON, K.A.; RUTTER, J.W.; CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. **Acta Metallurgica**, v.1, p 428 – 437, 1953.

TIRADO-MEJÍA, L.; VILDA, J.A.; RÍOS, M.; PEÑAFIEL, J.A.; FONTHAL, G.; ESPINOSA-ARBELÁEZ, D.G.; ARIZA-CALDERÓN, H.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M.E. Optical and structural characterization of GaSb and Te-doped GaSb single crystals. **Physica B**, v. 403, p. 4027-4032, 2008.

TSAO, Jeff Y. **The World of Compound Semiconductors**. A Guidebook to the Core Science and Technology. 2004. Disponível em: <http://www.sandia.gov/~jytsao/WCS.pdf> . Acesso em: 01 mar. 2015

TSAUR, S.C.; KOU, S. Growth of $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{Sb}$ alloys by crystals 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 of temperature gradient and lowering speed on the melt-solid interface shape of $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{Sb}$ **Journal of Crystal Growth**, v. 203, p. 333-339, 1999.

VLASOV, A.S.; RAKOVA, E.P.; KHVOSTIKOV, V.P.; SOROKINA, S.V.; ALINOVSKY, V.S.; SHVARTS, M.Z.; ANDREEV, V.M. Native defect concentration in Czochralski-grown Te-doped GaSb by photoluminescence. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 94, p. 1113-1117, 2010.

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

WANG, F.C.; RAU, M.F.; KURZ, J.; EHMAN, M.F.; LIAO, D.D.; CARTER, R. Correlation of growth phenomena to electrical properties of gnarl defects in GaAs. In: E.R. Weber, (ED), **Defect Recognition and Image Processing in III–V Compounds II**. Amsterdam: Elsevier, 1987, p. 117.

WANG, L. C. Segregation control of vertical Bridgman growth of Ga-doped germanium crystals by accelerated crucible rotation: ACRT versus angular vibration. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, p. 684-687, 2009.

WERTZ, Dennis W. **Chemistry: A Molecular Science**. 2nd ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2006. 384p.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. New York,: Springer, 2009. 760 p.

YADAVA, R.D.S.; BAGAI, R.K.; BORLE, W.N. Theory of Te precipitation and related effects in CdTe crystals. **Journal of Electronic Materials**, v. 21, p. 1001–1016, 1992.

YU, T.; BREBRICK, R. F. Thermodynamic analysis of the In-Ga-Sb system. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 25, p. 2331-2340, 1994.

YUAN, W.; BANAN, M.; REGERL, L.L.; WILCOX, W.R. The effect of vertical vibration of the ampoule on the directional solidification of InSb-GaSb alloy. **Journal of Crystal Growth**, v. 151, p. 235-242, 1995.

APÊNDICE A

Determinação do coeficiente de segregação efetivo

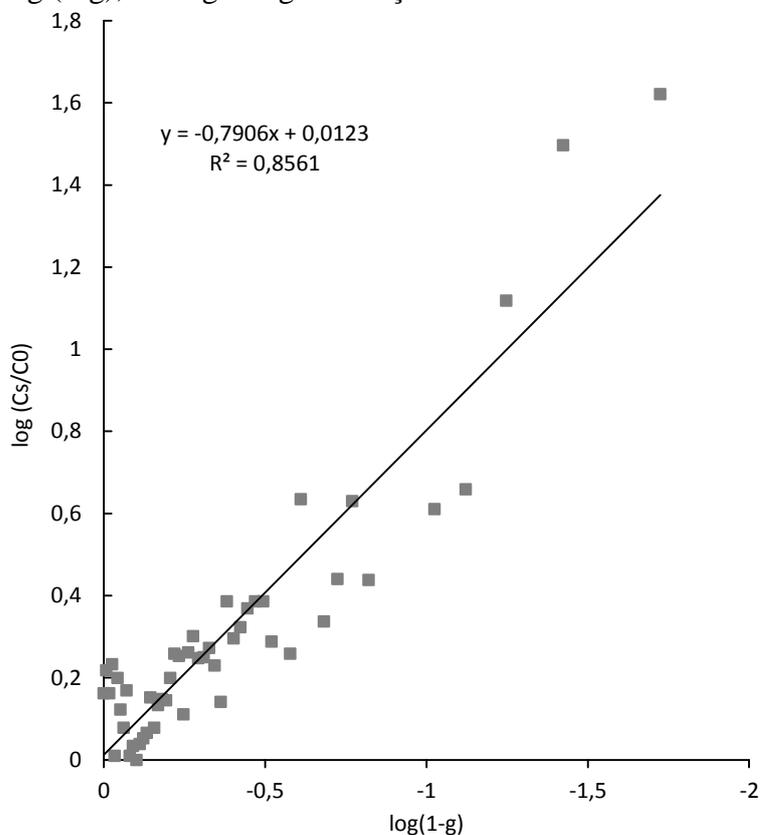
O crescimento pelo método Bridgman constitui uma solidificação unidirecional convencional, ocorrendo mistura parcial de soluto no líquido somente por difusão. Neste caso, substitui-se o coeficiente de distribuição no equilíbrio (k_0) da equação de Scheil (Equação (3)) (SCHEIL, 1942) pelo valor correspondente do coeficiente de distribuição efetivo k_{ef} , resultando na Equação (11) (BURTON, PRIM, SLICHTER, 1953).

$$C_s = k_{ef} C_0 (1 - g)^{k_{ef} - 1} \quad (11)$$

Os coeficientes de segregação efetivos do índio em cada cristal foram determinados a partir de gráficos \log x \log e da Equação (11).

Inicialmente foram plotados gráficos do logaritmo da composição relativa de índio ($\log(C_s / C_0)$) em função do logaritmo da fração líquida ($\log(1-g)$), onde g designa a fração solidificada do cristal, conforme exemplificado na Figura 72.

Figura 72. Logaritmo da composição relativa de In ($\log(C_s/C_0)$) em função do logaritmo da fração líquida $\log(1-g)$, onde g designa a fração solidificada do cristal D1 - $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Equação (11) pode ser reescrita como:

$$C_s = k_{ef} C_0 (1 - g)^{k_{ef}-1} \quad (11)$$

$$\frac{C_s}{C_0} = k_{ef} (1 - g)^{k_{ef}-1} \quad (16)$$

$$\log\left(\frac{C_s}{C_0}\right) = \log(k_{ef} (1 - g)^{k_{ef}-1}) \quad (17)$$

$$\log\left(\frac{C_s}{C_0}\right) = \log k_{ef} + (k_{ef} - 1)\log(1 - g) \quad (18)$$

A Equação (18) pode ser apresentada na forma:

$$y = b + ax \quad (19)$$

onde $y = \log\left(\frac{C_s}{C_0}\right)$, $b = \log k_{ef}$, $a = (k_{ef} - 1)$ e $x = \log(1 - g)$.

e, a partir da declividade da reta (a), obtém-se:

$$a = (k_{ef} - 1) \therefore k_{ef} = a + 1 \quad (20)$$

A Tabela 26 apresenta as equações, o coeficiente de determinação R^2 e os respectivos coeficientes de segregação efetivos do índio k_{ef} obtidos para cada cristal.

Tabela 26. Coeficientes de segregação efetivos do índio nos cristais ternários $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, crescidos por Bridgman vertical, determinados a partir declividade da equação apresentada e respectivo coeficiente de determinação R^2 .

CRISTAL	COMPOSIÇÃO	EQUAÇÃO	R^2	k_{ef} - In
B1	$\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$	$y = -0,7933x + 0,0118$	0,8372	0,21
B2	$\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Te}$	$y = -0,7784x - 0,019$	0,8497	0,22
C1	$\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$	$y = -0,7865x + 0,1015$	0,9036	0,21
C2	$\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Te}$	$y = -0,764x - 0,0499$	0,8253	0,24
D1	$\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$	$y = -0,7906 + 0,0123$	0,8561	0,21
D2	$\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb:Te}$	$y = -0,7656x - 0,0135$	0,8081	0,23

APÊNDICE B

Determinação do parâmetro de rede

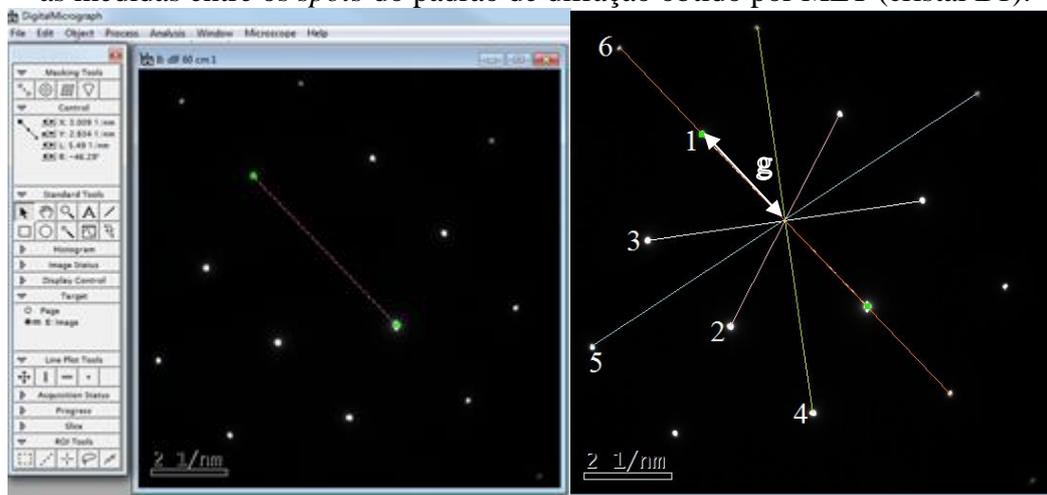
Utilizando os softwares Digital Micrograph[®] da Gatan Inc e software JEMS, a partir da indexação dos padrões de difração, foi obtida a direção de crescimento e efetuados os cálculos dos parâmetros de rede das respectivas amostras.

Inicialmente as distâncias entre os *spots* dos padrões de difração obtidos para as amostras foram medidas utilizando o software Digital Micrograph[®] da Gatan Inc, conforme exemplificam as Figuras 73 a 78. Estas medidas correspondem ao dobro da distância entre o *spot* central (omitido no padrão de difração) e o *spot* a ser identificado (g) que, por sua vez, corresponde ao recíproco da distância interplanar d_{hkl} (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001):

$$g = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (21)$$

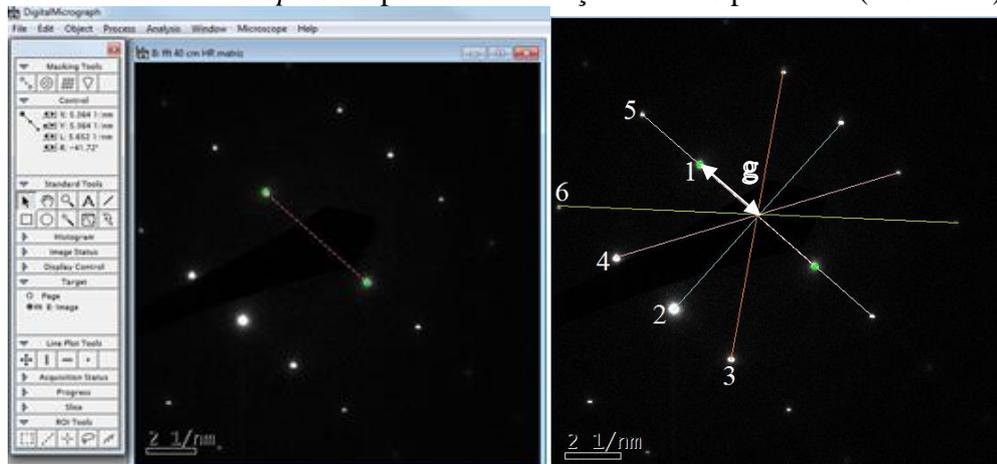
Os resultados obtidos para $2g$, g e d_{hkl} encontram-se listados nas Tabelas 27 a 32.

Figura 73. Imagens do software Digital Micrograph[®] da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os *spots* do padrão de difração obtido por MET (cristal B1).



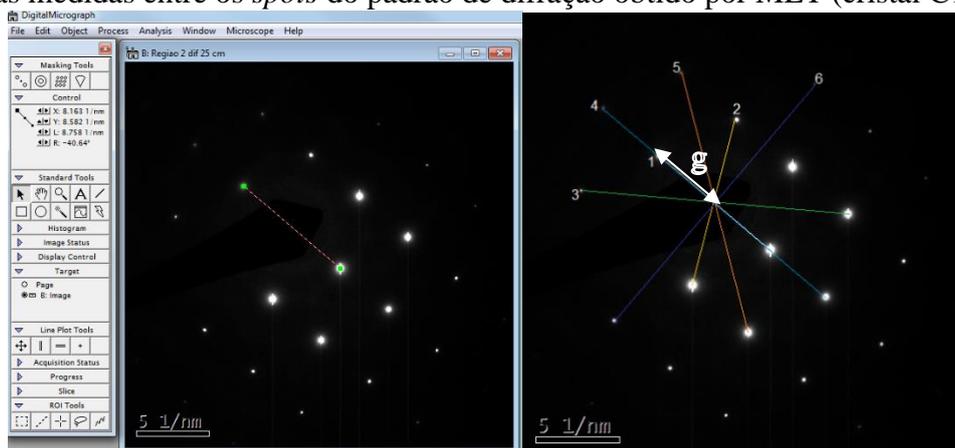
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 74. Imagens do software Digital Micrograph® da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os *spots* do padrão de difração obtidos por MET (cristal B2).



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 75. Imagens do software Digital Micrograph® da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os *spots* do padrão de difração obtido por MET (cristal C1).



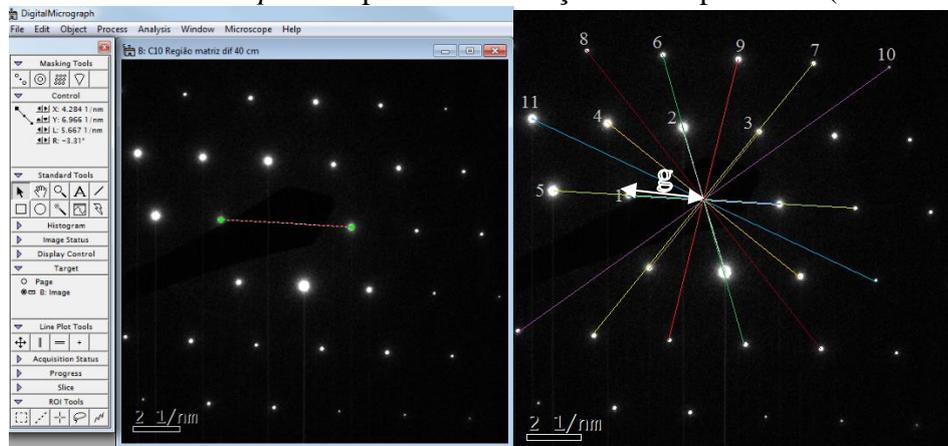
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 76. Imagens do software Digital Micrograph® da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os *spots* do padrão de difração obtidos por MET (cristal C2).



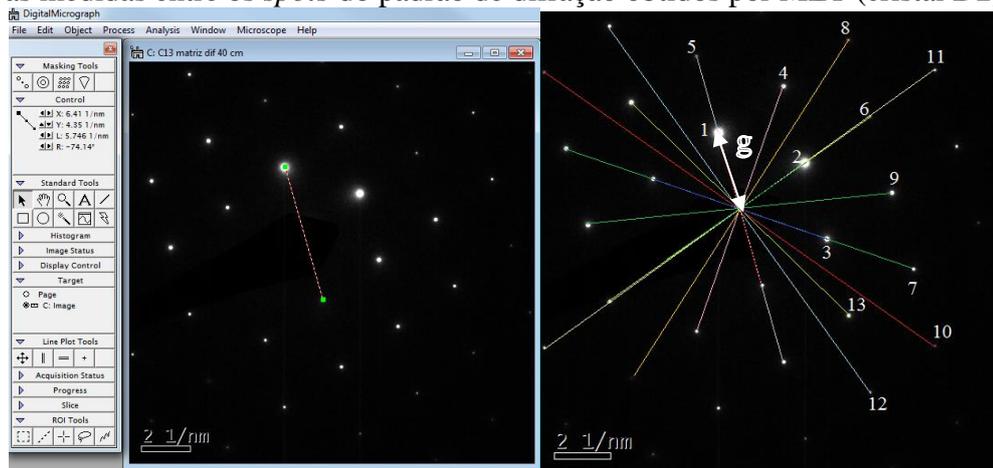
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 77. Imagens do software Digital Micrograph® da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os *spots* do padrão de difração obtido por MET (cristal D1).



Fonte: Elaborada pela autora.

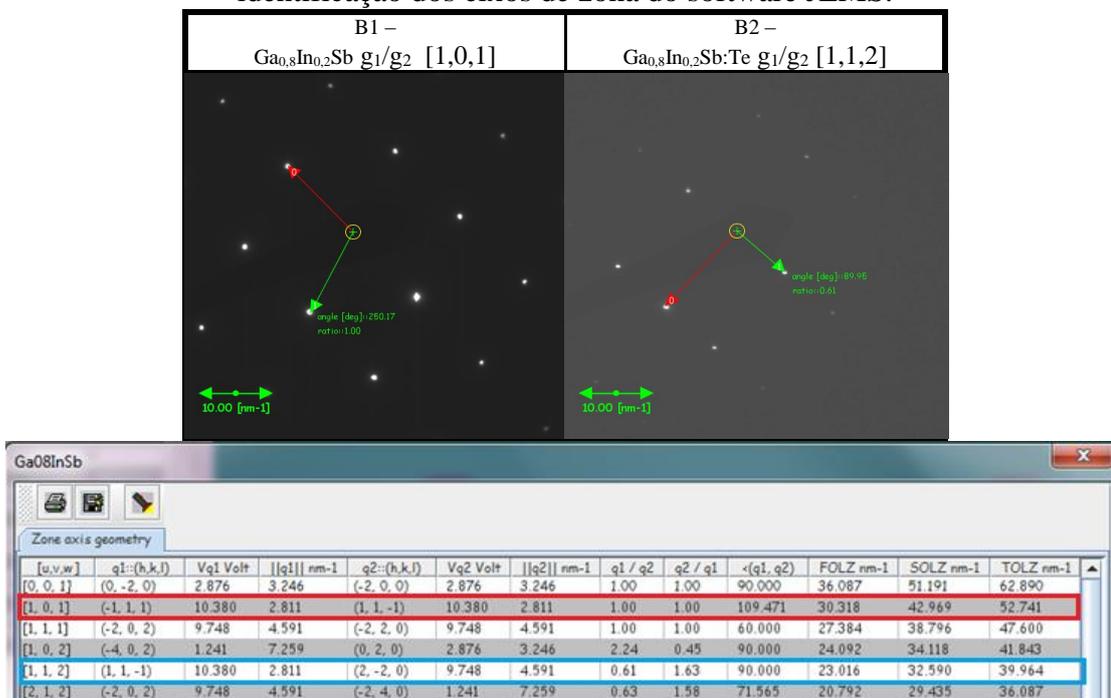
Figura 78. Imagens do software Digital Micrograph® da Gatan Inc utilizado para determinar as medidas entre os *spots* do padrão de difração obtidos por MET (cristal D2).



Fonte: Elaborada pela autora.

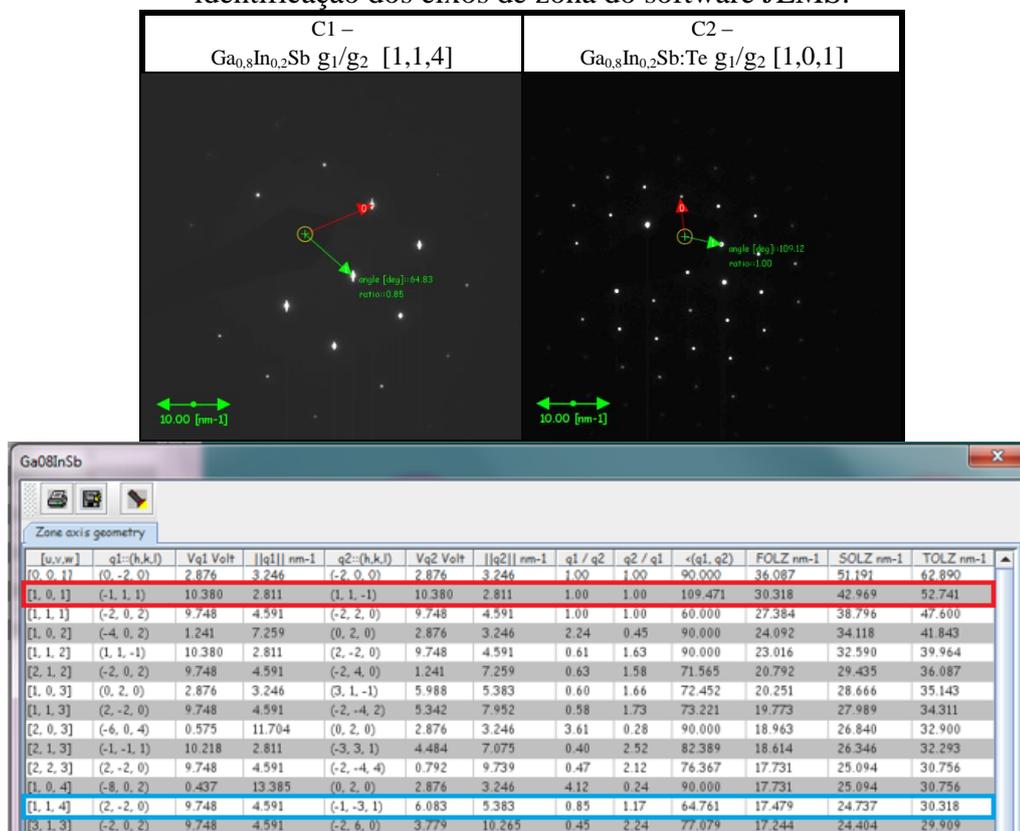
Após a obtenção das respectivas medidas de g , foram determinados os ângulos entre os dois menores valores de g (Quadros 8 a 10), utilizando o software JEMS, a fim de identificar o eixo de zona e a respectiva direção de crescimento da região do cristal observada.

Quadro 8. Medidas da razão e dos ângulos entre os g de menor magnitude para determinar o eixo de zona dos cristais B1- $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e B2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$, obtidas por MET e tabela de identificação dos eixos de zona do software JEMS.



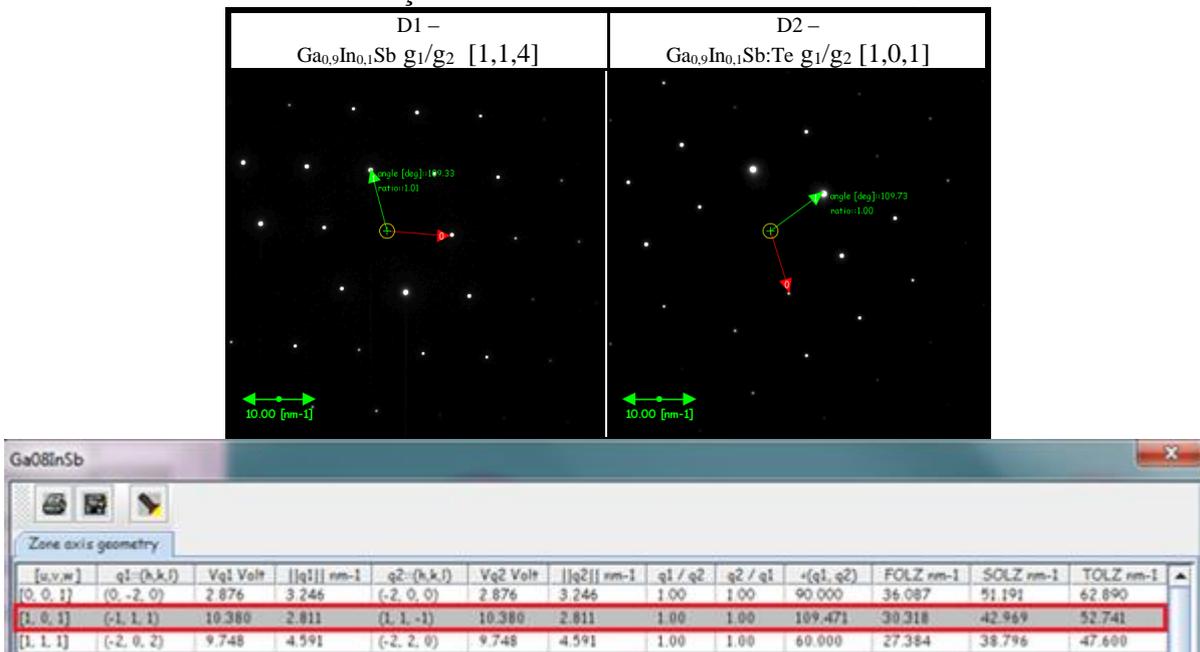
Fonte: Elaborado pela autora.

Quadro 9. Medidas da razão e dos ângulos entre os g de menor magnitude para determinar o eixo de zona dos cristais C1- $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e C2 - $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$, obtidas por MET e tabela de identificação dos eixos de zona do software JEMS.



Fonte: Elaborado pela autora.

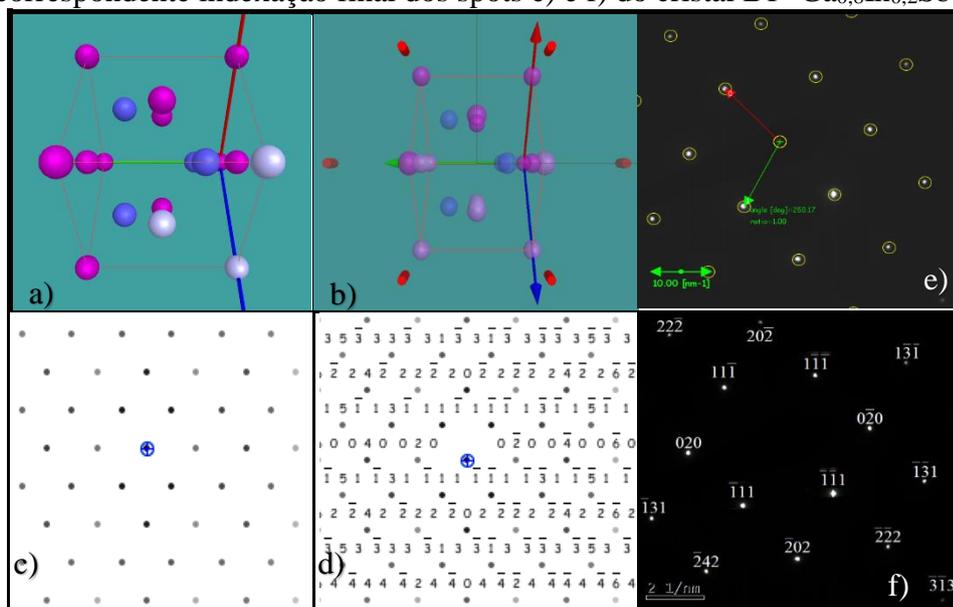
Quadro 10. Medidas da razão e dos ângulos entre os g de menor magnitude para determinar o eixo de zona dos cristais D1- Ga_{0,9}In_{0,1}Sb e D2 - Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te, obtidas por MET e tabela de identificação dos eixos de zona do software JEMS.



Fonte: Elaborado pela autora.

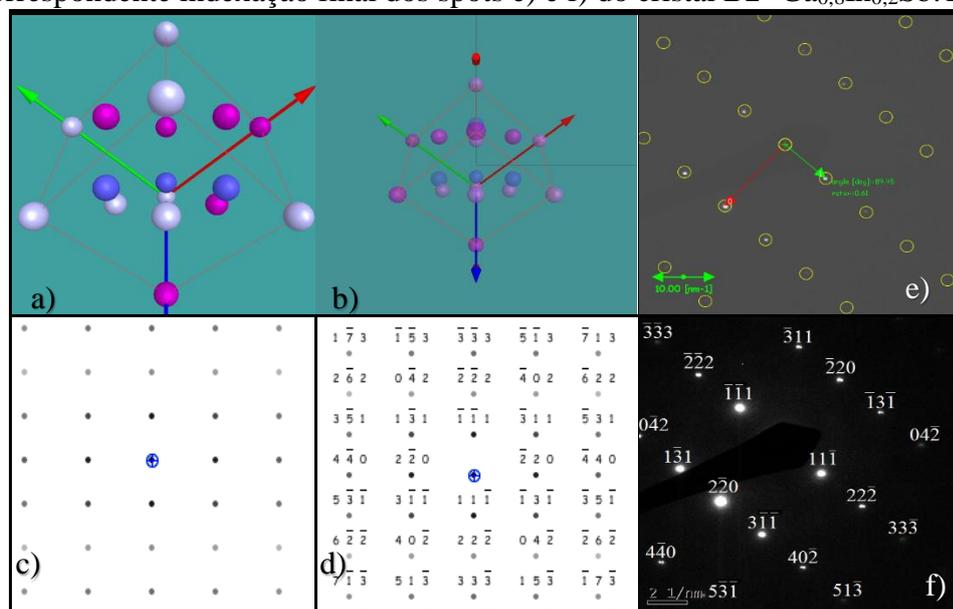
Depois de identificados os respectivos eixos de zona [101] e [112], para as amostras dos cristais B1 e B2, os spots de difração foram indexados mediante comparações realizadas por simulação com o software JEMS (Quadros 11 e 12).

Quadro 11. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona [101] a) e b)(Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal B1- Ga_{0,8}In_{0,2}Sb.



Fonte: Elaborado pela autora.

Quadro 12. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona [112] a) e b) (Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal B2- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$.



Após a obtenção dos *spots* indexados e a partir da Equação (22), os parâmetros de rede dos cristais (*a*) foram determinados e listados nas Tabelas 27 e 28 (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001):

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (22)$$

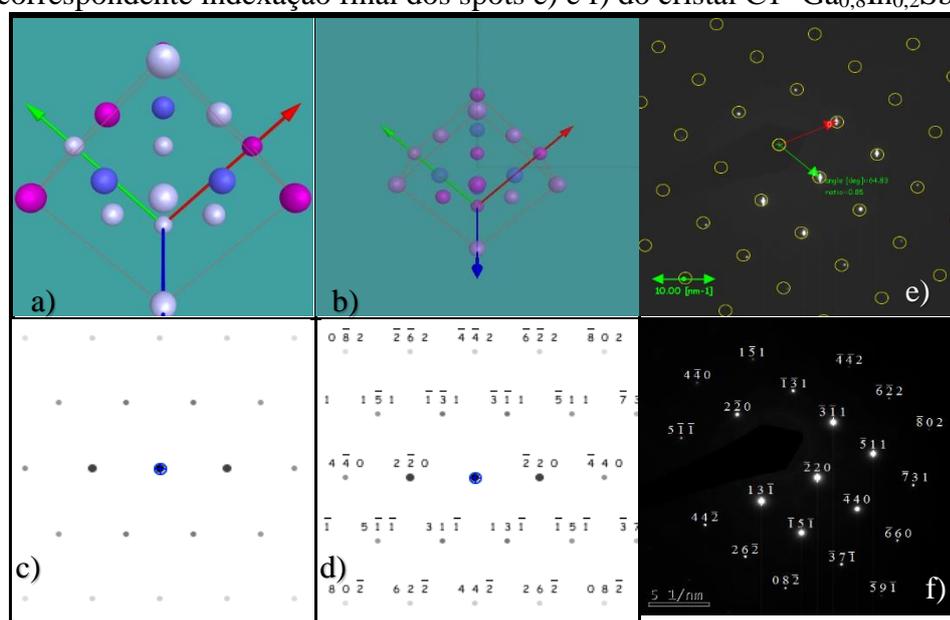
Tabela 27. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal B1 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são [1,0,1].

<i>Spot</i>	Distância entre <i>spots</i> opostos $(2g)(\text{nm})^{-1}$	Distância até o spot central (g) $(\text{nm})^{-1}$	Distância interplanal d_{hkl} $(1/g) (\text{nm})$	Plano cristalográfico (hkl)	Parâmetro de rede <i>a</i> (Å)
1	5,506	2,753	0,363	$11\bar{1}$	6,29
2	5,509	2,755	0,363	$\bar{1}11$	6,29
3	6,346	3,173	0,315	020	6,30
4	8,988	4,494	0,223	$\bar{2}02$	6,31
5	10,570	5,285	0,189	$\bar{1}31$	6,27
6	10,981	5,491	0,182	22 $\bar{2}$	6,30

Tabela 28. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal B2 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são $[1,1,2]$.

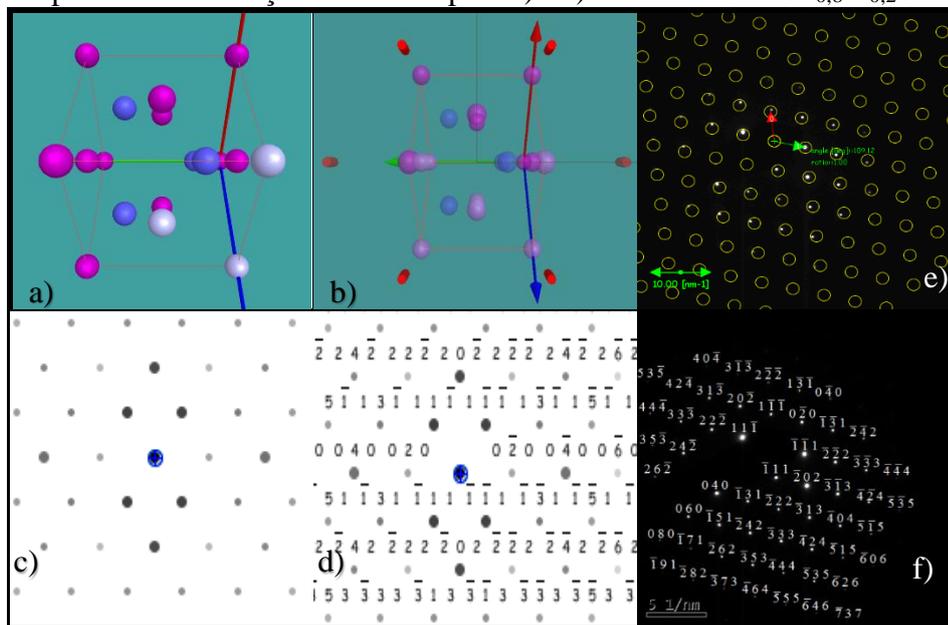
Spot	Distância entre spots opostos $(2g)(\text{nm})^{-1}$	Distância até o spot central $(g)(\text{nm})^{-1}$	Distância interplanal d_{hkl} $(1/g)(\text{nm})$	Plano cristalográfico (hkl)	Parâmetro de rede a (Å)
1	5,652	2,826	0,354	$\bar{1}\bar{1}1$	6,13
2	9,175	4,588	0,218	$2\bar{2}0$	6,17
3	10,733	5,367	0,186	$3\bar{1}\bar{1}$	6,17
4	10,779	5,390	0,186	$1\bar{3}1$	6,17
5	11,190	5,595	0,179	$\bar{2}\bar{2}2$	6,20
6	14,466	7,233	0,138	$0\bar{4}2$	6,17

Depois de identificados os respectivos eixos de zona $[114]$ e $[101]$, para as amostras dos cristais C1 e C2, os *spots* de difração foram indexados mediante comparações realizadas por simulação com o software JEMS (Quadros 13 e 14).

 Quadro 13. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona $[114]$ a) e b) (Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal C1- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$.


Fonte: Elaborado pela autora.

Quadro 14. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona [101] a) e b)(Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal C2- $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb:Te}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Após a obtenção dos *spots* indexados e a partir da Equação (22), os parâmetros de rede dos cristais (a) foram determinados e listados nas Tabelas 29 e 30 (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001):

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (22)$$

Tabela 29. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal C1 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são [1,1,4].

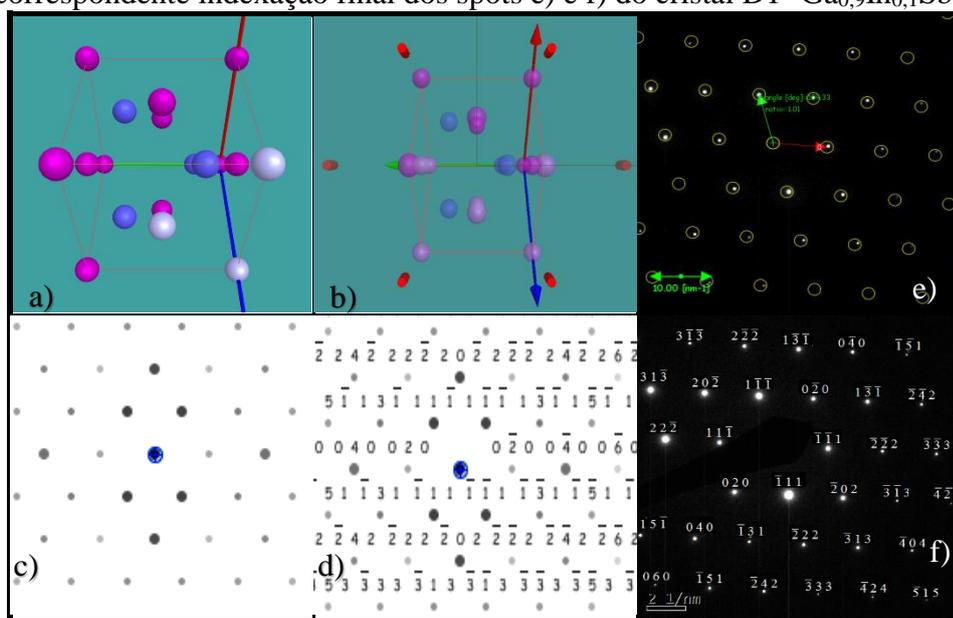
<i>Spot</i>	Distância entre <i>spots</i> opostos $(2g)(\text{nm})^{-1}$	Distância até o spot central $(g)(\text{nm})^{-1}$	Distância interplanal d_{hkl} $(1/g)(\text{nm})$	Plano cristalográfico (hkl)	Parâmetro de rede a (Å)
1	8,758	4,379	0,228	$2\bar{2}0$	6,46
2	10,345	5,173	0,193	$\bar{1}\bar{3}1$	6,41
3	16,074	8,037	0,124	$5\bar{1}\bar{1}$	6,47
4	17,521	8,761	0,114	$4\bar{4}0$	6,46
5	16,106	8,053	0,124	$1\bar{5}1$	6,45
6	18,572	9,286	0,108	$4\bar{4}2$	6,46

Tabela 30. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal C2 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são $[1,0,1]$.

Spot	Distância entre spots opostos $(2g)(\text{nm})^{-1}$	Distância até o spot central (g) $(\text{nm})^{-1}$	Distância interplanal d_{hkl} (1/g) (nm)	Plano cristalográfico (hkl)	Parâmetro de rede a (Å)
1	5,356	2,678	0,373	$11\bar{1}$	6,47
2	5,358	2,679	0,373	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	6,47
3	12,442	6,221	0,161	040	6,43
4	10,726	5,363	0,186	$22\bar{2}$	6,46
5	16,183	8,092	0,124	$33\bar{3}$	6,42
6	21,387	10,694	0,094	$44\bar{4}$	6,48
7	10,76	5,380	0,186	$2\bar{2}\bar{2}$	6,44
8	8,804	4,402	0,227	$20\bar{2}$	6,43
9	17,46	8,730	0,115	$40\bar{4}$	6,48
10	15,227	7,614	0,131	$24\bar{2}$	6,43
11	20,409	10,205	0,098	$35\bar{3}$	6,43
12	10,277	5,139	0,195	$1\bar{3}\bar{1}$	6,45
13	13,49	6,745	0,148	$31\bar{3}$	6,46
14	20,727	10,364	0,096	$26\bar{2}$	6,40

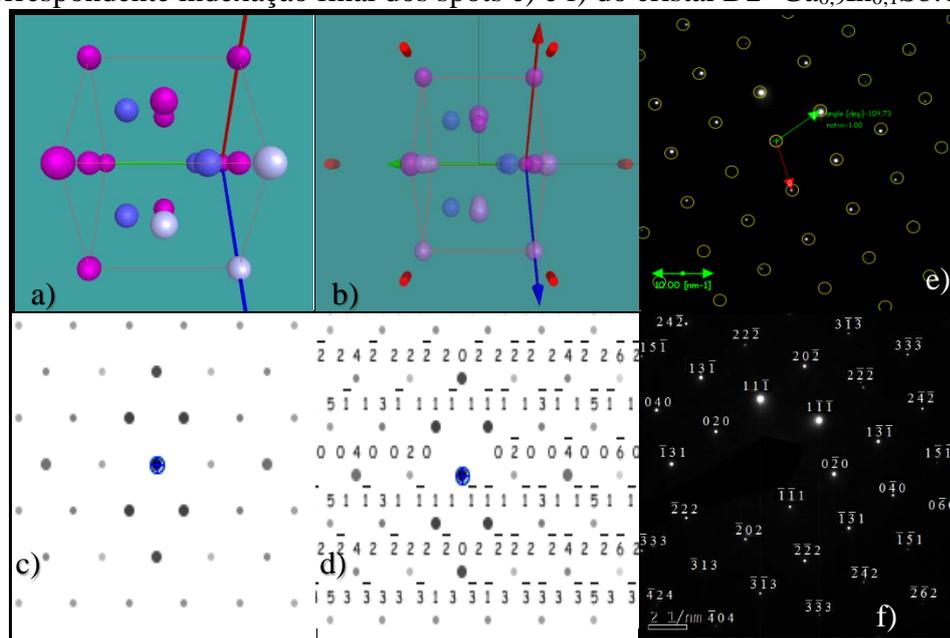
Depois de identificado o respectivo eixo de zona $[101]$, tanto para a amostra do cristal D1 quanto do D2, os *spots* de difração foram indexados mediante comparações realizadas por simulação com o software JEMS (Quadros 15 e 16).

Quadro 15. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona $[101]$ a) e b) (Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal D1- $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Quadro 16. Simulação da estrutura cristalina considerando o eixo de zona [101] a) e b) (Ga – rosa, Sb – roxo, In – branco), do padrão de difração c) e d) obtidos através do software JEMS e correspondente indexação final dos spots e) e f) do cristal D2- $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb:Te$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Após a obtenção dos *spots* indexados e a partir da Equação (22), os parâmetros de rede dos cristais (a) foram determinados e listados nas Tabelas 31 e 32 (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2001):

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (22)$$

Tabela 31. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal D1 - $Ga_{0,9}In_{0,1}Sb$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são [1,0,1].

Spot	Distância entre <i>spots</i> opostos $(2g)(nm)^{-1}$	Distância até o spot central $(g)(nm)^{-1}$	Distância interplanal d_{hkl} $(1/g)(nm)$	Plano cristalográfico (hkl)	Parâmetro de rede a (Å)
1	5,667	2,834	0,353	$11\bar{1}$	6,11
2	5,674	2,837	0,352	$\bar{1}\bar{1}1$	6,11
3	6,584	3,292	0,304	$0\bar{2}0$	6,08
4	9,260	4,630	0,216	$20\bar{2}$	6,11
5	11,302	5,651	0,177	$22\bar{2}$	6,13
6	11,316	5,658	0,177	222	6,12
7	13,127	6,564	0,152	$0\bar{4}0$	6,09
8	14,190	7,095	0,141	$3\bar{1}\bar{3}$	6,14
9	10,899	5,450	0,184	$1\bar{3}\bar{1}$	6,09
10	17,044	8,522	0,117	$\bar{1}\bar{5}1$	6,10
11	14,190	7,095	0,141	$31\bar{3}$	6,14

Tabela 32. Medidas obtidas a partir do padrão de difração do cristal D2 - $\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{Sb}:\text{Te}$. O eixo de zona e a respectiva direção de crescimento são $[1,0,1]$.

<i>Spot</i>	Distância entre <i>spots</i> opostos $(2g)(\text{nm})^{-1}$	Distância até o spot central (g) $(\text{nm})^{-1}$	Distância interplanal d_{hkl} (1/g) (nm)	Plano cristalográfico (hkl)	Parâmetro de rede a (Å)
1	5,746	2,873	0,348	$11\bar{1}$	6,03
2	5,750	2,875	0,348	$1\bar{1}\bar{1}$	6,02
3	6,620	3,310	0,302	$0\bar{2}0$	6,04
4	9,433	4,717	0,212	$20\bar{2}$	6,00
5	11,474	5,737	0,174	$22\bar{2}$	6,04
6	11,417	5,709	0,175	$2\bar{2}\bar{2}$	6,07
7	13,301	6,651	0,150	$0\bar{4}0$	6,01
8	14,471	7,236	0,138	$3\bar{1}\bar{3}$	6,02
9	10,987	5,494	0,182	$1\bar{3}\bar{1}$	6,04
10	17,204	8,602	0,116	$\bar{1}\bar{5}1$	6,04
11	17,253	8,627	0,116	$33\bar{3}$	6,02
12	16,242	8,121	0,123	$\bar{2}\bar{4}2$	6,03
13	10,985	5,493	0,182	$\bar{1}\bar{3}1$	6,04