

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN".

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

UNICAMP - 1976 -

TÍTULO

CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE SELENETO DE GÁLIO (GaSe).

HORICLEA SAMPAIO

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wata
ghin", para obtenção do título de Mestre em Ciências.

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Zoraide P.Arguello, cuja orientação possibilitou a execução deste trabalho.

Aos Professores Dr. Alexandre Gousskov e Dra. Leone Gousskov, pela valiosa colaboração na caracterização dos cristais obtidos.

Aos Professores Dr. Rogério Cesar C.Leite e Dr. Wladimir O.N.Guimarães, pelo incentivo à minha iniciação em Pesquisa.

A Maria Helena S. de Mara e Fabio O.de Mara, por possibilitarem minha vinda para Campinas.

Aos Profs. Richard Landers e C.A.Pelá, pelas valiosas discussões e críticas.

A Clotilde P.M.Diogo, pela datilografia.

A todos os colegas do Grupo de Crescimento de Cristais e Filmes Finos, pelo companheirismo de todos os momentos.

Às seções de Vidraria, Gráfica, Desenho e Documentação, pelos serviços prestados no transcorrer deste trabalho.

Às colegas Ieda Folegatti e Mariangela Pisani, pela organização bibliográfica.

A UNICAMP, FAPESP, CNPq e BID, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que por seu incentivo ou omissão, contribuíram de alguma forma para este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Horiclêa

A voces, paizinho e mãezinha, por minha
formação profissional...

e a voce, Antonio, por ter tornado felizes,
os mais difíceis momentos de meu trabalho ,
dedico minha tese.

INDICE

INTRODUÇÃO.....	9
I - CRESCIMENTO.	
1-1- GaSe, Características Gerais.....	18
1-2- Características de Crescimento.....	32
1-3- Procedimento Experimental.....	38
II - ESTUDOS DE SUPERFÍCIE.	
2-1- Tratamento Térmico.....	42
2-2- Densidade de Deslocações.....	47
2-3- Orientação do Plano Basal.....	50
III - PROPRIEDADES ELÉTRICAS.	
3-1- Procedimento Experimental.....	54
3-2- Resultados Experimentais.....	57
3-3- Discussão.....	60
IV - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.	

BANCA EXAMINADORA

PROF. Dr. SÉRGIO P.S.PORTO (UNICAMP)

PROF. Dr. SHIGUEO WATANABE (U.S.P.)

PROFa.Dra. ZORAIDE P.ARGUELLO (UNICAMP)

PROFa.Dra.LEONE GOUSKOV (UNICAMP)

SUPLENTE:

PROF. Dr. NEY VUGMAN (U.F.R.J.)

A-

INTRODUÇÃO.

Porque GaSe?

Desde os primórdios da vida, o Homem sente-se atraído pelos cristais. Este interesse que, inicialmente, decorreu apenas da beleza inerente a um cristal, fez com que a posse das chamadas "pedras preciosas" se tornasse símbolo de riqueza e poder, sendo ainda encarado como tal, na atualidade.

O estabelecimento da noção de cristalinidade, fundamentado no atual conceito de cristal (cristal - arranjo ordenado de átomos) veio, juntamente com os conhecimentos científicos adquiridos, acrescentar fortes razões para o aumento do interesse já existente.

Entre essas razões, podemos citar as inúmeras possibilidades tecnológicas (tecnologia - palavra mágica em nosso século!) ligadas à utilização de cristais.

Logo, entretanto, tornou-se evidente que os limitados tipos de cristais encontrados na natureza, não supririam as necessidades tecnológicas.

Por essa razão, tornou-se necessário um esforço intenso, tanto na busca de novos compostos, como na sua obtenção; ou melhor, crescimento artificial como monocristal.

Para se atingir a primeira etapa, contava-se com uma razoável base de Química, matéria que já então passara do estágio de alquimia para o de Ciência.

Quanto a segunda, somente nas primeiras décadas do século atual, foi atingida, através de processos semi empíricos os quais, por si sós, não seriam suficientes para levar a resultados tão controlados e reproduzíveis como se fazia necessário.

Esses processos tiveram, no entanto, o mérito de fornecer dados experimentais sobre os quais foram construídas as primeiras teorias científicas sobre nucleação e cinética de crescimento de cristais.

Dentre as aplicações mais urgentes, salienta-se a "corrida dos semicondutores", característica do pós guerra, quando todo o mundo científico e econômico se empenhou, fortemente, em aprofundar os conhecimentos sobre esta classe de materiais.

Em consequência dos estudos acadêmicos então realizados neste campo, verificou-se uma verdadeira reviravolta tecnológica, que gerou profundas modificações, até mesmo no comportamento social da humanidade.

Este trabalho teve como finalidade básica, iniciar no Grupo de Crescimento de Cristais e Filmes Finos da UNICAMP, Instituto de Física, a pesquisa de uma promissora família de semicondutores, formada pelos elementos do grupo III-VI. Nesta família, estão incluídos os compostos

de Al, Ga e In com S, Se e Te.

Sendo relativamente poucos os trabalhos realizados neste campo, os cristais que constituem este grupo ainda não estão em fase de aplicação, sendo este um dos objetivos do grupo, embora esta possibilidade só possa ser completamente avaliada após um maior volume de informações sobre seu comportamento físico.

Iniciamos assim nosso trabalho pelo GaSe, material este, que pelas propriedades já conhecidas, (grande anisotropia de propriedades físicas decorrentes de seu caráter lamelar, emissão estimulada, fotocondutividade, eletro e foto luminescência, etc.), parece bastante promissor sob o ponto de vista de pesquisa.

Apresentamos a seguir uma descrição sucinta de cada capítulo.

O capítulo I apresenta o comportamento esperado para as propriedades do GaSe, segundo sua simetria cristalina, bem como algumas considerações teóricas e experimentais sobre a técnica utilizada (Bridgman Vertical). Estudos relativos à superfície de clivagem, são apresentados no capítulo II; segundo a técnica de etch térmico e químico. Neste capítulo estabelecemos um método bastante simples para orientar a superfície de clivagem do GaSe, que nos permitiu estabelecer a direção de crescimento desses cristais.

No terceiro e último capítulo, apresentamos a caracterização do GaSe

segundo suas propriedades de transporte de carga. Nele descrevemos as medidas de variação da resistividade em função da temperatura bem como de Efeito Hall.

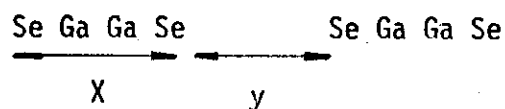
As conclusões obtidas nos primeiros capítulos, bem como as possibilidades para trabalhos futuros são detalhadas no capítulo IV e último capítulo.

As características conhecidas do GaSe são apresentadas a seguir.

B - Propriedades Gerais do GaSe.

Pertencendo à família III-VI, os cristais semicondutores de GaSe, vêm despertando grande interesse em relação as suas propriedades físicas, caracterizadas por forte anisotropia, na direção de um dos eixos cristalográficos (eixo \bar{c}).

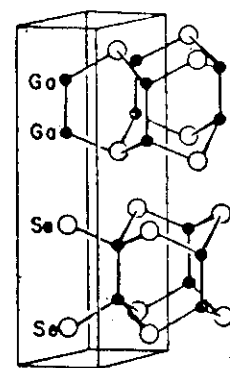
Cristalizando-se em camadas laminares que se assemelham à mica, seus átomos se dispõem em camadas, numa estrutura hexagonal e na sequência:



Tal forma de empilhamento, apresenta algumas variações denominadas por litipos, que decorrem da translação de uma camada em relação a outra (modificações γ e ϵ) ou, de uma operação de translação seguida de uma rotação em torno do eixo \bar{c} (modificações β)¹.

A espessura de cada camada ($x \approx 4,776\text{\AA}$), e a distância entre camadas sucessivas ($y \approx 3,177\text{\AA}$), por terem valores de mesma grandeza, são parâmetros apontados como um dos responsáveis pela facilidade de clivagem desta classe de cristais. A ligação dentro das camadas é predominantemente covalente (lig. Ga^{-1} e Se^{+1}), e do tipo Van der Waals entre cada uma delas.

Cada célula unitária é provida de duas unidades moleculares GaSe fig.(1).



Cela unitária do GaSe mostrando as duas unidades moleculares que a compõe.

Figura 1

Sendo o Ga e o Se elementos pertencentes à família III e VI, respectivamente, contamos então com um número de dezoito elétrons de valência por célula unitária.^{2,3}

Para parâmetros de rede, indicamos os dados fornecidos por Wyckoff⁴ e Hiromichi Suzuki⁵ respectivamente. Ou seja:

$$\vec{a} = 3.742 \text{ \AA} \quad ; \quad \vec{a} = 3.759$$

$$\vec{c} = 15.919 \text{ \AA} \quad ; \quad \vec{c} = 16.02 \text{ \AA}$$

A presença de defeitos de uma maneira geral, e deslocamentos não basais, de forma mais direta, afetam drasticamente o estabelecimento de parâmetros como resistividade elétrica, fotocondutividade e condutividade térmica.⁶ Daí nosso interesse em colher alguns dados sobre os defeitos, e o comportamento da superfície desses semicondutores.

A densidade D de deslocamentos para diferentes formas de crescimento é assim descrita:

- deslocamentos screw (não basais) $D < 10^4 \text{ cm}^{-2}$
- deslocamentos lineares de $2,3 \times 10^5$ a $1,3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ dependendo do modo de crescimento.⁷

Para facilitar o estudo de superfície no GaSe segue um resumo de dados

obtidos através da técnica de etch.

- - direção preferencial, seguida pelos degraus de clivagem $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.
- direção preferencial do etching $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.
- direção que limita os lados das figuras triangulares encontradas para etch $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.^{1,6}
- - Polaridade cristalográfica para as direções $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ e $\langle T010 \rangle$ (diferentes razões de etch nestas direções).⁶
- - Tipos de etch pits mais encontrados:¹
 - a→ pirâmides triangulares
 - b→ tronco de pirâmide triangular
 - c→ figuras triangulares (geralmente sem correspondência).

Os etchants utilizados na literatura, foram bromine x metanol e iodine metanol, sendo as figuras de etch correspondentes a cada um deles, rodadas de 60° um em relação ao outro.

A forma de crescimento de GaSe mais encontrada na literatura é o crescimento a partir do vapor, através de sublimação ou transporte.

Em menor escala, encontramos alguns autores trabalhando em crescimento de cristais, pela técnica de Czochralski² e Bridgman Vertical,⁹ sendo esta última a que mais nos interessa.

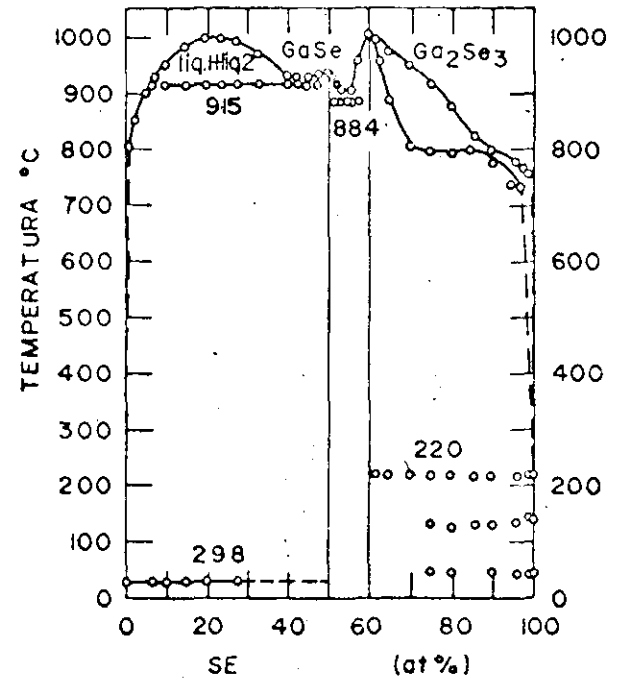
Através da técnica de Bridgman Vertical, segundo Cardetta,¹⁰ a perfeição das camadas de GaSe, está relacionada com a razão de abaixamento do cadinho, bem como com o diâmetro da ampola utilizada.

Enquanto que a orientação das camadas em relação à direção de crescimento, está vinculada à posição da ampola no forno e às suas isoterms radiais.

Segundo o mesmo autor, a orientação cristalográfica encontrada por raio X, dependeria da forma da ponta do cadinho utilizado para o crescimento, bem como de sua posição no forno, sendo que os melhores resultados encontrados, foram para cristais crescidos em ampolas de ponta, tendo diâmetro $D \leq 10\text{mm}$ e com a velocidade de abaixamento v entre $0,2\text{mm}$ a 1mm/h ¹⁰. Os cristais que apresentam melhores propriedades elétricas (maior mobilidade), foram crescidos por sublimação em tubos fechados, enquanto aqueles, apresentando melhores características cristalográficas foram crescidos sob pressão de Se_2 ¹⁰.

Segundo o diagrama de fase apresentado por Hiromichi Suzuki⁵ temos:

- transição monotética → região com menos de 50% Se.
- transição eutética → região entre GaSe e Ga_2Se_3 (884°) a 55 at. % de Se.



- ocorrência de sublimação, acima de 700°C
- ponto de fusão GaSe 938°C
- ponto de fusão Ga_2Se_3 , 1050°C

As principais características elétricas do GaSe são apresentadas na tabela do capítulo III.

I - CRESCIMENTO.

1-1- GaSe - CARACTERÍSTICAS GERAIS.

Com este capítulo, procuramos salientar dois aspectos de fundamental importância dentro dos objetivos de nosso trabalho.



O primeiro, consiste em apresentar o comportamento físico esperado para o GaSe. Isto, será feito de uma maneira bastante ampla, através de simplificações que sua simetria cristalográfica impõe a suas propriedades tensoriais.

O segundo, é como este material foi efetivamente obtido de maneira monocristalina.

De acordo com o diagrama de fase apresentado por Hiromichi Suzuki⁵ esse material é estável na temperatura de fusão. Dos possíveis métodos de crescimento a partir da fusão, preferimos então o método de Bridgman uma vez que, através deste, a síntese do material pode ser feita no mesmo ambiente que o crescimento, diminuindo-se assim as possibilidades de contaminação.

Uma das mais gerais ferramentas para o estudo de cristais é a análise da influência de sua simetria cristalina, ou seja, de seu grupo espacial e particular classe de simetria, sobre suas propriedades. Esta análise é uma consequência direta do principal postulado da física dos cristais, isto é, o princípio de Newman, segundo o qual "os elementos

de simetria de qualquer propriedade física de um cristal têm, obrigatoriamente, que incluir os elementos de simetria do grupo pontual do cristal". A quantidade de informações obtidas com base neste princípio, será evidenciada com sua aplicação aos cristais de nosso particular interesse, o GaSe. De acordo com ¹¹, o GaSe pertence a um sistema hexagonal, classe $\bar{6}m2$ (notação Hermann Mauguin) ou D_{3h}^1 (notação de Schoenflies) cujos elementos de simetria são esquematizados na fig. (2), onde:

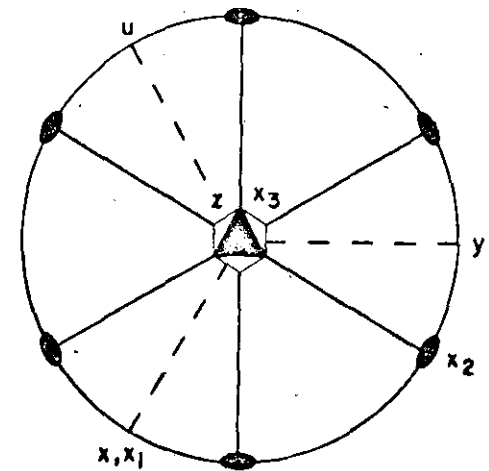
-  → eixo 2 de rotação (180°).
-  → eixo $\bar{6}$ de roto inversão. Este eixo $\bar{6}$ é equivalente a um eixo 3 de rotação e a um espelho (m).

x_1, x_2, x_3 → eixos ortogonais de referência.

x, y, u, z → eixos hexagonais de referência.

Observe-se que os eixos x_1 e x_3 são tomados de modo a coincidir com os eixos x e z respectivamente, sendo os eixos x_3 e Z , paralelos à direção do eixo $\bar{6}$ de simetria. ¹²

Na representação analítica, será usada basicamente a notação tensorial referida aos eixos ortogonais. O uso dessa notação caracteriza-se por sub-índices que variam de 1 a 3 e correspondem respectivamente aos eixos x_1, x_2, x_3 . Em alguns casos, no entanto, utilizamos por razões de simplificação a notação matricial, à qual chegamos fazendo a seguinte substituição de índices:



Elementos de simetria da classe $\bar{6}m2$.

Figura 2

11 → 1

23 ou 32 → 4

22 → 2

31 ou 13 → 5

33 → 3

12 ou 21 → 6

Usaremos ainda, a notação de Einstein para indicar soma, isto é:

$$\sum_j X_{ij} Y_j = X_{ij} Y_j$$

Sejam as expressões:

$$\epsilon = S^{E,T} \tau + d_t^T E + \alpha^E \Delta T$$

$$D = d^T \tau + K^{T,T} E + p^T \Delta T$$

$$\Delta S = \alpha_t^E \tau + p_t^T E + C^{T,E/T} \Delta T$$

envolvendo propriedades tensoriais representáveis por tensores de até quarta ordem. Uma representação esquemática dessas equações é indicada pela fig. (3).

Vejamos então como a simetria de um cristal da classe $\bar{6} m 2$ permite a determinação qualitativa dos valores que formam esse quadro.

Consideremos, por exemplo, os coeficientes d_{11} com $i = 1 \dots 3$ e $l = 1..6$. Esses coeficientes são as componentes da representação matricial do tensor piezoeletricidade, o qual, como se sabe, é um tensor de terceira ordem. A classe $\bar{6} m 2$ como mostra a fig. (2), possui entre seus elementos de simetria, por exemplo, um eixo 2. Isto significa que o sistema permanece

	σ	E	ΔT
E	s	d_t	α
D	d	K	p
ΔS	α	p_t	C/T

- S- módulo de elasticidade
- d- módulo piezoelétrico
- α - coeficiente de expansão térmico
- K- permissividade
- p- coeficiente piroelétrico
- C- capacidade térmica
- T- temperatura absoluta
- ϵ - tensão
- D- polarização
- ΔS -dilatação

Figura 3

invariante ante uma rotação de Π em torno do eixo x_2 .

De acordo com o princípio Newman o mesmo tem que ocorrer com suas propriedades tensoriais em geral e, portanto, também com a piezoelectricidade.

Em notação tensorial, os coeficientes d_{il} acima referidos são dados por

d_{ijk} para i, j e $k = 1, 2, 3$ sendo que, para $l = 4, 5$ ou 6 , $d_{il} = 2 d_{ijk}$

A aplicação de uma operação de simetria fará com que os coeficientes tensoriais se transformem, mediante essa operação, segundo a equação:

$$d'_{ijk} = a_{il} a_{jm} a_{kn} d_{lmn} \text{ sendo}$$

$i, j, k, l, m, n = 1 \dots 3$ onde a são os valores dos coeficientes da matriz A representativa da transformação.

Se essa transformação for uma rotação de Π em torno de x_2 a matriz será

dada por:

$$A = \begin{pmatrix} \cos \Pi & 0 & \text{sen} \Pi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\text{sen} \Pi & 0 & \cos \Pi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Que esta operação deixe invariante as componentes do tensor d_{ijk} significa que:

$$d'_{ijk} = a_{il} a_{jm} a_{kn} d_{lmn} = d_{ijk} \quad (1)$$

Observando a matriz de transformação A, vemos que, na soma do segundo membro da equação(1) somente serão diferentes de zero aqueles termos em que, simultaneamente:

$$i = 1, \quad j = m; \quad k = n \quad (2)$$

Consideremos dentre estes, aqueles em que, além da condição (2) tenham

$$i = j = k$$

Aplicando a equação (1) temos:

$$d'_{111} = a_{11} a_{11} a_{11} d_{111} = -d_{111}$$

O que só será possível se:

$$d'_{111} = -d_{111} = 0$$

O mesmo ocorrerá para:

$$d_{333}, \text{ ou seja } d'_{333} = -d_{333} = 0$$

Para $i = j = k = 2$ no entanto:

$$d'_{222} = d_{222} \quad (4)$$

O que é possível para qualquer valor de d

Considerando agora:

$$a) \quad i = j \neq k \quad \text{Se } k = 2 \quad d'_{112} = d_{112}, \quad d'_{332} = d_{332}$$

O que é compatível com a simetria: (5)

$$d'_{221} = -d_{221} \text{ pela simetria da propriedade } d'_{221} = d_{221}, \text{ logo } d_{221} = 0$$

$$d'_{331} = -d_{331} \quad " \quad " \quad " \quad " \quad d'_{331} = d_{331} \quad " \quad d_{331} = 0$$

$$d'_{223} = -d_{223} \quad " \quad " \quad " \quad " \quad d'_{223} = d_{223} \quad " \quad d_{223} = 0$$

$$d'_{113} = -d_{113} \quad " \quad " \quad " \quad " \quad d'_{113} = d_{113} \quad " \quad d_{113} = 0$$

$$b) \quad i = k \neq j$$

$$d'_{212} = -d_{212} \text{ pela simetria da propriedade } d'_{212} = -d_{212}, \text{ logo } d_{212} = 0$$

$$d'_{313} = -d_{313} \text{ pela simetria da propriedade } d'_{313} = d_{313}, \text{ logo } d_{313} = 0$$

$$d'_{121} = d_{121} \quad d'_{323} = d_{323} \quad (6)$$

o que é compatível com a simetria;

$$d'_{131} = -d_{131} \text{ pela simetria da propriedade } d'_{131} = d_{131} \text{ temos que } d_{131} = 0$$

$$d'_{232} = -d_{232} \quad " \quad " \quad " \quad d'_{232} = d_{232} \quad " \quad " \quad d_{232} = 0$$

c) $i \neq j = k$

$$d'_{122} = -d_{122} \text{ pela simetria da propriedade } d'_{122} = d_{122} \text{ temos que } d_{122} = 0$$

$$d'_{133} = -d_{133} \quad " \quad " \quad " \quad d'_{133} = d_{133} \quad " \quad " \quad d_{133} = 0$$

$$d'_{233} = d_{233} \quad d'_{211} = d_{211} \quad (7)$$

compatível com a simetria.

$$d'_{311} = -d_{311} \text{ pela simetria da propriedade } d'_{311} = d_{311} \text{ temos que } d_{311} = 0$$

$$d'_{322} = -d_{322} \quad " \quad " \quad " \quad d'_{322} = d_{322} \quad " \quad " \quad d_{322} = 0$$

Seja agora $i \neq j \neq k$. A aplicação da equação 1 nos dá:

$$d'_{123} = d_{123} \quad d'_{213} = d_{213} \quad d'_{312} = d_{312} \quad (8)$$

$$d'_{132} = d_{132} \quad d'_{231} = d_{231} \quad d'_{321} = d_{321}$$

Assim, a primeira operação de simetria do sistema cristalino (rotação de 180° em torno do eixo x_2) quando estendida à propriedade d_{ijk} impõe que 14 de seus coeficientes tensoriais se anulem, restando, portanto, de acordo com as igualdades (4), (5), (6), (7) e (8), 13 coeficientes inalterados. Em outras palavras, para que a propriedade seja compatível com uma rota

ção de Π_{rd} em torno do eixo x_2 , a qual é uma das operações de simetria pertencente ao grupo de simetria da classe $\bar{6}_m 2$, é preciso que 14 de seus elementos sejam nulos. Nenhuma restrição é imposta por esta operação aos 13 restantes.

O caráter de simetria dos componentes d_{ijk} em relação aos índices j e k , faz com que desses treze, somente tenhamos que nos preocupar com oito coeficientes.

São eles:

$$d_{123} \quad d_{323} \quad d_{213} \quad d_{233} \quad d_{321} \quad d_{211} \quad d_{121} \quad d_{222}$$

Vejamos quais as limitações a eles impostas pela outra operação de simetria da classe $(\bar{6}_m 2)$ isto é, um eixo de rotação inversão $\bar{6}$ coincidente com o eixo z .

A matriz dessa transformação deve corresponder a uma rotação de -120° em torno do eixo z seguida de uma reflexão em relação ao plano xy .

$$A = \begin{pmatrix} \cos(-120) & \sin(-120) & 0 \\ \sin(-120) & \cos(-120) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Os valores de d'_{ijk} serão, de acordo com a equação:

$$d'_{ijk} = a_{i1} a_{jm} a_{kn} d_{lmn} \quad (1)$$

onde a_{ij} são os elementos de A e, d_{lmn} os elementos de D diferentes de z

ro.

Então:

$$8 d'_{112} = -1 d_{112} + 3 d_{211} - 3 d_{222} + 3 d_{121} \quad (9)$$

$$4 d'_{123} = -1 d_{123} + 3 d_{213} \quad (10)$$

$$8 d'_{211} = 3 d_{112} - 1 d_{211} + 3 d_{121} - 3 d_{222} \quad (11)$$

$$8 d'_{222} = -3 d_{112} - 3 d_{211} - 1 d_{222} - 3 d_{121} \quad (12)$$

$$2 d'_{233} = 1 d_{233} \quad (13)$$

$$4 d'_{213} = 3 d_{123} - 1 d_{213} \quad (14)$$

$$4 d'_{312} = -1 d_{312} + 3 d_{321} \quad (15)$$

$$4 d'_{323} = -1 d_{323} \quad (16)$$

$$8 d'_{121} = -3 d_{222} - 1 d_{121} + 3 d_{211} + 3 d_{112} \quad (17)$$

$$4 d'_{132} = -1 d_{132} + 3 d_{231} \quad (18)$$

$$4 d'_{231} = 3 d_{132} - 1 d_{231} \quad (19)$$

$$4 d'_{321} = 3 d_{312} - 1 d_{321} \quad (20)$$

$$2 d'_{332} = -1 d_{332} \quad (21)$$

Impondo a simetria do sistema, isto é, $d'_{ijk} = d_{ijk}$, as equações acima indicam:

$$d_{233} = 0 \quad d_{323} = 0 \quad d_{332} = 0$$

E, nosso novo conjunto de equações será:

$$9) -9 d_{112} + 3d_{211} - 3d_{222} + 3 d_{121} = 0$$

$$11) 3 d_{112} - 9 d_{211} - 3 d_{222} + 3 d_{121} = 0$$

$$12) -3 d_{112} - 3 d_{211} - 9 d_{222} - 3 d_{121} = 0$$

$$17) 3 d_{112} + 3 d_{211} - 3 d_{222} - 9 d_{121} = 0$$

$$10) -5 d_{123} + 3 d_{213} = 0$$

$$14) 3 d_{123} - 5 d_{213} = 0$$

$$15) -5 d_{312} + 3 d_{321} = 0$$

$$20) 3 d_{312} - 5 d_{321} = 0$$

$$18) -5 d_{132} + 3d_{231} = 0$$

$$19) 3 d_{132} - 5d_{231} = 0$$

Usando a simetria dos últimos dois índices de d , isto é; $d_{ijk} = d_{ikj}$ temos

que, das equações 15 ou 20

$$-5 d_{312} + 3 d_{312} = -2 d_{312} = 0$$

$$d_{312} = 0$$

$$d_{321} = 0$$

Comparando 10 e 18, vemos que as equações são idênticas.

$$10) -5 d_{123} + 3 d_{213} = 0$$

$$18) -5 d_{123} + 3 d_{213} = 0$$

O mesmo ocorrendo para 14 e 19

$$14) 3 d_{123} - 5 d_{213} = 0$$

$$19) 3 d_{123} - 5 d_{213} = 0$$

Combinando agora 10 e 14

$$10) -5 d_{123} + 3 d_{213} = 0$$

$$14) 3 d_{123} - 5 d_{213} = 0$$

$$-16 d_{213} = 0$$

Temos então mais quatro valores excluídos de nossos cálculos:

$$d_{123} = 0 \quad d_{132} = 0 \quad d_{213} = 0 \quad d_{231} = 0$$

Assim, dos treze elementos a determinar, nove já vimos que são nulos.

Os quatro restantes estão ligados pelas equações 1-3-4 e 7.

Reescrevendo essas equações usando $d'_{ijk} = d_{ikj}$.

$$9) -9d_{112} + 3d_{211} - 3d_{222} + 3d_{112} = 0$$

$$11) 3d_{112} - 9d_{211} - 3d_{222} + 3d_{112} = 0$$

$$12) -3d_{112} - 3d_{211} - 9d_{222} - 3d_{112} = 0$$

$$17) 3d_{112} + 3d_{211} - 3d_{222} - 9d_{211} = 0$$

E chegamos finalmente a:

$$9) -2d_{112} + d_{211} - d_{222} = 0$$

$$11) 2d_{112} - 3d_{211} - d_{222} = 0$$

$$12) -2d_{112} - d_{211} - 3d_{222} = 0$$

$$17) d_{112} - 2d_{211} - d_{222} = 0$$

Tomando as equações nove e onze do sistema temos:

$$d_{222} = -2d_{112} + d_{211}$$

$$d_{222} = 2d_{112} - 3d_{211}$$

$$-4d_{112} = -4d_{211} \quad \therefore \quad d_{112} = d_{211}$$

Passando estes valores para notação matricial temos:

$$d_{112} = \frac{1}{2} d_{16} \quad d_{211} = d_{21} \quad (a)$$

Que introduzidas em (a)

$$\frac{1}{2} d_{16} = d_{21} \quad d_{16} = 2 d_{21}$$

Levando estes valores à equação nove temos:

$$d_{222} = -2d_{211} + d_{211} = -d_{211}$$

Que em notação matricial fica:

$$d_{22} = -d_{21} \quad (22) \quad d_{16} = 2 d_{21} = -2d_{22} \quad (23) \quad \text{C.q.d.}$$

Assim conclui-se que, para que a propriedade em questão, isto é, a piezoeletricidade, tenha pelo menos a mesma simetria da classe $\bar{6}m2$, é preciso que somente as componentes d_{21} , d_{22} e d_{16} sejam diferentes de zero e guardem, entre si, as relações dadas por (22) e (23).

Idêntico procedimento pode ser adotado para encontrar a forma dos demais tensores, chegando-se ao quadro da fig. (4) onde:

- componente = zero
- componente \neq zero
- componentes iguais
- componentes numericamente iguais, com sinais opostos.
- ⊙ componente igual a duas vezes a componente do ponto forte a qual é ligada.
- ⊙ componente igual a menos duas vezes a componente do ponto forte a qual está ligada.

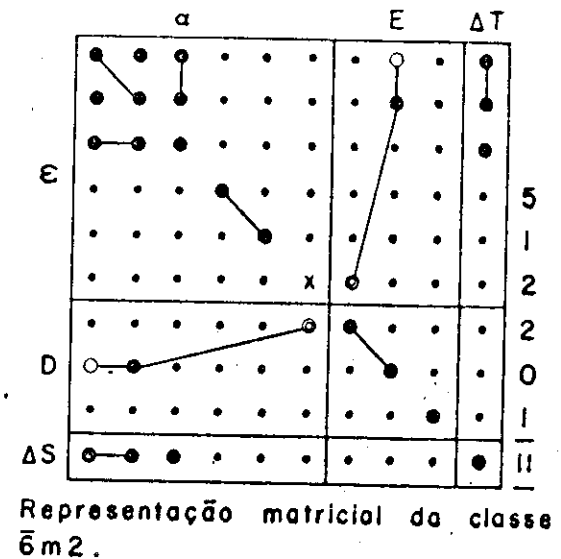


Figura 4

$$X = 2 (S_{11} - S_{12}).$$

Vejamos como utilizar este quadro, particularizando-o para o tensor elástico S . No esquema ao lado podemos observar que apenas cinco das suas oitenta e uma componentes precisarão ser determinadas para que se conheça as propriedades elásticas de um material pertencente à classe em estudo. Segue-se na fig.(5) a geometria indicada para aplicação de tensão ou medida de deformação, no estabelecimento quantitativo desses coeficientes.

Note-se a considerável simplificação que razões de simetria impõem às oitenta e uma componentes, que são finalmente reduzidas para apenas cinco coeficientes independentes, fig.(4).

Em resumo, das cem componentes do quadro de propriedades apresentado, somente onze deverão ser calculadas para, que se chegue ao conhecimento completo de todas as propriedades representadas, das quais:

cinco componentes referentes ao tensor de tensões.

- uma componente referente ao tensor piezoelétrico.
- duas componentes referentes " " expansão térmica.
- duas " " " " permissividade.
- uma componente referente " " capacidade térmica.

O que representa uma considerável simplificação dos cálculos envolvidos.

Já então, quando alcançado nosso objetivo inicial, ou seja, apresentar o

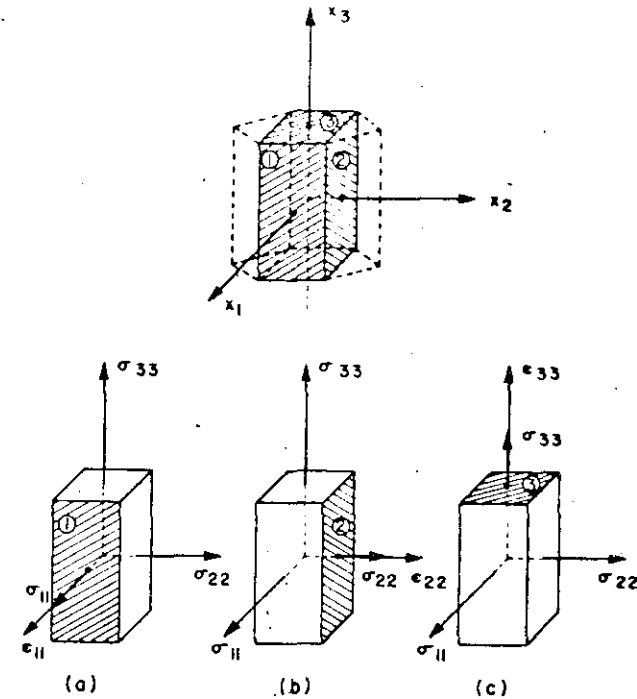


Figura 5

comportamento esperado para a classe de cristais $\bar{6}_m 2$ (Ex. GaSe), passamos a descrever o processo de sua obtenção.

1 - 2 - CARACTERÍSTICAS DE CRESCIMENTO.

Uma das técnicas de crescimento que, por sua maior facilidade de automação em relação às demais, é bastante aplicável à indústria, é a técnica de Bridgman Vertical. onde, tanto o forno como o cadinho são mantidos na posição vertical.

Nesta técnica, o material a ser crescido é previamente encerrado num cadinho de forma adequada, contendo atmosfera controlada sendo, a seguir, aquecido acima de seu ponto de fusão, aí permanecendo por tempo suficiente para garantir a completa fusão e homogeneização da carga. São então, o cadinho é resfriado, de forma que a interface sólido-líquido avance, gradativamente, de um de seus extremos até outro, formando um monocristal.

A probabilidade de se obter um monocristal por esta técnica é aumentada com a utilização de uma semente. Esta deve ser afixada ao cadinho de forma que apenas uma de suas extremidades seja molhada pelo material em fusão, o que requer conhecimento preciso do gradiente de temperatura mantido pelo forno, de modo a não fundir a semente.

Na prática, um dos processos aplicáveis é o seguinte:

O cadinho (a) da fig.(6) contendo a semente (b) e o material a ser crescido (c) é mantido por um suporte (d) que faz um pequeno ângulo ($\sim 10^\circ$) com a horizontal.

O forno (e) é movido inicialmente, da direita para a esquerda a fim de fundir a carga da ampola que, em decorrência da inclinação do suporte, deslocar-se-á até molhar a extremidade mais próxima da semente. A posição do forno neste instante deve ser tal que a ponta da semente coincida exatamente com a temperatura de fusão T_f , estabelecendo-se assim, uma interface sólido-líquido estável.

Movendo-se o forno novamente para a direita, esta interface deverá, ao acompanhar o movimento, propiciar o crescimento de um monocristal a partir da semente.

A presença de uma janela (f) no forno, facilita, através de observação direta, o seu posicionamento correto em relação à semente.

A ausência da semente implica que, de alguma forma, devemos restringir a nucleação inicial a um único grão. Para tanto, é de fundamental importância a geometria do cadinho utilizado, bem como a velocidade V_R de resfriamento do sistema.

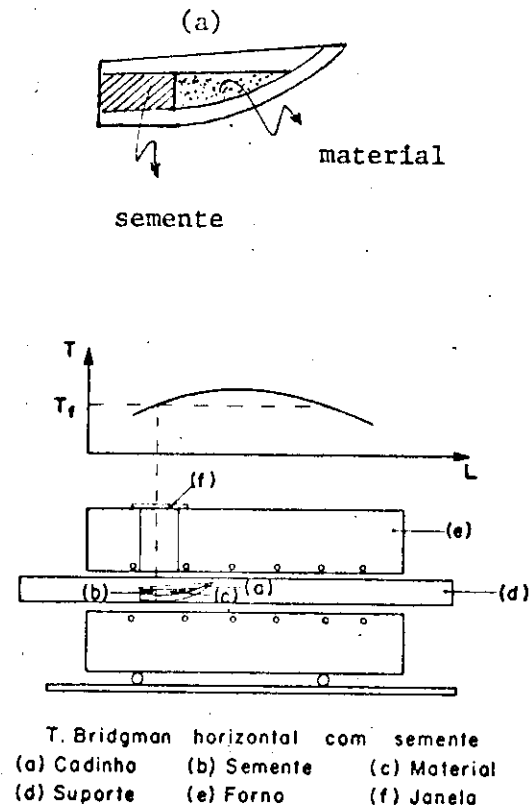


Figura 6

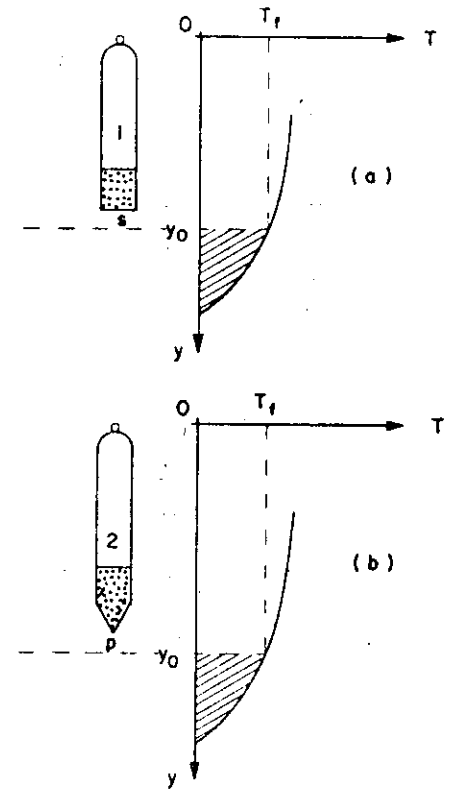
Suponhamos que os cadinhos (1) e (2) sejam submetidos a um mesmo gradiente de temperatura T . fig. (7)

Enquanto a superfície S em(a) ou a ponta P em(b) estiver em posição tal que sua coordenada y seja menor ou igual a y_0 , todo o material em seu interior estará fundido. A mudança de fase ocorrerá para $y > y_0$. Tal mudança, realizar-se-á através de nucleação estimulada pelas paredes da ampola sendo, portanto, o número de núcleos formados, função da área de contacto entre o líquido e a parede.

Logo, a quantidade de núcleos formados em S será, provavelmente, maior que em P . O uso de um cadinho cônico é então um recurso que permite a diminuição do número de núcleos iniciais, embora não seja possível nenhum controle sobre a orientação destes em relação a outras direções pré determinadas.

Para que a solidificação de todo o material contido no cadinho dê origem a um monocristal, são necessárias duas condições: somente um dos núcleos inicialmente formados deverá dar origem ao cristal, atuando, assim, como uma semente; após iniciado o crescimento, posterior nucleação nas paredes do cadinho deve ser evitada.

A restrição da nucleação inicial a um único grão bem como o predomínio



Bridgman vertical, onde T_f = temperatura de fusão do Ga Se.
 (a) Cadinho de extremidade plana.
 (b) Cadinho em ponta.

Figura 7

de um deles sobre os demais, guarda íntima relação com a velocidade V_R de resfriamento do material.

Tal velocidade pode ser definida como a velocidade com a qual o cadinho penetra na zona de solidificação, ou seja, a zona achuriada da fig.(7). Em condições físicas idênticas, a solidificação deverá ocorrer preferencialmente pela continuação de um núcleo já existente e não pela formação de novos núcleos. Assim, se V_R for suficientemente lenta, em comparação com a cinética de crescimento dos núcleos já formados, nenhum outro novo estimulado pela presença do cadinho, deverá se formar durante o processo de solidificação.

Até aqui, admitimos que, mesmo utilizando um cadinho com extremidade cônica, vários núcleos com diferentes orientações podem estar presentes. Entretanto, para que se obtenha um monocristal, somente um deles deve subsistir. Ao impormos que V_R se mantenha baixa, as anisotropias direcionais na velocidade de crescimento do material cristalino encarregam-se de fazer com que, gradativamente, um dos núcleos espontaneamente orientados, prevaleça sobre os demais.

Embora sejam seguidos procedimentos idênticos durante o crescimento pela técnica de Bridgman nas duas formas descritas, isto é, com ou sem a uti

lização de uma semente, convém ressaltar que apenas o primeiro caso permite controlar a orientação do cristal.

Outro fator importante na utilização da técnica de Bridgman é o material utilizado na confecção dos cadinhos. Estes, obviamente, deverão ter ponto de fusão mais alto do que o cristal nele contido e não reagir quimicamente com o mesmo, a fim de preservar pelo menos o grau de pureza inicial do material em crescimento.

Como, nesta técnica, o cristal solidifica em contacto com o bote, é importante que sua contração térmica seja menor que a do cristal evitando-se desta forma, a introdução de tensões durante o resfriamento.

A condutividade térmica do bote é outra grandeza importante. De acordo com Sanghamitra e Wilcox,¹³ a forma de interface de crescimento, tem grande influência na propagação de núcleos indesejáveis durante a solidificação. Esta, entretanto, é controlável pela utilização de cadinhos, cuja condutividade térmica K_1 seja compatível com a do material encapsulado K_2 .

Por exemplo, quando $K_1 = K_2$, a forma provável da interface sólido-líquido é convexa, estando ela na parte mais quente do forno e côncava, estando na parte mais fria.

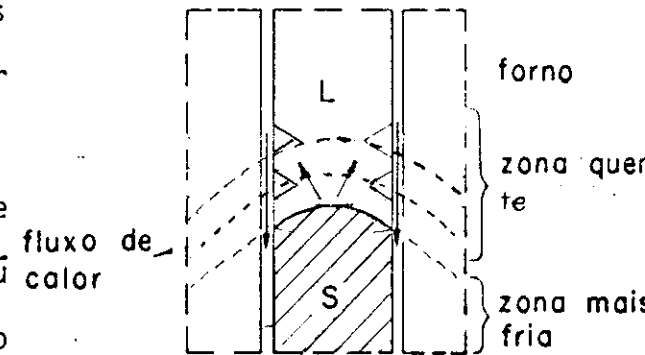
Vemos então que o conhecimento da relação entre K_1 e K_2 é muito importante

te para a otimização das condições de crescimento.

Quando a interface de crescimento é convexa em relação ao líquido, núcleos espúrios crescerão do centro para as bordas, sendo levados para o contorno do cristal fig.(8a).

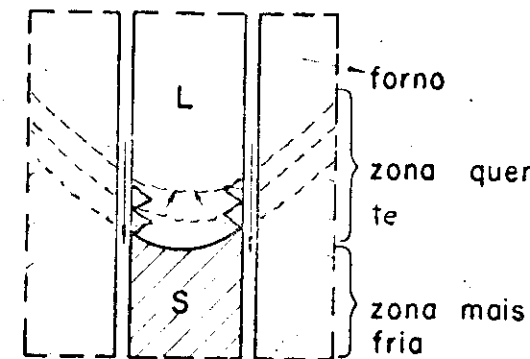
Por outro lado, quando existem grandes perdas radiais de temperatura, resultando numa interface côncava em relação ao líquido, os núcleos espúrios que nucleiam na superfície crescem para o centro do cristal, dando origem a policristais fig.(8b).

Este último caso pode ser evitado, pela escolha adequada do bota, que deverá ter menor condutividade térmica que o material nele contido. Problemas como estes foram estudados por D.W.Jones¹⁴ que apresenta uma descrição mais pormenorizada de seus efeitos.



a) $K_1 \leq K_2$. Perda transversa de calor.

Figura 8a



b) $K_2 < K_1$. Perda radial de calor.

Figura 8b

1 - 3- 1 - PRECEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Na montagem para o crescimento de cristais pela técnica de Bridgman Vertical, sem semente, pode-se adotar um dos três esquemas que se seguem:

a - O forno é fixo e o cadinho percorre o gradiente de temperatura estabelecido em seu interior.

b - O cadinho e o forno permanecem fixos, enquanto a temperatura é diminuída. Neste caso, o gradiente de temperatura deve ser tal que o resfriamento se inicie pela ponta do cadinho, avançando gradativamente para o outro extremo.

c - O forno move-se ao longo do cadinho enquanto este permanece fixo.

A fig. (9) mostra a distribuição adotada para o crescimento do GaSe, que corresponde ao item a, acima referido.

Para o mecanismo de abaixamento (1), foi utilizado um motor redutor que com as devidas modificações, desenvolve seis velocidades diferentes que variam num intervalo de 3mm/h a 1m/h.

Desde que, no interior do forno, existem variações radiais de temperatura, quaisquer oscilações do cadinho provocam flutuações térmicas que perturbam o processo de crescimento.

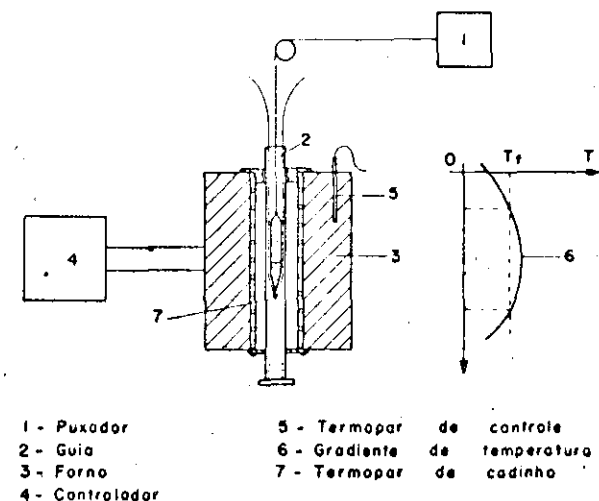


Figura 9

Tais oscilações foram minimizadas com o uso de um tubo guia de quartzo(2) cujo diâmetro interno, sendo 1/2 polegada maior que o diâmetro externo do cadinho, restringe as oscilações deste no interior do forno.

O forno utilizado (3) é um forno vertical (Engelhart) com resistência de platina e uma única zona. Este, embora permitindo uma temperatura máxima de 1800°C , teve seu funcionamento limitado por um controlador de temperatura (4) que, limitando a corrente fornecida ao sistema, mantém constante a temperatura no ponto P, onde se localiza o termopar de controle (5).

A forma do gradiente (6) então obtido é uma decorrência, não somente de fatores fixos como isolamento lateral, dimensões e enrolamento da resistência como também, até certos limites, de fatores variáveis como: isolamento térmico nas extremidades do forno, condutividade térmica do tubo guia, etc.

Esta dependência mostra-se suficiente para que, embora utilizando apenas uma zona de aquecimento seja possível estabelecer o gradiente adequado, ao longo do percurso do cadinho, ou seja $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$.

A medida de temperatura durante o crescimento foi feita através de um termopar platina-platina-rodium(7) fixado ao cadinho de acordo com a fig(9) Fatores já mencionados anteriormente nos levaram a escolher, dentre os materiais disponíveis, o quartzo para a confecção dos cadinhos, especialmen

te preparados na vidraria do Instituto. A fig.(10) mostra a geometria pa drão utilizada.

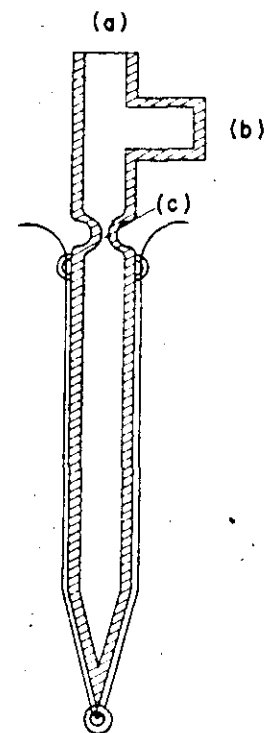
No processo de limpeza dos cadinhos, estes foram submetidos a uma solução sulfucromica por cerca de 30 minutos sendo, a seguir, lavados com água destilada corrente e secados numa estufa ($T \approx 250^{\circ}\text{C}$).

As superfícies internas das primeiras ampolas utilizadas foram recobertas por uma camada de carbono, cuja finalidade, segundo Winter¹⁵ era evitar que o GaSe aderisse aos cadinhos.

Este procedimento foi posteriormente abolido, uma vez que, segundo pude mos verificar não havia aderência desde que não houvesse excesso de Ga.

De forma a minimizar o oxigênio presente na atmosfera de crescimento, an tes que a ampola fosse selada, fez-se um ciclo alternado de vácuo (entra da a) e argonio (entrada b), processo este repetido por cerca de três ve zes. Alguns dos tubos foram fechados sob atmosfera residual de argonio en quanto outros, a vácuo (10^{-5} Torr). Não sendo verificadas diferenças sen síveis nos cristais assim obtidos, o processo foi simplificado, passando-se a fechar as ampolas a vácuo.

A quantidade de material utilizada em cada cristal, variou entre 10 a 15g, sendo o Ga e o Se, pesados em proporção estequiométrica, de acordo com a relação $\text{Ga/Se} = 0,8829$.

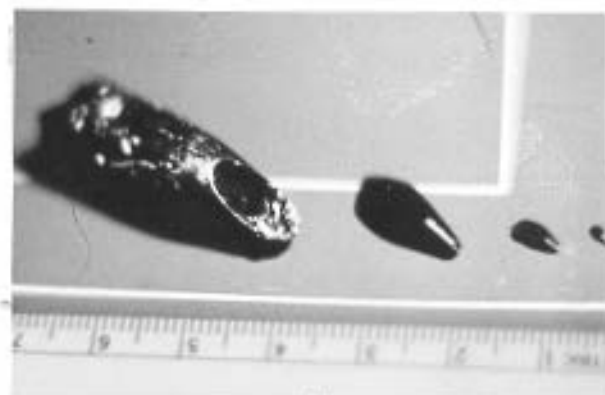


Cadinho padrão
(a) Conexão de vácuo
(b) Entrada de argônio

Cristais de GaSe apresentando perfeição cristalográfica, foram obtidos nas seguintes condições:

- fechamento do cadinho-vácuo (10^{-5} Torr).
- gradiente de temperatura - $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$.
- velocidade de abaixamento $V_R = 3\text{mm}/\text{h}$.
- tempo de crescimento = 60 horas.

Podemos observar na fig.(11) a perfeição do plano (0001) de um dos cristais obtidos (a) bem como os diagramas de difração e de Kikuchi (b) que comprovam sua perfeição cristalina.*



(a)



Figura 11 (b)

* Nossos agradecimentos a Dra. Sonoko Tsukahara, pela obtenção, no Microscópio Eletrônico, dos diagramas de difração e de Kikuchi.

II - ESTUDO DE SUPERFÍCIE.

O GaSe é um material laminar tipo mica, que cliva muito facilmente ao longo do plano basal. Como se trata de um material bastante frágil, tentativas de corte ou polimento segundo outras direções, danificam-no muito, não apenas superficialmente como também em relação as suas características de cristalinidade. As amostras assim obtidas são tão deformadas sob o ponto de vista mecânico, que medidas com elas realizadas, nem sempre podem ser relacionadas com o comportamento do cristal inicial. Além disso, tratando-se de deformações aplicadas aleatoriamente, seus resultados não são facilmente reprodutíveis.

Por essas razões, todas as medidas realizadas com esses cristais (Ex. medidas elétricas) foram feitas sobre amostras obtidas por simples clivagem, sendo dada especial atenção às características de sua superfície.

Tais características serão descritas neste capítulo.

2-1 - Tratamento Térmico:*

Geralmente as amostras cristalinas são submetidas a tratamento térmico, com as mais diversas finalidades. Como exemplos podemos citar, diminuição de de

* Trabalho realizado em colaboração com o Sr. Jorge R. Freitas Filho.

feitos e tensões internas (annealing), colocação de contactos, difusão de impurezas e utilização, como substrato, na construção de dispositivos.

Por essa razão procuramos verificar, de uma maneira sistemática, quais as variações apresentadas pelas amostras após tratamento térmico.

As modificações mostraram forte dependência tanto do tempo como da atmosfera na qual os cristais foram mantidos durante o tratamento.

O primeiro objetivo a ser alcançado foi a determinação da temperatura máxima em que as amostras podem ser aquecidas sem que apresentem alterações perceptíveis em sua superfície.

Isto foi obtido observando o cristal com o microscópio de emissão por ultra violeta (Metioscope), simultaneamente ao seu aquecimento. Para uma pressão de 10^{-5} Torr, esse limite era em torno de 500°C.

A partir dessa temperatura inicia-se a formação de figuras triangulares devido a evaporação de material (etching térmico) como se nota na fig.(12).

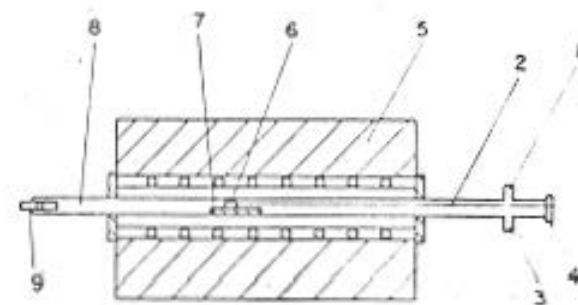
O resultado de aquecimento para pressões maiores não foi possível ser observado nesse microscópio.

Para tanto montamos um sistema de aquecimento de acordo com a fig.(13).

Nesse sistema as amostras podem ser aquecidas tanto a vácuo quanto em atmosfera ambiente.

Observações, com microscopia ótica, de superfícies recém clivadas do GaSe, mostram a existência de degraus de clivagem ao longo de direções cristalográficas da família $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ fig.(14). A sequência de fotos da fig.(15) a, b e

Figura 12



- | | |
|-----------------------|------------------------|
| 1 - Entrada de gás | 6 - Amostra |
| 2 - Termopar | 7 - Suporte de amostra |
| 3 - Terminal de vácuo | 8 - Tubo de quartzo |
| 4 - Tampa | 9 - Manômetro |
| 5 - Forno | |

Figura 13

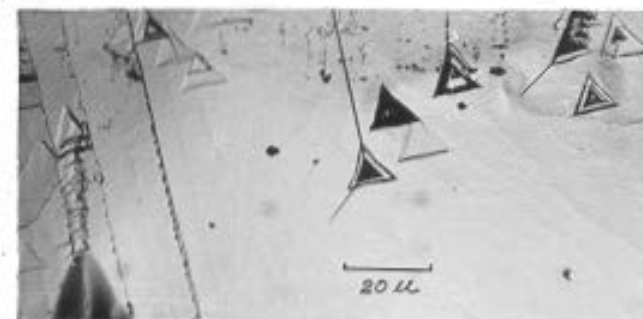


Figura 14

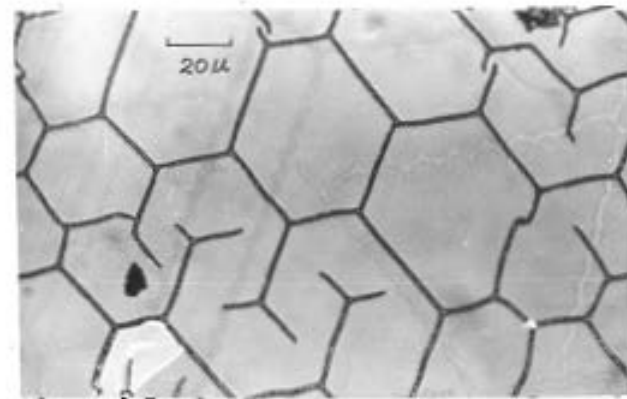
c, mostram o resultado de tratamentos térmicos realizados em atmosfera ambiente durante trinta minutos e temperaturas $T_a = 500^\circ\text{C}$, $T_b = 510^\circ\text{C}$ e $T_c = 550^\circ\text{C}$. Note-se a nítida formação de canais ao longo das direções $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ou seja, nas mesmas direções dos degraus de clivagem. Tais canais formando entre si ângulos de 120° dão origem a figuras hexagonais bem definidas. À medida em que T é aumentada, esses canais vão se deformando. O mesmo efeito é obtido se mantivermos a temperatura constante e o tempo de tratamento for aumentado. Resultado semelhante é sempre conseguido se a atmosfera em que se realiza o tratamento térmico por tempos iguais ou superiores a trinta minutos, contiver Q_2 , em quantidades maiores que em condições de vácuo de 10^{-3} Torr.

Tais condições devem ser portanto evitadas em todo processo que exija perfeição superficial da amostra como, por exemplo, crescimento epitaxial para construção de dispositivos.

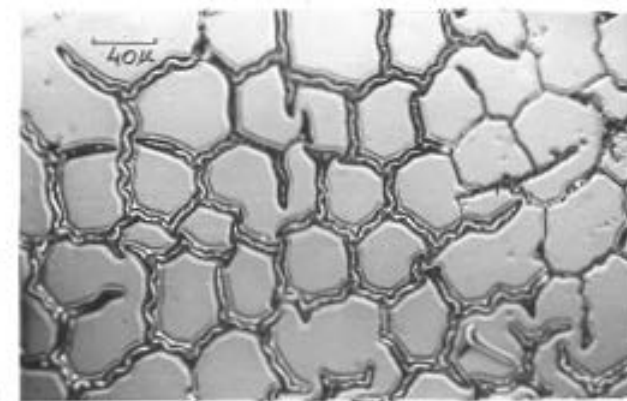
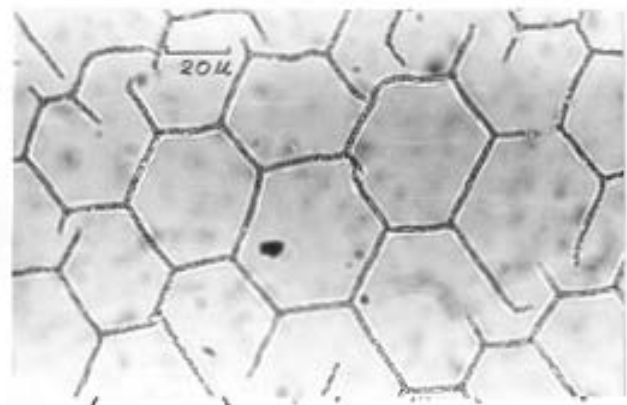
Tratamento semelhante foi feito com as seguintes atmosferas residuais: H_2 , Ar , $N_2 + H_2$, vácuo de 10^{-3} Torr.

Como resultado obtivemos superfícies inalteradas até temperaturas de 650°C . Para temperaturas superiores, inicia-se a formação de etch térmico como é mostrado na fig. (16).

É sabido que a formação de etches térmicos está, em geral, relacionada com a presença de defeitos na superfície, tais como deslocamentos, defeitos intersticiais, buracos, etc.



(a)



A formação de canais, anteriormente mencionada, é uma deformação plástica que necessariamente é acompanhada da formação de deslocamentos do tipo "edge".

Como, a formação dos canais e dos etches ocorre para condições bem distintas de pressão, esses dois efeitos não podem ser obtidos simultaneamente.

A fim de tentar estabelecer uma relação entre os etches térmicos e deslocamentos, foi feita então uma experiência na qual foram, primeiramente, formados canais nas amostras ($T = 500^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ m}$, $p = \text{atmosférica}$) e imediatamente após, feito vácuo (10^{-3} Torr) no sistema a fim de criar os etches ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $t > 1 \text{ h}$). A observação dessas amostras mostrou que:

1º - Não houve, como na fig.16, o aparecimento de etches na superfície em geral, embora aparentemente a superfície não mostrasse sinais de oxidação ou qualquer outro tipo de reação química.

2º - Somente na região dos canais apareceram conjuntos de figuras de etches fig.(17).

Este resultado embora não tenha sido 100% repetitivo, foi obtido inúmeras vezes, o que nos leva a concluir que a presença de deslocamentos provavelmente dá origem a figuras de etches térmicos. Por outro lado, a formação de figuras de etches térmicos de maneira uniforme, sobre toda a superfície, só é obtida para amostras recém clivadas e portanto possuindo superfícies inicialmente limpas.



Figura 16

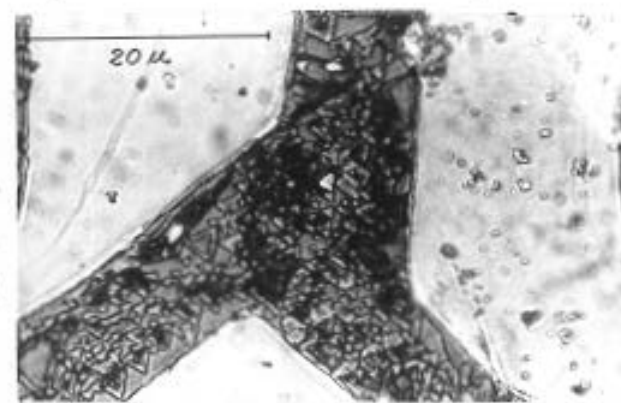


Figura 17

c - Embora não mostrando sinais evidentes de qualquer reação em sua superfície, o pré aquecimento de amostras em atmosferas ricas em O_2 tende a aumentar a tensão superficial das amostras uma vez que inibe o processo de formação geral de etches térmicos. Parece-nos viável acreditar que este comportamento tenha sua origem ligada a um fenômeno de adsorção de O_2 embora não tenhamos feito nenhuma medida para comprovar tal suposição.

2- 2- Densidade de Deslocações - Etch Químico.

Uma das técnicas utilizadas para identificar deslocações e medir sua densidade é a técnica de etching. Esta técnica consiste em submeter um cristal a um meio adequado que, agindo sobre os pontos de emergência das deslocações e defeitos, os caracteriza pela presença de orifícios de formas bem definidas denominadas etch, sendo a solução utilizada o "etchant". Esses orifícios devem ter dimensões tais que possibilitem seu reconhecimento por microscopia ótica.

A viabilidade experimental desse método de observação foi inicialmente demonstrada em LiF por V. Gilman ¹⁶ sendo, posteriormente, aplicada com sucesso, a inúmeros materiais.

O mecanismo de formação dos etches pressupõe que quando um cristal é submetido a ação de uma solução química, esta o ataca preferencialmente nos pontos em que existirem defeitos e descontinuidades. Consideremos, por exemplo, a velocidade \vec{v} de dissolução em um desses pontos. Essa velocidade pode ser decomposta em duas componentes normais entre si onde, uma delas é normal (\vec{v}_N) e a outra, tangencial (\vec{v}_T) à superfície.

Desta forma $\vec{v} = \vec{v}_N + \vec{v}_T$ onde, em geral $\vec{v}_T \gg \vec{v}_N$

Segundo Gilman, a formação de etches visíveis ao microscópio, só será possível se a velocidade de dissolução for tal que:

$$\vec{v}_N \geq 0.1 \vec{v}_T$$

Isto é conseguido introduzindo-se, na solução, impurezas com uma ação inibidora tal que limitem preferencialmente a velocidade v_T .

A otimização da solução a ser usada é feita, em geral, variando-se a concentração e tempo de imersão da amostra para um valor fixo de temperatura.

Em virtude da anisotropia direcional imposta a \vec{v}_T pela simetria cristalográfica da superfície, a base dos etches apresenta uma forma geométrica bem definida. Para o sistema cúbico, por exemplo, os etches pits serão pirâmides quadradas, nas faces (100) e triangulares nas faces (111).

É importante lembrar que, além dos pontos de emergência das deslocções, os de feitos pontuais presentes na superfície podem dar origem a etch pits.

Uma forma bastante segura de decidir quais os pits que realmente correspondem à deslocções, consiste em submeter, simultaneamente à ação do etchant, as duas superfícies obtidas por uma única clivagem. Dos pits formados, somente aqueles provenientes da mesma deslocção devem aparecer nas duas superfícies formando imagens simétricas.

Por simetria das figuras de etch é possível prever, dentro de certos limites, a direção da linha de deslocção, antes de esta atingir a superfície. É possível conhecer a configuração espacial das deslocções através da remoção gradual de camadas superficiais.

Neste trabalho, utilizamos como etchant, uma solução de Bromo-metanol 2%⁶. Para tanto amostras de GaSe com espessura de $\sim 10^{-1}$ mm foram clivadas e imediatamente

submetidas à solução, por períodos de tempo que variaram de 5 a 30 minutos. Os etches obtidos na superfície, foram, pirâmides triangulares, troncos de pirâmide, ou simplesmente figuras triangulares não profundas fig. (18).

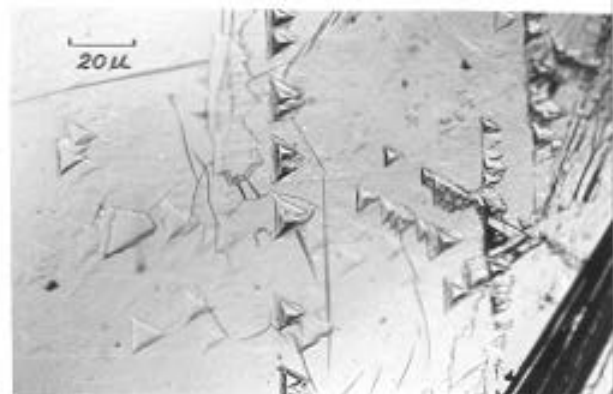
Tal resultado pode indicar, tanto o movimento de deslocamentos como a presença de outros defeitos.

Para verificar os etches que tinham sua origem em deslocamentos, foram montadas as séries de fotos da fig.(19). Essa série foi o resultado de uma busca cuidadosa nas duas superfícies criadas por u'a mesma clivagem e onde a correspondência de 95% entre as figuras de etch⁶ foi constatada.

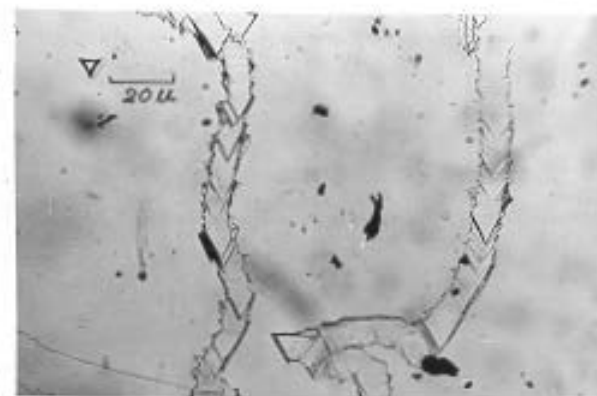
A densidade de deslocamentos calculada para as amostras que observamos, dá como resultado 2×10^2 deslocamentos/cm².

A fim de comprovar a eficiência dessa solução para revelar deslocamentos, deformamos as amostras, assegurando assim, a existência de deslocamentos. Uma das amostras foi cortada ao meio, sendo uma das partes dobrada e trazida novamente à posição inicial. Dessa forma, aumentamos sua densidade de deslocamentos, em relação à outra metade da amostra. Feito etching nas duas verificamos que ambas, ao contrário do que se esperava, apresentaram praticamente a mesma densidade de pits.

Isto talvez possa ser explicado se considerarmos que a deformação imposta à amostra tenha criado somente deslocamentos basais que não podem ser notadas pela obser

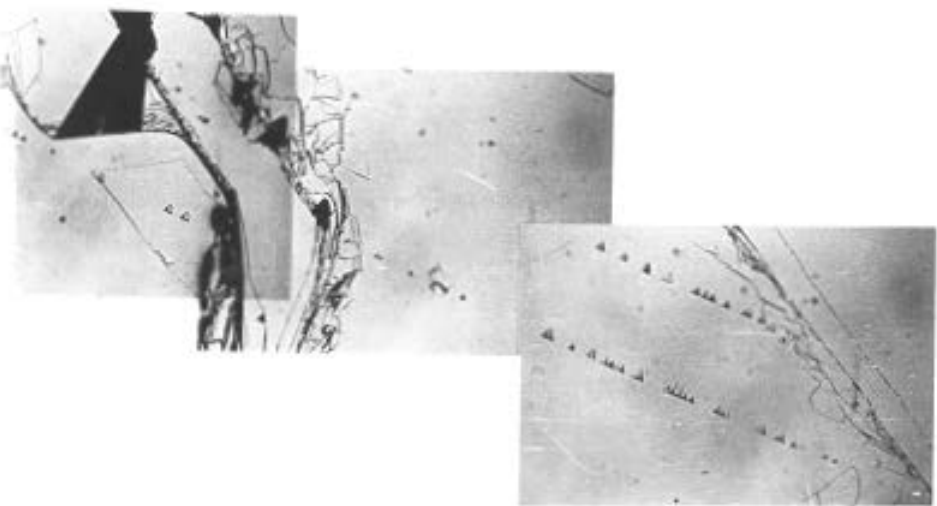


(a)



(b)

Figura 18



vação da superfície basal. Para verificar a efetividade da solução, para revelar outros tipos de defeitos pontuais, colocamos, numa lâmina de microscópio, uma amostra tendo uma das metades protegida com um vidro, deixando-se a outra exposta. A amostra foi então submetida a um "glow discharge" sob uma pressão de 10^{-3} Torr, durante cinco minutos.

Uma vez terminado este processo, a amostra foi imediatamente submetida à solução de bromo-metanol. Esperávamos que a parte do cristal onde devem ter sido introduzidos defeitos pontuais, por bombardeamento iônico, revelasse uma densidade de pits sensivelmente maior que a parte protegida. Entretanto, não foi observada nenhuma diferença marcante. Como durante o crescimento não foi tomada nenhuma precaução no sentido de evitar a formação de deslocamentos, podemos justificar o fato de termos chegado a um valor tão baixo de pits, considerando que a solução não seja 100% eficiente ou que grande parte das deslocamentos existentes no GaSe estejam contidas no plano basal.

Note-se no entanto que nosso procedimento coincide com o seguido por Willians, R. H.⁶ que determina 10^3 deslocamentos/cm² para cristais crescidos a partir do vapor.

3 - 2 - ORIENTAÇÃO DO PLANO BASAL.

Nesta seção estabelecemos um procedimento bastante simples para determinar a orientação do plano basal (plano de clivagem) dos cristais de GaSe crescidos pela técnica de Bridgman Vertical. Para tanto, utilizamo-nos das técnicas de raio X,

de etching e da observação da superfície por microscopia ótica.

Alguns autores relacionam o ângulo θ entre o eixo \bar{c} do GaSe e a direção de crescimento, com o formato dos cadinhos utilizados e sua posição no forno⁹. Nossa preocupação foi verificar a relação entre a orientação cristalográfica da superfície basal com a geometria de crescimento (mantida fixa) bem como com a variação do ângulo θ entre o plano de clivagem e a direção de crescimento.

2 - 3 - 1 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Quatro dos cristais crescidos, em condições idênticas, pela técnica de Bridgman Vertical foram utilizados.

Todos eles apresentavam superfícies de clivagem aproximadamente elípticas fig. (20). Em contraste com Cardetta, nós conseguimos monocristais apresentando planos de clivagem fazendo ângulos de 60° a 80° com o eixo do cadinho, embora tenhamos mantido constante a sua geometria de crescimento.

Desses cristais foram clivadas amostras aproximadamente elípticas e estas, após submetidas a um etching de bromo-metanol, foram posicionadas em placas de microscópio, de forma que o eixo maior e o menor da amostra ficassem paralelas aos respectivos lados maior e menor da placa, fig.(21).

Microfotografias dos etches obtidos foram tiradas, tomando-se o cuidado de que as mesmas não ficassem giradas em relação a posição da amostra.

Desta forma, os ângulos entre os lados das figuras de etch e o eixo maior da amostra puderam então ser determinadas.

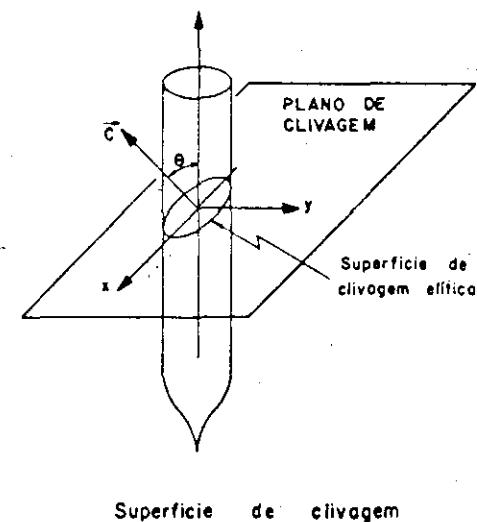


Figura 20

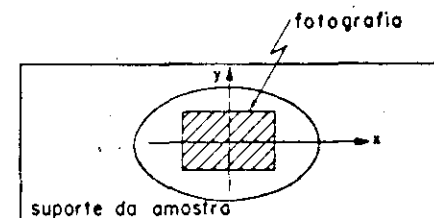


Figura 21

Após o etching, pelo menos cinco fotografias de cada cristal foram tomadas. De cada fotografia, os ângulos α_1, α_2 e α_3 , formados pelos lados A, B e C de cada etch triangular e o eixo maior da elipse, foram medidos. A média dos ângulos para cada cristal foi então calculada tendo o resultado indicado que o eixo x das elipses ficavam sempre ao longo de uma das medianas dos triângulos. Esta direção coincide também com a dos degraus de clivagem que por sua vez seguem direções cristalográficas bem definidas $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

As medidas de ângulo indicam $\alpha_1 \approx 30^\circ$, $\alpha_2 \approx 30^\circ$ e $\alpha_3 \approx 90^\circ (\pm 0,5^\circ)$.

Medidas similares foram feitas sobre cada um dos quatro cristais obtendo-se os mesmos resultados.

Os dados obtidos por esse processo foram confirmados pelo diagrama de Laue dos mesmos cristais.¹⁷

Os resultados assim obtidos, mostram três zonas retilíneas com grande densidade de pontos, caracterizando um sistema hexagonal. Estas zonas são formadas pelos planos $(10\bar{1}1)$. Nas zonas localizadas perpendicularmente às anteriores, é possível identificar alguns pontos que são associados com os planos $(\bar{1}2\bar{1}1)$, fig.(22).

CONCLUSÃO.

1 - As medidas feitas nas figuras de etch e os resultados mais precisos obtidos por raio X, indicam que a cinética de crescimento do cristal resulta uma orientação tal que as elipses de clivagem são formadas com o eixo menor ao longo da direção $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, que coincide com a de maior densidade atômica linear, no pla

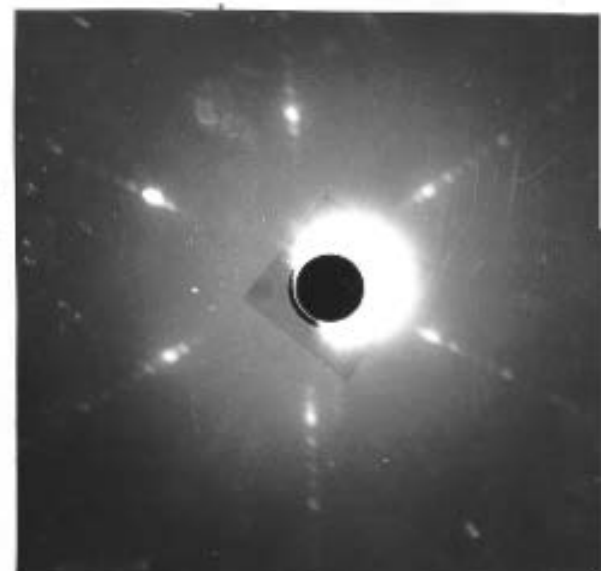


Figura 22

no basal, fig. (23).

O eixo maior, fica ao longo da direção. $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, com menor densidade atômica, e corresponde também a uma das direções seguidas pelos degraus de clivagem fig. (24).

2- Independente da orientação dos núcleos iniciais na ponta das ampolas, que se espera seja aleatória, o mecanismo de crescimento é tal que a direção de crescimento é sempre perpendicular à direção de maior densidade atômica (eixo menor).

3- A variação do ângulo θ que especifica a orientação do plano basal, depende da orientação do núcleo inicial predominante.

4- Independente dos vários ângulos θ encontrados entre o eixo \bar{c} e a direção de crescimento, é constante a orientação cristalográfica encontrada para o plano basal em relação a forma elítica da amostra.

5- A orientação da superfície pode ser imediatamente determinada através de uma simples observação de sua forma elítica, dispensando processos de orientação mais sofisticados e evitando-se, assim, possíveis danos na amostra relacionados à sua excessiva manipulação.

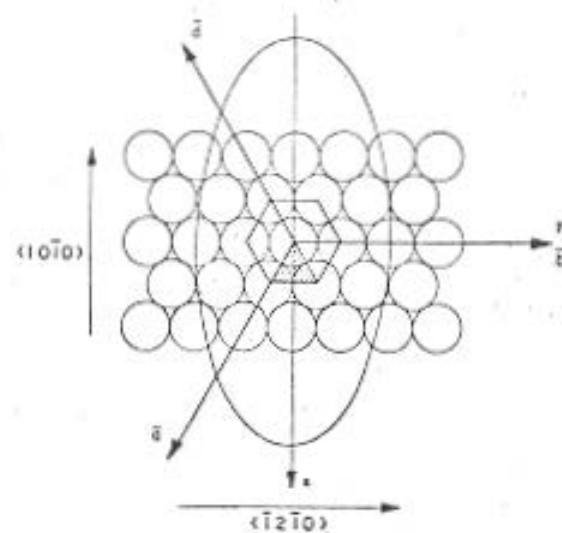


Figura 23



Figura 24

III - PROPRIEDADES ELÉTRICAS (*).

A fim de caracterizar os cristais de GaSe, obtidos em nosso laboratório e compará-los com os cristais crescidos por outros autores (anteriormente publicados), as dependências da resistividade elétrica e do coeficiente Hall com a temperatura, desses semicondutores, foram medidas.

Dos valores obtidos, calculou-se a mobilidade de portadores livres, bem como a energia de ativação do nível de impureza, responsável pela condutividade. Todas as amostras são do tipo p.

3 - 1 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

3 - 1 - 1 - Método de Van der Pauw.¹⁸

A escolha desse método deve-se ao fato de, através dele, podermos efetuar medidas tais como constante Hall e resistividade elétrica, em camadas de forma aleatória. Para isso algumas limitações são impostas, ou seja, as amostras devem ser homogêneas, de espessura uniforme, livres de buracos e contendo quatro contactos. Consideremos uma amostra fig.(25) com quatro contactos pontuais, M, N, O, P. Para uma corrente i_{MN} , aplicada entre dois contactos vizinhos M e N, a diferença de potencial correspondente $V_P - V_O$, permite determinar $R_1 = (V_P - V_O) / i_{MN}$.

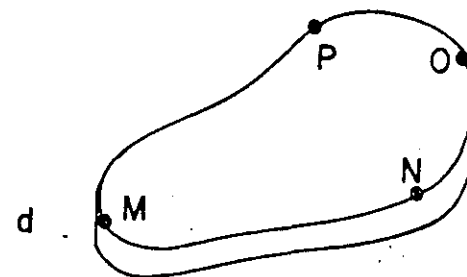


Figura 25

(*)- Nota do orientador: Agradecemos a Dra. Leone Gousskov, por haver assumido a orientação da candidata, nos trabalhos apresentados neste capítulo.

Sob a atuação da corrente i_{NO} entre os dois contactos N e O, podemos então de terminar $R = (V_M - V_P)/i_{NO}$.

Van der Pauw, mostra que a resistividade ρ do material, está relacionada a R_1 e R_2 pela relação:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \times \frac{R_1 + R_2}{2} f$$

d - espessura da amostra.

f - fator de correção que é função apenas de R_1/R_2 e cuja variação é dada a través da fig.(26).

Apliquemos agora uma indução magnética \vec{B} perpendicularmente ao plano da amostra. Para uma corrente i_{MO} , aplicada entre os contactos MO, teremos $(V_P - V_N)_0$, que é a diferença de potencial sem indução magnética, e $(V_P - V_N)_B$, para a diferença de potencial sob a aplicação, do campo magnético.

$$R_3(B) - R_3(O) = \Delta R = \frac{(V_P - V_N)_B - (V_P - V_N)_O}{i_{MO}}$$

A constante Hall R_H é obtida da relação:

$$R_B = \frac{d}{B} \Delta R$$

No caso mais simples, onde o número de portadores majoritários excede em muito o de portadores minoritários *eletrons*, para o GaSe crescido por Bridgman Vertical), são válidas as seguintes relações:

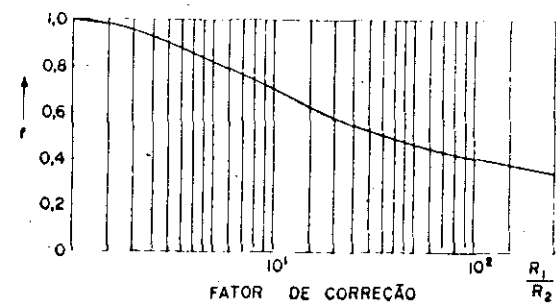


Figura 26

$$R_H \approx \frac{1}{pq}$$

$$\rho = \frac{1}{pq\mu_p}$$

p - densidade de buracos

q - carga do elétron

μ_p - mobilidade dos buracos

Os estudos de R_H e ρ em função da temperatura, permitem deduzir a variação de p e μ_p em função da temperatura.

3-1-2- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Todas as amostras estudadas, foram camadas obtidas por clivagem perpendicular ao eixo \vec{C} .

A maior dificuldade encontrada para a realização das medidas de transporte, foi a colocação de contactos de boa qualidade. Estes nem sempre apresentavam resultados reprodutíveis, tendo em vista sua fragilidade mecânica.

Algumas das tentativas realizadas foram com epoxy, evaporação de alumínio, liga de Ga e In. Finalmente os melhores contactos foram obtidos por difusão de In a 400°C, sob atmosfera inerte (mistura verde: $N_2 + H_2$), durante poucos minutos.

A difusão foi feita sobre a superfície de clivagem, sendo esta livre de qualquer tratamento mecânico ou químico. Os contactos foram complementados soldando fios de ouro aos pontos difundidos.

3-1-3 - DISPOSITIVO DE MEDIDAS:

A variação de temperatura entre 77°K e 300°K, foi obtida por meio de um criostato à nitrogênio líquido (Meric nº 7404.1).

Com este criostato fizemos medidas contínuas registrando a variação de tensão V_1 ou V_2 em função da temperatura indicada por um termopar Cu-Constantan, colocado perto da amostra. Foram feitas também medidas discretas usando o regulador de temperatura Air Liquid-Philips RD 4300.

Para obtenção dos dados, fig.(27), a corrente fornecida por uma fonte de corrente Keithley modelo 795 era dirigida à dois dos contactos da amostra através de um comutador que, por sua vez, aplicava a tensão dos outros dois contactos na entrada de um Eletrometro Keithley 616. O termopar de perto da amostra, era conectado numa das entradas de um registrador x y, enquanto que a outra era alimentada pela tensão de saída do Eletrometro possibilitando-nos o registro contínuo das grandezas de interesse, isto é, V_1 ou V_2 .

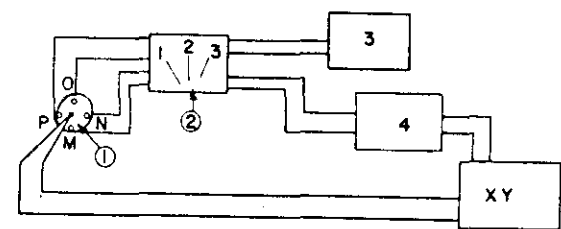
Através da caixa de contactos, foi-nos possível realizar, sucessivamente, as medidas de R_1 (posição 1), R_2 (posição 2) e R_3 (posição 3).

A indução magnética foi fornecida por um eletro-ímã da Varian nº 985111-07. A indução de trabalho foi de $0,8 \text{ Wb/m}^2$.

3 - 2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

3-2-1 - Controle dos Contactos:

Os contactos de In difundidos apresentaram, propriedades ohmicas à temperatura



Circuito de medida: (1) Amostra, (2) Caixa de contactos, (3) Fonte de corrente, (4) Eletrometro.

Figura 27

ambiente fig.(28), mas para $T < 100^{\circ}\text{K}$ a resistência das amostras aumenta e os contactos perdem a característica ohmica, tornando impossível a realização das medidas.

Nós abandonamos os outros tipos de contactos obtidos, tais como os de epoxy ou evaporação de alumínio, uma vez que sua resistência mecânica e a qualidade elétrica eram bastante inferiores.

Por outro lado, não conseguimos colocar contactos ao lado dos planos de clivagem como seria normal para o método de Van der Pauw. Esta dificuldade foi também encontrada pelos demais autores que também fizeram contactos sobre os planos da família (0001), no GaSe.

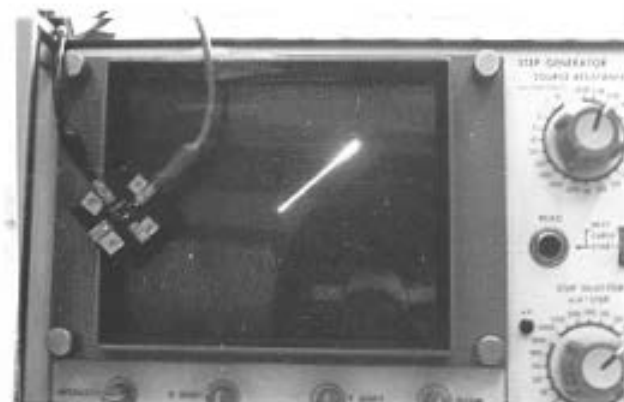
3-2-2- Variação da Resistividade ao Longo do Comprimento de um Cristal de GaSe, (300°K).

Aproveitando o cristal número IV, cujos planos de clivagem se estendem ao longo de seu comprimento, iniciamos o estudo da variação da resistividade ρ de cada camada do GaSe, em função de sua posição relativa à ponta de nucleação e à interiorização de cada camada, em relação ao cristal, ou seja:

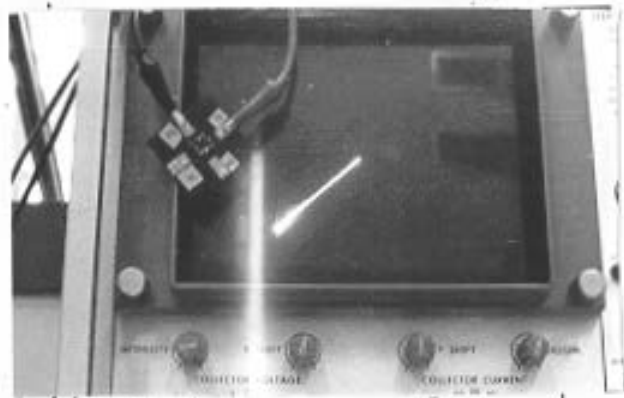
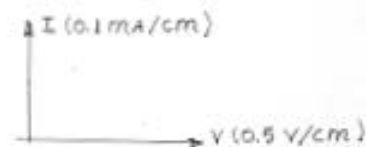
$$\rho = \rho(n, L), \quad (300^{\circ}\text{K}), \quad \text{fig. (29)}$$

n = número da camada ($n = 1 \dots 4$)

L = amostra ao longo do cristal ($L = a \dots d$)



(a) Direta



(b) Inversa

Figura 28

A espessura de cada camada era da ordem de 0,5 mm.

Cristal	L		a	b	c	d
	n					
IV	1		-	-	6,9	4,0
	2		$1,0 \times 10^1$	9,1	$1,5 \times 10^1$	6,7
	3		$1,4 \times 10^1$	7,6	$3,9 \times 10^1$	$1,1 \times 10^1$
	4		$1,5 \times 10^1$	$3,4 \times 10^1$	-	$7,5 \times 10^1$

Tabela I : Resistividade (Ω cm) das várias amostras.

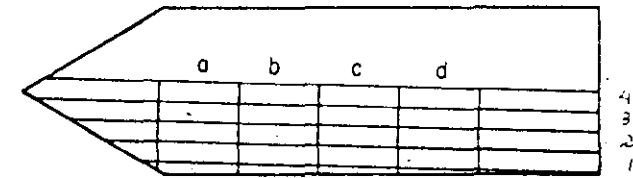
Os valores da tabela I, dão uma idéia da ordem de grandeza da resistividade ao longo do material, que é da ordem de $10^1 \Omega$ cm.

O erro mínimo do método de Van der Pauw pelo fato de os contactos, não serem pontuais pode ser estimado. Para nossas amostras este erro relativo seria da ordem de 10^{-2} , não explicando, portanto, as variações encontradas para ρ .

Desprezando-se o erro decorrente de as amostras serem anisotrópicas, podemos discutir os resultados obtidos.

As amostras retiradas da ponta do cristal ($L=a$), onde se dá a nucleação inicial, parecem mais homogêneas do que na extremidade. Por outro lado, nota-se uma diminuição da resistividade do centro do cristal para as bordas.⁽⁴⁾⁽¹⁾

Essas diferenças podem ser atribuídas tanto à inhomogeneidade nas concentrações de impurezas como as tensões mecânicas causadas pelas paredes do cadinho, agindo como fonte de deslocamentos.



$$\rho = \rho(L, n)$$

Figura 29

3 - 2 - 3 - RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DE T - EFEITO HALL.

A fig.(30), apresenta as variações de ρ em função de $1/T$, para três amostras não dopadas intencionalmente e para uma amostra dopada com zinco. As medidas a 77°K , não são apresentadas uma vez que, nesta temperatura, os contactos perdem o caráter ohmico, ocorrendo uma evolução lenta da curva característica, $I \times V$, com o tempo.

A fig.(31), mostra a evolução acima mencionada, observada na amostra IV-2a, após introduzida no nitrogênio líquido. Este fenômeno de relaxação extremamente lento, não existe mais, em torno de 1000K e a característica $I \times V$, torna-se linear. Por causa do baixo valor da mobilidade, e do ruído apresentado pelos contactos, não conseguimos obter um sinal de efeito Hall, a baixa temperatura.

Os valores da constante Hall, sobre as amostras IV - 2 e VII, e a dopada com Zn, assim como os valores da resistividade e da mobilidade deduzida estão apresentados na tabela II.

Cristal	Método	Dop.	$\rho(300^{\circ}\text{K})$ ($\Omega \text{ cm}$)	E_a (meV)	$R_H(300^{\circ}\text{K})$ (cm^3/c)	$\mu(300^{\circ}\text{K})$ ($\text{cm}^2/\text{v.s}$)	$\rho(300^{\circ}\text{K})$ (cm^{-3})
IV2a	Bridg.V	-	$1,0 \times 10^1$	118	-	-	-
IV2e	"	-	$1,0 \times 10^2$	144	$8,1 \times 10^2$	8	$7,7 \times 10^{15}$
VII	"	-	$2,8 \times 10^2$	100	$6,7 \times 10^3$	24	$9,3 \times 10^{14}$
III	"	Zn	$5,3 \times 10^1$	167	$8,0 \times 10^2$	15	$7,8 \times 10^{15}$

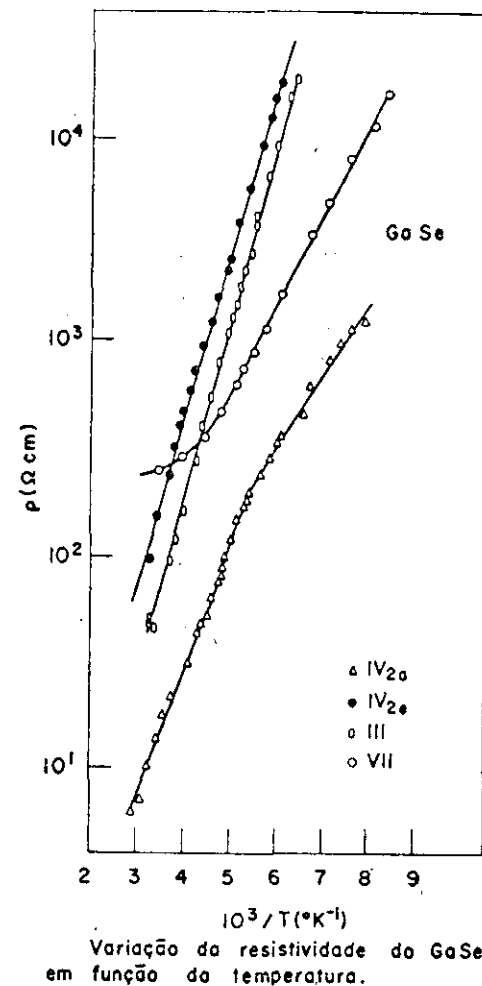


Figura 30

3 - 3 - DISCUSSÃO.

3 - 3 - 1 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO. - DENSIDADE DE PORTADORES.

Os resultados mais dispersos são encontrados para a energia de ativação dos níveis de defeitos responsáveis pelo transporte no GaSe.

Podemos verificar que as quatro curvas de resistividade da fig.(30), obedecem à relação $\rho = \rho_0 e^{E_a/KT}$, apresentando-se como uma reta, quando lançados em papel mono log. Através dessas curvas, pudemos deduzir as energias de ativação E_a da resistividade apresentadas na Tabela II.

Essas energias variam entre 100 meV e 167 meV, revelando níveis de impurezas bastante profundos.

Observe-se que a energia de ativação da resistividade, confunde-se com a do nível de impureza, se considerarmos desprezível a variação da mobilidade em relação à variação da temperatura.

A curva correspondente à amostra IV - 2 - a, apresenta duas inclinações diferentes. Tal comportamento está compatível com os resultados de Tatsuyama,¹⁹ que estabelece duas energias de ativação diferentes para a mesma amostra, em diferentes intervalos de temperatura.

Sobre as amostras não dopadas intencionalmente IV - 2a e IV - 2e, observa-se uma variação de um fator 10 sobre os valores da resistividade, dependendo da posição da amostra no cristal, fato este já discutido anteriormente.

A amostra VII, embora produzida com material de maior pureza, não mostra uma variação muito marcante da resistividade em relação às demais mas, por outro lado, apre-

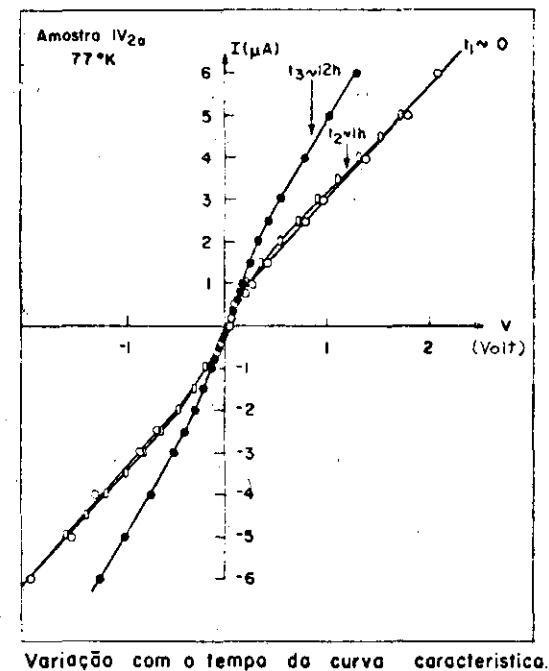


Figura 31

senta um fenômeno da saturação bem definido em torno da temperatura ambiente. Este fenômeno corresponde à ionização completa das impurezas. Então, nessa região temos $p = Na - Nd = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. As outras amostras não apresentam este fenômeno. Isto significa que a ionização completa de suas impurezas ocorreria a temperaturas mais altas e para valores de $Na - Nd$ maiores do que 10^{15} .

Presume-se que átomos divalentes tais como Zn, Cd, Cu, Sn, substituam os cations no GaSe formando níveis aceitadores. A amostra III dopada com Zn ao contrário do que se esperava não oferece resistividade muito inferior às puras. Isto nos leva a pensar, que se a densidade de átomos de Zn for maior do que a de defeitos residuais, a introdução desse átomos leva a efeito de compensação. A dificuldade de dopar cristais de GaSe, já foi mencionada por vários autores.

Ao mesmo tempo, a energia de ativação observada de 167 meV, não é muito diferente da E_a das amostras puras, e não pode ser considerada típica da impureza Zn.

A fim de estabelecer uma comparação entre nossos resultados e os apresentados na literatura, apresentamos a tabela III.

Ref.	Método	Dop.	$\rho(300^\circ\text{K})$ ($\Omega \text{ cm.}$)	E_a (meV)	$R_H(300^\circ\text{K})$ (cm^3/C)	$\mu_4(300^\circ\text{K})$ ($\text{cm}^2/\text{V.S}$)	$p(300^\circ\text{K})$ (cm^{-3})
20	Transporte	-	$1,3 \times 10^3$	270	$3,2 \times 10^4$	25	2×10^{14}
		Zn(10%)	2×10^2	160	5×10^3	25	$1,25 \times 10^{15}$
24	Bridgman	-	$4,2 \times 10^1$	120	$6,25 \times 10^2$	15	1×10^{16}
15	Bridgman	-	1×10^2		$1,75 \times 10^3$	17,5	$3,55 \times 10^{15}$
19	Bridgman	-	3×10^2	160	2×10^3	20	3×10^{15}
		-	3×10^3	260	1×10^5	33	6×10^{13}
21	Bridgman	-	$1,2 \times 10^1$	30	$4,15 \times 10^2$	35	$1,5 \times 10^{16}$
		Zn		140			
2	Czochralski	-	7×10^1	150	2×10^3	29	3×10^{15}
2	Zone refined		1×10^6	370			

Tabela III

As energias de ativação publicadas variam entre 30 meV e 370 meV, estando as observadas por nós, dentro dos limites desses autores. Podemos notar que as energias de ativação, dependem fortemente do nº de portadores do cristal estudado.

Para os cristais dopados com Zn, o valor de E_a observado por nós é de 167 meV, em boa concordância com as citações.^{20,21}

Valores das densidades de buracos p , a 300°K , tem também boa concordância com valores já publicados.

A origem dos níveis aceitadores no GaSe, é desconhecida podendo ser atribuída a

presença de impurezas ou defeitos de estrutura. A identificação desses defeitos para tentar reduzir a sua densidade, oferece um campo de pesquisa importante neste material.

3 - 3 - 2 - MOBILIDADE.

A mobilidade em estruturas laminares vem sendo pesquisada detalhadamente por R. Fivaz.^{20,22} Em seu trabalho, o autor demonstra e verifica experimentalmente que entre 200°K e 700°K, a mobilidade é controlada pela interação portador - fonon ótico, obedecendo à lei $\mu = aT^{-n}$ onde $n > 2$.

Os valores de μ , obtidos a 300°K sobre nossos cristais, estão de acordo com aqueles obtidos por R. Fivaz e E. Mooser,²⁰ sobre amostras semelhantes.

A fig.(32), reproduz os resultados publicados por esses autores e nós colocamos em termos de comparação os valores obtidos em nossas amostras IV-2e, III (dopada com Zn) e VII. A concordância é muito boa, podendo-se notar que a amostra VII, crescida com material puro, apresenta mobilidade superior às demais.

3- 3 - 3 - CONDUTIVIDADE TRANSVERSA (AO LONGO DO EIXO \bar{c})

Os compostos que cristalizam em forma laminar, são caracterizados por forte a anisotropia de propriedades elétricas em relação às direções cristalográficas. Até agora, os resultados obtidos para as propriedades de transporte de carga na direção \bar{c} , não levam a conclusões muito definidas. Vejamos os resulta

Curvas de mobilidade

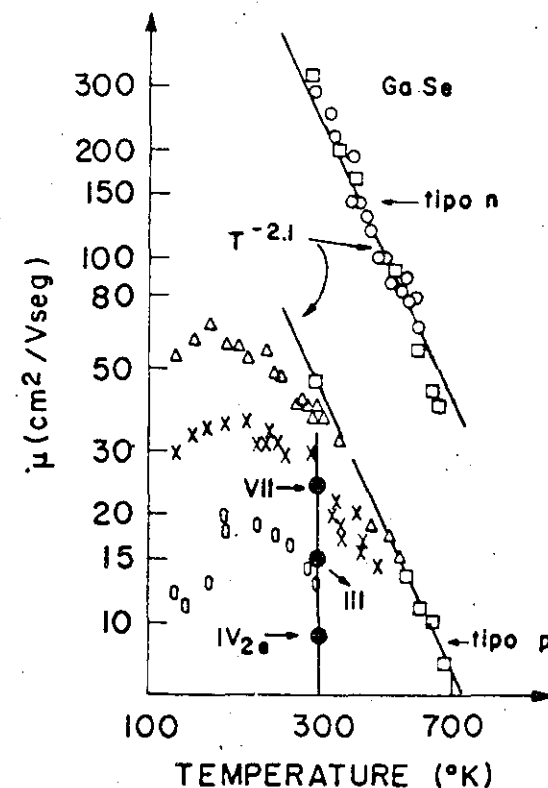


Figura 32

dos obtidos por diversos autores: C. Tatsuyama and al,^{1,9} mostraram que a energia de ativação da resistividade perpendicular às camadas, apresenta a mesma ordem de grandeza que a resistividade paralela sendo esta resistividade dez a cinquenta vezes mais fraca:

R.H. Tredgold et A Clark,^{2,3} mostraram que as condutividades paralela e perpendicular às camadas apresentam a mesma energia de ativação da ordem de 200 meV, para as amostras de GaSe tipo p e valores diferentes para amostras do tipo n, com E_z , energia de ativação na direção do eixo \bar{c} , superior a E_x , energia de ativação no plano \bar{c} .

Como foi mencionado anteriormente nossas medidas foram feitas exclusivamente ao longo do plano \bar{c} .

3 - 3 - 4 - CONCLUSÃO.

Os cristais de GaSe crescidos em nosso laboratório, apresentam resultados bastante compatíveis com os de outros autores no que se refere às propriedades de transporte de carga.

Isto torna óbvio que a qualidade dos cristais por nós obtidos é comparável à dos demais cristais obtidos por outros métodos e autores,

Este tipo de medida em nossas amostras teve como finalidade única a caracterização dos materiais crescidos. Indicamos como passo subsequente a este trabalho, uma pesquisa metódica que nos leve à identificação dos níveis de defeitos aceita

dores nos cristais de GaSe, que até hoje matêm origem desconhecida.

Observamos também que sendo muito reduzido o volume de dados sobre a condutividade transversa no GaSe, temos aí mais um campo de pesquisa em aberto.

IV - CONCLUSÃO.

Com este trabalho, instalou-se todo o equipamento necessário ao crescimento de cristais pela técnica de Bridgman Vertical e a caracterização de algumas de suas propriedades.

Cresceu-se monocristais de GaSe, utilizando-se a técnica de Bridgman Vertical.

Com o auxílio das técnicas de etching e raio x, obteve-se a orientação dos cristais crescidos em relação a geometria de crescimento.

- a direção de crescimento não é relacionada com a do eixo c, sendo a referência o ângulo entre essas duas direções.

- a direção de crescimento é sempre perpendicular ao eixo menor da elipse de clivagem do cristal ou seja, perpendicular à direção de maior densidade atômica $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$. Tais resultados permitem por simples observação, orientação imediata das amostras de GaSe sem a utilização de outros recursos.

Analisou-se o comportamento da superfície de clivagem deste material, quando submetido a tratamentos térmicos sob atmosferas variadas.

Como resultado, foram estabelecidos os limites de temperatura aos quais as amostras podem ser submetidas sem que suas superfícies apre

sentem alterações observáveis por microscopia ótica.

A caracterização elétrica das amostras foi obtida medindo-se a resistividade e efeito Hall em função da temperatura. Os valores das energias de ativação do nível aceitador, das densidades de portadores a 300^oK e de suas mobilidades foram determinados, discutidos e comparados aos valores encontrados por outros autores. A boa concordância desses dados mostra que a qualidade de nossos cristais é comparável a dos cristais crescidos por esses autores usando, às vezes, outros métodos.

O interesse no crescimento desses cristais não ficou limitado apenas ao Grupo de Crescimento de Cristais, onde a experiência adquirida permitiu a obtenção de nova família de cristais lamelares, o $Ga Se_x Te_{1-x}$. No Instituto, foram realizadas experiências de Luminescência e Efeito Raman sobre as amostras de GaSe e $Ga Se_x Te_{1-x}$, e no Culham Laboratory (Inglaterra), o Dr. Rutt também utiliza os cristais de GaSe crescidos na UNICAMP, em estudos de ótica não linear.

BIBLIOGRAFIA

- 1) - WILLIAMS R.H. The identification of non-basal dislocations in GaSe by the etch-pit technique. Materials Science, 5 (7): 566-572, 1970.
- 2) - FISCHER, G. e BREBNER, J.L. Electrical resistivity and Hall effect of single crystals of GaTe and GaSe. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23: 1363-1370, 1962.
- 3) - FISCHER, G. Speculation on the band structure of the layer compounds GaS and GaSe. Helvetica Physica Acta, 36: 317-333, 1963.
- 4) - WYCKOFF, RALF W.G.- Crystal structures 2^o ed New York, Interscience Publishers. 1965 v. 1, 1965
- 5) - SUZUKI, H. e MORI, R. Phase study on binary sistem Ga-Se. Japanese Journal of Applied Physics, 13 (3): 147-423, Mar. 1974.
- 6) - WILLIAMS, R.H. Chemical etching of dislocations in GaSe. Transactions of the Faraday Society, 66 (569): 1113-1118, May 1970.
- 7) - GUSEINOV, G.D. e RAMAZANZADE, A.M. Visualization of dislocations on basal planes of GaSe single crystals. Physica Status Solidi, 23: 461-465, 1967.

- 9) - CARDETTA, V.L. MANCINI, A.M. & RIZZO, A. Melt growth of single crystal ingots of GaSe by Bridgman-Stockbarger's method. Journal of Crystal Growth, 16: 183, 1972.
- 10)- _____, et al. Growth and habit of GaSe crystals obtained from vapour by various methods. Journal of Crystal Physics, 17: 155-161, 1972.
- 11)- KAMIMURA, H. & NAKAO, K. Band structures and optical properties of semiconducting layer compounds GaS and GaSe. Journal of the Physical Society of Japan, 24 (6) 1313-1325, June 1968.
- 12)- NEYE, J.F. Physical properties of crystals: Their representation by tensors and matrices. Oxford,arendon, 1969.
- 14)- JONES, D.W. Refractory Metal Crystals Growth Techniques: GOODMAN C.H.L. Crystal Growth: Theory and techniques. London Plenum Press, N.York, 1974 v. 1.
- 15)- DE WINTER, J.C. A growth technique and properties of GaSe. /S.L.P. Bell Telephone, 1970. 8f.

- 16)- GILMAN, J.J. & JOHNSTONS, W.G., Dislocations in lithium fluoride crystals
Solid State Physics, 13: 216-222, 1962.
- 17)- NUFFIELD, E.W. X-ray diffraction methods. New York, John Wiley & Sons
Inc, p 222, 1966.
- 18)- VAN DER PAUW, L.J. A method of measuring specific resistivity and Hall
effect of discs of arbitrary shape. Philips Research Reports, 13:1-9, 1958.
- 19)- TATSUYAMA, C. et al. Electrical and optical properties of GaSe.
Japanese Journal of Applied Physics, 10 (12): 1698-1703, Dec. 1971.
- 20)- FIVAZ R. & MOOSER, E. Mobility of charge carriers in semiconducting layer
structures. Physical Review, 163 (3): 743-755, Nov. 1967.
- 21)- VOITCHOVSKY, J.P. De la luminescence du GaSe. Lausanne, 1973. 16f.
These-Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.
- 22)- FIVAZ R. Instrument universel de mesure des effets galvanomagnétiques
dans les semiconducteurs. Helvetica Physica Acta, 36: 1052-1058, 1963.
- 23)- TREGOLD, R.H. & CLARK, A. Hopping conduction in gallium selenide single
crystals. Solid State Communications, 7 (21): 1519-1520, 1969.