

**JOELMA DE OLIVEIRA**

**MAPAS DO ESPAÇO RECÍPROCO DE FILMES FINOS DE CdTe/Si -  
O EFEITO DA TEMPERATURA DE CRESCIMENTO E ESPESSURA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2012

Aos meus pais e irmãos.

“Não, não pares! É graça divina começar bem. Graça maior é persistir na caminhada certa. Manter o ritmo... Mas a graça das graças é não desistir, podendo ou não, caindo, embora aos pedaços, chegar até o fim.”

Dom Hélder Câmara

## **AGRADECIMENTOS**

A toda a minha família que sempre esteve presente em todos os momentos apoiando e vibrando comigo a cada conquista.

Ao professor orientador Sukarno pela paciência, dedicação e grandioso apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, por ter acreditado que eu seria capaz de concretizar mais esta etapa de minha vida acadêmica. Muito obrigada!

Aos professores co-orientadores, Silvio e Maximiliano, pela contribuição dada para a realização deste trabalho.

Aos professores Marcelo Lobato e Winder do departamento de Física da UFV pela compreensão e solução de muitos contratemplos ocorridos durante estes anos de doutorado.

Ao professor Ângelo Malachias da UFMG pela colaboração nas medidas no LNLS.

Aos demais professores do Departamento de Física da UFV pela chance concedida para o meu aperfeiçoamento profissional e também como cidadã.

Ao Juca por seu companheirismo e incentivo durante estes anos.

Aos colegas da pós-graduação - sem os quais teria sido muito mais difícil chegar até aqui - pelas discussões e sugestões que muito contribuíram.

Aos colegas do Laboratório de Epitaxia da UFV por tornarem esse ambiente agradável, graças à amizade e cooperação.

Aos secretários do departamento de Física da UFV.

A todos os funcionários da UFV que, direta e indiretamente, me auxiliaram.

À UFV pela infra-estrutura que disponibilizou para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, FAPEMIG, ao CNPq e LNLS pelo apoio financeiro e/ou material.

A todos aqueles que, de certa forma, fazem parte de minha história.

## ÍNDICE

<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>ix</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO 2 - EPITAXIA.....</b>	<b>8</b>
2.1. Principais processos na cristalização epitaxial .....	9
2.2. Modos de crescimento em epitaxia .....	12
2.3. Técnicas de crescimento epitaxial.....	15
2.4. Sistema de vácuo.....	15
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS – SILÍCIO E TELURETO DE CÁDMIO.....</b>	<b>20</b>
3.1. Silício .....	21
3.1.1. Propriedades ópticas do Si.....	24
3.1.2. Propriedades elétricas do Si.....	26

3.2. Telureto de Cádmio .....	28
3.2.1. Propriedades térmicas do CdTe .....	34
3.2.2. Propriedades ópticas do CdTe .....	36
3.2.3. Propriedades elétricas do CdTe .....	39
<b>CAPÍTULO 4 - DEFEITOS ESTRUTURAIS .....</b>	<b>43</b>
4.1. Defeitos pontuais .....	44
4.1.1. Vacâncias, <i>self</i> -intersticial e impurezas substitucional e intersticial .....	46
4.1.2. Defeito Schottky .....	47
4.1.3. Defeito Frenkel .....	48
4.1.4. Defeito <i>antisite</i> .....	48
4.2. Defeitos lineares – Deslocamentos .....	49
4.2.1. Deslocamento de borda .....	51
4.2.2. Deslocamento em espiral .....	53
4.3. Defeitos planares .....	54
4.3.1. Contorno de grãos .....	55
4.3.2. Falhas de empilhamento .....	57
4.3.2.1. Contorno antifases .....	58
4.3.2.2. <i>Twins</i> .....	62
<b>CAPÍTULO 5 - HETEROEPITAXIA DE CdTe/Si .....</b>	<b>66</b>
5.1. Crescimento de CdTe sobre Si .....	67
<b>CAPÍTULO 6 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>78</b>
6.1. Epitaxia por feixe molecular .....	79
6.1.1. Fenômenos de superfície em <i>MBE</i> .....	80
6.1.2. Processo de evaporação - células de efusão em <i>MBE</i> .....	81
6.1.3. Sistema de crescimento por <i>MBE</i> .....	83
6.1.4. Processamento das amostras .....	86
6.1.4.1. Preparação dos substratos .....	86
6.1.4.2. Operação do sistema para o crescimento dos filmes de CdTe .....	87
6.2. Microscopia de força atômica .....	88

6.2.1. Componentes básicos .....	89
6.2.2. Funcionamento.....	90
6.2.3. Modos de operação e formação de imagens .....	92
6.2.3.1. Modo contato .....	92
6.2.3.2. Modo não-contato .....	93
6.2.3.3. Modo intermitente .....	93
6.2.4. Caracterização morfológica .....	96
6.3. Difração de raios X .....	97
6.3.1. Espaço recíproco .....	97
6.3.1.1. Equações de Laue.....	98
6.3.1.2. Lei de Bragg.....	101
6.3.1.3. Esfera de Ewald.....	102
6.3.2. Reflexões simétricas e assimétricas .....	104
6.3.3. Caracterização estrutural – Linha <i>XRD2</i> .....	106
6.4. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.....	111
6.4.1. Componentes básicos .....	113
6.4.2. Modos de operação e formação de imagens .....	115
6.4.3. Caracterização dos defeitos por <i>HRTEM</i> .....	119
<b>CAPÍTULO 7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>121</b>
7.1. Microscopia de força atômica.....	122
7.2. Mapas do espaço recíproco.....	125
7.2.1. Efeito da espessura dos filmes .....	125
7.2.2. Efeito da temperatura de crescimento .....	132
7.3. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.....	137
<b>CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>145</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>148</b>



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação dos medidores de pressão conforme a propriedade física envolvida e o tipo de pressão .....	18
Tabela 3.1 - Principais propriedades optoeletrônicas e físico-químicas do Si.....	28
Tabela 3.2 - Principais propriedades optoeletrônicas e físico-químicas do CdTe.....	41
Tabela 4.1 - Tipos de defeitos cristalinos.....	44
Tabela 7.1 - Amostras estudadas com suas respectivas espessuras e temperaturas de crescimento.....	122

## LISTA DE FIGURAS

<b>CAPÍTULO 2 - EPITAXIA.....</b>	<b>8</b>
Figura 2.1 - Principais processos relacionados com o crescimento epitaxial, em diferentes períodos de tempo de cristalização: (a) – antes de o crescimento começar, (b) – período de nucleação, (c) – estágio inicial da epitaxia com uma camada fina crescida e (d) – desenvolvimento do processo de crescimento .....	11
Figura 2.2 - Desenho esquemático dos modos de crescimento <i>VW</i> , <i>FM</i> e <i>SK</i> .....	13
Figura 2.3 - Ilustração esquemática das duas situações de crescimento correspondentes ao modo <i>SF</i> :(a) – átomos adsorvidos diretamente nas bordas dos degraus; e (b) - nucleação nos terraços e nos filmes, podendo crescer nos modos <i>FM</i> ou <i>SK</i> .....	14
Figura 2.4 - Diferentes tipos de bombas de vácuo e as suas correspondentes faixas de pressão de operação.....	17
<b>CAPÍTULO 3- MATERIAIS – SILÍCIO E TELURETO DE CÁDMIO .....</b>	<b>20</b>
Figura 3.1 - Vista do topo e lateral da estrutura de superfície (com terraços e degraus monoatômicos) de Si(111) monocristalino .....	24
Figura 3.2 - Estrutura de banda eletrônica do Si nas principais direções de simetria	25
Figura 3.3 - Coeficientes de absorção de alguns materiais, inclusive os do Si .....	26
Figura 3.4 - Mobilidade Hall dos elétrons em função da temperatura medida em amostras de Si. ....	27

Figura 3.5 - Célula unitária do CdTe na estrutura esfalerita. ....	30
Figura 3.6 - Representação esquemática da estrutura wurtzita hexagonal.....	31
Figura 3.7 - Diagrama de fase P–T da liga CdTe - limite de três-fases nas pressões de vapor do Cd e Te coexistindo em equilíbrio com o CdTe sólido e líquido.....	36
Figura 3.8 - Estrutura de banda eletrônica do CdTe nas principais direções de simetria .....	37
Figura 3.9 - Coeficientes de absorção do CdTe, medidos na temperatura de 300 K..	38
Figura 3.10 - Mobilidade Hall dos elétrons em função da temperatura medida em quatro regiões de um lingote de CdTe. 1: região interna; 2 e 3: regiões intermediárias; e 4: região periférica.....	39
Figura 3.11 - Mobilidade Hall dos buracos em função da temperatura em CdTe.....	40
<b>CAPÍTULO 4 - DEFEITOS ESTRUTURAIS .....</b>	<b>43</b>
Figura 4.1 - Representação das posições atômicas evidenciando os principais defeitos pontuais em uma estrutura cristalina.....	45
Figura 4.2 - Esquema dos defeitos pontuais em cristais monoatômicos e compostos cristalinos.....	47
Figura 4.3 - Desenho esquemático do vetor $\vec{l}$ e as etapas de definição do vetor $\vec{b}$ de um defeito de deslocamento .....	50
Figura 4.4 - Desenho esquemático de um deslocamento de borda em um monocristal com indicação da linha de deslocamento.....	52
Figura 4.5 - Deslocamento de borda em CdTe.....	52
Figura 4.6 - Desenho esquemático de um deslocamento em espiral de um monocristal. (a): corte do cristal e deslocamento das metades; (b): planos atômicos espiralados em torno da linha de deslocamento; e (c): vetor Burgers $\vec{b}$ .....	53
Figura 4.7 – Contorno de grãos de baixo e alto ângulo. ....	55
Figura 4.8 - Representação esquemática de contorno de grãos de baixo ângulo de inclinação em uma estrutura cúbica simples .....	56
Figura 4.9 - Representação esquemática de um contorno antifase .....	58
Figura 4.10 - Representação esquemática de deslocamentos perfeitos e parciais.....	60
Figura 4.11 - Representação esquemática de contornos antifase esfalerita .....	61

Figura 4.12 - Representação esquemática de um grão que é um <i>twinn</i> originado por uma rotação.....	62
Figura 4.13 - Representação esquemática de um defeito <i>twinn</i> , em determinado cristal, com plano <i>twinn</i> (101).....	63
Figura 4.14 - Diagrama esquemático de um <i>twinn</i> em um composto de dois átomos diferentes .....	63
Figura 4.15 - Micrografia por <i>HRTEM</i> de defeitos <i>twinn</i> lamelares em CdTe (111)/Si(100).....	65

## **CAPÍTULO 5 - HETEROEPITAXIA DE CdTe/Si.....66**

Figura 5.1 - Imagem, por contraste-Z de alta resolução ao longo da direção $[1\bar{1}0]$ , da interface de CdTe(111)B/Si(111) (Figuras 1(a) e Figura 1(b)) e uma sequência de empilhamento para as duas orientações possíveis das camadas epitaxiais (Figura 1(c) e Figura 1(d)).....	71
---	----

## **CAPÍTULO 6 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....78**

Figura 6.1- Ilustração esquemática dos fenômenos de superfície do substrato durante o crescimento epitaxial por MBE.....	81
Figura 6. 2 - Sistema de crescimento por MBE construído na UFV. ....	83
Figura 6. 3 – Representação esquemática das principais partes do sistema de crescimento por MBE.....	84
Figura 6.4 - Representação esquemática dos principais componentes de um microscópio de força atômica.....	89
Figura 6.5 - Representação básica do funcionamento do microscópio de força atômica .....	90
Figura 6.6 - Forças de interação entre a ponta e a superfície da amostra em função da separação entre elas.....	91
Figura 6.7 - Imagem dimensional, por <i>AFM</i> , do Si(111) passivado com hidrogênio.95	
Figura 6.8 - Imagem tridimensional, por <i>AFM</i> , da mesma amostra, cuja imagem é exibida na Figura 6.7.....	95
Figura 6.9 - Ilustração esquemática do microscópio NTEGRA do Laboratório de Nanoscopia da UFV. ....	96

Figura 6.10 - Difração a partir de uma fila de átomos ao longo do eixo x em (a). Direções dos feixes incidentes e difratados e diferença de caminho entre os feixes difratados expressas em notação vetorial em (b). .....	99
Figura 6.11 - Três cones de Laue representando as direções dos feixes difratados a partir de uma fila de átomos ao longo do eixo x para as ordens de difração $n_x = 0, 1$ e $2$ .....	100
Figura 6.12 - Desenho esquemático dos vetores $(\vec{s} - \vec{s}_0)$ e $\vec{g}$ para a determinação da forma vetorial da lei de Bragg .....	102
Figura 6.13 - Esfera de Ewald. ....	103
Figura 6.14 - Arranjo esquemático da varredura $\theta-2\theta$ simétrica para um monocristal .....	105
Figura 6.15 - Arranjo esquemático da varredura $\theta-2\theta$ assimétrica para um monocristal .....	106
Figura 6.16 - Esquema dos equipamentos da linha XRD2 .....	107
Figura 6.17 - Espelho de raios X (a) e monocromador sagital (b) da linha XRD2. .	108
Figura 6.18 - Difratorômetro da marca HUBER, que compõe a linha XRD2 do LNLS .....	109
Figura 6.19 - Representação esquemática do difratorômetro da linha XRD2 do LNLS .....	109
Figura 6.20 - Representação esquemática do espaço recíproco com realce para as reflexões assimétrica (113) em (a) e simétrica (222) em (b). ....	111
Figura 6.21 - Diagrama esquemático dos principais componentes do microscópio eletrônico de transmissão .....	114
Figura 6.22 - Imagem do silício, por <i>HRTEM</i> , observado no eixo de zona cristalográfico [110] .....	118
Figura 6.23 - Microscópio para <i>HRTEM</i> do <i>LNNano</i> do <i>LNLS</i> . ....	119
<b>CAPÍTULO 7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>121</b>
Figura 7.1 - Imagens por AFM da amostra de CdTe/Si(111) com espessura de 900 nm a 300 °C. ....	123
Figura 7.2 - Imagens por AFM da amostra de CdTe/Si(111) com espessura de 900 nm a 400 °C. ....	123

Figura 7.3 - Imagens por <i>AFM</i> da amostra de CdTe/Si(111) com espessura de 50 nm a 400 °C. ....	124
Figura 7.5 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) da amostra de 500 nm de espessura, crescida a 300 °C.....	126
Figura 7.4 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) da amostra de 50 nm de espessura, crescida a 300 °C.....	126
Figura 7.6 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) da amostra de 900 nm de espessura, crescida a 300 °C.....	127
Figura 7.7 - Intensidades dos picos da amostra de 50 nm (300 °C).....	128
Figura 7.8 - Intensidades dos picos da amostra de 500 nm (300 °C).....	128
Figura 7.9 - Mapa do espaço recíproco criado a partir de medidas mais detalhadas da amostra de 50nm (300 °C) na região próxima ao pico 2. ....	129
Figura 7.10 - Mapa do espaço recíproco criado a partir de medidas mais detalhadas da amostra de 500 nm (300 °C) na região próxima do pico 2. ....	130
Figura 7.12 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão simétrica (222) da amostra de 500 nm de espessura, crescida a 300 °C. ....	131
Figura 7.11 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão simétrica (222) da amostra de 50 nm de espessura, crescida a 300 °C. ....	131
Figura 7.13 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) da amostra de 50 nm de espessura, crescida a 350 °C.....	133
Figura 7.14 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) da amostra de 50 nm de espessura, crescida a 400 °C.....	134
Figura 7.15 - Intensidades dos picos da amostra de 50 nm (350 °C).....	134
Figura 7.16 - Intensidades dos picos da amostra de 50 nm (400 °C).....	135
Figura 7.17 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) amostra de 500 nm de espessura, crescida a 350 °C. ....	136
Figura 7.18 - Imagem por <i>HRTEM</i> da interface do filme de CdTe/Si(111). ....	138
Figura 7.19 - Imagem por <i>HRTEM</i> de um defeito <i>twin</i> presente no filme de CdTe/Si(111). ....	139
Figura 7.20 - Imagem por <i>HRTEM</i> de um defeito duplo <i>twin</i> no filme de CdTe/Si(111). ....	140
Figura 7.21 - Imagem por <i>HRTEM</i> de um defeito duplo <i>twin</i> originando na interface filme/substrato de CdTe/Si(111).....	141

Figura 7.22 - Imagem por <i>HRTEM</i> de um contorno de grãos no filme de CdTe/Si(111). .....	142
Figura 7.23 - Modelo atômico de um duplo <i>twinn</i> em CdTe em (a) e a simulação de uma imagem por <i>HRTEM</i> deste defeito em (b). Comparação do modelo e da imagem simulada com a imagem por <i>HRTEM</i> experimental do duplo <i>twinn</i> em (c).....	144

## RESUMO

OLIVEIRA, Joelma de, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2012. **Mapas do espaço recíproco de filmes finos de CdTe/Si – O efeito da temperatura de crescimento e espessura.** Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Coorientadores: Silvio da Costa Ferreira Júnior e Maximiliano Luis Munford.

Filmes finos de telureto de cádmio (CdTe) vêm sendo investigados por vários anos por possuírem propriedades semicondutoras apropriadas para muitas aplicações, a exemplo da fabricação de dispositivos optoeletrônicos como sensores de radiação eletromagnética. Embora muito importante tecnologicamente, o crescimento de CdTe/Si(111) é um grande desafio em razão, principalmente, da grande diferença de parâmetro de rede entre eles (19%, aproximadamente). Considerando a importância dos filmes de CdTe, este trabalho teve como objetivo investigar a qualidade desses filmes crescidos sobre substratos de silício (Si) com orientação (111) passivados com hidrogênio. Nesta investigação, foi analisado o efeito da temperatura de crescimento e da espessura na qualidade estrutural dos filmes. As amostras foram crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular e caracterizadas pelas técnicas de microscopia de força atômica, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. As imagens por microscopia de força atômica evidenciaram que o aumento da temperatura do substrato e da espessura dos filmes ocasiona incremento na rugosidade da superfície das amostras. Mapas do espaço recíproco em torno das reflexões (222) e (113) mostram picos associados a defeitos estruturais. A densidade de defeitos aumenta com a espessura, mas diminui quando a temperatura de crescimento é aumentada. As imagens por microscopia eletrônica de transmissão de



alta resolução mostram que os defeitos mais comuns, independente da temperatura de crescimento, foram o *twin* e o duplo *twin*. Os resultados obtidos mostram que, simulações de espalhamento de raios X, utilizando como ponto de partida modelos dos defeitos identificados por microscopia eletrônica, podem permitir a utilização de mapas do espaço recíproco para a quantificação da densidade de defeitos e, possivelmente, a identificação dos defeitos presentes em filmes finos através da comparação com os mapas de raios X medidos.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, Joelma de, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2012. **Reciprocal space maps of CdTe/Si thin films – The effect of growth temperature and thickness.** Adviser: Sukarno Olavo Ferreira. Co-Advisers: Silvio da Costa Ferreira Júnior and Maximiliano Luis Munford.

Thin films of cadmium telluride (CdTe) have been investigated for several years because they have semiconductor properties adequate for many uses, for example, manufacturing of optoelectronic devices as electromagnetic radiationsensors. Despite being very technologically important, growth of CdTe/Si(111) is especially challenging because of the great difference of lattice parameter among them (approximately 19%). By considering the importance of CdTe films, the objective of this work was to investigate the quality of those films grown on silicon (Si) substrate with orientation (111) and passivated with hydrogen. This investigation analyzed the effect of growth temperature and thickness in the quality of the films. The samples were grown by molecular beam epitaxy and characterized by atomic force microscopy, x-rays diffraction and high-resolution transmission electron microscopy. Images by atomic force microscopy evidenced that the increase in the temperature of the substrate and in the thickness of the films increase surface roughness of the samples. Reciprocal space maps around the reflections (222) and (113) show peaks associated to structural defects. Density of defects increases with thickness but is reduced when growth temperature is increased. Images by high-resolution transmission electron microscopy show that the most common defects, regardless

growth temperature, were *twin* and *double twin*. The results evidenced that simulation of x-ray scattering using models of the defects identified by electronic microscopy as a starting point may allow the use of reciprocal space maps for quantification of defect density and, possibly, the identification of defects in thin films, by comparing them with maps of measured x-rays.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A sociedade moderna está cada vez mais dependente de dispositivos com alta qualidade e eficiência, baseados em materiais semicondutores. Assim, as indústrias microeletrônicas têm mostrado grande interesse em pesquisas sobre o assunto, incluindo, com muito mérito, aquelas voltadas para o desenvolvimento de dispositivos construídos com filmes epitaxiais de telureto de cádmio (CdTe) sobre substratos de silício (Si).

O Si é considerado o mais importante dos substratos, pois tem aplicações em processamento de circuitos integrados e permite a combinação (heteroepitaxia) com outros materiais. Além disso, este semicondutor está disponível em *wafers* de grande área com alta perfeição estrutural e baixo custo.

Contrariamente, o CdTe está disponível em *wafers* de grande área com alta qualidade e a preços viáveis. No entanto, como suas propriedades beneficiam a eficácia dos aparelhos que o empregam, crescer filmes de CdTe, epitaxialmente, está sendo a alternativa. Por apresentar versatilidade, o CdTe é utilizado, por exemplo, na fabricação de dispositivos optoeletrônicos [1,2] como sensores de radiação eletromagnética, figurando, entre eles, as células fotovoltaicas e os arranjos híbridos para a detecção de radiações X, gama e infravermelha [3].

Para obter dispositivos de alta qualidade e eficiência, é necessária a utilização de filmes semicondutores com propriedades adequadas que, por vezes, são afetadas por defeitos.

Os defeitos desempenham papel importante no comportamento químico e físico de um sólido e, por este motivo, centros tecnológicos estão explorando e, até mesmo, tentando suprimir o efeito dos defeitos sobre as propriedades conferidas a esse material. Por conseguinte, o avanço tecnológico deve-se, em grande parte, à compreensão e manipulação de defeitos em materiais inorgânicos [4].

Geralmente, os defeitos têm efeito prejudicial tanto sobre o funcionamento eficiente e estável de dispositivos optoeletrônicos quanto sobre a processabilidade dos filmes epitaxiais.

Filmes epitaxiais de alta qualidade podem, em princípio, ser produzidos por técnicas que permitem maior controle dos parâmetros de crescimento – temperatura, pressão do sistema, tempo e taxa de deposição. Entre as principais técnicas utilizadas na produção de camadas com alta qualidade podem ser citadas, por exemplo, a epitaxia por feixe molecular (comumente conhecida como *Molecular Beam Epitaxy – MBE*) e a epitaxia a partir da fase de vapor químico metalorgânicos (*Metalorganic Chemical Vapor Phase Epitaxy – MOVPE*).

Obviamente, os parâmetros anteriormente referidos interferem na morfologia e, conseqüentemente, nas propriedades ópticas e elétricas dos filmes epitaxiais. É sabido que a morfologia (superficial e estrutural) dos filmes é um dos aspectos considerados como imprescindíveis na eficiência dos dispositivos.

Considerando, então, a importância dos filmes de CdTe para a optoeletrônica e sua facilidade de obtenção por métodos relativamente baratos somada às peculiaridades do Si, este trabalho teve como objetivo investigar os defeitos estruturais em filmes finos de CdTe crescidos sobre substratos de Si(111) passivado com hidrogênio. Nesta investigação, foram analisados o efeito da temperatura de crescimento nos filmes e o efeito da espessura deles.

A análise dos efeitos mencionados foi feita por meio da caracterização morfológica e estrutural dos filmes finos de CdTe/Si(111), crescidos pela técnica de *MBE*. A caracterização morfológica contou com imagens por microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy – AFM*), ao passo que, para caracterização estrutural, foram utilizadas a técnica de difração de raios-X (*X-ray Diffraction – XRD*) coplanar, valendo-se de mapas do espaço recíproco correspondente

às varreduras  $\theta - 2\theta$  simétrica (222) e assimétrica (113); e a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High-resolution transmission electron microscopy – HRTEM*).

Esta tese está organizada de tal maneira que, inicialmente, no **capítulo 2** é apresentada uma revisão bibliográfica sobre epitaxia (principais processos na cristalização epitaxial, modos e técnicas de crescimento e sistema de vácuo). Ainda, continuando com a revisão bibliográfica, as aplicações, estrutura, ligação e propriedades ópticas e elétricas do Si e do CdTe são expostas no **capítulo 3**. Os principais defeitos estruturais (pontuais, lineares e planares), revistos na literatura, são descritos no **capítulo 4**. O **capítulo 5** traz os principais trabalhos envolvendo a heteroepitaxia (CdTe sobre os substratos de Si em várias orientações), por diversas técnicas e procedimentos, enfatizando as características estruturais dos filmes de CdTe. O **capítulo 6** é destinado aos métodos experimentais adotados neste trabalho (técnica de crescimento e de caracterização morfológica e estrutural). Os resultados e as discussões são apresentados no **capítulo 7**. Finalmente, as conclusões e as perspectivas encontram-se no **capítulo 8**.

## CAPÍTULO 2

### EPITAXIA

A palavra epitaxia é de origem grega, em que *epi* = sobre e *táxis* = ordenação. Em 1928, a partir de revisões sobre o fenômeno do crescimento natural e estudos dos dados estruturais obtidos por difração de raios X, as condições para um crescimento orientado foram estabelecidas, bem como dada uma definição mais específica à palavra [5].

Tudo começou, porém, no século XIX, quando mineralogistas notaram que duas espécies diferentes de cristais ocorreram naturalmente juntas com alguma relação definida e orientação única, conforme revelado por suas formas externas [6]. Tais observações instigaram os pesquisadores a reproduzir o efeito artificialmente, e o primeiro registro de uma tentativa de sucesso ocorreu em 1836 [7].

Ainda com relação às condições de crescimento, especificamente, a epitaxia só ocorre quando a sobreposição de átomos ou moléculas envolver o paralelismo de dois planos com parâmetros de rede idênticos ou quase-idênticos. Assim, a epitaxia é definida como um processo de crescimento de um filme sólido sobre um substrato cristalino, onde os átomos do filme crescido imitam o arranjo dos átomos do substrato.

Mais tarde, dados experimentais indicaram ainda que, para a epitaxia ocorrer, a diferença de parâmetros de rede dos materiais do substrato e do filme crescido não deveria exceder 15%. A relação envolvendo esses parâmetros é matematicamente

dada por  $100(a_f - a_s)/a_s$ ; em que  $a_s$  e  $a_f$  são as constantes do parâmetro de rede do substrato e do filme, respectivamente [8]. Embora o telureto de cádmio (CdTe) e o silício (Si) – materiais utilizados neste trabalho e tratados no capítulo 3 – apresentem grande diferença de rede, a epitaxia é possível.

É fato que, em se tratando de tecnologia de filmes finos, a epitaxia é de grande importância, mas especialmente importante é a heteroepitaxia – crescimento epitaxial de um filme sólido diferente do cristal do substrato no que diz respeito à sua composição química, ou seja, crescimento de heteroestruturas.

É sabido que o crescimento epitaxial é uma das mais relevantes técnicas utilizadas para a fabricação de vários aparelhos ópticos e eletrônicos tecnologicamente de ponta; mais recentemente, vem contribuindo para o desenvolvimento de estruturas que apresentam efeitos quânticos, como, por exemplo, os pontos quânticos. A qualidade, o desempenho e o tempo de duração desses aparelhos são determinados pela pureza, perfeição estrutural e homogeneidade das camadas epitaxiais. Como serão aludidos neste trabalho, para a obtenção de uma camada epitaxial de alta qualidade alguns fatores devem ser levados em conta (capítulo 5). A seguir, os principais processos envolvidos na cristalização epitaxial, os modos e as técnicas de crescimento epitaxial são apresentados, bem como o sistema de vácuo requerido por essas técnicas.

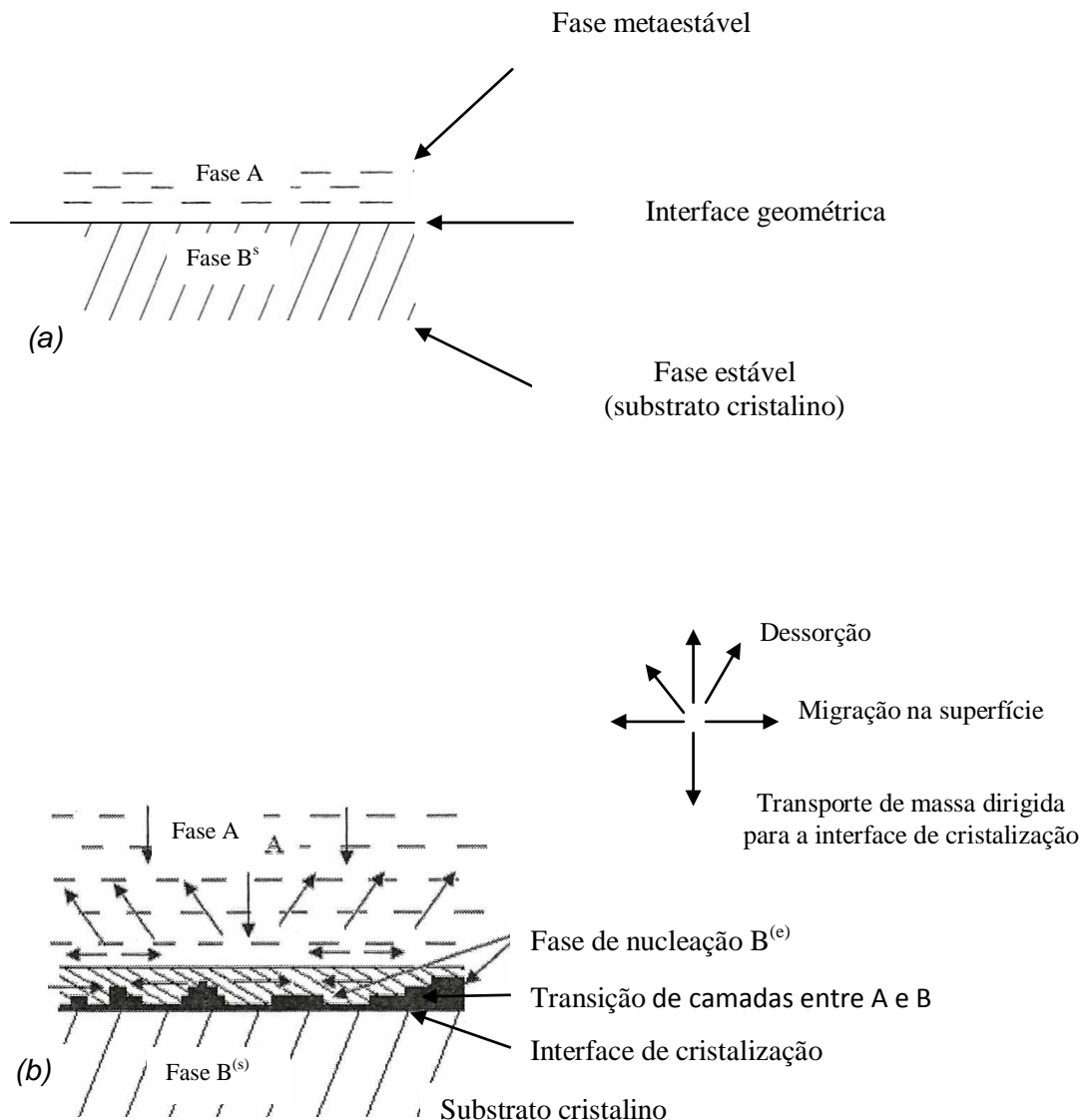
## **2.1. Principais processos na cristalização epitaxial**

O processo de epitaxia está, por definição, relacionado com a ordenação atômica que pode levar à criação da primeira monocamada atômica ou molecular do filme que está sendo crescido. Essa ordenação atômica, na superfície do substrato, é um processo cinético fortemente dependente da estrutura e das atividades químicas da superfície do substrato.

Os principais processos relacionados com o crescimento epitaxial, em diferentes períodos de tempo de cristalização, estão mostrados na Figura 2.1 [9]. Inicialmente, ocorre transição de fase entre as fases metaestável (estado sólido, líquido ou gasoso) e estável para a formação das camadas sólidas. Esse processo está



relacionado com o transporte de massa dos espécimes constituintes na direção da interface do substrato onde irá ocorrer a cristalização. Nessa figura, em (a) é mostrado o instante antes de o crescimento começar. O substrato na forma cristalina (fase estável B<sup>(s)</sup>) encontra-se preparado para receber os átomos ou moléculas (fase metaestável A) que nele incidirão; em (b), o período em que ocorre a nucleação que antecede o crescimento da primeira monocamada. Está representado em (c) o estágio inicial da epitaxia, quando uma camada fina foi crescida (fase B<sup>(e)</sup>). O material que foi depositado no substrato ou nas camadas crescidas sobre ele encontra-se em uma fase estável. Finalmente, em (d) está indicado o desenvolvimento do processo de crescimento epitaxial com a deposição de novas camadas, sempre precedidas do período de nucleação.



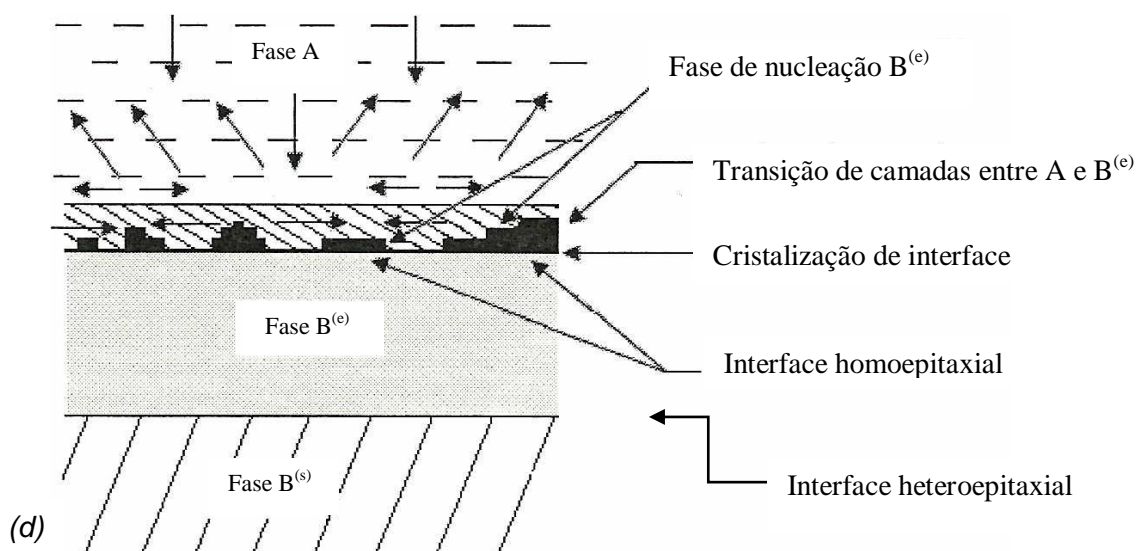
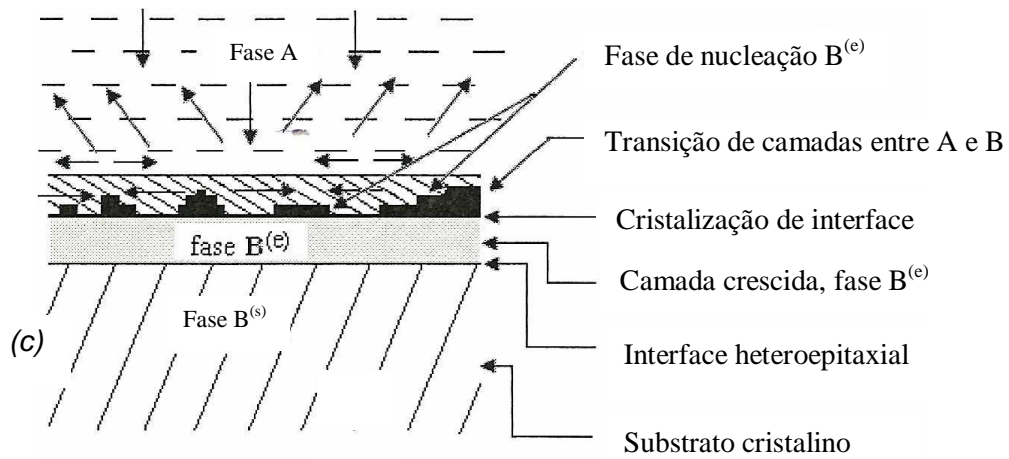


Figura 2.1 - Principais processos relacionados com o crescimento epitaxial, em diferentes períodos de tempo de cristalização: (a) – antes de o crescimento começar, (b) – período de nucleação, (c) – estágio inicial da epitaxia com uma camada fina crescida e (d) – desenvolvimento do processo de crescimento [9].

## 2.2.Modos de crescimento em epitaxia

O modo pelo qual se processa o crescimento de filmes epitaxiais depende das interações químicas entre os elementos do substrato e do filme, do estresse térmico e dos defeitos que aparecem na interface filme/substrato. Estes fatores são resultantes da diferença de parâmetro de rede entre o substrato e o filme, da temperatura de crescimento, da supersaturação na fase de cristalização e, até mesmo, da orientação do substrato.

Considerando essas informações, cinco modos de crescimento epitaxial podem ser distinguidos: *Volmer-Weber (VW)*, *Frank-Van der Merwe (FM)*, *Stranski-Krastanov (SK)*, *Columnar Growth (CG)* e *Step Flow (SF)* [9]. A seguir, encontram-se as principais características de cada um desses modos de crescimento.

**Modo *Volmer-Weber (VW)* ou modo de crescimento de ilhas:** o crescimento processa-se com a formação de pequenos núcleos na superfície do substrato e crescem semelhantemente a ilhas. Processo justificado pelo fato de que os átomos (ou moléculas) depositados, provenientes do feixe, são mais fortemente ligados um ao outro do que aos átomos do substrato. Esse modo é observado em muitos sistemas de crescimento de metais sobre isolantes.

**Modo *Frank-Van der Merwe (FM)*, ou modo de crescimento camada por camada:** ao contrário do modo VW, os átomos do feixe são fortemente ligados aos átomos da superfície do substrato e, conseqüentemente, uma primeira monocamada completa é formada. Em seguida, ocorre a formação de uma segunda camada completa, e o mesmo procedimento vale para as outras camadas crescidas. Este modo é observado na deposição de certos gases raros sobre grafite ou sobre vários metais, em sistemas de crescimento de metal sobre metal e de semicondutores sobre semicondutores.

**Modo *Stranski-Krastanov (SK)* ou modo de crescimento camada mais ilha:** é considerado um modo intermediário aos modos VW e FM. Inicialmente, forma-se uma monocamada ou poucas monocamadas e, em seguida, formam-se também ilhas sobre essa(s) camada(s). Ocorre especialmente nos casos em que a energia de interface é alta (favorecendo o crescimento de camadas) e o estresse do filme crescido também é alto (permitindo o crescimento de ilhas – uma forma de

minimizar a tensão). Este modo é observado, por exemplo, quando cresce InAs/GaAs (arseneto de índio/ arseneto de gálio). A Figura 2.2 mostra, esquematicamente, os modos de crescimento *VW*, *FM* e *SK*.

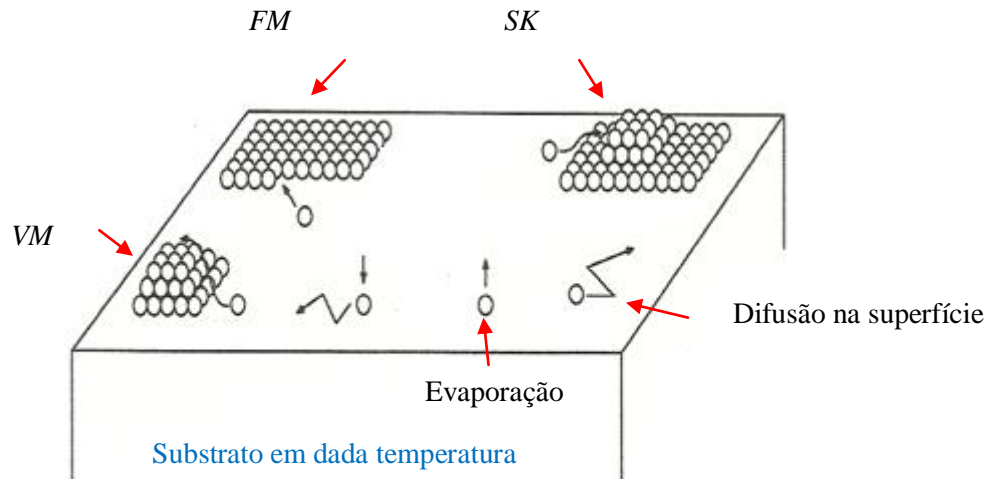


Figura 2.2 - Desenho esquemático dos modos de crescimento *VW*, *FM* e *SK*.

**Modo *Columnar Growth* (*CG*) ou modo de crescimento por coluna:** o crescimento inicia-se com a formação de ilhas e prossegue com a deposição de átomos sobre essas ilhas; ocasionando, portanto, a formação de colunas, que geralmente permanecem separadas, e o filme crescido é facilmente fraturado. Esse processo é diferente dos modos *VW* e *SK*, nos quais, após a formação de ilhas, elas se coalescem. O modo *CG* ocorre com átomos que apresentam baixa mobilidade atômica sobre o substrato e, em condições especiais, mesmo quando o filme crescido e o substrato apresentam grande diferença de parâmetro de rede, é comum a formação de monocristais colunares, de excelente qualidade cristalina, com diâmetro de aproximadamente 60 nm (nm: nanometro). Este modo é observado, por exemplo, no crescimento de GaN (nitreto de gálio) sobre a superfície de Si(111).

**Modo *Step Flow* (*SF*):** neste modo de crescimento, o substrato usado é cortado com uma suave inclinação, em uma direção específica, a partir de um plano com índices baixos. Desse modo, a superfície do substrato apresentará degraus monoatômicos.

Com relação ao processo de crescimento, quando a temperatura do substrato é suficientemente alta ou o fluxo é suficientemente baixo, os adátomos (átomos adsorvidos em uma superfície) são tão móveis, em comparação com a sua probabilidade de encontro, que eles são incorporados diretamente nas bordas dos degraus. Entretanto, quando a temperatura do substrato é suficientemente baixa ou o fluxo dos elementos constituintes do filme é alto, sendo capaz de proibir a rápida migração dos espécimes adsorvidos nos terraços, o filme pode crescer no modo *FM* ou *SK*. A Figura 2.3 ilustra, esquematicamente, as duas situações de crescimento correspondentes ao modo *SF* explanadas anteriormente, na ordem em que foram apresentadas. Na Figura 2.3(a) o comprimento de difusão dos espécimes é maior ou igual ao comprimento  $I$  do terraço; contrariamente, na Figura 2.3(b) o comprimento de difusão dos espécimes é inferior ou igual ao comprimento  $I$  do terraço.

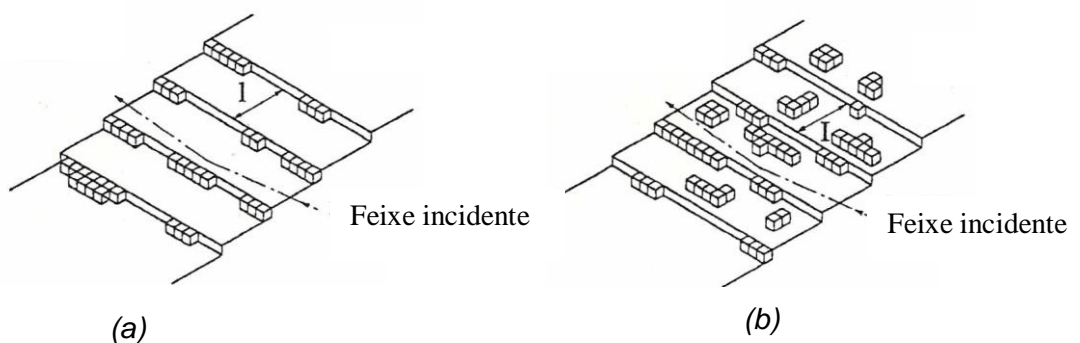


Figura 2.3 - Ilustração esquemática das duas situações de crescimento correspondentes ao modo *SF*: (a) – átomos adsorvidos diretamente nas bordas dos degraus; e (b) - nucleação nos terraços e nos filmes, podendo crescer nos modos *FM* ou *SK*[9].

Ainda, vale salientar que há correspondência direta entre os modos de crescimento epitaxial e a morfologia do filme crescido, e em grande parte, o modo é responsável pelas propriedades estruturais desse filme.

### 2.3. Técnicas de crescimento epitaxial

A maneira como os materiais são fornecidos ao substrato para o crescimento de filmes epitaxiais pode ser feita utilizando diversas técnicas. As técnicas de crescimento mais frequentemente usadas são a epitaxia a partir da fase sólida (*Solid Phase Epitaxy – SPE*), epitaxia a partir da fase líquida (*Liquid Phase Epitaxy – LPE*), epitaxia a partir da fase de vapor (*Vapor Phase Epitaxy – VPE*), cujas variantes são denominadas epitaxia a partir da fase de vapor químico de metalorgânicos (*Metalorganic Chemical Vapor Phase Epitaxy – MOVPE*) e epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy – MBE*).

A respeito dessas técnicas, versar-se-á sobre a epitaxia por feixe molecular no capítulo 6, uma vez que esta foi utilizada no crescimento dos filmes investigados neste trabalho. Como o crescimento por *MBE* é desenvolvido em um ambiente de ultra-alto vácuo, a compreensão do sistema de vácuo se faz necessária.

### 2.4. Sistema de vácuo

Um sistema de vácuo é um conjunto de componentes usados para obter, medir e manter o vácuo em uma câmara ou dispositivo. Uma das grandes aplicações de vácuo corresponde à retirada de ar (ou outro gás) de uma câmara na qual se quer realizar um processo industrial ou científico. Isso é realizado acoplando-se a essa câmara uma ou mais bombas de vácuo, um ou mais medidores de vácuo, válvulas para isolamento, armadilhas (armadilha de umidade, por exemplo) etc.; para a instalação ou conexão destes e de vários outros elementos, utilizam-se, entre outros, as tubulações.

O ar contido em uma câmara pode ser classificado em duas fases distintas: a primeira, denominada fase solta ou fase gasosa, é considerada a parte do gás que ocupa o volume da câmara (parte volumétrica); e a segunda, designada como fase presa ou fase adsorvida, é a parte que está vinculada, de alguma maneira, à superfície interna da câmara.

Para um sistema de vácuo funcionar com eficiência, é necessário considerar todas as possíveis fontes de gás, sejam elas oriundas de desajustes relacionados à construção da câmara ou não. As possíveis fontes de gás em uma câmara são [10]:

- (i) Moléculas de gás da atmosfera inicialmente dentro do sistema, ou seja, a fase gasosa no volume do sistema.
- (ii) Gás que penetra no sistema como resultado de vazamentos.
- (iii) Gás proveniente da dessorção das paredes, ou seja, a fase adsorvida.
- (iv) Gases ou vapores originários da pressão de vapor dos diferentes materiais dentro do sistema.
- (v) Gás que penetra no sistema por permeação através das paredes e janelas.

Dependendo das necessidades do processo que se quer realizar na câmara, a escolha das bombas (tipos e capacidades de bombeamento) é ditada pela pressão mais baixa necessária para a execução do processo, pelo tamanho da câmara e, em alguns casos, pelo tempo necessário para atingir tal pressão.

Para que as exigências requeridas por um eficiente sistema de crescimento epitaxial sejam mais bem compreendidas, o conhecimento do princípio de funcionamento e capacidade das bombas de vácuo é necessário.

A seguir serão apresentados os principais tipos de bombas e medidores de vácuo, bem como algumas especificações relevantes sobre esses instrumentos.

De modo geral, as bombas de vácuo podem ser classificadas em dois grupos: bombas de transferência e bombas de aprisionamento. As bombas de transferência são aquelas que retiram os gases do ambiente a ser evacuado, expelindo-os para a atmosfera, enquanto as bombas de aprisionamento são aquelas que retiram os gases do referido ambiente, fixando-os em suas paredes.

As bombas de vácuo operam em determinadas faixas específicas de pressão e, quase sempre, são nomeadas conforme o seu princípio de funcionamento. Os tipos mais comuns são as bombas mecânicas de palhetas rotativas, bombas tipo *root*, bomba molecular, turbomolecular, de sublimação de titânio, iônica, difusora e criogênica.

O intervalo de pressões englobado hoje pela tecnologia de vácuo estende-se desde valores próximos da pressão atmosférica (760 Torr) até valores no campo do ultra-alto vácuo ( $10^{-13}$  Torr). Uma bomba de vácuo trabalha eficientemente em um

intervalo de pressão no qual a sua velocidade de bombeamento é considerada útil. A Figura 2.4 mostra diferentes tipos de bombas e respectivos intervalos de pressão.

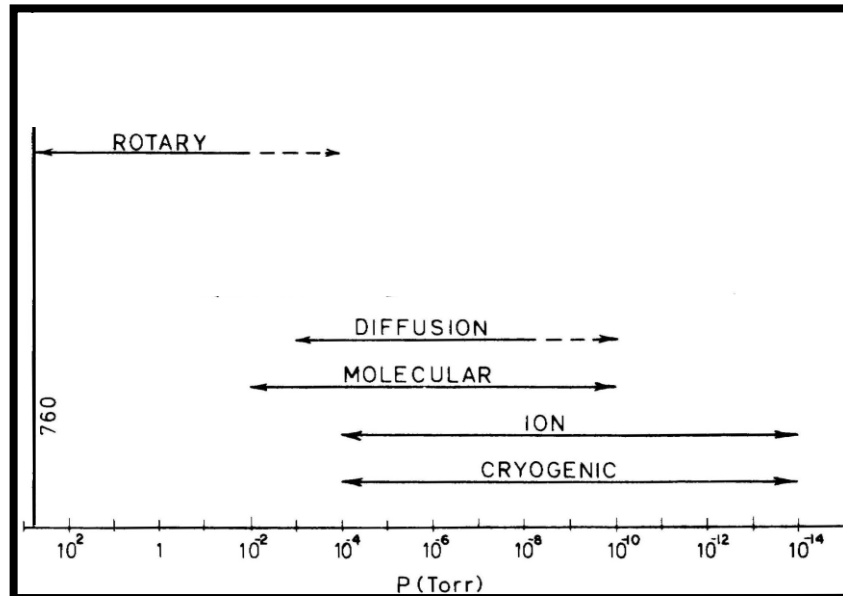


Figura 2.4 - Diferentes tipos de bombas de vácuo e as suas correspondentes faixas de pressão de operação [10].

Desses tipos, exemplos de bombas que figuram na classe das bombas de transferência são as rotativas (*rotary*), moleculares e difusoras (*diffusion*). Já a classe das bombas que aprisionam é exemplificada com a iônica (*ion*) e a criogênica (*cryogenic*).

O sistema de vácuo do arranjo experimental utilizado para a epitaxia dos filmes que foram investigados estruturalmente neste trabalho, cuja técnica de crescimento adotada foi a *MBE*, tem em sua composição as bombas mecânicas de palhetas rotativas, turbomoleculares e iônicas.

Em sistemas de vácuo são utilizados diversos tipos de medidores de pressão, cada qual atuando em um intervalo específico de pressão – esse intervalo engloba as pressões desde a atmosférica até a de trabalho. Por isso, é impossível ter um único instrumento para cobrir um intervalo tão grande de medidas, o que leva ao emprego de vários instrumentos com características muito diferentes em um mesmo sistema de vácuo.



A escolha de um medidor de vácuo para uma aplicação específica implica levar em conta os seguintes critérios: o intervalo de pressão a ser medido, se deseja pressão total ou pressão parcial, se a leitura do medidor pode ser dependente da natureza do gás da atmosfera da câmara de vácuo, a precisão da medida, o tipo de montagem do medidor e finalmente, mas não menos importante, o custo do medidor.

Os medidores de pressão são classificados de acordo com as propriedades físicas envolvidas e o tipo de pressão medida (se total ou parcial, se independente do tipo de gás ou não). As propriedades físicas consideradas são: pressão exercida pelo gás, viscosidade do gás, taxa de transferência de momento, condutividade térmica e ionização. Na Tabela 2.1 é mostrada a classificação de vários medidores de pressão de acordo com o que foi mencionado [10].

Tabela 2.1 - Classificação dos medidores de pressão conforme a propriedade física envolvida e o tipo de pressão [10].

<b>Propriedade física envolvida</b>	<b>Tipo de medidor</b>	<b>Tipo de pressão</b>
Pressão exercida pelo gás	Mecânico	Total; independe do tipo de gás
	Coluna líquida	
	Compressão de gás	
Viscosidade do gás	Medidor por decremento	Total; depende da natureza do gás
	Girante	
	Medidor por ressonância	
Condutividade térmica	Medidor Pirani	Total; depende da natureza do gás
	Medidor de Termistor	
	Medidor de Termopar	
Ionização	Tubo de descarga	Total; depende da natureza do gás
	Medidor de catodo quente	
	Medidor de Bayard-Alpert	
	Medidor Defletor-Magnetron	
	Medidor Penning (catodo frio)	
Medidor magnetron invertido		

Entre os medidores de vácuo citados, o Pirani, Penning e Bayard-Alpert são os que figuram com frequência no sistema de vácuo para a técnica de *MBE*. O medidor Pirani apresenta boa resposta na faixa de  $10^2$  a  $10^{-3}$  Torr, mas pode ser utilizado também para medir pressões a partir de 760 Torr, desde que o fenômeno de convecção seja considerado. Quanto ao Penning, a faixa é de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  Torr. Entretanto, há versões de medidores de catodo frio capazes de medir pressão da ordem de  $10^{-9}$  Torr. Já o medidor Bayard-Alpert é capaz de medir pressões de até  $10^{-11}$  Torr.

Por fim, é difícil estabelecer estritamente a preponderância de uma técnica epitaxial sobre a outra para a preparação de uma estrutura que será empregada em determinado dispositivo. Isso ocorre porque vários aspectos desempenham papel significativo na escolha da técnica como a estrutura desejada, economia, simplicidade, rendimento, segurança e até mesmo a exigência ecológica, bem como os condicionamentos específicos entre os fabricantes de filmes epitaxiais e os fabricantes dos dispositivos. No entanto, a técnica *MBE* está se tornando, com o tempo, mais versátil e amplamente aplicada com grande potencial de mercado.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS – SILÍCIO E TELURETO DE CÁDMIO**

A sociedade moderna está cada vez mais dependente de dispositivos baseados em materiais semicondutores, cuja fabricação é um ramo lucrativo e, ao mesmo tempo, competitivo. Assim, as indústrias microeletrônicas têm mostrado grande interesse em pesquisas sobre o assunto, principalmente aquelas voltadas para o desenvolvimento de dispositivos construídos com Si e CdTe, uma vez que as suas propriedades beneficiam a eficácia destes.

Por esses e outros motivos, a fabricação de filmes finos de CdTe de alta qualidade, sobre substratos de Si, requer a compreensão dos fundamentos do processo de deposição, do mecanismo de crescimento e da estrutura cristalina dos filmes.

Os materiais Si e CdTe são semicondutores altamente versáteis com eficientes aplicações, como, por exemplo, em dispositivos optoeletrônicos que são empregados em várias áreas. Esta eficiência deve-se à combinação bem sucedida das propriedades ópticas do CdTe e das propriedades eletrônicas do Si. Diante deste fato, neste capítulo as principais propriedades destes dois materiais serão trazidas à baila.

### 3.1. Silício

Investigações frequentes sugerem materiais alternativos que levem em consideração os problemas de purificação, crescimento de cristais e processamento, bem como os custos de produção e problemas de segurança, como toxicidade e riscos de explosão. Decisões individuais, nível de conhecimento e magnitude dos recursos disponíveis também influenciam na seleção dos materiais [11]. Então, baseando-se nesses e em outros requisitos, o Si é escolhido e figura entre os principais componentes responsáveis pelo avanço tecnológico.

O sólido Si é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre (25,7%) e, conseqüentemente, seu fornecimento não é problema[12].

É sabido que os primeiros dispositivos transistores foram feitos de germânio (Ge), mas com a melhoria da pureza dos *wafers* de Si, seguida de geometrias favoráveis à dopagem e melhor contato semiconductor-metal, o material preferido se tornou o Si [13].

Inicialmente, o Ge foi selecionado em vez do Si, porque tinha mais baixo ponto de fusão e era menos fortemente ligado quimicamente, por exemplo, a seu óxido. Ironicamente, essas duas propriedades provaram ser vantagens decisivas para o Si em sua concorrência com esse material. Maior ponto de fusão do Si, inicialmente considerado como dificuldade para o crescimento do cristal e refinação tecnológica, implicou maior *gap* de energia. Ainda, o Si é inerte a temperaturas mais altas, e os aparelhos que o contêm poderiam funcionar sem danos nessas temperaturas, comparadas às suportadas pelo Ge. O óxido de Si ( $\text{SiO}_2$ ), também no início visto como obstáculo à purificação e limpeza da superfície, é uma vantagem sobre o Ge para o mascaramento em processos de circuitos integrados planares (processo de fotolitografia), passivação de superfícies e utilização em dispositivos semicondutores de óxido de metal [11].

Assim, o Si tornou-se dominante com a invenção da tecnologia planar de fabricação de circuitos integrados, em 1960, que aproveitou a excelência do  $\text{SiO}_2$  como camada isolante. Além de ser considerado como o mais importante dos substratos com aplicações em processamento de circuitos integrados, permite a combinação fácil com outros materiais, visando à obtenção de dispositivos de grande área por heteroepitaxia para formar arranjos detectores. Como exemplo, podem-se citar os detectores de infravermelho monolíticos para aplicações em imagens

térmicas, cuja escolha do Si como substrato é devido, principalmente, à sua transparência à radiação infravermelha e a outros motivos que também valem para os demais detectores que o empregam (detectores de radiação infravermelha de filmes finos e detectores híbridos, por exemplo), como: sua disponibilidade comercialmente em *wafers* de grande área, com alta perfeição estrutural e baixo custo.

É interessante ressaltar que os dispositivos foram integrados em *chips* de Si, principalmente para satisfazer a procura por maior confiabilidade em sistemas de grande porte. Uma das primeiras motivações para a indústria de circuitos integrados foram os repetidos fracassos americanos na tentativa de lançamento de satélites, na época do primeiro Sputnik (lançado em 1957). Em seguida, veio a demanda por computadores eficientes. A integração de circuitos elimina muito dos contatos que sempre foram fonte de falhas em sistemas eletrônicos [14]. Além disso, com o aumento do custo da energia, células solares de monocristais de Si têm sido os componentes essenciais para a conversão de energias (energias fotovoltaicas terrestres), tornando-se mais atraentes como fontes suplementares. Essas células também são utilizadas em operações de satélites. A primeira aplicação de uma célula solar de Si foi como fonte de alimentação de uma rede telefônica [15].

Considerando toda a aplicabilidade do Si durante os últimos 50 anos, é improvável que ele seja banido de sua posição dominante por muitos anos, embora se conjecture o surgimento, em longo prazo, da eletrônica molecular ou computadores puramente fotônicos [11]. O investimento, o *feedback* relacionado ao seu emprego na tecnologia e a economia em escalas crescentes operam poderosamente, até os dias atuais, em favor do Si.

O Si é um elemento metalóide, cinza, duro e frágil. Não ocorre livremente na natureza, mas é encontrado amplamente em sílicas e silicatos (rochas, quartzo, areias, argilas etc.). É um semicondutor de número atômico 14, pertencente ao grupo IVA da Tabela Periódica. Cristaliza-se na estrutura do diamante (coordenação tetraédrica), consistindo de duas redes cúbicas de faces centradas interpenetradas e deslocadas, uma em relação à outra, de um quarto da diagonal do cubo por um vetor  $\vec{v} = \frac{a}{4}\hat{x} + \frac{a}{4}\hat{y} + \frac{a}{4}\hat{z}$ , em que  $a$  é a aresta do cubo ou parâmetro de rede do material (5,43 Å). A estrutura do Si é análoga à do CdTe[14] – material tratado a seguir.

O Si pode receber dopagem tipo  $n$  e tipo  $p$ . As impurezas para a dopagem do Si tipo  $n$  podem ser, por exemplo, o arsênio (As) e o fósforo (P), enquanto para a dopagem tipo  $p$  as impurezas aceitadoras são o boro (B) e o gálio (Ga).

Alguns dos primeiros trabalhos relacionados à ciência das superfícies estão associados ao Si(111), preparado pela clivagem de cristais ao longo do plano (111) em ultra-alto vácuo. Uma vez que a configuração atômica de valência do Si é dada por  $(core) + 3s^2 3p^2$ , observou-se que cada átomo desse elemento tem quatro elétrons na camada de valência e, além do mais, rodeado por outros quatro átomos vizinhos dispostos nos cantos do tetraedro. A estabilidade deste cristal é encontrada quando estes átomos formam ligações químicas covalentes [16]. A disposição espacial das ligações subsequentes sofre, sucessivamente, uma rotação de  $180^\circ$ . A ligação química do Si cristalino é predominantemente covalente, em que a diminuição da energia de ligação é devida ao emparelhamento de spins opostos em orbitais hibridizados  $sp^3$ .

Fazendo novamente menção aos planos cristalográficos, a superfície do Si(111) “quase ideal” (com terraços e degraus monoatômicos) apresenta anisotropias não observadas na superfície do Si(100). Os átomos de Si, nos terraços monoatômicos da superfície Si(111), apresentam apenas uma ligação pendente. No entanto, devido à estrutura do Si, as extremidades dos terraços monoatômicos (vértice superior dos degraus) dessa superfície são ocupadas por átomos com duas ligações pendentes ou apenas uma, conforme a direção cristalográfica que o terraço termina [17]. Essas anisotropias, presentes na superfície do Si(111), viabilizam a produção de degraus monoatômicos. A vista do topo e da lateral da estrutura de superfície de Si(111) monocristalino, com terraços e degraus monoatômicos, está representada na Figura 3.1.

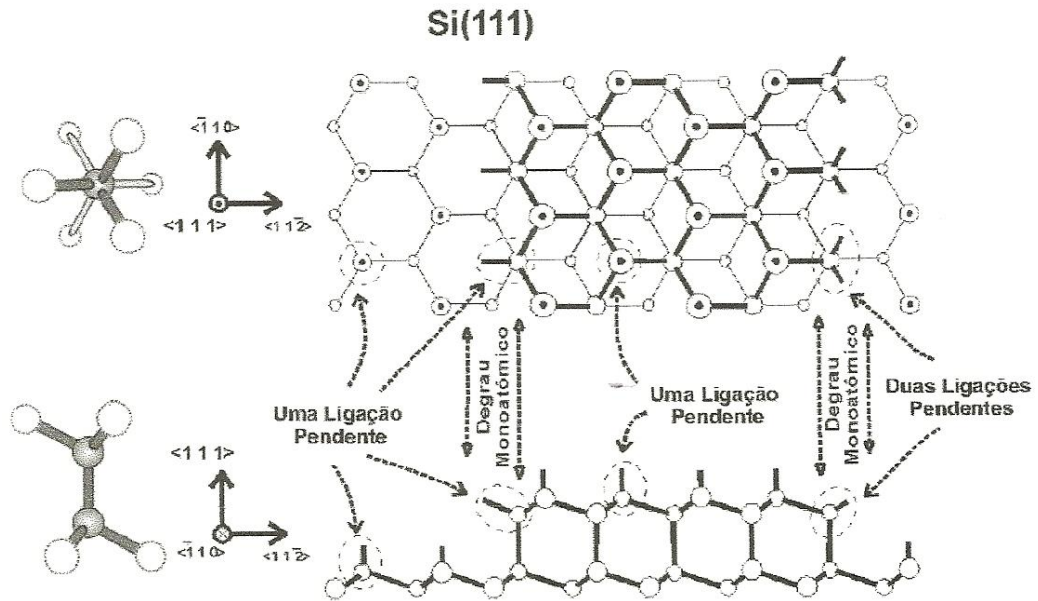


Figura 3.1 - Vista do topo e lateral da estrutura de superfície (com terraços e degraus monoatômicos) de Si(111) monocristalino [17].

Quanto à energia coesiva do Si, uma comparação foi feita com a energia de coesão de um gás de Fermi (gás de elétrons livres de densidade igual à dos elétrons de valência do Si). Enquanto para o Si essa energia é de 197 kcal/mole, para o gás de Fermi é de 287 kcal/mole [13]. O valor da energia coesiva do Si é, excepcionalmente, grande em relação à dos outros cristais tipo diamante.

Há um número de razões para o domínio do Si na tecnologia de transistor, e quase todas elas são explicáveis em termos das propriedades microscópicas do material.

### 3.1.1. Propriedades ópticas do Si

Adotando medidas de refletividade teóricas e experimentais, estas mostraram que o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência para o Si correspondem a  $\vec{K} \cong 0,8\vec{X}$  e  $\vec{K} = \vec{0}$ , respectivamente (onde  $\vec{K}$  é o vetor de onda). Desse

modo, o Si é classificado como material de *gap* indireto. Em razão disso, a probabilidade de ocorrerem transições radiantes nesse elemento é menor do que em semicondutores de *gap* direto como o CdTe. O valor de seu *gap* é 1,1 eV a 300 K, conforme mostrado na Figura 3.2, que foi concebida a partir de cálculos pseudopotenciais das bandas de energias do Si próximas do *gap* de energia [13].

A borda da banda de valência em  $\vec{K} = \vec{0}$  resulta dos estados  $p_{3/2}$  e  $p_{1/2}$  dos átomos livres, cujos estados  $p_{3/2}$  possuem energias maiores que os estados  $p_{1/2}$ . No átomo isolado, o nível  $p_{3/2}$  apresenta degeneração quádrupla: quatro estados correspondendo a  $m_j = \pm 3/2$  e  $\pm 1/2$ . Já o nível  $p_{1/2}$  é duplamente degenerado com  $m_j = \pm 1/2$  [18]. A Figura 3.2 ainda revela que o estado de banda mais baixo, para o material em questão, ocorre em  $\Gamma_{15}$  (estado  $p$  antiligante) e que as transições ópticas entre as bandas de valência e de condução são indicadas pelas setas. A marcação das transições é convencional, e as energias interbandas indicadas são derivadas de experimentos. Os círculos abertos são os valores calculados para as energias de estados, enquanto as linhas sólidas simplesmente passam pelos pontos calculados. Vale ressaltar que, nesses cálculos, as interações spin-órbita são omitidas por simplicidade.

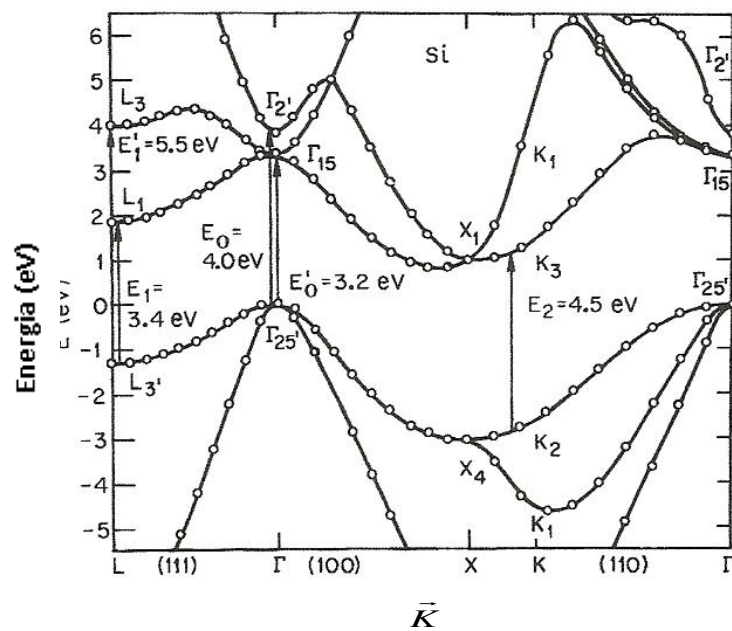


Figura 3.2 - Estrutura de banda eletrônica do Si nas principais direções de simetria [13].



Na Figura 3.3 são mostrados os coeficientes de absorção de alguns materiais, inclusive os do Si, para diferentes comprimentos de onda. No caso do Si monocristalino, o coeficiente de absorção é igual a zero para valores de comprimento de onda superiores a 1,1  $\mu\text{m}$ . Isso ocorre porque os fótons, com energias inferiores ao valor de seu *gap* de banda, não são absorvidos na rede cristalina e atravessam o material, ou seja, o Si é transparente para fótons com energia inferior a 1,1 eV [13].

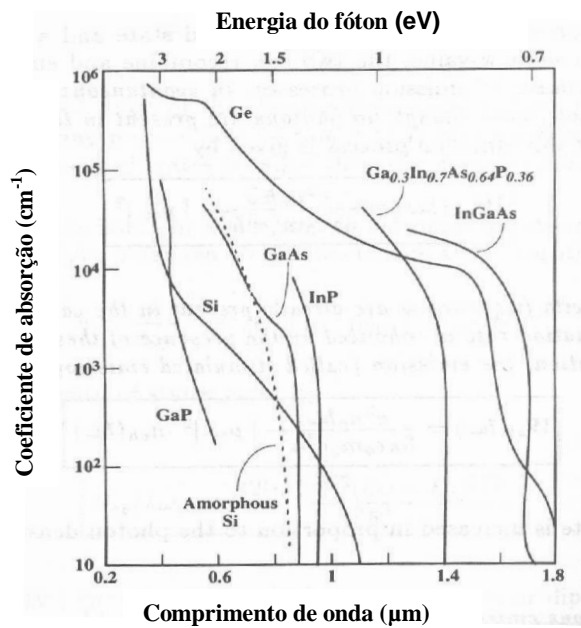


Figura 3.3 - Coeficientes de absorção de alguns materiais, inclusive os do Si [13].

### 3.1.2. Propriedades elétricas do Si

As propriedades de transporte do Si têm sido reveladas com êxito a partir de dados da mobilidade Hall.

A Figura 3.4 ilustra as curvas da mobilidade Hall dos elétrons de amostras de Si em função da temperatura em diferentes níveis de dopagem. As curvas 1 e 2 referem-se às amostras de Si com alta pureza e densidade de doadores ( $N_d$ ) menor que  $10^{-12} \text{ cm}^{-3}$  [19] e  $4 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-3}$  [20], respectivamente. Com relação à curva 3, ela

representa amostras com densidade de doadores valendo  $1,75 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  e densidade de aceitadores ( $N_a$ ) de  $1,48 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , enquanto a curva 4 diz respeito às amostras com densidades de doadores e aceitadores de  $1,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e  $2,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente [21].

Quanto à mobilidade Hall dos buracos no Si, também em função da temperatura e de diferentes níveis de dopagem, as curvas foram semelhantes às curvas da mobilidade Hall dos elétrons [21, 22, 23].

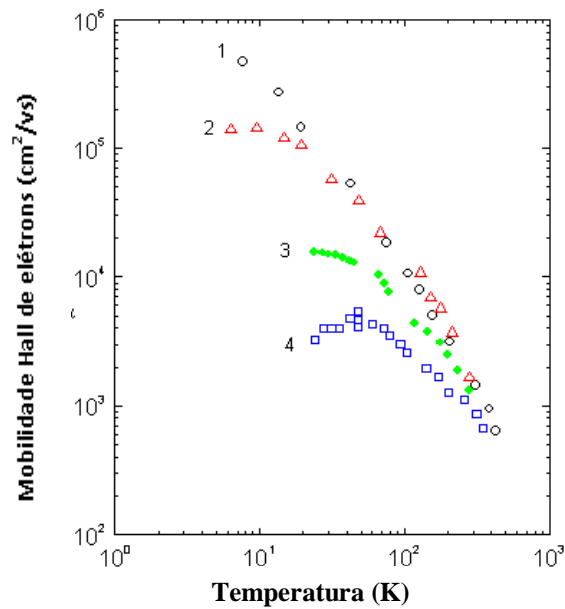


Figura 3.4 - Mobilidade Hall dos elétrons em função da temperatura medida em amostras de Si [19, 20, 21].

As principais propriedades optoeletrônicas e físico-químicas do Si, algumas delas já mencionadas, estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Principais propriedades optoeletrônicas e físico-químicas do Si.

Propriedades	Valor
Energia de <i>gap</i> - $E_g(300\text{ K})$	1,1 eV
Coefficiente de absorção (400 nm)	$10^4\text{ cm}^{-1}$
Parâmetro de rede ( <i>a</i> )	0,543 nm
Estrutura	cúbica
Densidade (300 K)	$2,329\text{ g/cm}^3$
Temperatura de fusão (1 atm)	$1410\text{ }^\circ\text{C}$
Coefficiente de dilatação térmico	$42,8 \times 10^{-5}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Calor específico	$20,00\text{ J/k.mol}$
Mobilidade de elétrons	$1300\text{ cm}^2/\text{V s}$
Mobilidade de buracos	$500\text{ cm}^2/\text{V s}$
Condutividade térmica	$148\text{ W/m }^\circ\text{C}$
Resistividade elétrica	$\approx 10^5\text{ (}10^{-8}\Omega\text{ m)}$

### 3.2. Telureto de Cádmio

Filme epitaxial de CdTe merece abordagem detalhada devido ao aumento global de dispositivos envolvendo esse material. Por apresentar alta eficiência e versatilidade, é utilizado na fabricação, como mencionado, de dispositivos optoeletrônicos como sensores de radiação eletromagnética, entre eles as células fotovoltaicas, arranjos híbridos para a detecção de radiação X, gama e em arranjos infravermelhos [24], figurando nesses arranjos como camada *buffer*. O crescimento, por exemplo, de telureto de mercúrio-cádmio ( $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  ou, simplesmente, HgCdTe) sobre CdTe/Si tem potencial aplicação em sensores de radiação infravermelha para aproveitamento em termografias [3]. Há estreita compatibilidade de parâmetro de rede entre o  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  e o CdTe.

Os dispositivos envolvendo filmes finos de CdTe podem também ser encontrados em sistemas de alarmes e nos conectores de fibra óptica.

Quanto à produção de células solares, os filmes de CdTe sobre substratos de sulfeto de cádmio (CdTe/CdS) tornaram-se bastante atrativos como fontes de energia

de baixo custo. Todavia, a deposição de filmes finos de CdTe tipo  $p$  de baixa resistência continua sendo bastante difícil, tendo como maior fator de limitação os defeitos.

Já os detectores de energias elevadas (radiação X e gama), especialmente na forma telureto de cádmio-zinco ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ou, simplesmente, CdZnTe), são utilizados na medicina com o objetivo de minimizar o tempo de exposição do paciente às radiações.

O sucesso dessas aplicações depende da preparação dos materiais de origem, do mecanismo de crescimento de camadas monocristalinas de grande área com qualidade cristalina e resistência mecânica elevadas.

Tendo como foco os filmes heteroepitaxiais de CdTe com propriedades adequadas, este composto tem sido investigado desde 1947 [25], sendo em 1954 reportados, pela primeira vez, filmes de CdTe tipo  $p$  e tipo  $n$  obtidos através de dopagem [26]. Já os trabalhos enfatizando o CdTe como detector de radiação nuclear foram, primeiramente, exibidos em 1971 em conferências. Com relação às células solares, somente em 1982 teve início a sua produção contendo CdTe com significativa eficiência para a conversão fotovoltaica [27,28].

Diferentemente do Si, *obulk* de CdTe é indisponível em grande área com alta qualidade e a preços viáveis. Por isso, crescer filmes de CdTe epitaxialmente está sendo a alternativa.

Quanto à estrutura, o CdTe é um composto semiconductor formado por elementos químicos pertencentes aos grupos IIB e VIA da Tabela Periódica, cuja soma de seus números atômicos  $Z$  ( $Z_{\text{Cd}} = 48$  e  $Z_{\text{Te}} = 52$ ) é a mais elevada dos semicondutores II-VI. De modo geral, esses compostos II-VI podem ser representados na forma  $A^N B^{8-N}$ , em que  $N$  é o número de elétrons da camada de valência do elemento A.

A estrutura blenda de zinco ou esfalerita (simetria tetraédrica) é a forma estável do *bulk* de monocristais desse material, à pressão atmosférica [15], consistindo de duas redes cúbicas de faces centradas interpenetradas e deslocadas, uma em relação à outra, de um quarto da diagonal do cubo. Ou seja: uma segunda rede deslocada de um vetor  $\vec{v} = \frac{a}{4}\hat{x} + \frac{a}{4}\hat{y} + \frac{a}{4}\hat{z}$  em relação à primeira, em que  $a$  é aresta do cubo. Desse modo, as coordenadas dos átomos de telúrio(Te) são

$(0,0,0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  e as dos átomos de cádmio(Cd),  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$  e  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ . Um esquema da célula unitária do CdTe, na estrutura esfalerita, está representado na Figura 3.5.

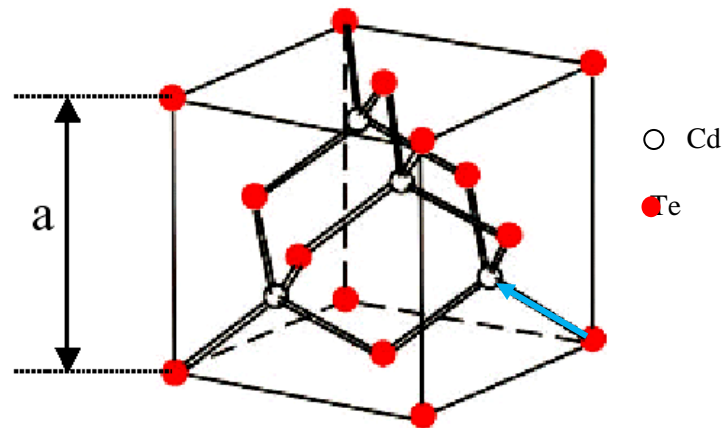


Figura 3.5 - Célula unitária do CdTe na estrutura esfalerita.

O valor do parâmetro de rede para a estrutura esfalerita do CdTe, em temperatura ambiente, é 6,481 Å[29,30], sendo o maior valor comparado com os de outros compostos II-VI, mas sujeito a mudanças devido a desvios estequiométricos [31]. Cristais que possuem Cd e Te em excesso podem apresentar valores de parâmetro de rede variando de 6,480 a 6,488 Å[15].

Por ter caráter anfótero, o CdTe pode receber, por desvio de estequiometria, dopagem tipo *n* (Cd em excesso) e tipo *p* (Te em excesso) ou, ainda, dopagem por meio da inclusão de átomos de outras colunas da Tabela Periódica. Considerando a tendência dos compostos binários de se desviarem da estequiometria, através da introdução de defeitos, essa tendência governa a cinética de propagação dos defeitos e, conseqüentemente, a microestrutura a ser obtida.

Os átomos de Cd, em qualquer plano {111}, estão ligados tetraedricamente a átomos de Te mais próximos: uma ligação na direção [111] e três ligações no lado

oposto do plano, onde o comprimento de cada ligação é  $\sqrt{3}\frac{a}{4}$ . Observando a Figura 3.5, verifica-se que há quatro tetraedros por célula unitária.

A operação de inversão de simetria não está presente na estrutura da blenda de zinco, pois se os átomos de Te e Cd fossem indistinguíveis, um centro de simetria estaria presente e a estrutura do diamante prevaleceria. Essa falta de simetria resulta em efeitos piezoelétricos, piezobirrefringentes e eletro-ópticos.

Além disso, tendo visão da estrutura blenda de zinco quase normal à direção [111], as camadas duplas dos átomos de Cd e Te tornam-se mais aparentes e é observada grande densidade de ligações nessas camadas[15]. Logo, como resultado dessa grande densidade de ligações, somada à falta de simetria, o CdTe exhibe polaridade cristalográfica, e as propriedades físicas e químicas na face de Cd{111} (ou face A, por convenção) diferem das que estão na face oposta, ou seja, face de Te{ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ } (ou face B, também por convenção).

Embora a estrutura blenda de zinco seja a forma estável do *bulk* de CdTe e, normalmente, encontrada em filmes depositados por diferentes processos, filmes finos de CdTe também na forma de wurtzita são comuns. A presença da forma de wurtzita não é surpresa, uma vez que *bulk* de monocristais de outros compostos II-VI, em ambas as formas, também são encontrados. Na Figura 3.6, mostra-se, esquematicamente, a estrutura de wurtzita, que consiste de duas redes hexagonais compactas interligadas, com parâmetros de rede 4,57 Å e 7,47Å[32].

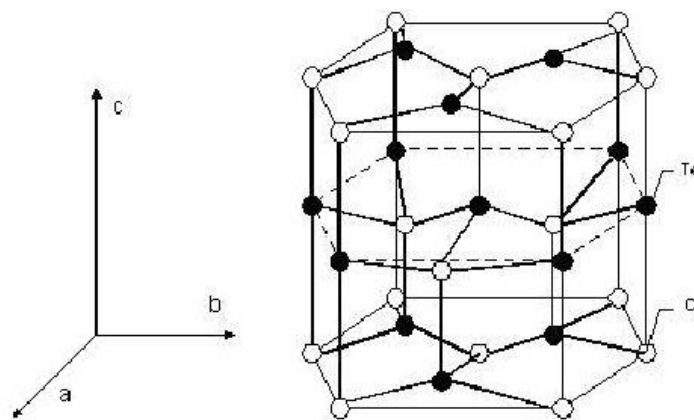


Figura 3.6 - Representação esquemática da estrutura wurtzita hexagonal [32].

A comum ocorrência dessas duas estruturas está relacionada à estreita relação entre elas, uma vez que consistem de camadas compactas fechadas de átomos de Cd e Te. O fato é que, devido à pequena diferença nas energias de ligação das estruturas de blenda de zinco e wurtzita, a sequência de empilhamento é muito sensível em determinadas condições de crescimento. Assim, uma sequência de empilhamento cúbico ABCABC pode ser interrompida pela hexagonal compacta ABABAB, originando camadas estratificadas com estruturas cúbicas e hexagonais em filmes finos. Contudo, estas mudanças estruturais nos filmes de CdTe podem promover efeitos significativos em suas propriedades elétricas, ópticas e térmicas.

A estrutura dos filmes de CdTe pode ser comprometida pela presença de defeitos devido a várias causas. Os átomos *antisite* são os defeitos pontuais mais comuns em filmes de CdTe, mas outros também estão presentes [33]. A introdução de qualquer erro na sequência normal de empilhamento resultará em defeitos planares, sendo que o mais comum é o *twin*[34]. Para maiores informações, o capítulo 4 é dedicado aos defeitos estruturais em filmes epitaxiais.

A principal diferença entre semicondutores e metais se deve à natureza da ligação química. A estrutura de blenda de zinco é um resultado imediato de compartilhamento de elétrons, sendo as ligações do CdTe consideradas predominantemente homopolares [35]. Porém, as contribuições iônicas e metálicas também são significativas e repercutem em suas propriedades físicas. Para exemplificar, considere as diferentes formas cristalográficas que o CdTe se apresenta quando submetido a determinadas pressões: em temperatura ambiente e em baixa pressão, aproximadamente 33 kbar, ocorre a transição da estrutura blenda de zinco para a de cloreto de sódio, enquanto em alta pressão de aproximadamente 90 kbar ocorre a transição da estrutura de cloreto de sódio para a de estanho branco tetragonal [36].

Ainda na tentativa de elucidar as estruturas dos compostos do tipo  $A^N B^{8-N}$ , estudos indicaram que a ionicidade do CdTe, à temperatura ambiente, é de 0,717 [37,38,39], a maior quando comparada com a dos outros compostos II-VI de estrutura blenda de zinco. Esses estudos indicaram também o valor de 0,785 como o limite acima do qual os compostos binários são suficientemente iônicos para possuírem a estrutura do cloreto de sódio. Uma análise detalhada sobre as energias livres de Gibbs de sublimação (energia coesiva) e sobre os graus de ionicidade de estruturas tetraédricas evidenciou que, em estruturas tetraédricas predominantemente

covalentes, os valores da energia em questão decrescem com o aumento da ionicidade[38]. Logo, como o CdTe tem alto grau de ionicidade e, também, grande constante de rede, sua energia de ligação é relativamente pequena.

De posse do valor do grau de ligação iônica e dos efeitos de metalização, o calor de formação das estruturas  $A^N B^{8-N}$ , coordenadas tetraedricamente, foi calculado a partir de uma fórmula com apropriado fator de escala como 25,1 kcal/mole [40], em concordância com o valor experimental, que é de 22,1 kcal/mole.

Em CdTe e em outros compostos II – VI, cada átomo tem, em média, quatro elétrons disponíveis para a formação de ligações. Considerando os elementos constituintes do CdTe, são dois e seis elétrons disponíveis na estrutura atômica do Cd e Te, respectivamente, deixando como cargas líquidas  $Cd^{2+}$  e  $Te^{6+}$ . Uma igualdade de compartilhamento entre o  $Cd^{2+}$  e o  $Te^{6+}$  resulta em cargas efetivas de  $Cd^{2-}$  e  $Te^{2+}$ ; no caso de a ligação ser verdadeiramente iônica, as cargas efetivas tornam-se  $Cd^{2+}$  e  $Te^2$ . Os estados intermediários entre as ligações covalentes e iônicas podem ser alternativamente representadas por nuvens de elétrons ou pontes que, quando o centro de gravidade está deslocado para perto do ânion, pode-se considerar que a ligação é mais heteropolar (ligação iônica). Já quando próxima do ponto médio, a ligação é predominantemente homopolar (ligação covalente).

Com relação à densidade de carga eletrônica  $\rho_n(\vec{r})$  do CdTe, esta foi calculada como função da posição ( $\vec{r}$ ) na sua célula unitária, usando funções de onda  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  derivadas de cálculos pseudopotenciais de estrutura de banda [41]. Logo, a densidade de carga para cada banda de valência é dada por:

$$\rho_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} e \left| \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \right|^2, \quad (3.1)$$

onde a função  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  para a banda  $n$  e estado  $\vec{k}$  é a soma de todos os estados na zona de Brillouin. Um dos resultados, a partir de mapas de contorno correspondentes ao plano (110), para quatro bandas de valência do CdTe, evidencia que quase toda a sua carga está concentrada próxima ao átomo de Te.

Com relação ao efeito piezoelétrico mencionado anteriormente, este ocorre no CdTe devido às tensões internas que deslocam, de maneira não uniforme, as sub-



redes iônicas de Cd e Te, uma em relação às outras, e às mudanças das posições das cargas iônicas com a tensão, dada uma redistribuição de cargas [42].

Vale aludir que os planos de rede alternados (100) dos átomos de Cd e Te são igualmente espaçados e, por simetria, uma tensão na direção [100] resulta em igual espaçamento antes e depois da tensão. Consequentemente, não há componente piezoelétrico nessa direção. No entanto, argumentos de simetria não podem ser usados nas direções polares [111], pois as camadas de átomos de Cd e Te se alternam em espaçamento, obedecendo à relação de 1:3. Se o CdTe é tensionado longitudinalmente na direção [111], o vetor deslocamento dielétrico ( $\vec{D}$ ) terá contribuição nessa direção e, também, nas direções polares  $\begin{bmatrix} \bar{\bar{1}} & \bar{\bar{1}} & \bar{\bar{1}} \end{bmatrix}$ ,  $\begin{bmatrix} \bar{\bar{1}} & \bar{\bar{1}} & \bar{\bar{1}} \end{bmatrix}$  e  $\begin{bmatrix} \bar{\bar{1}} & \bar{\bar{1}} & \bar{\bar{1}} \end{bmatrix}$ , uma vez que há também uma componente de tensão nessas direções. O vetor deslocamento dielétrico total na direção [111] ( $\vec{D}_{[111]}$ ), para campo elétrico constante, é dado por  $\vec{D}_{[111]} = \frac{2}{3} e_{pol} \vec{S}_{lon[111]}$ , em que  $\vec{S}_{lon[111]}$  é a tensão longitudinal na direção [111] e  $e_{pol}$  é a constante piezoelétrica [43]. O valor dessa constante piezoelétrica, ou seja,  $e_{pol}(\sqrt{3} e_{14})$ , em uma temperatura de 77 K é de 0,054 C/m<sup>2</sup>[44].

### 3.2.1. Propriedades térmicas do CdTe

Pesquisas têm evidenciado que os coeficientes de expansão térmica do CdTe variam com a temperatura. Em temperatura ambiente, o coeficiente de expansão térmica do CdTe é de aproximadamente  $4,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [45,46]. Abaixo de 62,2 K, tomam valores negativos [47], que é uma característica de compostos tetraedricamente coordenados em baixas temperaturas. Entretanto, quando positivo, é devido aos termos anarmônicos na energia potencial de um par de átomos em um oscilador linear clássico[48].

Comparando os coeficientes de expansão térmica do CdTe e do Si, há uma grande diferença entre eles, da ordem de 50%, na temperatura de 25 °C.

A condutividade térmica do CdTe, na temperatura ambiente (300 K), é de  $0,075 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [49], sendo a mais baixa comparada com os outros compostos II-VI e também com a do Si ( $1,48 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [50].

Quanto à temperatura de Debye do CdTe, o valor de  $160 \pm 2 \text{ K}$  foi encontrado por extrapolação para o zero absoluto [51]. Esse resultado está de acordo com os valores de  $164 \pm 5 \text{ K}$  [52] e  $162 \pm 7 \text{ K}$  [53], calculados a partir das constantes elásticas desse composto.

O CdTe apresenta a mais baixa temperatura de fusão ( $1092 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob a pressão de 1 atm e sem excesso de nenhum dos seus constituintes) entre os compostos semicondutores IIB e VIA. Quanto às pressões de vapor (pressões parciais) do Cd e Te, que são muito próximas, elas permitem que o CdTe sublime congruentemente em uma faixa de temperatura relativamente grande [54]. Essa propriedade, juntamente com o fato de que ambos os elementos possuem pressões de vapor relativamente altas, sugere que o composto CdTe seja utilizado em sistemas de crescimento para a produção de filmes de CdTe que adotam diferentes técnicas – as técnicas mais comuns estão apresentadas no capítulo 2.

O diagrama de fase P–T para a liga CdTe (limite de três-fases para as pressões de vapor do Cd e Te) é mostrado na Figura 3.7, no qual a curva superior se refere à pressão parcial do Cd em equilíbrio ( $P_{Cd \text{ eq}}$ ) com o CdTe sólido (CdTe (s)) *versus*  $1/KT$ . Já a curva inferior se refere à pressão parcial do Te também em equilíbrio ( $P_{Te \text{ eq}}$ ) com o sólido (CdTe (s)), ambas *versus*  $1/KT$  [55].

Essas curvas são chamadas de curvas-de-três-fases, pois o sólido, o líquido e o vapor coexistem ao longo delas. Para pontos do lado de dentro delas, apenas sólido e vapor coexistem; enquanto para pontos do lado de fora coexistem apenas líquido e vapor. As duas linhas tracejadas (superior e inferior) indicam os limites das pressões parciais do Cd em equilíbrio com o CdTe sólido. Linhas similares podem ser desenhadas na curva inferior para as pressões limites do Te.

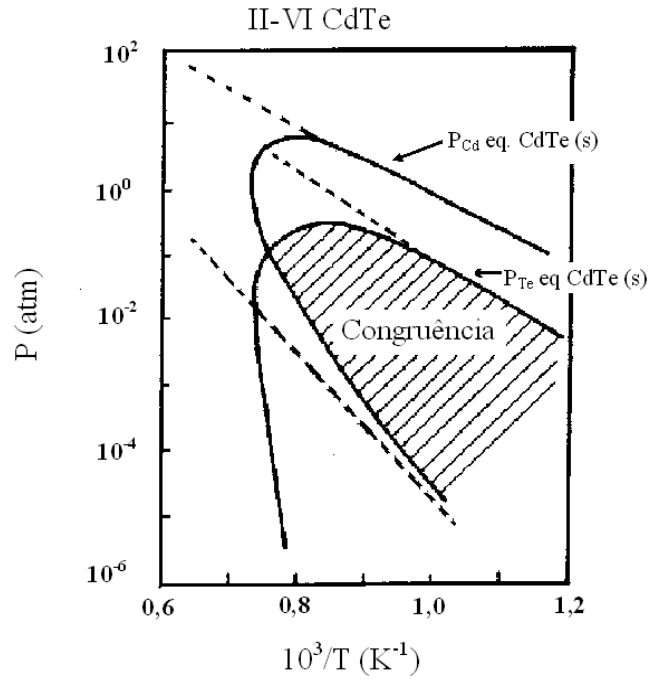


Figura 3.7 - Diagrama de fase P-T da liga CdTe - limite de três-fases nas pressões de vapor do Cd e Te coexistindo em equilíbrio com o CdTe sólido e líquido [55].

### 3.2.2. Propriedades ópticas do CdTe

Medidas de refletividade teóricas e experimentais foram importantes para mostrar que o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorrem em  $\vec{k}=0$ , classificando o CdTe como material de *gap* direto que envolve uma transição  $\Gamma_8 - \Gamma_6$ . Uma vez que o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência, conclui-se que ele é um eficiente emissor de luz. O valor de seu *gap* é da ordem de 1,5 eV, na temperatura de 300 K. A Figura 3.8 exhibe a estrutura de banda eletrônica do CdTe nas principais direções de simetria [56].

Um acordo razoável entre as curvas calculadas e experimentais de refletividade forneceu uma base firme para a interpretação da estrutura da banda do CdTe. A banda de valência está associada com os orbitais atômicos  $5s$  e  $5p$  do Cd e Te. Quando se negligencia o spin, a banda de valência é composta de quatro sub-bandas. O quarto estado ou estado de valência mais baixo é o nível  $\Gamma_1$  principal associado aos orbitais  $s$  de Te, enquanto os três estados superiores têm degenerescência em  $\vec{k}=\vec{0}$  e formam a borda superior da banda. Os estados mais

elevados da banda de valência consistem, em grande parte, de estados elétron- $p$  de Te e de pequena mistura de estados de elétron- $s$  de Cd. Para  $\vec{k} \neq \vec{0}$  a tríplice degenerescência no topo da banda é dividida em uma dupla degenerescência e em uma banda não degenerada. No caso em que o spin é levado em conta, cada banda é dobrada. Em  $\vec{k} = \vec{0}$ , o nível  $p_{3/2}$  é quatro vezes degenerado (simetria  $\Gamma_8$ ), correspondendo aos valores  $m_j = \pm 3/2$  e  $\pm 1/2$ . O nível  $p_{1/2}$  é duplamente degenerado (simetria  $\Gamma_7$ ) com  $m_j = \pm 1/2$ . Os estados  $p_{3/2}$  têm energias mais elevadas do que os estados  $p_{1/2}$  pela energia spin-órbita. Em  $\vec{k} \neq \vec{0}$ , o termo  $\Gamma_8$  se divide em duas bandas, cada uma com curvaturas diferentes e, conseqüentemente, massas efetivas diferentes nos buracos.

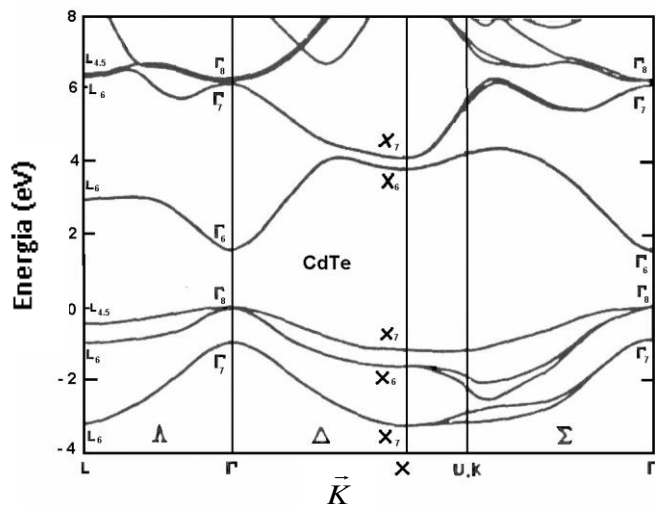


Figura 3.8 - Estrutura de banda eletrônica do CdTe nas principais direções de simetria[56].

Na Figura 3.9 são mostrados os coeficientes de absorção do CdTe, medidos na temperatura ambiente (300 K), em diferentes comprimentos de onda [57]. Verifica-se, nessa figura, que esses coeficientes decrescem, de forma abrupta, para energias inferiores à sua energia de  $gap$ .

Vale salientar que, com os dados obtidos por reflexão, um decréscimo lento da energia do  $gap$  do CdTe ocorreu com o aumento da temperatura até cerca de 20 K

e a diminuição linear entre 20 e 150 K, a uma taxa de aproximadamente  $3 \times 10^{-4}$  eV/K [57,58]. Como mencionado, na temperatura de 300 K encontrou-se para esse *gap* o valor de 1,520 eV; valor próximo do verificado com base em medidas de transmissão óptica que foi de 1,529 eV [59]. Na temperatura do hélio líquido, o *gap* é de 1,606 eV. O valor da energia do *gap* de 1,5 eV corresponde ao comprimento de onda de 827 nm, o que, teoricamente, possibilita ao CdTe absorver fótons de toda a região do espectro visível e infravermelho próximo – região onde se encontra a maior intensidade de emissão do Sol que alcança a superfície terrestre.

Os filmes de CdTe possuem alto coeficiente de absorção óptico (maior que  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) e sua banda de energia é muito próxima do valor ideal para a conversão eficiente da luz solar em energia elétrica.

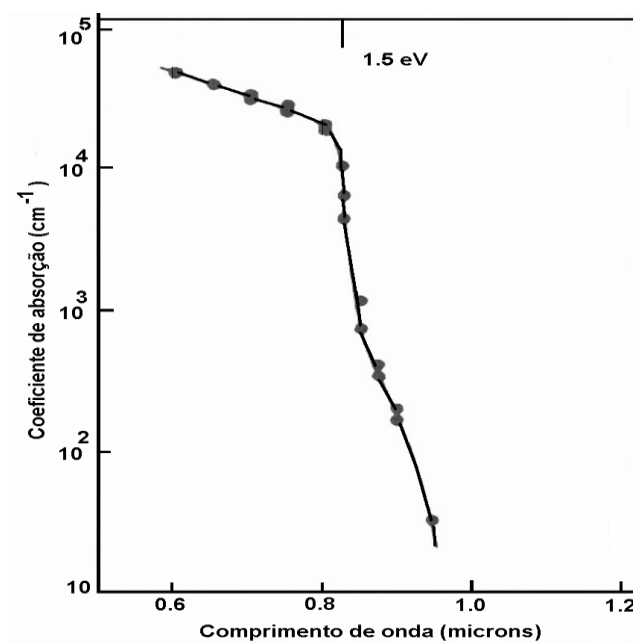


Figura3.9 - Coeficientes de absorção do CdTe, medidos na temperatura de 300 K [57].

### 3.2.3. Propriedades elétricas do CdTe

Nos cristais de CdTe, os portadores intrínsecos de carga não contribuem, de forma significativa, para a condução elétrica. Esta é dominada pela ionização de impurezas, defeitos nativos e, ou, complexos.

As propriedades de transporte no CdTe, como também em outros compostos II-VI, têm sido eficientemente estudadas por meio de dados de mobilidade Hall. A Figura 3.10 apresenta as curvas da mobilidade de Hall dos elétrons em função da temperatura de amostras tipo *n* no CdTe, referentes a diferentes regiões de um lingote de CdTe [60].

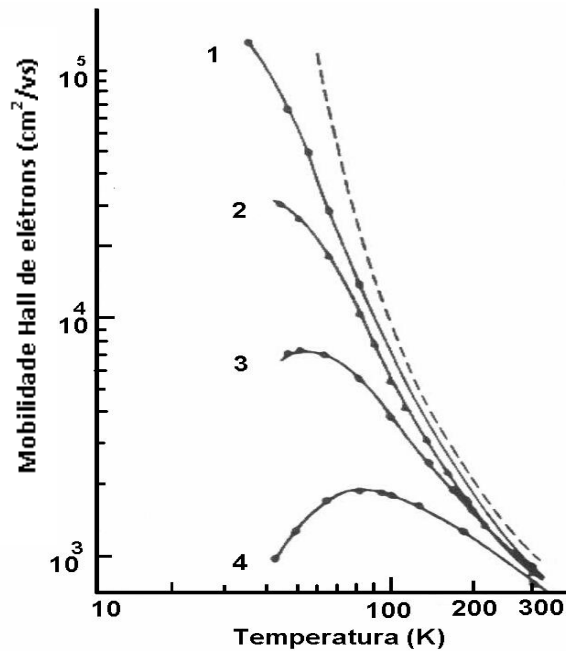


Figura 3.10 - Mobilidade Hall dos elétrons em função da temperatura medida em quatro regiões de um lingote de CdTe. 1: região interna; 2 e 3: regiões intermediárias; e 4: região periférica [60].

Dessa figura, pode-se concluir que a quantidade de impurezas aumenta do centro para a periferia, dado que a mobilidade diminui drasticamente. Na região periférica, a diminuição da mobilidade em função da temperatura mostra que a concentração de impurezas ionizadas é o parâmetro mais importante no controle da

mobilidade eletrônica em baixas temperaturas. A mobilidade medida na região de menor concentração de impureza, ou seja, no interior do lingote, é de  $1.46 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , em aproximadamente 30 K. O comportamento da mobilidade com a temperatura das amostras na região interior do lingote está de acordo com os cálculos teóricos de outra equipe de pesquisadores [61], representados pela curva tracejada. A forma exponencial indica que a difusão dos elétrons pelos fônons ópticos é o principal mecanismo regulador da mobilidade dos elétrons na gama de temperaturas representada, enquanto as impurezas ionizadas se tornam dominantes em baixas temperaturas.

Quanto à mobilidade Hall dos buracos em função da temperatura no CdTe, os resultados experimentais são apresentados na Figura 3.11 e ajustados utilizando duas expressões matemáticas, cada uma delas correspondendo às curvas *a* e *b*[62]. O comportamento exponencial da expressão correspondente à curva *a* é a que melhor se ajustou aos resultados nessa gama de temperaturas, indicando também que a dispersão dos buracos pelos modos ópticos é o mecanismo regulador da mobilidade dos buracos.

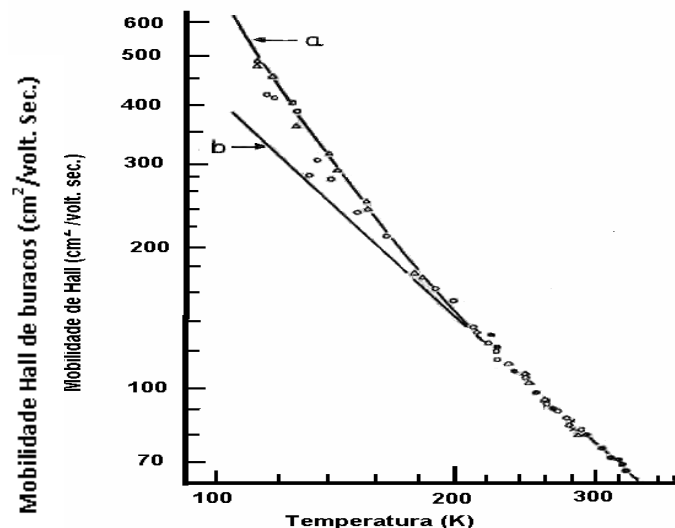


Figura 3.11 - Mobilidade Hall dos buracos em função da temperatura em CdTe[62].

O maior limitador das propriedades elétricas dos filmes de CdTe tem a ver com a natureza *p* (dopagem *p*) do CdTe, obtida por desvio estequiométrico com excesso de Te, cujos filmes apresentam alta resistividade [63]. Outra limitação é a dificuldade de se obter um contato ôhmico estável e com baixa resistividade [64]. Uma alternativa usada, desde os anos de 1990, são os contatos de ZnTe:Cu (ZnTe-telureto de zinco) e pasta de grafite dopada com telureto de mercúrio (HgTe) [65].

Em suma, as principais propriedades optoeletrônicas e físico-químicas do CdTe, algumas delas já mencionadas, estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Principais propriedades optoeletrônicas e físico-químicas do CdTe.

Propriedades	Valor
Energia de <i>gap</i> - $E_g(300\text{ K})$	1,5 eV
$dE_g/dT$	- 1,7 meV/K
Coefficiente de absorção (600 nm)	$6 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$
Índice de refração (600 nm)	$\approx 3$
Parâmetro de rede ( <i>a</i> )	$6,481\text{ \AA}$
Estrutura	Cúbica
Grupo especial	F-43 m
Comprimento da ligação Cd-Te	$2,806\text{ \AA}$
Densidade (300 K)	$5,849\text{ g/cm}^3$
Temperatura de fusão (1 atm)	$1092\text{ }^\circ\text{C}$
Coefficiente de dilatação térmico	$4,5 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Calor específico	$54\text{ J/mol }^\circ\text{C}$
Massa efetiva do elétron	$0,096\text{ }m_0$
Massa efetiva do buraco	$0,35\text{ }m_0$
Mobilidade de elétrons	$500 - 1000\text{ cm}^2/\text{V s}$
Mobilidade de buracos	$50 - 80\text{ cm}^2/\text{V s}$

Enquanto os dispositivos, os optoeletrônicos, por exemplo, se tornam cada vez menores – Si de pequenas áreas e que comporta grande quantidade de circuitos



integrados –, um único defeito presente nos materiais de base pode alterar o seu desempenho.

Os defeitos em filmes de CdTe são os grandes responsáveis pelas suas propriedades elétricas. Por exemplo, os contornos de grãos (tipo de defeito estrutural), que representam regiões de alta recombinação, são responsáveis por diminuir o tempo de vida dos portadores minoritários, de modo que a conversão fotovoltaica, por exemplo, é atingida fortemente. Além disso, a natureza iônica do CdTe permite fácil formação de vacâncias e defeitos intersticiais (capítulo 4 – Defeitos estruturais).

O CdTe, assim como o Si, é um semicondutor útil para o desenvolvimento de dispositivos. Suas propriedades também podem ser modificadas significativamente pela adição de pequenas quantidades de impurezas ou outro tipo de defeito. A presença de um tipo de defeito, neste semicondutor ou em outros semicondutores, pode ser útil para a fabricação de determinado dispositivo, porém outro tipo de defeito pode comprometer ou inutilizá-lo.

Daí a importância do rastreamento contínuo dos defeitos – assunto tratado no próximo capítulo - durante o processamento dos principais materiais envolvidos na fabricação dos dispositivos mencionados.

## **CAPÍTULO 4**

### **DEFEITOS ESTRUTURAIS**

O crescimento epitaxial é considerado eficaz para a consecução de dispositivos optoeletrônicos de alto desempenho, oferecendo a possibilidade de formação de material monocristalino com baixa concentração de defeitos estruturais. Isso porque, na prática, um cristal real se desvia consideravelmente de um modelo correspondente a um cristal ideal[66].

Todos os desvios de comportamento em relação a um cristal ideal são descritos como defeitos cristalinos. Muitas propriedades físicas e químicas importantes dos cristais decorrem das propriedades físicas e das densidades desses defeitos. Portanto, é indispensável conhecer essas propriedades, a maneira como os defeitos se originam e como eles podem ser controlados ou, até mesmo, utilizados de forma útil no processo de crescimento epitaxial [9]. Contudo, a estrutura cristalina ideal é o ponto de partida para os estudos sobre os cristais.

Um cristal ideal consiste de uma repetição infinita de grupos idênticos de átomos. Para maiores detalhes, cada um desses grupos recebe o nome de base, e a esta base que se repete está associado um conjunto de pontos matemáticos chamados de rede cristalina. Por conseguinte, a estrutura cristalina é definida pela rede cristalina e pela base. Para esse cristal em questão, todas as suas bases são idênticas quanto à composição, arranjo e orientação. Então, um distúrbio da repetição regular

dos átomos no volume do cristal constitui o defeito. Vale ressaltar que, mesmo um cristal com pureza de 99,99999%, contém, sempre, um grande número de imperfeições e impurezas [11,67].

Visando a um filme livre de imperfeições e impurezas indesejáveis, a condição inicial para o crescimento epitaxial é a adaptação estrutural entre o substrato e a camada crescida. É conhecido que os defeitos na camada epitaxial ocorrem, especialmente, na área de interface entre o substrato e esta camada epitaxial e são, de certa forma, influenciados pelo modo de crescimento pelo qual a camada foi cristalizada. Logo, a fonte que domina as imperfeições na camada epitaxial é, então, a diferença entre as redes cristalinas da camada e do substrato [9].

Em face do que foi apresentado, encontram-se na literatura vários estudos sobre os defeitos que afetam os filmes epitaxiais. Destes, considerando a categoria dos defeitos estruturais, os principais são classificados em termos de suas dimensões [67, 68] conforme mostrado na Tabela 4.1, e alguns deles são versados nas seções subsequentes.

Tabela 4.1 - Tipos de defeitos cristalinos [67,68].

<b>Defeitos estendidos</b>			
<b>Defeitos pontuais (0D)</b>	<b>Defeitos lineares (1D)</b>	<b>Defeitos planares (2D)</b>	<b>Defeitos em volume (3D)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vacâncias</li> <li>- <i>Self</i>-intersticial</li> <li>- Impurezas substitucional e intersticial</li> <li>- Defeitos Schottky e Frenkel</li> <li>- Defeito <i>antisite</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Deslocamento de borda</li> <li>- Deslocamento em espiral</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Contorno de grãos</li> <li>- Falhas de empilhamento</li> <li>-- Contorno antifases</li> <li>--Twin</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado</li> <li>- Furo</li> <li>- Falhas de empilhamento tetraédrica</li> <li>- <i>Cluster</i> de defeitos pontuais</li> </ul>

#### 4.1. Defeitos pontuais

Os defeitos pontuais, ou defeitos de zero dimensão, são conhecidos também como defeitos de tamanho atômico. Defeito pontual é um defeito localizado que consiste de um erro em um sítio (local) de um único átomo em um sólido.

Na Figura 4.1 estão representadas as posições atômicas que evidenciam os principais defeitos pontuais em uma estrutura cristalina [68].

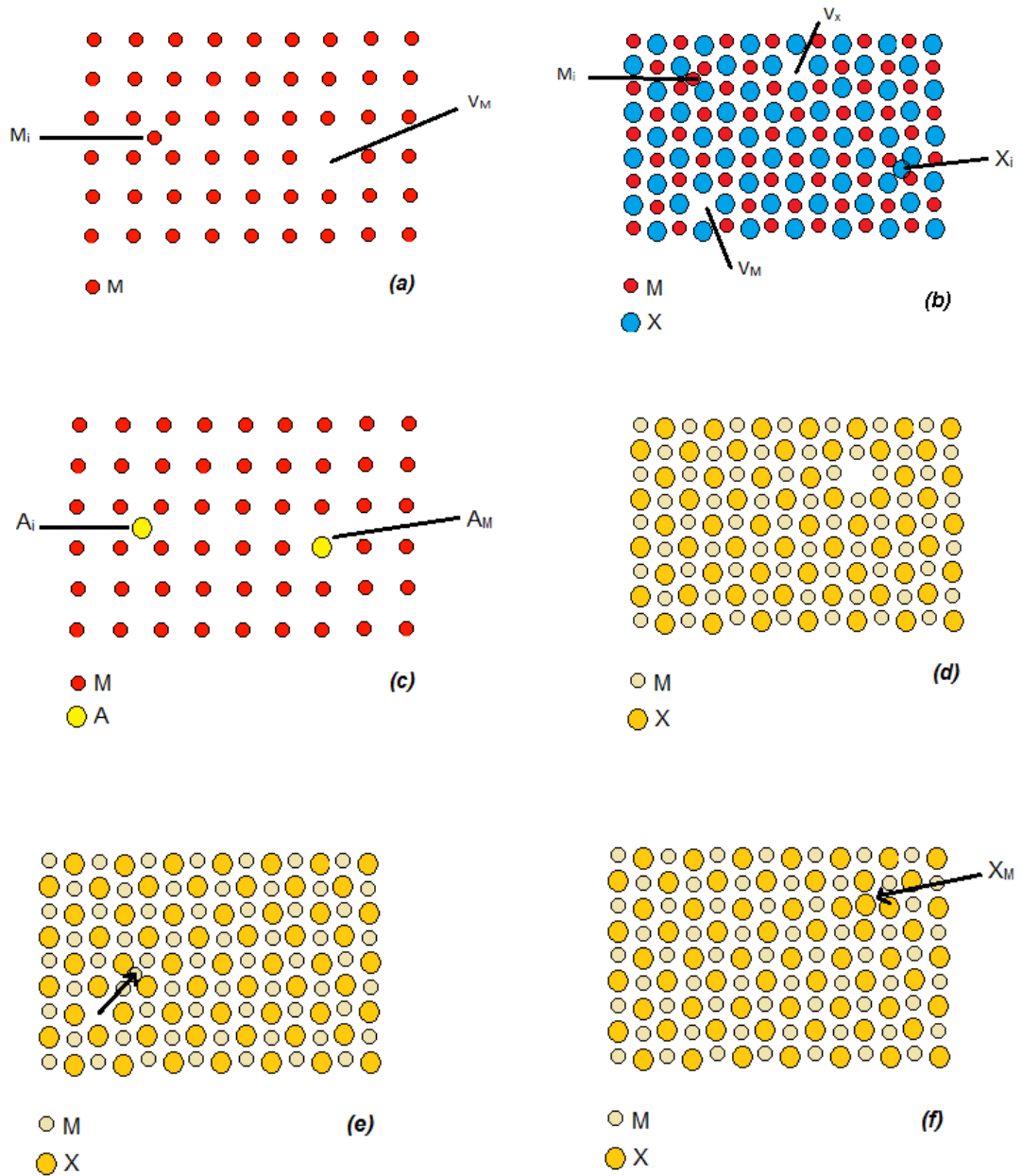


Figura 4.1 - Representação das posições atômicas evidenciando os principais defeitos pontuais em uma estrutura cristalina[68].

Para o entendimento desta Figura 4.1, a leitura das próximas seções 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4 é necessária, e, de antemão, algumas observações são importantes sobre cada defeito pontual nela representado. Assim, têm-se, na Figura 4.1(a): defeitos pontuais em um cristal monoatômico puro de elemento M, vacância metal  $V_M$  e *self*-intersticial  $M_i$ ; Figura 4.1 (b): defeitos pontuais em um cristal de composto puro MX com vacância não metal  $V_x$  e *self*-intersticial não metal  $X_i$ ; Figura 4.1(c): defeitos pontuais em um cristal de material M com impureza ou dopante A, em que  $A_M$  é substitucional e  $A_i$ , intersticial; Figuras 4.1(d) e 1(e): populações balanceadas de defeitos pontuais em um cristal iônico de fórmula MX, em que em (d) têm-se os defeitos Schottky e em (e), os defeitos Frenkel; e Figura 4.1(f): defeito pontual *antisite* em um cristal iônico de fórmula MX com M em sítios X ( $X_M$ ).

#### 4.1.1. Vacâncias, *self*-intersticial e impurezas substitucional e intersticial

Um dos dois defeitos pontuais mais simples, que podem ocorrer em monocristais puros, é a falta de átomos em determinado local, chamado de vacância ou lacuna; e o outro é conhecido como deslocamento de átomos de um local correto para posições que normalmente não são ocupadas no cristal; este agora é denominado *self*-intersticial. Tais defeitos envolvem átomos quimicamente iguais aos do monocristal e são classificados como defeitos pontuais intrínsecos. Além disso, átomos de uma impureza podem ocupar um sítio pertencente a um átomo normal para formar um defeito de impureza substitucional ou podem ocupar uma posição na estrutura cristalina para formar uma impureza intersticial. Neste caso, como agora os átomos que participam do arranjo cristalino são diferentes quimicamente dos átomos do arranjo antes da adição das impurezas, estes defeitos são conhecidos como defeitos pontuais extrínsecos.

A princípio, os defeitos extrínsecos podem ser removidos ou evitados adotando cuidados no processo de preparação, mas, na prática, é muito difícil alcançar completamente esse objetivo. Agora, com relação aos defeitos intrínsecos, eles não podem ser eliminados do sólido por quaisquer formas de transformação física ou química, por resultarem de flutuações no processo de equilíbrio termodinâmico.

Além dos defeitos pontuais descritos, outros defeitos pontuais podem aparecer nos compostos que contêm mais de um átomo. Os mais conhecidos são os defeitos Frenkel, Schottky e *antisite*. Os defeitos Schottky e Frenkel são específicos de cristais iônicos e possibilitam preservar a composição e neutralidade elétrica.

Um esquema dos defeitos pontuais em cristais monoatômicos e compostos cristalinos, estequiometricamente quase puros, é apresentado a seguir na Figura 4.2.

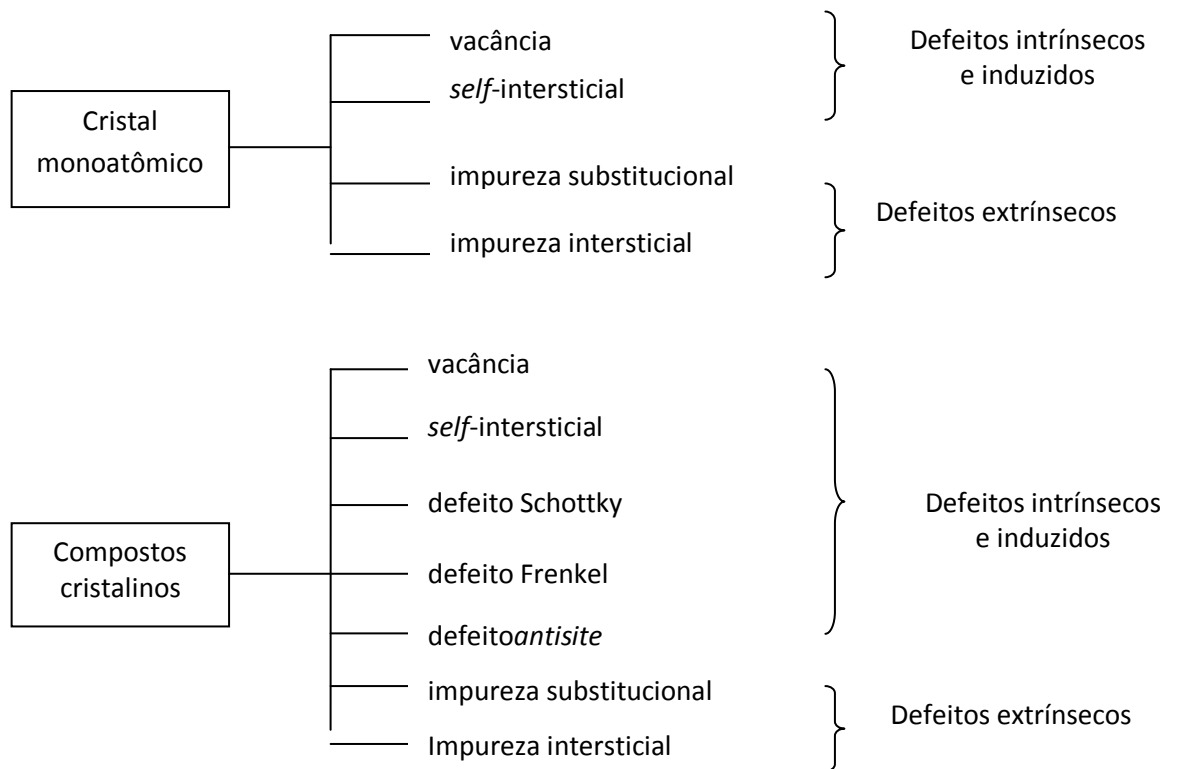


Figura 4.2 - Esquema dos defeitos pontuais em cristais monoatômicos e compostos cristalinos.

#### 4.1.2. Defeito Schottky

O defeito Schottky foi investigado por Schottky e Wagner e decorre de populações balanceadas de vacâncias de cátions e ânions. Considerando o efeito desse defeito em um cristal de fórmula simples como MX, o número de vacâncias

cátion é igual ao número de vacâncias ânions, isto é, consiste de uma vacância cátion juntamente com uma vacância ânion, embora essas vacâncias não precisem, necessariamente, estar perto umas das outras. O defeito Schottky é frequentemente representado por um desenho do tipo mostrado na Figura 4.1(d). Em um cristal real, a situação é mais complexa, porque os átomos nas proximidades desses defeitos se movem ligeiramente devido à mudança ocorrida.

#### 4.1.3. Defeito Frenkel

Este defeito está relacionado com íons nos interstícios. Tal defeito foi sugerido como importante por Frenkel. Nesse caso, um átomo ou um íon (pode ser o cátion ou o ânion) move-se para um sítio intersticial e, como tal, refere-se às populações balanceadas de íons intersticiais e sítios de vacâncias. Novamente, tomando como exemplo a fórmula MX, o defeito Frenkel consiste de um íon intersticial mais um sítio de vacância (par Frenkel), conforme Figura 4.1(e). Vale advertir que o número de interstícios e vacâncias que formam a população de defeitos Frenkel não está conectado à fórmula do composto, ou seja, para um composto do tipo MX<sub>2</sub> não é necessário deslocar os dois íons X.

#### 4.1.4. Defeito *antisite*

Com relação ao defeito *antisite*, este é entendido como um átomo em um sítio normalmente ocupado por uma espécie química que compõe o composto, ou seja, átomos do cristal em locais errados. Esses defeitos são característicos de um número considerável de materiais, especialmente os fracamente iônicos e os ligados covalentemente. Para compreensão, o defeito *antisite* pode ocorrer em um composto de fórmula MX quando o átomo M está em um sítio normalmente ocupado pelo átomo X ou *vice-versa*. A Figura 4.1(f) mostra, de forma esquemática, a estrutura de um cristal contendo esse defeito.

Ainda sobre o defeito *antisite*, ele não é importante em compostos binários, pois, geralmente, resulta em aumento inviável da energia eletrostática (forte repulsão). Já em compostos ternários a transferência de íons para sítios não requer um custo de energia alto e, então, o defeito *antisite* pode ocorrer. Agora, em muitos materiais metálicos e semicondutores, como os elétrons de valência, estão deslocados por todo o sólido. Os defeitos *antisites* também não são acompanhados de custos de energia excessiva e são bastante comuns. Dependendo do composto, sua composição fica inalterada, mas em casos onde isso não acontece a composição do material distancia da fórmula estequiométrica – a menos que uma população de defeitos compensadores esteja presente [68].

Os defeitos pontuais, até então citados, são chamados de defeitos nativos e podem ser introduzidos durante o crescimento do cristal ou depois do cristal crescido quando, por exemplo, submetido a partículas de alta energia ou a outras formas de radiação. Os defeitos nativos – vacância, *self*-intersticial, Schottky, Frenkel e *antisite* –, que originam de tais processos, são chamados de defeitos induzidos.

O defeito que requer menor energia de formação estará presente em maior quantidade no cristal, e essa situação pode mudar com a temperatura.

## 4.2. Defeitos lineares – Deslocamentos

Os defeitos lineares, ou defeitos em uma dimensão, são defeitos estendidos ao longo de uma linha, denominada linha de deslocamento. Uma linha de deslocamento caracteriza uma linha de interrupção da estrutura cristalina perfeita [67].

Um deslocamento é caracterizado por um conjunto de átomos deslocados de sua posição ideal, ocasionando um campo de estresse adjacente. Esse campo de estresse contribui para uma maior reatividade química, e os cristais reagem em taxas crescentes nas proximidades dos deslocamentos. Por essa razão, os deslocamentos que interceptam a superfície de um cristal podem ser revelados colocando o cristal em um solvente. Além disso, a difusão de átomos ao longo dos deslocamentos é maior quando comparada com a difusão em uma região do cristal livre desses defeitos. O campo de estresse, em torno de um deslocamento, interage fortemente com outros deslocamentos e com outros defeitos estruturais também.



Algumas das possibilidades para que os deslocamentos ocorram durante o crescimento de camadas epitaxiais são [9]:

- (i) A extensão dos deslocamentos no substrato.
- (ii) A formação de ilhas de *loops* de deslocamentos pela agregação de defeitos pontuais.
- (iii) A deformação plástica da camada epitaxial não só durante o crescimento, como também no subsequente processo de resfriamento após o crescimento.

### *Linha de deslocamento e Vetor Burgers*

Os deslocamentos são caracterizados por um vetor  $\vec{l}$  que define a direção da linha de deslocamento e pelo vetor Burgers  $\vec{b}$  que define o deslocamento atômico necessário para gerar o deslocamento a partir de um cristal perfeito [9]. Na Figura 4.3 estão evidenciados o vetor  $\vec{l}$  e as etapas de definição do vetor  $\vec{b}$  de um defeito de deslocamento.

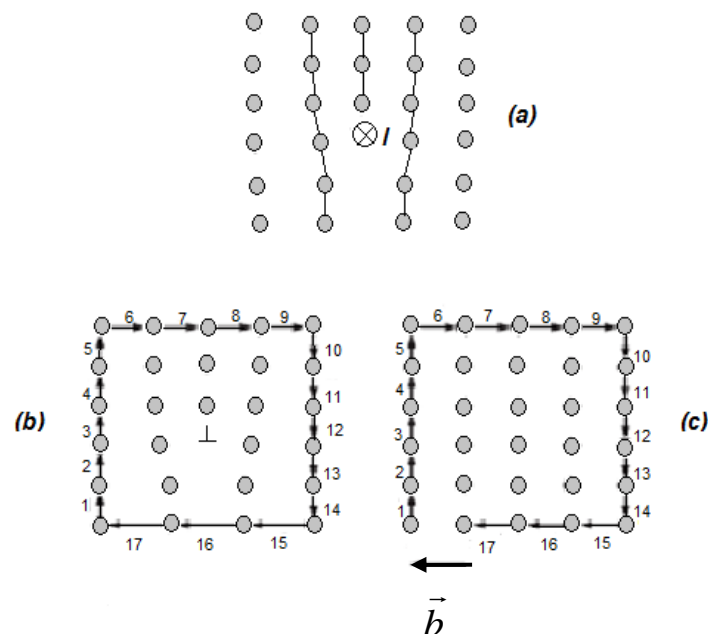


Figura 4.3 - Desenho esquemático do vetor  $\vec{l}$  e as etapas de definição do vetor  $\vec{b}$  de um defeito de deslocamento [11].

Nesta Figura 4.3, em (a) um desenho, átomo a átomo foi feito em torno da linha de deslocamento para um cristal real; em (b), a representação do circuito Burgers correspondente ao desenho em (a); e em (c), esquema de um circuito correspondendo a um cristal perfeito, usado como referência, mostrando o vetor Burgers [11].

A energia de um deslocamento é proporcional a  $b^2$ , e, desse modo, os deslocamentos com pequenos vetores Burgers formam-se mais facilmente [68].

O vetor Burgers de um deslocamento pode encontrar-se em qualquer ângulo com a linha de deslocamento. Embora existam diferentes tipos de deslocamentos, eles podem ser pensados como a combinação de dois tipos fundamentais, que são o deslocamento de borda e o deslocamento em espiral.

Antes de abordar esses dois tipos de deslocamentos fundamentais, é conveniente fazer observação sobre duas situações responsáveis pelas denominações: deslocamento *misfit* e deslocamento *threading*.

Um deslocamento *misfit* é assim chamado por apresentar função geométrica de acomodar as diferenças de rede entre o substrato e a camada crescida. Embora os deslocamentos *misfit*, que se situam na interface substrato-filme, sejam o meio mais eficiente para relaxar a tensão na interface, eles não são os únicos deslocamentos presentes. Se os deslocamentos *misfit* forem estendidos a partir do substrato para dentro do filme epitaxial, são agora chamados de deslocamentos *threading*, que abarcam os deslocamentos de borda e em espiral.

#### 4.2.1. Deslocamento de borda

O deslocamento de borda é uma falha em um cristal devido à inserção de um plano parcial de átomos, denominado semiplano extra e é identificado pela situação em que o vetor Burgers é perpendicular à linha de deslocamento. Em outras palavras, o deslocamento de borda é caracterizado por uma linha de interrupção no cristal.

Conceitualmente, o deslocamento de borda pode ser formado cortando uma porção do cristal em uma direção perpendicular à linha de deslocamento. Assim, o deslocamento propriamente dito é descrito por uma linha perpendicular à estrutura de um plano atômico normal a ela, como mostrado na Figura 4.4. Mais precisamente,

essa linha está localizada na extremidade do semiplano atômico inserido que produz a falha e é representada, na grande maioria das figuras, pelo símbolo  $\perp$  nos diagramas [68].

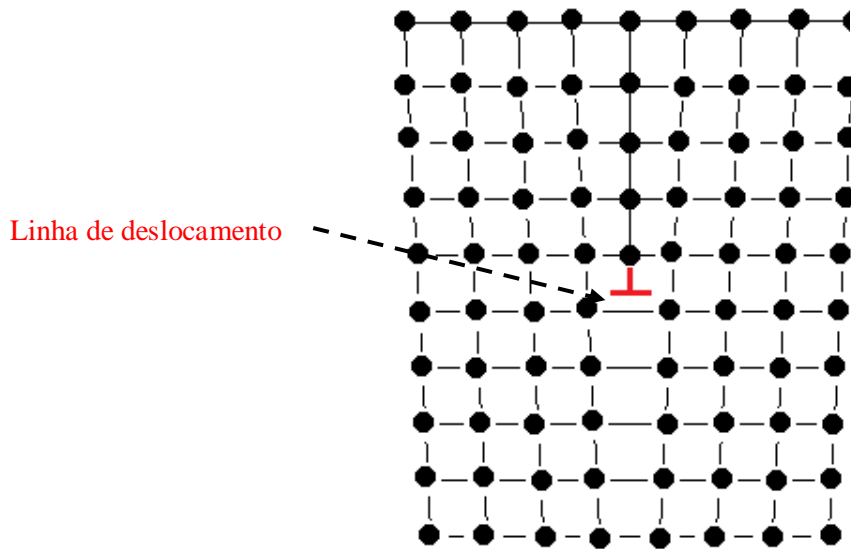


Figura 4.4 - Desenho esquemático de um deslocamento de borda em um monocristal com indicação da linha de deslocamento [68].

A Figura 4.5 mostra um deslocamento de borda CdTe, onde um semiplano extra de átomos pode ser detectado quando a imagem é vista na direção da seta [69].

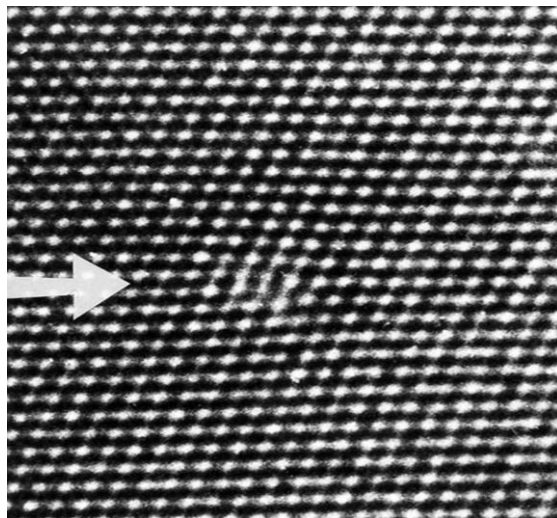


Figura 4.5 - Deslocamento de borda em CdTe [69].

#### 4.2.2. Deslocamento em espiral

O deslocamento em espiral é uma falha que parece bastante com uma escada em espiral e é identificado pela situação em que o vetor Burgers é paralelo ou antiparalelo à linha de deslocamento. Esse caso pode também ser entendido considerando uma torção do filme epitaxial em relação à normal interface substrato/filme.

Conceitualmente, o deslocamento em espiral pode ser formado cortando um cristal e deslizando, paralelamente e em sentidos opostos, as duas regiões, uma de cada lado do corte, para formar planos atômicos espiralados. Esta situação é representada na Figura 4.6[68], especificamente, em (a) e (b). Na Figura 4.6(c) é evidenciado o vetor Burgers em um deslocamento em espiral. A linha de deslocamento, nesse caso, é o eixo central da espiral.

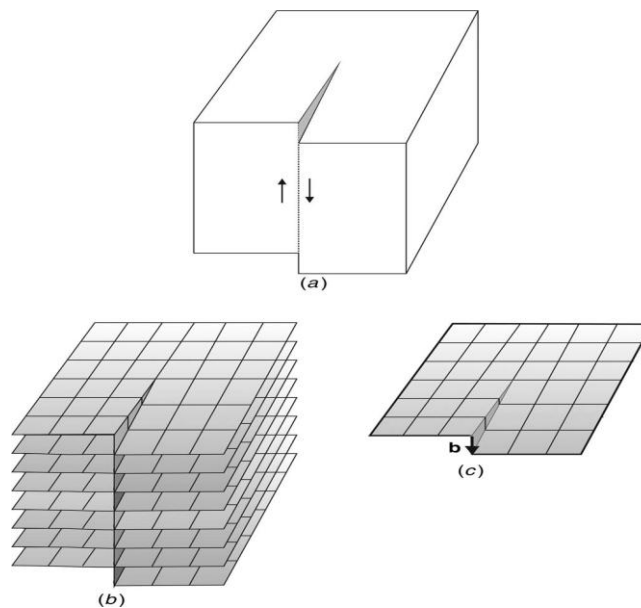


Figura 4.6 - Desenho esquemático de um deslocamento em espiral de um monocristal. (a): corte do cristal e deslocamento das metades; (b): planos atômicos espiralados em torno da linha de deslocamento; e (c): vetor Burgers  $\vec{b}$  [68].

Considerando a movimentação dos deslocamentos, o movimento de um deslocamento em espiral (movimento dos planos atômicos espirados) é perpendicular

ao vetor Burgers; diferentemente da movimentação de um deslocamento de borda (movimento do semiplano), que é paralela a esse vetor.

Os deslocamentos em espiral exibem papel importante no crescimento de materiais, pois a deposição de átomos no degrau da linha em espiral é sempre energeticamente favorável, e esses degraus persistem durante todo o crescimento do cristal. É conveniente aludir que os deslocamentos em espiral permitem gerar uma superfície menos rugosa [67].

Os deslocamentos de borda e em espiral, como aqui descrito, são apenas casos limites; casos intermediários também ocorrem. A maioria dos deslocamentos tem caráter intermediário e, nesses tipos de deslocamentos, os vetores Burgers não são perpendiculares nem paralelos às linhas de deslocamentos, ou seja, os deslocamentos podem deslizar em planos oblíquos [68]. Tais deslocamentos, que mais comumente ocorrem em heteroepitaxia de cristais cúbicos, são nomeados como deslocamentos *misfit* 45°, 60° e 90°[9].

Por fim, os deslocamentos interagem fortemente com todos os outros tipos de defeitos no cristal e podem atuar como fontes e sumidouros de defeitos pontuais [11]. Conseqüentemente, eles são o ponto de partida para o estudo de todos os demais defeitos estendidos.

### 4.3. Defeitos planares

Os defeitos planares, ou defeitos em duas dimensões, são defeitos estendidos que, conceitualmente, incluem as interfaces (contornos internos ou, simplesmente, contornos) entre volumes (grãos ou “domínios” ou regiões) distinguíveis do cristal [11]. Nesse tipo de defeito, a regularidade da estrutura cristalina é interrompida na interface dos domínios, e uma coordenação atômica incomum pode ocorrer.

Os defeitos planares mais comuns são os contornos de grãos de baixo ângulo e as falhas de empilhamento, em que estas últimas englobam os defeitos denominados contornos antifase e *twins*.

### 4.3.1. Contorno de grãos

Considerando duas regiões desalinhadas (ou com diferença de orientação de uma em relação à outra) por um pequeno ângulo – a Figura 4.7 ajuda na compreensão –, os contornos de grãos são nomeados como contornos de grãos de baixo ângulo. Já por grande ângulo, são denominados contornos de grão de alto ângulo. Os contornos de grãos podem ser classificados em dois casos fundamentais, de acordo com o tipo de deslocamento (borda ou em espiral) que faz parte da composição de cada um deles. Então, por exemplo, os contornos de grãos de baixo ângulo são classificados em contornos de grãos de baixo ângulo de inclinação e contornos de grãos de baixo ângulo de torção. O que diferencia esses dois tipos está descrito abaixo.

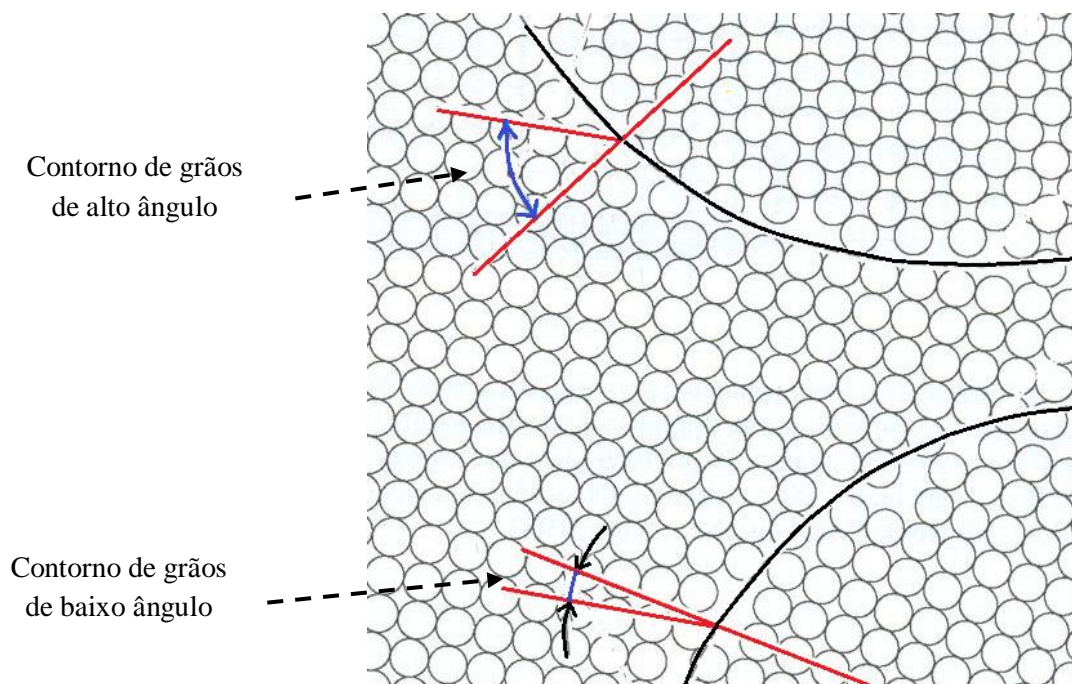


Figura 4.7 – Contorno de grãos de baixo e alto ângulo.

A interface entre dois domínios consiste de um arranjo de deslocamentos dispostos de modo a remover as diferenças entre essas duas regiões. Quando o arranjo se compõe de deslocamentos de borda, a situação refere-se, por exemplo, a

um contorno de grãos de baixo ângulo de inclinação. Os contornos de grãos de baixo ângulo de inclinação são mais facilmente visualizados. Agora, se o arranjo compõe-se de deslocamentos em espiral, está sendo aludido o contorno de grão de baixo ângulo de torção – ainda considerando os contornos de baixo ângulo. As mesmas informações são válidas quando são considerados os contornos de grãos de alto ângulo. Algumas interfaces podem apresentar caráter misto, ou seja, envolvimento dos dois casos apresentados (inclinação e torção).

Ainda com o intuito de exemplificar, na Figura 4.8 encontra-se o desenho esquemático de um contorno de grãos de baixo ângulo de inclinação em uma estrutura cúbica simples. Em (a), um cristal é tomado e separado em duas regiões (grãos) com ligeira diferença de orientação angular  $\theta$ . Essas regiões podem ser desenhadas como uma série de etapas (A, B e C) e vinculadas para tornar os deslocamentos de borda mais claros, conforme a Figura 4.8(b) [68].

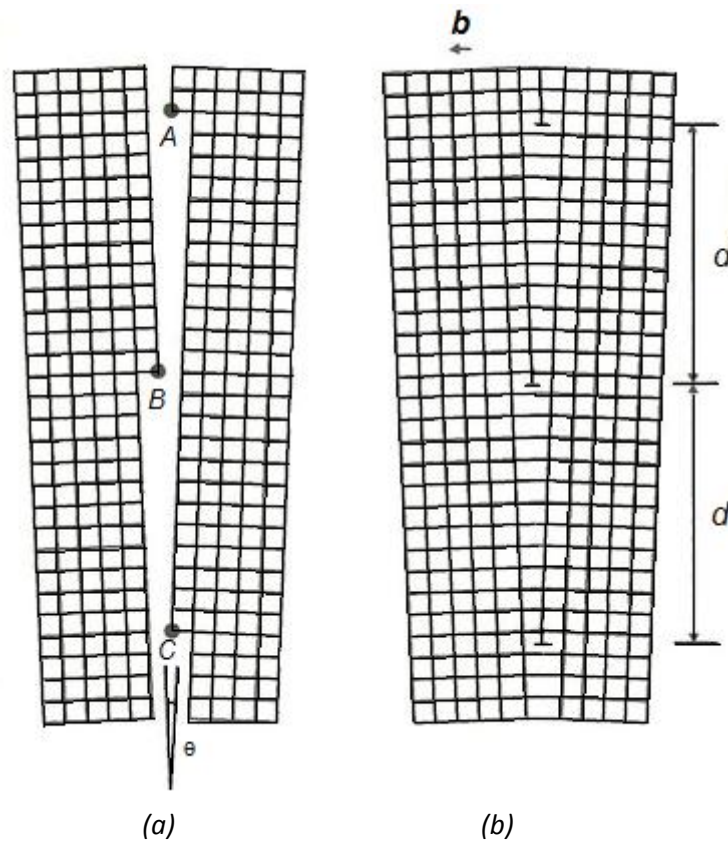


Figura 4.8 - Representação esquemática de contorno de grãos de baixo ângulo de inclinação em uma estrutura cúbica simples [68].

Baseando-se também na Figura 4.8, nesta situação em que a diferença de orientação entre as duas partes do cristal é  $\theta$ , a distância entre as etapas A e C é dada por duas vezes a separação do deslocamento ( $2d$ ). Matematicamente, essa separação  $2d$  pode ser expressa como:

$$2d = \frac{|\vec{b}|}{\text{sen} \frac{\theta}{2}} \quad (4.1)$$

Agora, considerando pequenos ângulos de inclinação,  $\text{sen}(\theta/2)$  pode ser substituído por  $\frac{\theta}{2}$  e a separação do deslocamento ( $d$ ) ser calculada, a partir da equação (4.1), utilizando a expressão:

$$d \approx \frac{|\vec{b}|}{\theta} \quad (4.2)$$

Os contornos de grãos de baixo ângulo surgem, geralmente, de ilhas com diferenças de orientações que se encontram e coalescem durante o crescimento epitaxial [70].

#### 4.3.2. Falhas de empilhamento

As falhas de empilhamento são perturbações na sequência normal das camadas durante a construção de uma estrutura, isto é, a ordem correta de empilhamento dos planos é interrompida.

Observações a partir da técnica de microscopia eletrônica de filmes metálicos crescidos epitaxialmente indicaram que as falhas de empilhamento estão frequentemente presentes. Várias possibilidades têm sido sugeridas para explicar a origem dessas falhas, mas a maioria delas está relacionada com os deslocamentos. As explicações mais prováveis são:

- (i) A acomodação para um ajuste entre as ilhas coalescentes.



- (ii) A agregação de defeitos pontuais para formar, por exemplo, falhas de empilhamento tetraédricas [9].

#### 4.3.2.1. Contorno antifases

De modo geral, os contornos antifases podem ser considerados como os contornos de deslocamentos dentro de um cristal, ou melhor, são formados quando parte de um cristal é deslocada em relação à outra e são especificados por um vetor  $\vec{R}$  paralelo aos contornos. Esse vetor  $\vec{R}$  é denominado operador cristalográfico que gera um contorno antifase. O defeito do contorno antifase e o vetor  $\vec{R}$  estão representados na Figura 4.9[68].

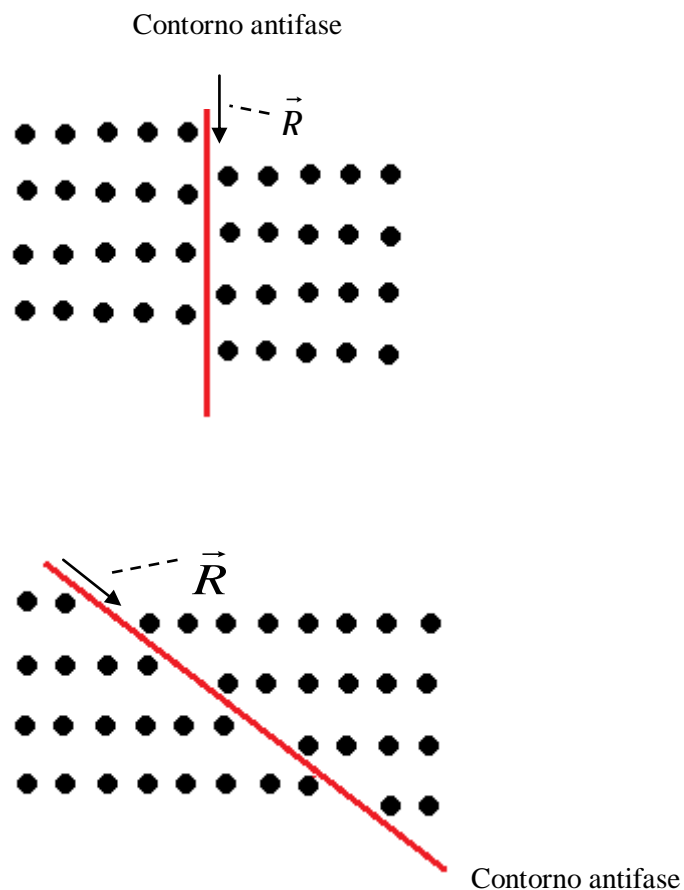


Figura 4.9 - Representação esquemática de um contorno antifase [68].

Especificamente, os contornos antifases, em cristais metálicos com estrutura cúbica compacta fechada, são idênticos às falhas de empilhamento que resultam do movimento de deslocamentos parciais. Então, se os deslocamentos parciais existirem no cristal, conseqüentemente estão vinculados por um contorno antifase. Como na Figura 4.10 a seqüência de empilhamento *...ABCABCABC...* é interrompida para dar a seqüência *...ABCACABC...*, onde o contorno antifase encontra-se entre as camadas em negrito. Outro exemplo de formação de contorno antifase é a agregação de átomos intersticiais em um plano compacto fechado. Neste caso, a seqüência compacta fechada será *...ABCABCACBCABCABC...*, onde duas mudanças na seqüência de empilhamento ocorrem.

A representação esquemática dos deslocamentos perfeito e parcial (imperfeito) está revelada na Figura 4.10. Observa-se nessa figura, especificamente na Figura 4.10(b), o vetor Burgers  $\vec{b}_1$  de um deslocamento perfeito de átomos na camada *B*, cuja representação se encontra na Figura 4.10(a), é mais facilmente definido; embora seja mais difícil mover esse arranjo atômico na direção  $\vec{b}_1$  por causa da disposição dos átomos da camada base *A* em relação aos da camada *B*. Certamente, é mais fácil o movimento para uma das covas desocupadas correspondendo às posições da camada *C* e representado pelo vetor Burgers  $\vec{b}_2$ , conforme mostrado na Figura 4.10(b). Como o vetor  $\vec{b}_2$  não é unitário, o deslocamento é classificado como deslocamento parcial. A Figura 4.10(c) mostra que, com esta translação, a camada *B* se torna a camada *C* e a *C* se torna a *A*. Logo, a seqüência de planos atômicos em relação ao plano de deslizamento é alterada, tomando a forma *...ABCACABC...* e gerando uma falha de empilhamento. A nova estrutura pode propagar por todo o plano de deslizamento até atingir a superfície ou por somente uma parte deste plano. Neste último caso, pode até mesmo restaurar a estrutura original – situação exibida na Figura 4.10(d) – pelo movimento representado pelo vetor  $\vec{b}_3$ , que é também um deslocamento parcial [68].

De forma similar, os contornos antifases também ocorrem em cristais metálicos com estrutura hexagonal compacta fechada [68].

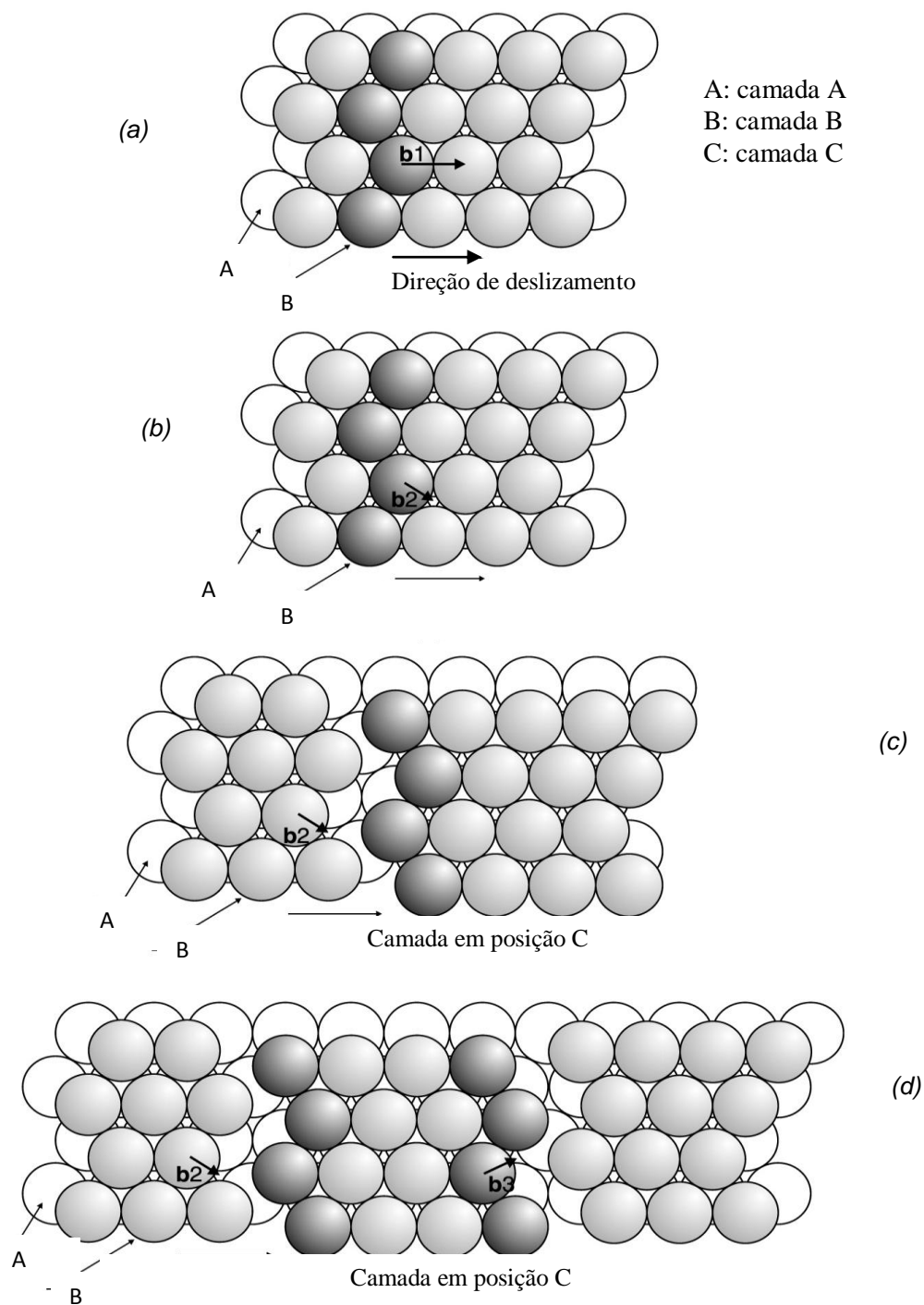


Figura 4.10 - Representação esquemática de deslocamentos perfeitos e parciais [68].

Estudos teóricos sobre a estrutura dos defeitos dos cristais que podem solidificar na estrutura da esferita, a exemplo do CdTe, mostraram que dois tipos diferentes de contornos antifases são possíveis [9]. A Figura 4.11 ilustra esses dois tipos de contornos antifases correspondendo à estrutura mencionada e na projeção (

$1\bar{1}0$ ), onde as linhas em ziguezague denotam as ligações incorretas. Além disso, os círculos preenchidos de preto representam os átomos A e os não preenchidos, os átomos B constituintes do composto. O esquema de um dos tipos encontra-se na Figura 4.11(a), com domínio antifase no plano  $(\bar{1}\bar{1}3)$ , enquanto o do outro tipo, nas Figuras 4.11(b) e 4.11(c), com domínio antifase no plano  $(\bar{1}\bar{1}1)$ . Em (a), o número de ligações incorretas A-A e B-B é igual; em (b), são envolvidos apenas as ligações incorretas B-B e um excesso de átomos B; e em (c) somente as ligações A-A são envolvidas e com excesso de átomos A [71].

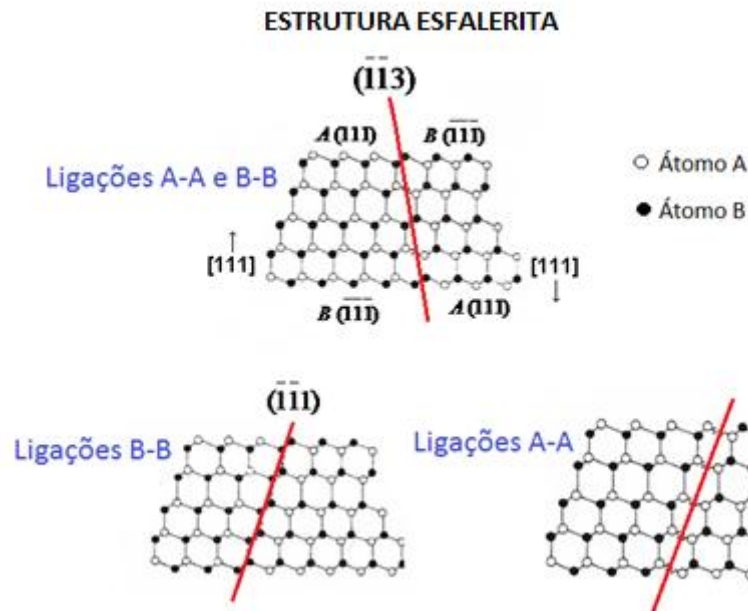


Figura 4.11 - Representação esquemática de contornos antifase esfalerita[9].

Até o momento, as informações corresponderam aos contornos antifases, mas contornos de fase também podem estar presentes nos filmes epitaxiais. A diferença entre eles pode ser assim comunicada: se as regiões em um composto, em ambos os lados da interface, têm a mesma orientação e estrutura do cristal, mas diferindo na composição das sub-redes pelos elementos constituintes do composto, a interface é denominada contorno antifase. Mas, se agora as regiões têm estrutura cristalina diferente ou composição diferente, a interface é denominada contorno de fase. Neste último caso, as regiões podem diferir também na orientação [11].

#### 4.3.2.2. *Twins*

*Twins* são defeitos comuns em filmes crescidos epitaxialmente e são considerados como grãos (cristais intercrescidos) com orientações cristalográficas diferentes em relação à matriz monocristalina.

As interfaces *twin*/matriz têm energia particularmente baixa e, por conta dessa baixa energia, os *twins* podem ocorrer profusamente desde os estágios iniciais do crescimento epitaxial e se estenderem ao longo de grandes distâncias nos filmes crescidos [11].

Quanto às direções cristalográficas dos grãos, elas estão relacionadas uma com as outras por reflexão – inversão ou rotação – baseada em um centro de simetria através de um contorno *twin*.

As direções cristalográficas, relacionadas por uma rotação, podem ser exemplificadas por um defeito *twin* presente em determinado composto AB cristalizado na estrutura blenda de zinco, conforme a Figura 4.12. Nesta figura, um grão está rotacionado em  $180^\circ$  em torno da direção [111] e não faz ligações incorretas (A-A ou B-B) no plano (111). No entanto, o empilhamento é incorreto [72].

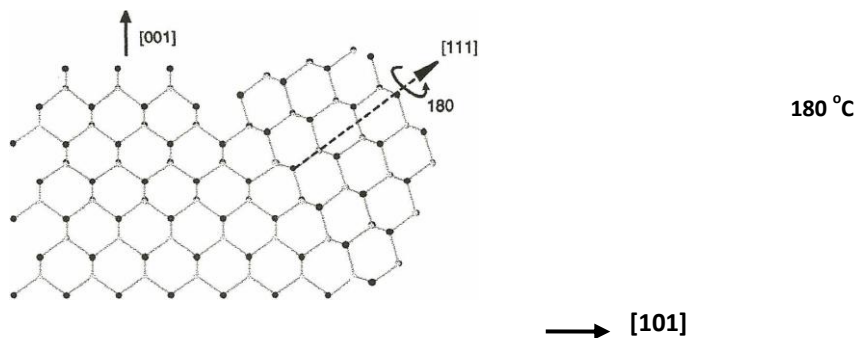


Figura4.12 - Representação esquemática de um grão que é um *twin* originado por uma rotação[72].

Nos *twins*, as duas partes do cristal que os representam, são imagens espelhadas, ou seja, reflexões de posições atômicas. O plano que relaciona essas duas partes é chamado de plano *twin*. A Figura 4.13 ilustra uma representação

esquemática de um defeito *twin*, em determinado cristal composto por átomos representados por círculos, cujo plano *twin* é paralelo ao plano (101)[68].

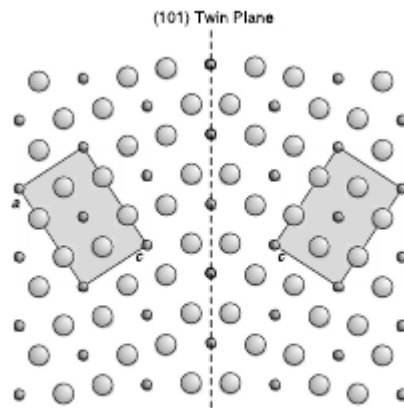


Figura 4.13 - Representação esquemática de um defeito *twin*, em determinado cristal, com plano *twin* (101)[68].

Outra representação esquemática de um defeito *twin*, agora com dois planos *twins* caracterizando um duplo *twin*, é exibida na Figura 4.14[73]. Nesta figura, o defeito duplo *twin*, como na Figura 4.13, está presente em um composto cujos elementos constituintes estão representados pelos círculos (sombreados e não sombreados).

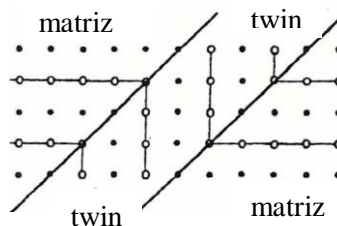


Figura 4.14 - Diagrama esquemático de um *twin* em um composto de dois átomos diferentes[73].

O espaçamento entre os planos *twins* paralelos e adjacentes determina se o *twin* é denominado *microtwin* ou *nanotwin*, por exemplo. Ou seja, a quantidade de planos atômicos na região deformada é que caracteriza a magnitude dos *twins*.

Os *twins* podem também ser distinguidos em *twins* de crescimento e *twins* de deformação ou mecânicos [67, 68]. Os *twins* de crescimento são atribuídos a um erro que ocorre no estágio de nucleação das ilhas e se mantém durante o subsequente crescimento cristalino. Já os *twins* mecânicos surgem da deformação do cristal pela aplicação de uma tensão de cisalhamento. Estes últimos se formam com o intuito de reduzir a então tensão produzida.

Uma explicação plausível para a disposição dos átomos, observada em filmes epitaxiais contendo o defeito *twin*, é dada considerando que uma camada epitaxial para ser perfeita deve ter todos os lados da sua célula unitária estritamente paralelos aos correspondentes lados da célula unitária do substrato. Porém, em cristais reais, pode acontecer que somente um dos lados dessa célula unitária do filme seja comum à célula unitária do substrato, podendo até mesmo apresentar direções opostas [9].

A técnica por *HRTEM* permite identificar, de forma clara, os defeitos *twins* que um filme epitaxial possa vir a possuir. Como exemplo, na Figura 4.15 é mostrada a micrografia da heteroestrutura CdTe(111)/Si(100) indicando a presença de *twins* lamelares a partir da interface indicada pela seta [74].

Geralmente, os *twins*, assim como os contornos antifases, são considerados como interfaces coerentes. Nestas, as estruturas e as orientações estão relacionadas entre si de tal modo que uma boa combinação atômica ocorre através delas [11].

Como os *twins* surgem de ilhas com diferenças de orientação que se encontram e coalescem, os contornos de grão de baixo ângulo podem também originar dessa mesma maneira [70].

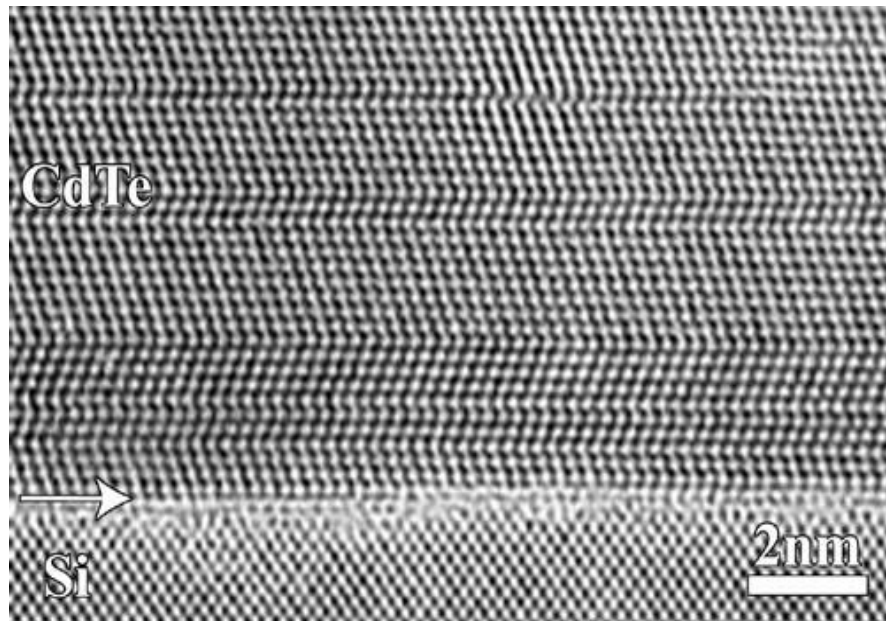


Figura 4.15 - Micrografia por *HRTEM* de defeitos twins lamelares em CdTe (111)/Si(100)[74].

Arrematando o estudo deste capítulo e para enfatizar a sua importância, as principais épocas do desenvolvimento de materiais semicondutores e da concorrência entre eles começaram com a percepção da necessidade de alguns tipos de dispositivos que envolviam tais materiais e com a determinação das propriedades necessárias para que eles funcionassem eficazmente. O que determina quais materiais devem ser desenvolvidos e, em adição, quais vencerão a competição está relacionado ao conhecimento de suas propriedades, que, por vezes, são afetadas pela presença de defeitos. Então, tendo isso como foco, o diagnóstico dos tipos de defeitos presentes em vários materiais tem contribuído de forma espetacular.



## CAPÍTULO 5

### HETEROEPITAXIA DE CdTe/Si

A heteroepitaxia de CdTe por *MBE* e por outras técnicas vem sendo investigada desde a década de 80. Na mesma época, a heteroepitaxia de GaAs/Si também foi alvo de muitas pesquisas como um possível substrato para combinar *chips* optoeletrônicos e eletrônicos, mas, devido à alta densidade de defeitos ( $> 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ), tornou-se inadequada para estes aparelhos [3]. No entanto, a heteroepitaxia de CdTe/Si tem sido objeto de contínuos estudos nos últimos 30 anos, por ser considerada viável em muitas aplicações, contribuindo, desse modo, para o conhecimento da física dos semicondutores e das imperfeições (defeitos) em filmes finos.

Mesmo que importante quantidade de conhecimento (efeitos específicos de modificações de superfícies, procedimentos de crescimentos específicos, nível de controle, formação de estruturas de CdTe e as propriedades para a combinação com HgTe) tenha sido adquirida com relação ao crescimento de CdTe em substratos de Si, este ainda é limitado em comparação com as heteroestruturas III-V [4].

Neste capítulo são apresentados o efeito dos substratos em heteroepitaxia de CdTe e as principais etapas do desenvolvimento de filmes de CdTe sobre os substratos de Si com as orientações (111), (100) e (112).

Mencionou-se anteriormente a importância do material de CdTe, ressaltando que uma de suas principais aplicações se refere aos detectores de infravermelho.

Nesse caso, o CdTe é usado como camada *buffer*, oferecendo a necessária ligação para o crescimento epitaxial de telureto de mercúrio-cádmio ( $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ , com  $0 \leq x < 1$ ). Dependendo da aplicação ou do método usado para o crescimento da camada de  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ , diferentes orientações são desejadas para a camada de CdTe. Essas orientações podem ser selecionadas a partir do corte do substrato e mantidas via camada(s) intermediária(s) [75].

Tendo como foco a obtenção de alta qualidade epitaxial, os pesquisadores exploraram as relações entre os substratos e as camadas em epitaxia II-VI, concluindo que essa qualidade não está somente relacionada à diferença de parâmetro de rede, como também às incompatibilidades de polaridade da superfície (camada polar em substratos apolares), química, ionicidade e coeficiente de expansão térmica [3].

Todas essas diferenças são válidas para o CdTe e o Si e, somadas à natureza de fácil oxidação do Si, tornam-se obstáculos ao bem-sucedido crescimento de camadas heteroepitaxiais com alta qualidade cristalina envolvendo esses materiais. Até 1986, as camadas de CdTe crescidas diretamente sobre Si, por *MBE*, não apresentavam boa qualidade. Depois de mais de uma década de intensivos trabalhos – 1986 a 1998 –, o CdTe/Si foi, então, usado para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

O avanço na investigação sobre os filmes de CdTe em substratos de Si, com ênfase em Si(111), que é o foco deste trabalho, é recordado a seguir.

## 5.1. Crescimento de CdTe sobre Si

O sistema CdTe/Si provavelmente represente um dos sistemas de maior incompatibilidade de rede (19%) [76]. Estudos sobre o crescimento epitaxial de CdTe sobre Si, com deposição direta, começaram nos anos 80 pelas técnicas de *MBE*[25] e *MOVPE*[26]. Desde então, rápido desenvolvimento aconteceu, e com ele vieram intensas competições entre diferentes grupos de pesquisa.

Em particular, são notáveis os progressos alcançados em alta qualidade das camadas epitaxiais de CdTe usando a técnica de *MBE*. Trabalhos de vários grupos

levaram os pesquisadores da área a acreditarem que o crescimento direto poderia introduzir alta densidade de defeitos devido à grande diferença de rede entre o filme crescido e o substrato. Algumas questões foram levantadas, como: “estas camadas estão livres de *twins* e de outras falhas estruturais?”. Essas questões afloraram quando foram crescidas camadas de CdTe(111) sobre Si(100), pela primeira vez, em 1983 [25]. Focados em tais argumentos, os interessados utilizaram em seus trabalhos camadas intermediárias (*buffers*) e, ou, tratamento (passivação) da superfície do substrato com algum tipo de material para minimizar os defeitos. Essas camadas podem afetar até mesmo a orientação do filme crescido em relação à orientação do substrato. Prova disso foi observada quando o CdTe cresceu com orientação (111) sobre um substrato de Si com orientação (100) sem o uso de camada intermediária, ao passo que, com uma camada *buffer* de ZnTe, a camada de CdTe teve orientação (100) [76, 77]. Ainda neste capítulo, mais informações referentes aos substratos de Si(100), inclusive sobre estes dois últimos trabalhos, são apresentadas em uma parte destinada a essa orientação.

Como critério de comparação, é interessante mencionar o CdTe(111) de polaridade B conseguido com o uso de camadas *buffers* durante o crescimento, uma vez que, tecnologicamente, é vantajoso, entre as várias orientações possíveis, por requerer menos fluxo de mercúrio(Hg) para o crescimento de HgCdTe por *MBE*. Esse crescimento, que ocorreu sobre Si(111), permitiu a obtenção de CdTe(111) de polaridade B com boa qualidade, quando camadas *buffers* de fluoreto de cálcio-fluoreto de bário, CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>, (espessura de aproximadamente 2000Å) foram utilizadas [78]. É importante ressaltar que esse foi o primeiro crescimento de CdTe sobre o substrato de Si(111), registrado em 1986. Essas camadas intermediárias visaram essencialmente à superação da grande diferença de rede entre o CdTe e o Si. Os filmes de CdTe, com espessura de 10 µm, exibiram superfícies especulares, forte fotoluminescência com medida da largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum – FWHM*) de 12 meV para o pico de borda de banda e estreitas linhas de difração de raios X – indicativo de que as densidades de defeitos pontuais e lineares foram relativamente baixas. De acordo com essas especificações, as camadas mostraram poucos contornos de grãos de baixo ângulo, em comparação com os *bulks* de CdTe comerciais e, além disso, alta qualidade, analogamente às camadas de CdTe em substratos alternativos como GaAs, safira e antimoneto de índio(InSb). Este trabalho teve abordagem semelhante, em 1990, quando foi feito o crescimento de

CdTe(100) sobre Si(100), utilizando as mesmas camadas *buffers*[27], cujos detalhes estão apresentados nas próximas páginas.

Considerando o crescimento de CdTe diretamente sobre o Si(111), por *MOVPE*, estudos apontaram polaridade A para os filmes de CdTe(111) [79]. Portanto, em outro trabalho, via técnica *MBE*, foram conseguidas camadas de CdTe(111) com polaridade B utilizando uma superfície de grande área de (1x1)Si(111) passivada com As e uma camada *buffer* de ZnTe[80]. Segundo os próprios autores do último trabalho citado, embasados em estudos realizados por eles mesmos, embora a qualidade do filme se apresentasse comparável ou melhor do que o filme CdTe(111)B crescido sobre substratos de Si(001), a camada *buffer* utilizada, além de adicionar um estágio de crescimento, poderia agir como outra fonte para a geração de defeitos, a exemplo dos deslocamentos *threading*. Um valor típico de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  para a *Etch Pit Densities – EPD*, correspondente às amostras de espessura de 10  $\mu\text{m}$ , é comparável com valores já reportados em trabalhos envolvendo CdTe(211)B/ZnTe(211)B/Si(211) [81] e CdTe(111)B/Si(001) [82]. O melhor valor de 56 arcsegda *FWHM*, para uma amostra de 11  $\mu\text{m}$  de CdTe(111)B/ZnTe(111)B/Si(111), também foi comparável com o melhor valor citado na última referência. Esses valores da *EPD* e *FWHM* atestaram a alta qualidade do filme epitaxial. O padrão de difração de área selecionada evidenciou que os filmes de CdTe(111)B estavam bem alinhados com o substrato nominal de Si e quase livres de *twins* lamelares; diferentemente da interface CdTe/ZnTe que estava bastante desordenada e com esses mesmos defeitos. Esses autores sugeriram que o recozimento da camada de ZnTe, sob o fluxo de  $\text{Te}_2$ , foi fundamental para aliviar a tensão devida à incompatibilidade de rede, ressaltando-se como vantagem em adotar tal procedimento o fato de os domínios únicos serem obtidos mesmo na presença de *steps*.

É interessante destacar o trabalho combinando as técnicas de crescimento *MBE* e *MOVPE*, que também tratou o crescimento de CdTe(111) sobre Si(111) com camada *buffer* de GaAs(111) [83]. Os espectros de fotoluminescência, tomados a 4,2 K, registraram picos, dos quais os mais largos, centrados em torno de 840 nm de comprimento de onda, designaram defeitos associados a recombinações por meio de complexas vacâncias e impurezas de cádmio. Ainda, neste trabalho, foram encontrados os mesmos defeitos para CdTe/GaAs(100)/Si(100).

Verificou-se, até então, que vários trabalhos de crescimento epitaxial utilizaram camadas *buffers*. Tentativas com o intuito de remover tais camadas, para que o crescimento fosse feito diretamente sobre o Si(111), têm sido alvo de estudos específicos. Para tanto, um dos trabalhos desenvolvidos tratou a superfície com Te ou com As. No primeiro caso, o resultado foi um filme com microestrutura crítica (*twins* e deslocamentos *threading*) e com orientação (111)A. Em contraste, no segundo caso, o filme crescido em condições idênticas, exceto quanto ao tratamento da superfície que foi passivada com As, apresentou estrutura de domínio único de excelente qualidade estrutural e orientação (111)B [84]. Tal polaridade é tecnologicamente mais relevante, mas o crescimento de CdTe(111)/Si com polaridade A foi defendido por pesquisadores, considerando-a atraente em termos de sua simplicidade de crescimento, e promissores resultados poderiam ser obtidos[79]. Ainda sobre este último filme, foram observadas poucas *microtwins* lamelares confinadas em uma região próxima da interface e poucos deslocamentos *threading*. Na camada de CdTe(111)B, com 5  $\mu\text{m}$  de espessura, a *FWHM* foi de 87 arcseg. A técnica utilizada para o crescimento dos dois filmes foi a *MBE*, e um modelo atômico da interface CdTe/Si passivada com As, conforme o da Figura 5.1 [84], foi empregado para o entendimento desses resultados. Nessa figura são mostradas imagens de contraste-Z de resolução atômica (*Fourier filtered*) do As na interface e uma sequência de empilhamento para duas possíveis configurações epitaxiais. Na Figura 5.1(a), tem-se a visão da interface de CdTe(111)B/Si(111) por contraste-Z, ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$ , com a configuração eletrônica sobreposta a ela. O circuito Burgers, desenhado em torno do deslocamento *misfit*, é também apresentado. Na Figura 5.1(b), tem-se uma imagem de contraste-Z de uma região diferente, ao longo da mesma interface, mostrando o domínio *twins* orientado. Novamente, a configuração atômica está esquematicamente sobreposta. Já a Figura 5.1(c) e a Figura 5.1(d) ilustram a sequência de empilhamento na interface das duas orientações possíveis das camadas epitaxiais, correspondendo às Figuras 5.1(a) e 5.1(b), respectivamente.

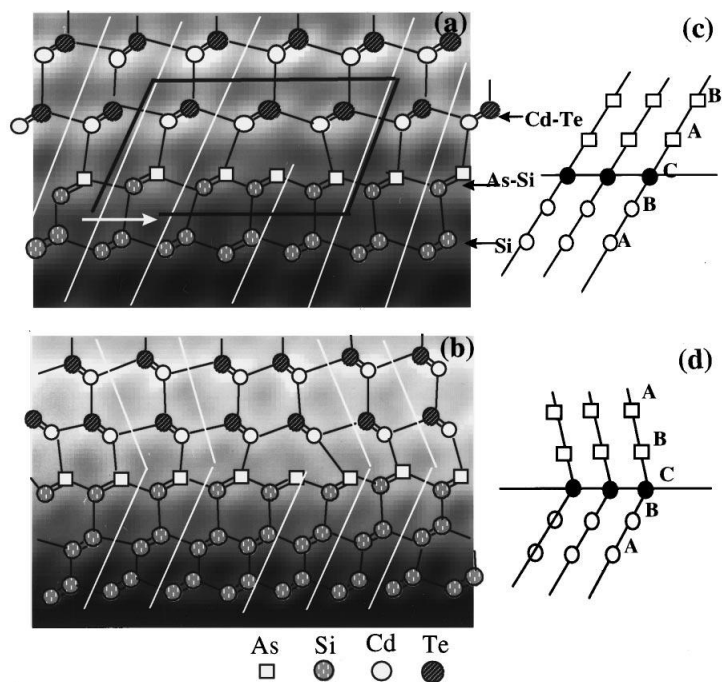


Figura 5.1 - Imagem, por contraste-Z de alta resolução ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$ , da interface de CdTe(111)B/Si(111) (Figuras 1(a) e Figura 1(b)) e uma sequência de empilhamento para as duas orientações possíveis das camadas epitaxiais (Figura 1(c) e Figura 1(d)) [84].

Também foi demonstrado que camadas de CdTe com orientação (111)A e (111)B podem ser crescidas em substratos de Si(100) por *MBE*. A superfície da camada (111)A apresentou-se rugosa, enquanto que a (111)B apresentou-se lisa. Para a equipe responsável por este trabalho, a chave que determina a polaridade é a temperatura do substrato durante a pré-adsorção do fluxo de  $\text{Te}_2$  [85].

Em 2003, novos avanços foram obtidos pela técnica de epitaxia por paredes quentes (*HotWall Epitaxy – HWE*) para o crescimento direto de CdTe(111) em substratos de Si(111) passivados com hidrogênio [86]. O melhor valor da *FWHM* foi de 118 arcseg para uma espessura de 5  $\mu\text{m}$  da camada epitaxial. Neste trabalho, a presença do hidrogênio foi recomendada com o objetivo de relaxar a forte ligação e diminuir a densidade do defeito de deslocamento. O processo envolvendo dois estágios de crescimento e duas temperaturas com gradual aumento da taxa de crescimento mostrou que, com esse método, significativa melhoria na qualidade das camadas epitaxiais foi alcançada.

Uma vez que as *microtwins* podem ser introduzidas nos arredores da interface, estudos subsequentes, realizados também pela última equipe mencionada,

evidenciaram que a formação de *twin* é fortemente reduzida quando a primeira camada de CdTe foi crescida em baixa taxa de crescimento (0,1  $\mu\text{m/h}$ ), seguida por uma segunda fase com crescimento de 0,5  $\mu\text{m/h}$ . Novamente, a técnica de crescimento adotada foi a *HWE*, utilizando-se os substratos nominais de Si (111) passivado com hidrogênio [87]. Tal procedimento, envolvendo também dois estágios e sem interrupção durante o crescimento, demonstrou a importância da camada de nucleação na qualidade epitaxial. A análise da *FWHM* na amostra de espessura de 5  $\mu\text{m}$ , crescida a 350 °C, foi de 120 arcseg e considerada com alta qualidade de pureza. Neste trabalho, a principal razão para a supressão da *twin* é atribuída a uma taxa menor de crescimento na primeira etapa de crescimento de CdTe(111)/Si(111).

Em trabalho realizado em 2002 – anterior ao de pesquisadores responsáveis pelas duas últimas referências citadas – foram crescidas camadas de CdTe diretamente sobre Si(111), também por *HWE*, as quais apresentaram *twins* rotacionados em 180°[88]. Na ocasião, também uma técnica efetiva para prevenir esses defeitos ainda não tinha sido proposta.

Em algumas passagens anteriormente relatadas foram feitas, rapidamente, referências aos substratos de Si(001) e Si(211). Além do descrito, a literatura oferece considerável riqueza de informações sobre camadas de CdTe crescidas sobre esses substratos que vêm sendo acumuladas e contribuindo para o conhecimento da física dos semicondutores. A seguir, encontram-se mais algumas delas, consideradas relevantes.

Em um desses trabalhos, o crescimento de CdTe(100), por *MBE*, ofereceu filmes de boa qualidade quando camadas intermediárias de  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$  foram gradualmente criadas e depositadas em Si(100). Picos no espectro de fotoluminescência foram atribuídos a transições de borda de banda de éxitons e a defeitos nativos e, ou, transições complexas de impurezas [27]. Em outra abordagem, a boa qualidade do filme de CdTe(100) em Si(100) também foi pretendida utilizando camadas *buffer* de GaAs via crescimento por evaporação congruente em ultra-alto vácuo e combinação das técnicas de *MBE* e *MOVPE*[83, 89]. Outra vez, os espectros de fotoluminescência indicaram picos, cuja explicação está fundamentada nos mesmos argumentos.

Como já referido, o crescimento epitaxial de CdTe por *MBE* em Si(100) resultou em CdTe(111)B e CdTe(100) quando o crescimento foi direto e quando uma camada *buffer* de ZnTe foi utilizada, respectivamente [76]. Neste trabalho, também

foram observados dois domínios rotacionados por  $90^\circ$  na camada (111), e uma *misorientation* de  $8^\circ$  do Si levou a uma estrutura de domínio único. Isso foi atribuído a uma mudança da reconstrução da superfície do Si para um domínio único (2x1) e a uma redução na diferença de rede para 3,4% na direção [211]. O espectro de fotoluminescência do CdTe(111)B apresentou dois picos com o mais estreito em 1,592 eV, cuja *FWHM* foi de 5,6 meV e o mais amplo em 1,55 eV. Usando o mesmo argumento de trabalhos anteriores, geralmente é aceito que a banda de emissão de 1,55 eV está relacionada a algum tipo de defeito ou impurezas no CdTe, mas nenhuma informação sobre a origem microscópica dessa banda foi fornecida. A identificação da natureza dos defeitos ou das impurezas envolvidas estava fora do escopo desta pesquisa. Em outro trabalho [90], do mesmo grupo, a *FWHM* foi de 514 arcseg para uma camada de 6  $\mu\text{m}$  de espessura, indicando excelente uniformidade estrutural dos filmes de CdTe.

O CdTe(111)B também foi obtido diretamente em Si(100) pela técnica *MOVPE*, em que foram mostrados novos resultados relacionados ao efeito de um pré-crescimento que incluiu etapas de adsorção de Te na superfície do Si, cuja temperatura controlou a formação de domínios antifases [91]. Esse efeito também tem a sua dependência na orientação do substrato. Foi informado que a formação de *twins* é dependente da razão VI/II na fase de vapor, com um valor mínimo de 8. A dependência, com relação à razão, mostra que este processo não é somente devido à estrutura da interface do CdTe. Esses autores acreditaram que seria, provavelmente, devido à multinucleação dos terraços de CdTe. A formação de *twins* foi quase suprimida para filmes de espessura de 1,5  $\mu\text{m}$ .

Estudos sobre o Ge sendo utilizado como camada *buffer* seguida de uma necessária camada interfacial de ZnTe para forçar a nucleação do CdTe(100), ambas crescidas em substratos de Si(100) com *misorientation* de  $9^\circ$  na direção (110) por *MOVPE*, também foram realizados [92]. Sem a *misorientation* mencionada, a superfície do filme crescido apresentou-se rugosa e com domínios antifases.

Ainda com a ideia de obstruir o espalhamento de defeitos a partir da interface para a camada do filme crescido, o crescimento de CdTe em substratos nominais de Si(001) e *misoriented* beneficiou-se do processo *multistep* por *MBE*, com um recozimento intermediário sob pressão de Te, resultando em um filme de CdTe(111)B [93]. Um *off-cut* na direção [110] suprimiu a formação de domínio duplo, enquanto aumento no ângulo azimutal suprimiu a formação de *twin*. Em



condições de crescimento otimizadas, os *twins* residuais desapareceram em 2  $\mu\text{m}$  a partir da interface. Quanto ao seu espectro de fotoluminescência, a largura dos picos de éxciton ligado (aproximadamente 0,6 meV para a medida da *FWHM*) demonstrou alta qualidade das camadas crescidas.

Até mesmo a utilização da grafoepitaxia de camadas atômicas foi uma estratégia usada para o crescimento de heteroestruturas visando à redução drástica da nucleação de defeitos na interface do substrato-filme. Argumentos sobre a qualidade do CdTe(111) crescido diretamente sobre o Si(100) levantaram questões fundamentais relativas à natureza das reações interfaciais nos estágios iniciais do crescimento e que estimularam estudos a respeito. Uma das questões investigadas foi o possível fato de a estrutura atômica da superfície do Si não controlar a orientação epitaxial da camada de CdTe. A outra se referia à falta de deslocamentos na interface, cujas pesquisas alegaram que a camada epitaxial seria incomensurável com o substrato e fracamente ligada a ele. Isso levou à hipótese de que fracas interações ocorrem durante o processo de crescimento, explicada pela formação de uma também fraca ligação da matriz de Te durante a modificação inicial da superfície que, em seguida, servia como matriz de inserção para a formação de CdTe pela inserção de Cd [94].

Importante passo na direção da compreensão do mecanismo de crescimento de filmes epitaxiais foi dado em 1999, quando um novo estudo sobre o CdTe( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )B em Si(100), por *MBE*, permitiu uma nova visão dos efeitos intersticiais, graças às medidas de microscopia de tunelamento por varredura (*Scanning Tunneling Microscopy – STM*) [95]. Um ponto-chave para tornar a superfície do Si mais adequada foi tratá-la com vapor de Te, ou seja, uma camada de Si passivada com Te a 500 °C. Conseguiu-se, desse modo, uma camada de CdTe( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )B, crescida a 300 °C, com excelente qualidade e uma *FWHM* de 100 arcseg. Depois de removida a camada de CdTe por sublimação a 500 °C, a estrutura da superfície de Te/Si(100), observada a partir da *STM*, apresentou, além da reconstrução (2 x 1), áreas de reconstrução (3 x 1) que, provavelmente, estavam relacionadas com defeitos na superfície do Si.

Melhor progresso na boa qualidade dos filmes está, entretanto, relacionado com o uso dos substratos de Si com a orientação (112), visto que esta orientação é mais favorável ao crescimento de CdTe(112)B livre de formação de *twins* e *hillocks*.

Novamente, os filmes de CdTe(112)B foram depositados em substratos vicinais com orientação (211), utilizando a técnica de *MBE* e uma camada *buffer* de ZnTe. Os melhores resultados foram obtidos para uma *misorientation* de 5° do substrato na direção [111], com uma *FWHM* de 72 arcseg para um filme de 8 µm de espessura. Com relação às medidas de *EPDs* de várias profundidades da espessura total da camada II-VI, para a referida amostra, elas indicaram que as densidades de deslocamento *threading* decresceram abruptamente de  $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  a  $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  para espessuras de aproximadamente 2 a 4,5 µm e estabilizaram em seguida [96]. É importante ressaltar que esses filmes de CdTe(112)B exibiram uma qualidade estrutural superior à dos reportados em trabalhos (até por volta de 1993) de heteroepitaxia de CdTe(112)B em substratos de GaAs/Si(112) e GaAs(112)B.

Camadas de CdTe(211)B de alta qualidade também foram obtidas por *MBE* em substratos nominais de Si(211), utilizando *wafers* de cinco polegadas de diâmetro. Uma camada *buffer* de ZnTe foi usada com o intuito de preservar a homorientação. Algumas técnicas de caracterização de filmes epitaxiais revelaram a presença de curtos *twins* verticais, frequentemente originados na superfície do substrato. Além disso, para uma camada de CdTe de 8 µm, a *EPD* próxima da superfície foi muito pequena ( $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ). A *FWHM* para a melhor camada com 10 µm de espessura foi de 74 arcseg[81].

Uma abordagem atrativa visando formar superfícies especulares monocristalinas para subsequente crescimento epitaxial, denominada depósito de amorfos cristalizados para epitaxia relaxada (*Crystallized Amorphous Deposits for Relaxed Epitaxy – CADRE*), foi considerada um método, na época, moderno para o crescimento de filmes de CdTe com alta qualidade por *MBE* [97]. A utilização desse método implicava camadas de ZnTe crescidas, primeiramente, por epitaxia de migração avançada (*Migration Enhanced Epitaxia – MEE*) em *buffers* de amorfos cristalizados de ZnTe (a - ZnTe) depositadas diretamente em Si(211) nominais e passivadas As. Para efeito de comparação, camadas *buffers* de ZnTe foram crescidas diretamente por *MEE* em substratos com as mesmas características mencionadas. Após a caracterização das amostras, os pesquisadores concluíram que as camadas de ZnTe por *CADRE* e *MEE*, inicialmente livres de ilhas, possibilitaram obter filmes de CdTe(211)B com melhor qualidade, comparados com as camadas de ZnTe crescidas apenas por *MEE*. Em ambos os casos, as regiões interfaciais de CdTe/ZnTe apresentaram alta concentração de *twins*. Para confirmar a superioridade da qualidade

das amostras, as densidades dos componentes *threading*, estimadas próximas das interfaces CdTe/ZnTe, foram de  $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  no processo de crescimento de ZnTe que envolveu apenas *MEE* e  $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  para o outro caso. Já a densidade de deslocamentos nas camadas epitaxiais de CdTe, cujas camadas de ZnTe foram crescidas por *CADRE* e *MEE*, foi de  $1$  a  $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Ainda com o intuito de confrontar seus resultados com os da referência [97], este grupo de pesquisadores cresceu CdTe em camadas de ZnTe, obtidas a partir do processo de *CADRE* e *MEE*, usando substratos de Si(211) com a mesma inclinação e direção – *misorientated* em  $5^\circ$  na direção [111] – da referência a ser usada para comparação. Neste último crescimento foram encontradas, na camada de CdTe, densidade de deslocamento de  $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  e uma *FWHM* de 72 arcseg.

Crescimentos de CdTe(211) em substratos nominais de Si(211), por *MBE*, também foram realizados dando tratamento à superfície do Si com As, objetivando saturar as ligações de oscilação do Si e impedir a reação, em particular, com o Te [98] e produzir melhor nucleação. Em seguida, foi depositada a clássica camada *buffer* de ZnTe e subsequente crescimento de CdTe, beneficiando-se da combinação de vários estágios de crescimento (amostras de CdTe com espessuras e temperaturas de crescimento diferentes) com ciclos de recozimento interrompidos de multicamadas na temperatura de  $370 \text{ }^\circ\text{C}$ . Novamente, a finalidade foi impedir a propagação de defeitos da interface para a camada crescida, que se apresentou com domínios únicos e boa morfologia. Como prova disso, a *HRTEM* indicou que o uso desse processo confina os defeitos próximos da interface. Assim, uma clara melhoria é observada nas medidas de *FWHM* (100 arcseg para  $8 \text{ }\mu\text{m}$ , aproximadamente) e *EPD* ( $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ). Assim procedendo, houve queda na densidade dos deslocamentos *threading* com o aumento da espessura das amostras, e falhas de empilhamento também foram observadas. Autores desse trabalho fizeram comparação entre essa pesquisa e a publicação descrita anteriormente [96] – ressaltando que esta última não fez uso de processos especiais –, sugerindo que a combinação do procedimento de crescimento de ambas poderia resultar em melhor qualidade epitaxial.

O tratamento do Si(211) em alta temperatura, na presença de GaAs e em uma atmosfera de  $\text{H}_2$ , permitiu o crescimento direto de CdTe(211) monocristalino de alta qualidade, por *MOVPE*[99]. Sem esse tratamento, as camadas de CdTe foram policristalinas e com pobre adesão ao substrato. A *FWHM* encontrada foi de 525

arcseg para 5  $\mu\text{m}$  de espessura até 170 arcseg para 18  $\mu\text{m}$ . O rápido decréscimo nos valores da *FWHM* com o aumento da espessura – permanecendo com valores no intervalo de 140 a 200 arcseg em camadas mais espessas que 18  $\mu\text{m}$  – indicou que a densidade de defeitos decresce rapidamente com a distância da interface quando a espessura da camada de CdTe é aumentada. Medidas de fotoluminescência evidenciaram uma emissão excitônica de alta intensidade e emissões fracas de nível profundo relacionadas a defeitos, justificando novamente a qualidade cristalina das amostras. Os valores das *FWHM*, exibidos neste trabalho, são altos quando comparados com os do crescimento de CdTe(211) em Si, empregando a técnica de *MBE*. Entretanto, são pequenas quando a comparação é feita com os valores correspondentes aos das camadas de CdTe(211) e CdTe(111) por *MOPVE* e *HWE*.

Um estudo sistemático do crescimento de CdTe foi feito sobre o Si(211), passivado com As seguido da deposição de uma camada *buffer* de ZnTe de 2,5 nm de espessura, empregando-se a técnica de *MBE*[100]. Neste trabalho foi destacado o papel da grande diferença de coeficientes de expansão térmica no crescimento heteroepitaxial de CdTe em substratos com altíssima incompatibilidade de parâmetro de rede. O resultado revelou que a incorporação de períodos de recozimento favoreceu a relaxação do estresse na interface e, conseqüentemente, os filmes heteroepitaxiais sofreram menos efeitos relacionados a essas incompatibilidades. Em outro trabalho, ainda com o intuito de crescer camadas de CdTe sobre Si(211), tratado conforme o trabalho anterior, os deslocamentos foram reduzidos por duas ordens de grandeza usando vários ciclos de recozimentos [101].

Enfim, uma das vantagens do crescimento direto de CdTe sobre Si reside no fato de evitar a presença de camadas *buffers* que podem contaminar as outras camadas que serão crescidas. O controle progressivo desse crescimento direto sugere novos caminhos para o desenvolvimento de novos aparelhos de integração monolíticos ou epitaxia localizada.

Embora a epitaxia de CdTe(111) tenha sido demonstrada em substratos Si(001), Si(111) e Si(112), o substrato de Si(111) é mais atrativo porque possui a mesma simetria do filme epitaxial de CdTe(111) [102].

Quanto à estrutura da camada de CdTe sobre o Si(111) por *MBE*, não diretamente, os *microtwins* são considerados os principais defeitos, e sua densidade afeta fortemente a qualidade dessa camada [ 87, 103, 104].

## CAPÍTULO 6

### MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O processo de crescimento de filmes sólidos sobre um substrato cristalino é um dos mais importantes assuntos da tecnologia de filmes finos e, por este motivo, várias técnicas de crescimento epitaxial foram desenvolvidas e vem sendo aperfeiçoadas para a obtenção de filmes epitaxiais de alta qualidade. O conhecimento das propriedades destes filmes é relevante para a sua adequada aplicação e, com tal intento, a sua caracterização é de primordial importância, pois fornece informações sobre a forma, a distribuição da composição química, os campos de tensão e posições mútuas das nanoestruturas. Além disso, contribui para o aperfeiçoamento das técnicas de crescimento epitaxial e permite ambicionar novos estudos e, conseqüentemente, novas descobertas.

Diversas técnicas de caracterização de filmes finos foram descobertas e trouxeram notáveis contribuições à ciência, em especial à biologia, física, ciência dos materiais e microeletrônica.

*AAFM*, a *STM*, a microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy - TEM*), a microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy - SEM*), *aXRD*, a fotoluminescência e o espalhamento Raman, são técnicas rotineiramente aplicadas no processo de caracterização de superfícies.

Para a consolidação do objetivo proposto neste trabalho, as camadas epitaxiais ultrafinas de CdTe foram investigadas morfologicamente e

estruturalmente. Então, neste capítulo serão apresentadas as especificidades e os procedimentos de cada uma das técnicas utilizadas para tal fim, seguindo a ordem em que foram requeridas. Primeiramente, será tratada a técnica de crescimento adotada, que é a *MBE*; e, posteriormente, a caracterização morfológica a partir da *AFM*. Em seguida, a caracterização estrutural pela *XRD* e pela *HRTEM* será versada.

## 6.1. Epitaxia por feixe molecular

A epitaxia por feixe molecular, mais comumente conhecida na literatura como *MBE*, tem evoluído desde a sua introdução na década de 1970 e é considerada a técnica mais versátil para o crescimento de estruturas epitaxiais semicondutoras, metálicas e isolantes. É também apresentada como uma ferramenta tecnologicamente poderosa de investigação e produção de estruturas nanocristalinas para perfeitos dispositivos eletrônicos, com base em uma enorme variedade de materiais [9, 105].

De modo geral, o processo de desenvolvimento da *MBE* envolveu três fases principais que levaram ao uso desta técnica em grande escala. Nestas três fases, estão presentes a compreensão do processo de *MBE* (realizada principalmente na primeira década de sua introdução), o uso da *MBE* para produzir estruturas de pequenas dimensões (teve lugar durante a década seguinte) e a aplicação da *MBE* na produção de estruturas para dispositivos (processo começado desde as primeiras décadas após a sua introdução e vem atingindo a cada ano, de forma surpreendente, o mercado de massa) [106].

O que distingue a *MBE* de outras técnicas de deposição a vácuo é o significativo controle do fluxo do feixe e das condições de crescimento. Todavia, por causa de a deposição ser em uma câmara em ultra-alto vácuo, a *MBE* é realizada sob condições longe do equilíbrio termodinâmico e é governada, principalmente, pela cinética dos processos que ocorrem na superfície do substrato mantido em uma temperatura elevada - fenômenos de superfície que será tratado na seção 6.1.1 - devido às interações entre os feixes dos elementos constituintes e os átomos desta superfície.

O ambiente de ultra-alto vácuo (tratado no capítulo 2) ainda permite controlar *in situ* a *MBE* por métodos de diagnóstico da superfície, utilizando, por exemplo, a

difração de elétrons de alta energia por reflexão (*Reflection High Energy Electron Diffraction - RHEED*), espectrometria de massa por reflexão (*Reflection Mass Spectrometry - REMS*) ou até mesmo por técnicas ópticas.

No processo de epitaxia são desejáveis camadas com uma determinada composição química para atender as exigências da tecnologia envolvida nos dispositivos atuais. Então, para serem obtidas, as temperaturas do substrato e a célula de efusão devem ser escolhidas apropriadamente. Além disso, pretendendo a uniformidade na espessura e na composição química destas camadas, deve-se atentar para o fato de que essa uniformidade depende da uniformidade dos fluxos do feixe molecular e também da relação geométrica entre a configuração das fontes e substrato [9].

Alguns tópicos relacionados à epitaxia foram descritos no capítulo 2. Agora, tendo como foco a *MBE*, alguns de seus aspectos mais importantes serão apontados a seguir.

### **6.1.1. Fenômenos de superfície em *MBE***

No sistema de epitaxia por feixe molecular podem ser identificadas três zonas onde diferentes fenômenos físicos ocorrem. Na primeira zona os feixes moleculares são gerados sob ultra-alto vácuo; na segunda, os feixes provenientes das células de efusão misturam-se formando um gás rarefeito; e, na terceira, é o local onde ocorre efetivamente o processo de cristalização (superfície do substrato) acompanhado de uma série de fenômenos de superfície [9].

A superfície do substrato pode ser dividida em regiões denominadas sítios, caracterizados pelas suas atividades químicas individuais. Estes sítios podem ser criados, por exemplo, por ligações pendentes, vacâncias e degraus [107].

A Figura 6.1 [108] mostra, esquematicamente, os fenômenos de superfície do substrato que ocorrem durante o crescimento epitaxial por *MBE*. Estes fenômenos são:

- (i) *Adsorção* de átomos ou moléculas que chegam à superfície do substrato.
- (ii) *Migração* e dissociação das moléculas adsorvidas.

- (iii) *Incorporação* dos átomos na rede cristalina do substrato ou na camada já crescida.
- (iv) *Dessorção* térmica das espécies não incorporadas na rede cristalina.

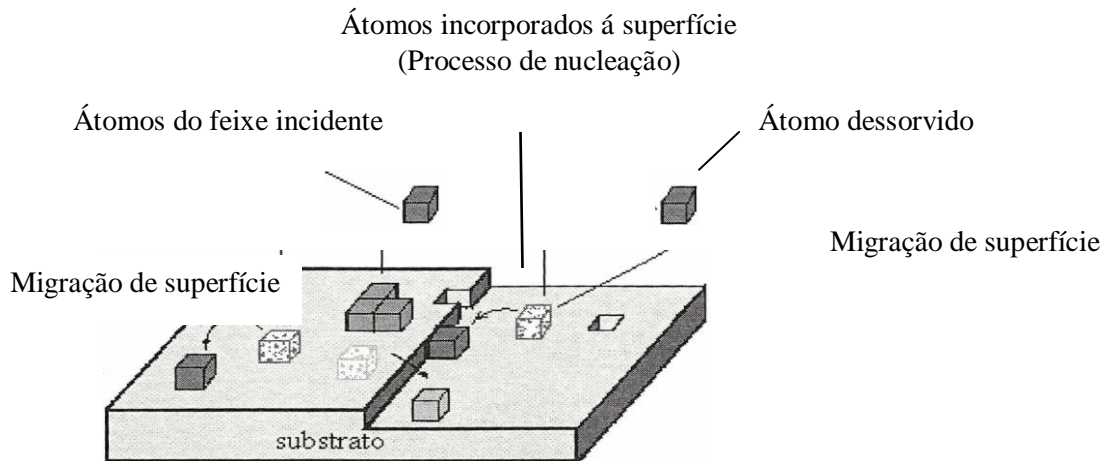


Figura 6.1- Ilustração esquemática dos fenômenos de superfície do substrato durante o crescimento epitaxial por MBE[108].

Os processos que ocorrem na superfície do substrato, durante o crescimento por *MBE*, são caracterizados por um grupo de parâmetros cinéticos relevantes. A taxa de crescimento de compostos semicondutores por esta técnica, que demanda de  $10^8$  a  $10^{20}$  átomos/m<sup>2</sup>s, é um exemplo desses parâmetros cinéticos [109].

Os átomos que chegam à superfície do substrato, geralmente, possuem uma distribuição de energia relacionada com a temperatura de origem, que na maioria dos sistemas de *MBE*, está relacionada com a temperatura da célula de efusão. Como a temperatura destes átomos é, comumente, maior do que a temperatura do substrato, eles podem ser re-evaporados imediatamente com uma energia correspondente a uma temperatura (temperatura com a qual os átomos são ejetados da superfície). Além disso, podem também trocar energia com os átomos da superfície do substrato até atingirem o equilíbrio termodinâmico como serem incorporados ao substrato.



### 6.1.2. Processo de evaporação - células de efusão em MBE

Os materiais sólidos, utilizados para o crescimento epitaxial, podem ser evaporados de vários modos como, por exemplo, a partir de fontes aquecidas por feixe de elétrons ou íons ou por radiação laser e, também, pelo modo Knudsen. No caso da MBE a evaporação é feita baseando-se no modo Knudsen, cujo princípio de funcionamento é o das células de efusão ideais [110].

#### *Modo Knudsen*

Algumas informações importantes sobre o modo Knudsen serão dadas, uma vez que os filmes utilizados para a realização deste trabalho foram crescidos a partir de células de efusão que, embora não sendo ideais, têm o princípio de funcionamento baseado neste modo.

No modo Knudsen, as informações referem-se a uma célula denominada célula de Knudsen na qual se encontram as fontes sólidas (elementos que constituirão o filme, incluindo possíveis dopantes) que serão evaporadas. Essa célula é projetada de tal forma que as partículas evaporadas não retornam às fontes sólidas e a taxa total de efusão  $\Gamma_e$ , ou seja, o número de moléculas  $dN_e$  que efundem da célula de Knudsen com um orifício de área  $A_e$  durante um intervalo de tempo  $dt$  é dado por:

$$\Gamma_e \equiv \frac{dN_e}{dt} = A_e p_{eq} \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M K_b T}} \quad (\text{moléculas/s}), (6.1)$$

onde  $p_{eq}$  é a pressão no interior da célula de efusão,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $M$  é o peso molecular dos espécimes evaporados,  $K_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta [9].

A expressão acima (6.1) é denominada equação de efusão de Knudsen, cujo emprego é para efusões que ocorrem em ambientes de ultra-alto vácuo. Além disso, outras considerações podem ser feitas em relação à célula de Knudsen, como:

- (i) A pressão dentro da célula é muito maior que a pressão fora dela.

- (ii) O livre caminho médio dos átomos ou moléculas, no interior da célula, é muito maior que a área  $A_e$  do orifício por onde as partículas saem.
- (iii) A parede da célula deve se comportar como uma isoterma.
- (iv) A espessura da parede que envolve o orifício deve ser muito fina.

A seguir, descreveremos o sistema de crescimento por *MBE* utilizado para o processamento dos filmes finos de CdTe, o método de preparação e crescimento das amostras.

### 6.1.3. Sistema de crescimento por *MBE*

Os filmes estudados neste trabalho foram todos crescidos pela técnica *MBE*, cujo arranjo experimental correspondente foi inteiramente desenvolvido no Laboratório de Epitaxia do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV). A Figura 6.2 mostra uma foto deste sistema de crescimento por *MBE* utilizado.



Figura 6. 2 - Sistema de crescimento por MBE construído na UFV.

As partes principais do referido sistema de crescimento estão representadas, esquematicamente, na Figura 6.3 e são assim nomeadas: câmara de introdução, câmara de crescimento, células de efusão, porta-substrato, medidor de pressão da câmara de introdução, medidor de pressão da câmara de crescimento, bombas de vácuo (bomba mecânica, bomba turbomolecular e bomba iônica) [108].

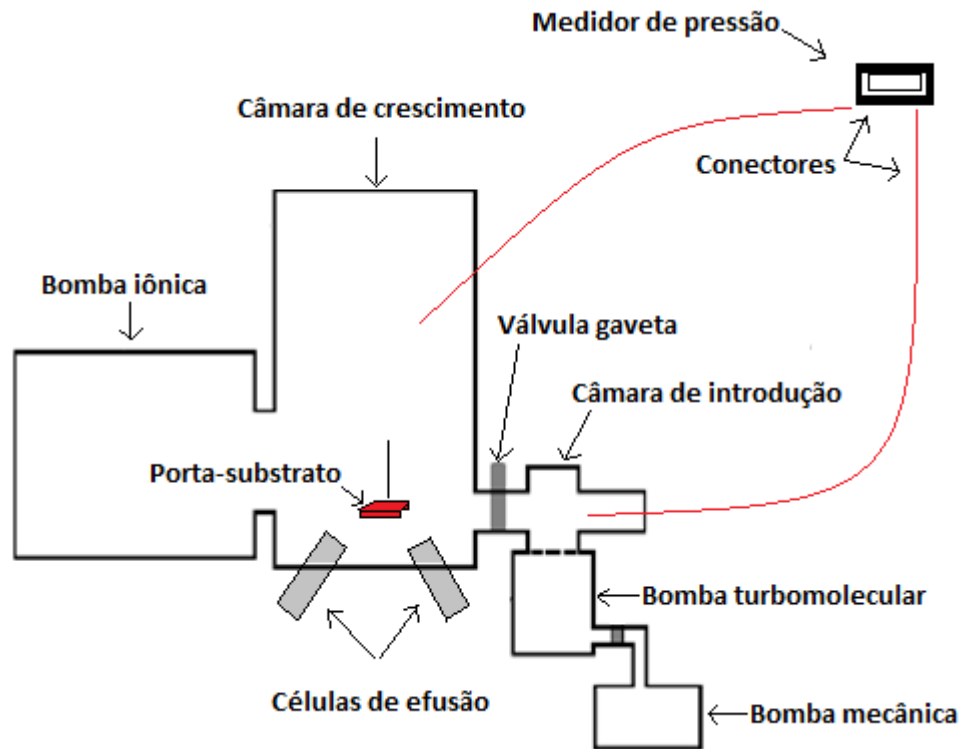


Figura 6. 3 – Representação esquemática das principais partes do sistema de crescimento por *MBE*.

De forma sucinta, alguns detalhes sobre cada uma destas partes encontram-se abaixo [108] e, em grande parte, referem-se ao sistema propriamente construído da Figura 6.2.

A **câmara de introdução** é acoplada por uma válvula, denominada válvula gaveta, à câmara de crescimento para garantir, a esta última, uma melhor condição de pressão. A válvula gaveta é de fundamental importância, pois permite que o vácuo nas duas câmaras seja feito de forma independente. Sem esta câmara de introdução, sempre que um substrato fosse colocado ou retirado do interior da câmara de

crescimento, o vácuo da câmara de crescimento ficaria comprometido. A presença da câmara de introdução permite que o vácuo na câmara de crescimento seja melhor que  $10^{-7}$  Torr, durante a introdução da amostra

Na **câmara de crescimento** ou câmara de deposição, como o próprio nome sugere, ocorre o crescimento e possível caracterização do filmes crescidos. Sua forma cilíndrica e tamanho acomodam células de efusão (uma delas é destinado ao composto CdTe) e seus respectivos obturadores, porta-substrato, equipamentos para caracterizar o filme durante o crescimento, dispositivos medidores de pressão, janela para observação direta e orifícios com diâmetros adequados para cada bomba de vácuo.

As duas câmaras são de aço inox permitindo atingir uma pressão característica de ultra-alto vácuo, principalmente na câmara de crescimento.

Conforme citado, no capítulo 2 destinado à Epitaxia, são vários os modos pelos quais os materiais sólidos podem ser evaporados. No sistema em questão, a evaporação é feita baseando-se no modo Knudsen já descrito, cujo princípio de funcionamento é o das **células de efusão** ideais.

O substrato, alvo do feixe molecular e no qual ocorre o crescimento do filme epitaxial, precisa ter uma temperatura bem homogênea. Em adição, a disposição da superfície do substrato, em relação ao feixe, deve ser de tal forma que permita ao feixe molecular atingi-la uniformemente. Por esses motivos, o **porta-substrato**, assim como as células de efusão, requer certos critérios e cuidados na construção (materiais, geometria e posição).

As temperaturas do substrato e das células de efusão são monitoradas e controladas por meio de um dispositivo denominado controlador PID que recebe informações de termopores [111].

Como a câmara de introdução fica subordinada a pressões que variam de 760 Torr (pressão atmosférica) até pressões da ordem de  $10^{-6}$  Torr, dois tipos de **medidores de pressão** são necessários. Um deles pode ser do tipo Pirani que mede pressões desde a pressão atmosférica até a pressão de  $10^{-3}$  Torr; e o outro do tipo Penning, agindo na faixa de  $10^{-8}$  Torr. Porém, um único dispositivo abarcando ambas as faixas de pressão foi aqui utilizado.

Já a câmara de crescimento, em condições normais, opera sempre na faixa de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  Torr. Logo, o medidor que responde bem a esse intervalo de pressão é o do tipo Bayard-Alpert. Dois destes medidores foram implantados na câmara de

crescimento com a finalidade de um deles medir a pressão de fundo (pressão do gás residual) e, o outro, medir a taxa de evaporação (pressão equivalente do fluxo).

Como sabemos, a *MBE* é realizada em um ambiente de ultra-alto vácuo. Então, para que este vácuo seja atingido, o sistema de crescimento que adota esta técnica conta com três **bombas de vácuo**: mecânica, turbomolecular e iônica.

Supondo que as câmaras de crescimento e de introdução do sistema de crescimento por *MBE* encontram-se em pressão ambiente, e que todo o processo de realização do vácuo deve ser iniciado, a primeira bomba a atuar é a **bomba mecânica**. Esta bomba age sozinha até que a pressão alcance o valor de  $10^{-1}$  Torr. Em seguida, a **bomba turbomolecular** é acionada e, trabalhando sempre em conjunto com a mecânica, deve levar o sistema à pressão de  $10^{-6}$  Torr. Uma vez atingida esta pressão, a **bomba iônica** inicia a sua atuação na câmara de crescimento, reduzindo a sua pressão a um valor da ordem de  $10^{-9}$  Torr. Neste momento, as bombas mecânica e turbomolecular podem ser desligadas.

Visando um bom desempenho deste sistema construído, muitos cuidados foram tomados para que a escolha da geometria e dos materiais de seus vários componentes fosse adequada.

#### **6.1.4. Processamento das amostras**

Primeiramente os substratos foram aprontados para o subsequente crescimento dos filmes epitaxiais.

##### **6.1.4.1. Preparação dos substratos**

Os substratos utilizados são de Si que foram cortados em quadrados com aproximadamente 0,9 cm de lado, a partir de *wafers* comerciais de duas polegadas orientados na direção [111]. Os substratos, com esta medida para os lados, permitem

sua perfeita adaptação ao porta-substrato que será inserido dentro da câmara de crescimento.

Depois dos substratos cortados, eles foram mergulhados em uma solução de HF(ácido fluorídrico) a 2%, por 15 min para limpeza. É importante lembrar que esta limpeza foi feita imediatamente antes do substrato ser introduzido na câmara de crescimento, ou seja, minutos que antecederam o processo de crescimento.

O procedimento de limpeza descrito permite remover a camada de óxido de Si e impurezas na superfície do substrato, criando terminações de hidrogênio (passivação) e protegendo-o da oxidação oriunda do ar.

#### **6.1.4.2. Operação do sistema para o crescimento dos filmes de CdTe**

Com o substrato já limpo, o próximo passo foi fixá-lo no porta-substrato e introduzi-lo na câmara de crescimento através da câmara de introdução. Esta câmara de introdução, já contendo o substrato, foi fechada e evacuada com a ativação das bombas mecânica e turbomolecular até obter uma pressão de, aproximadamente,  $10^{-6}$  Torr.

Assim que a pressão na câmara de introdução foi de  $10^{-6}$  Torr, a válvula gaveta, que separa estas duas câmaras, foi aberta para a introdução do substrato na câmara de crescimento e colocá-lo no forno do substrato. É conveniente lembrar que a câmara de crescimento já se encontrava em ultra-alto vácuo com a participação da bomba iônica. Depois do porta-substrato assentado, a válvula gaveta foi fechada e as bombas mecânica e turbomolecular puderam ser desligadas. A partir deste momento, somente a bomba iônica ficou trabalhando durante o processo de crescimento dos filmes.

Em seguida, a célula de efusão, contendo o composto CdTe (99,999% de pureza) a ser evaporado, e o porta-substrato foram aquecidos por efeito Joule. A temperatura pretendida para a célula de CdTe (temperatura de crescimento) sempre foi de 580 °C; ao passo que, para o substrato (temperatura do substrato), o intervalo de temperatura de 300 °C a 400 °C foi requerido. Antes do crescimento dos filmes de CdTe propriamente dito, esperou-se o sistema estabilizar, ou seja, um intervalo de

tempo necessário para certificar de que as oscilações das temperaturas (da fonte de evaporação e do substrato) e da pressão na câmara de crescimento haviam findado.

Durante o aquecimento e estabilização das temperaturas e da pressão mencionadas, a célula de efusão permaneceu obstruída e só depois desobstruída para o crescimento epitaxial. O sistema atuou em uma pressão de  $10^{-8}$  Torr, durante todo o crescimento dos filmes; e a espessura das amostras foi controlada variando o tempo de crescimento, baseando-se em uma taxa de crescimento de  $0,2 \text{ \AA/s}$ . Esta taxa de crescimento foi determinada a partir de filmes espessos e o tempo gasto para crescê-los.

Após o intervalo de tempo estimado para o crescimento de uma determinada espessura de filme de CdTe, algumas medidas foram tomadas para a retirada da amostra. Eis os passos básicos seguidos: obstrução da célula de efusão, desligamento do sistema de aquecimento do substrato e da fonte de evaporação, resfriamento (natural) da amostra ainda dentro da câmara de crescimento e acionamento das bombas mecânica e turbomolecular para fazer vácuo na câmara de introdução.

É válido aludir que o controle da temperatura do substrato e da fonte de CdTe é de grande importância, pois a temperatura da fonte é responsável pela taxa de evaporação do material que será depositado e a temperatura do substrato responde pela qualidade das camadas cristalinas.

## **6.2. Microscopia de força atômica**

Quando se pretende analisar morfologicamente uma superfície, vários dispositivos de sondagem podem ser utilizados, dentre eles, o microscópio de varredura por sonda ou por ponta de prova (*Scanning Probe Microscope - SPM*) [112]. Das técnicas baseadas em *SPM*, a microscopia de força atômica *AFM* é a mais comumente usada.

Nesta seção, ênfase será dada ao dispositivo de *AFM* por ter sido adotado para caracterizar as amostras utilizadas neste trabalho.

O microscópio de força atômica foi criado em 1986, como resultado de uma modificação no microscópio que adota a *STM*[113] combinada com as características

de um perfilômetro [112]. A grande vantagem da *AFM* em relação à *STM* é que ela permite estudar, além dos materiais condutores, vários outros tipos de materiais, uma vez que não utiliza corrente de tunelamento para a produção das imagens.

### 6.2.1. Componentes básicos

Os principais componentes de um microscópio de força atômica, cujo desenho esquemático encontra-se na Figura 6.4, são: fonte de luz (laser); sonda (ponta + suporte ou cantiléver); sistema *scanners* para posicionar a amostra e fazer varreduras, normalmente baseado em cerâmicas piezoelétricas; sistema de detecção de deflexões do suporte (fotodiodos); sistema de realimentação (ou circuito eletrônico) que controla os *scanners* com base no sinal enviado pelo detector de deflexões; e um computador para fazer o controle automático do sistema, armazenar dados e convertê-los em imagem por meio de softwares específicos [113].

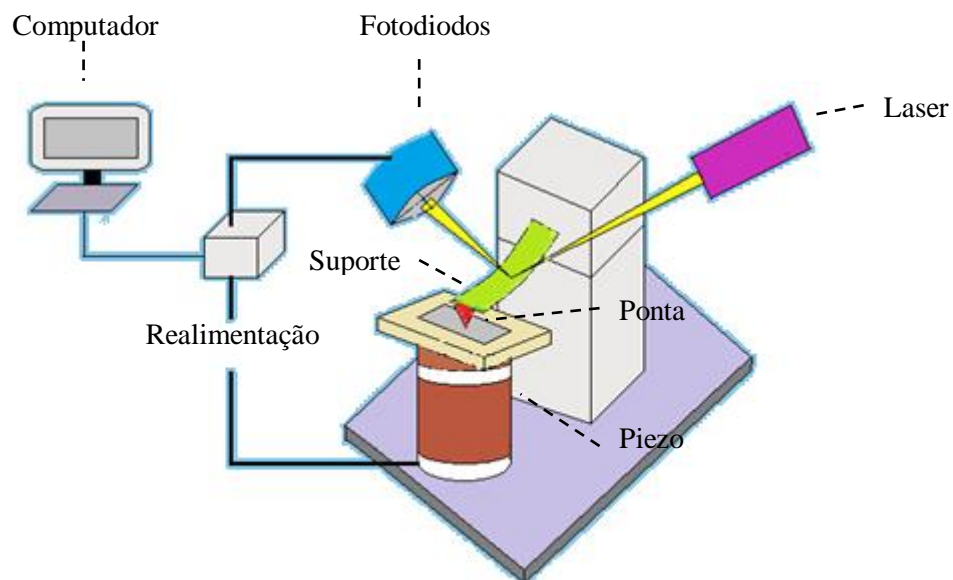


Figura 6.4 - Representação esquemática dos principais componentes de um microscópio de força atômica[113].



### 6.2.2. Funcionamento

De forma sucinta, em *AFM*, um feixe de laser é incidido sobre uma ponta muito fina, presa à extremidade de um suporte em balanço que varre a superfície da amostra, e é refletido. Em seguida, o raio refletido incide sobre um detector (fotodiodo ou fotodetector) e a partir da variação da intensidade da luz nos setores desse fotodetector é obtido o sinal, que depois de amplificado, é utilizado para produzir as imagens.

Basicamente, como representado na Figura 6.5 [114], a *AFM* mede as forças de interação (atrativa ou repulsiva), ponto a ponto, da superfície da amostra com a ponta. Estas forças são determinadas pela deflexão  $\Delta z$  (deslocamento) do cantilever e são dadas pela lei de Hooke

$$F = -k \Delta z, \quad (6.2)$$

onde  $k$  é a constante elástica do cantilever.

As forças de interação em discussão dependem de vários fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da geometria da ponteira, da distância entre a amostra e a ponteira e de qualquer tipo de contaminação da superfície da amostra.

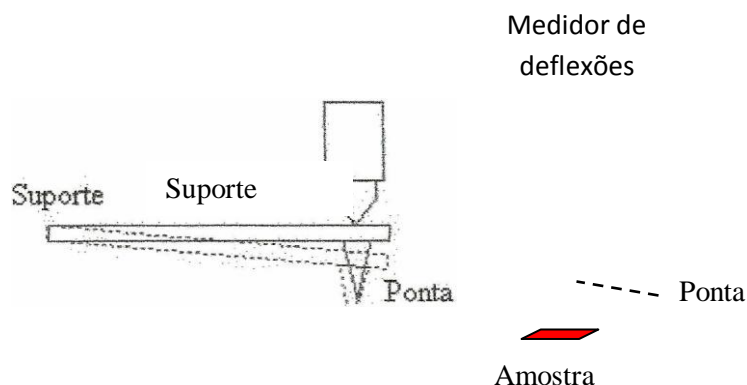


Figura 6.5 - Representação básica do funcionamento do microscópio de força atômica[114].

As forças de interação - considerando especificamente o fator distância entre a amostra e a ponteira - podem ser explanadas da seguinte maneira, conforme a Figura 6.6: quando a ponta é aproximada da amostra, primeiramente ela é atraída pela superfície da amostra, devido às forças atrativas de van der Waals. Esta atração aumenta até que a ponta alcance uma posição, com relação à superfície, em que as camadas eletrônicas mais internas de ambas começam a se repelir. Conseqüentemente, a força atrativa fica enfraquecida à medida que a distância diminui e anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstrons [114]. A partir daí, continuando a aproximação, os átomos da ponta e da superfície ficam tão próximos que agora as forças repulsivas, entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência, são positivas.

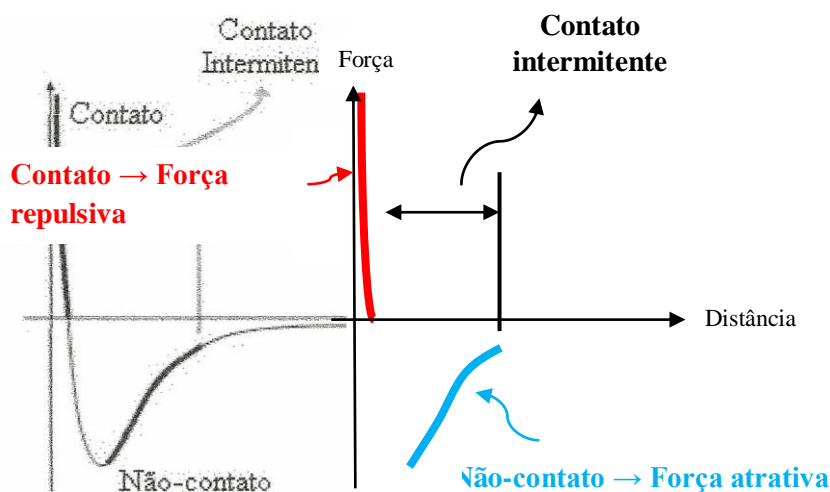


Figura 6.6 -Forças de interação entre a ponta e a superfície da amostra em função da separação entre elas.

A dependência da deflexão do suporte com a distância entre a ponta e a superfície da amostra é mais fraca na *AFM* em comparação com a *STM*. Conseqüentemente, na *AFM*, várias átomos da ponta interagem simultaneamente com vários átomos da amostra e cada átomo da ponta que participa da imagem “enxerga” a amostra como uma rede periódica. Como cada átomo da ponta está localizado em uma posição diferente, faz com que cada um interaja com uma rede

diferente e a imagem resulta da superposição do que é “enxergado” por cada átomo [24].

### **6.2.3. Modos de operação e formação de imagens**

Ao aproximar a ponta de prova à superfície da amostra, as interações, entre ambas, determinam os modos de operação pela técnica de *AFM*, conhecidas como modo contato, não-contato e contato intermitente. As regiões de atuação destes três modos estão representadas na Figura 6.6. Conforme esta figura, as medidas no modo contato são realizadas com a ponta sob a ação de forças repulsivas; enquanto que, as medidas com a ponta na região das forças atrativas, referem-se ao modo não-contato. Se a ponta é colocada a oscilar entre estas duas regiões, o modo é considerado contato intermitente.

#### **6.2.3.1. Modo contato**

A operação no modo contato permite obter imagens com altíssima resolução, a nível atômico, e pode ser realizada à altura constante do suporte ou à força de interação constante. À altura constante do suporte, a posição da ponta é mantida constante em cada ponto da varredura, enquanto que a força de interação varia de acordo com a topografia da superfície. Já o modo contato em que a força de interação é constante, como a própria denominação sugere, uma força constante é aplicada entre a ponta e a amostra, ou seja, um valor do sinal de referência é determinado e este deve ser permanentemente detectado pelo fotodiodo. Para manter a força, ou o sinal, com o valor previamente estabelecido durante a varredura, o microcomputador ajusta a posição vertical por meio de um conjunto de cerâmicas piezoelétricas. É justamente a variação de altura que corresponde à variação topográfica da amostra, cuja imagem revelada é obtida diretamente sem a necessidade de conversão do sinal do detector.

Durante as varreduras no modo contato, a ponta é arrastada sobre a amostra e, desse modo, surgem forças laterais atuando na ponta que provocam outros tipos de

deflexões no suporte. Tais deflexões podem fornecer informações importantes sobre a superfície, bem como causar danos a ela.

O modo contato torna-se inviável quando a amostra é muito sensível a danos mecânicos e, para evitar este problema, medidas utilizando a *AFM* devem ser feitas pelo modo não-contato ou contato intermitente.

#### **6.2.3.2. Modo não-contato**

Diferentemente do modo contato, no modo não-contato a interação da ponta com a amostra é atrativa, apresentando a vantagem de não danificar a amostra. A princípio não há contato físico da ponta de prova com a amostra e, durante a varredura, as características das oscilações do suporte são primordiais para a formação das imagens.

Neste modo, o suporte é sensível a forças, tais como forças de Van der Waals, magnética e elétrica. Estas forças provocam alteração na amplitude, fase ou frequência de oscilação do suporte, de modo que, de posse das informações destas alterações, as imagens são obtidas. No modo não-contato, o suporte enverga na direção da amostra enquanto que, no modo contato, o suporte toma o sentido contrário.

Ainda, para efeito de comparação, as imagens fornecidas pelo modo não-contato têm uma resolução normalmente limitada a algumas dezenas de nanômetros, devido à distância entre a sonda e a amostra.

#### **6.2.3.3. Modo intermitente**

No caso em que a interação entre a ponta de prova e a amostra ora é atrativa e ora é repulsiva, o modo de operação da técnica de *AFM* é, agora, denominado contato intermitente.

Durante a varredura, o suporte, no modo contato intermitente, é colocado a oscilar a uma frequência próxima de sua frequência de ressonância e aproximado da

superfície. As informações são obtidas baseadas nas mudanças da amplitude, fase ou frequência das oscilações.

O contato intermitente é similar ao não-contato, exceto pelo fato de que a ponta vibrante fica mais próxima da amostra de forma que tenha um contato intermitente e, com isto, contornar as limitações impostas pelo modo contato. Para exemplificar, as varreduras no modo contato intermitente minimizam as forças laterais que a ponta exerce sobre a amostra e suas superfícies são menos modificadas [115]. Além disso, tem a vantagem de possibilitar a obtenção de imagens de amostras de materiais que não aderem muito bem ao substrato, uma vez que pode reduzir e, até mesmo, eliminar a influência de forças laterais sobre estas amostras quando o modo de operação adotado é o contato.

A *AFM* fornece imagens em escala nanométrica e em três dimensões no espaço real; exige pouca preparação da amostra, dispensando o recobrimento da superfície; dispensa sistema de vácuo; mede amostras sólidas, condutoras, isolantes, semicondutoras e amostras biológicas [116, 117]; opera em líquidos, ar e em atmosfera controlada.

Para ilustrar, as Figuras 6.7 e 6.8 mostram as imagens por *AFM*, no modo contato intermitente do substrato de Si(111) passivado com hidrogênio, antes do crescimento. O tamanho da janela varrida é de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  e, como a superfície não é lisa, as cores mais claras estão relacionadas a maiores alturas e as escuras a alturas menores.

Mesmo sendo uma técnica eficaz, a *AFM* tem velocidade de aquisição de dados relativamente reduzida. Além disso, a janela máxima de aquisição de dados é limitada à amplitude do scanner e a operação não é trivial dependendo das peculiaridades de cada sistema.

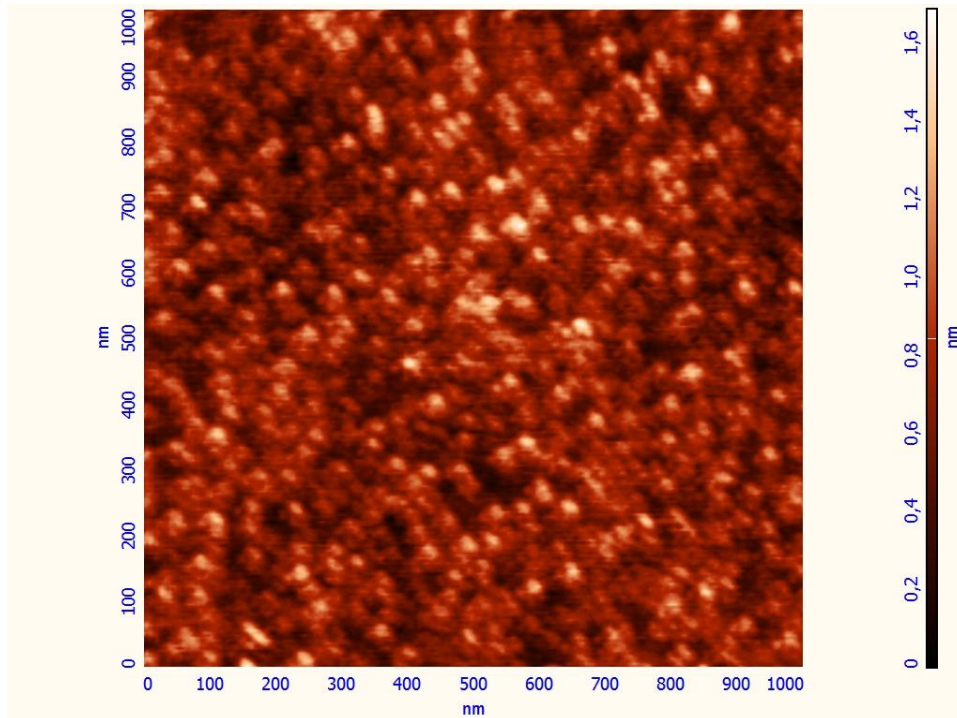


Figura 6.7 - Imagem dimensional, por *AFM*, do Si(111) passivado com hidrogênio.

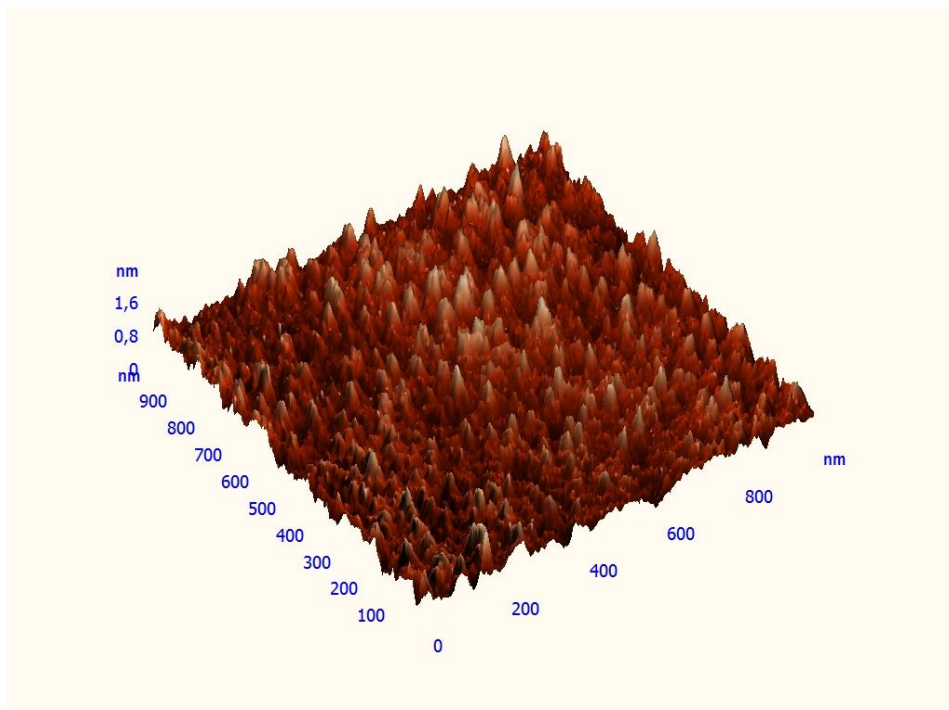


Figura 6.8 - Imagem tridimensional, por *AFM*, da mesma amostra, cuja imagem é exibida na Figura 6.7.

#### 6.2.4. Caracterização morfológica

A caracterização morfológica dos filmes epitaxiais foi feita a partir da análise das imagens obtidas, *ex situ*, por *AFM* no Laboratório de Nanoscopia do departamento de Física da UFV.

O microscópio usado é o NTEGRA Probe NanoLaboratory da NT- MDT com resolução lateral de (0,05 - 1) nm e resolução vertical de (0,01 - 0,1) nm. Uma ilustração esquemática deste microscópio encontra-se na Figura 6.9, na qual também seus principais componentes são apontados. Estes componentes podem ser assim identificados: 1 - unidade de base; 2 - cabeça de medição; 3 - sistema de isolamento de vibração; 4 - sistema de visualização óptica e; 5 - sistema de controle.

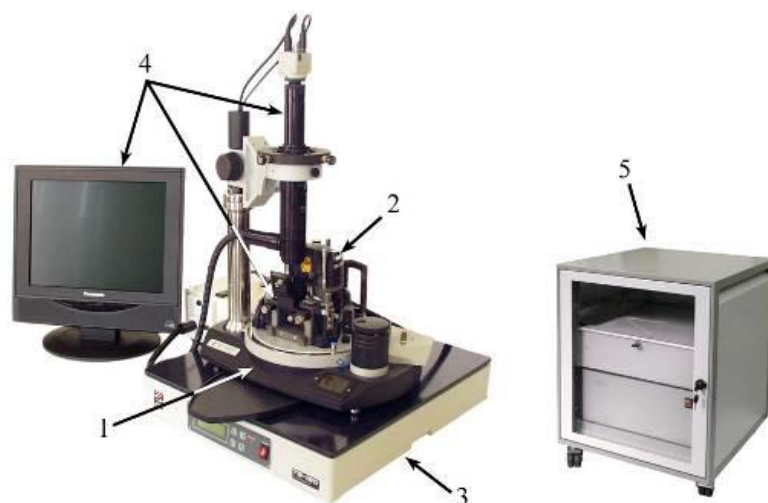


Figura 6.9 - Ilustração esquemática do microscópio NTEGRA do Laboratório de Nanoscopia da UFV.

As amostras foram submetidas a varreduras de área  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  com o microscópio operando no modo contato intermitente. Estas varreduras foram analisadas para avaliar o efeito da temperatura de crescimento e da espessura dos filmes crescidos na rugosidade dos mesmos.

### 6.3. Difração de raios X

O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen foi o primeiro, em 1895, a observar e estudar os raios X [118], mas, somente em 1912, o fenômeno da difração por cristais, decorrente desses raios, foi estudado por Max Theodor Felix von Laue [18]. Essa técnica, mais conhecida como *XRD*, desde então tem contribuído para a determinação da estrutura cristalina.

Na difração de raios X a partir de cristais, o fator que expressa os efeitos da interferência de todos os átomos na célula unitária é denominado fator de estrutura  $F_{hkl}$ . Como os cristais possuem várias células, deve-se, então, contabilizar suas contribuições. Logo, para a compreensão dessa técnica, é necessário o conhecimento do espaço recíproco e também dos tipos de difração de raios X. Nas próximas seções, especial atenção será dada à difração coplanar, por ter sido a técnica empregada na caracterização estrutural das amostras neste trabalho.

#### 6.3.1. Espaço recíproco

O espaço recíproco é um conceito físico, geralmente considerado abstrato, muito usado em muitas áreas da física e engenharia [119]. Provê uma base geométrica simples para compreender não somente os padrões de difração de raios X e elétrons como também o comportamento de elétrons em cristais.

O entendimento desse espaço recíproco e a relação entre ele e o espaço real são fundamentais para a interpretação dos padrões de difração correspondentes às estruturas cristalinas [120].

A rede recíproca é definida através da relação matemática entre os vetores translacionais da rede direta ou vetores que definem a célula unitária ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ ) com os vetores translacionais da rede recíproca ( $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*$  e  $\vec{a}_3^*$ ) como segue:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j \\ 1 & \text{se } i = j \end{cases} \quad (i, j = 1, 2 \text{ e } 3) \quad (6.3)$$



Esse sistema de equações tem como solução os vetores translacionais da rede recíproca dados por:

$$\vec{a}_1^* = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_c}, \quad \vec{a}_2^* = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_c} \quad \text{e} \quad \vec{a}_3^* = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_c}$$

sendo  $V_c = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$  o volume da célula unitária.

Os vetores da rede recíproca ( $\vec{g}$ ) têm a forma  $\vec{g} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$ , onde  $h, k, l$  são números inteiros, conhecidos como índice de Miller e definem os planos atômicos.

Observa-se que o vetor da rede recíproca  $\vec{g}$  é normal aos planos ( $hkl$ ) da rede direta e que o comprimento deste vetor é igual ao recíproco da distância do plano de rede direta correspondente.

### 6.3.1.1. Equações de Laue

Um sistema de três equações, denominadas equações de Laue para interferência máxima, é uma extensão da ideia de uma grade de difração em três dimensões. A derivação dessas equações é feita considerando um cristal constituído por linhas de átomos nas três direções: filas de átomos com espaçamento  $a, b$  e  $c$  ao longo dos eixos  $x, y$  e  $z$ , respectivamente [119].

Considerando a ocorrência de interferência construtiva para as ondas espalhadas a partir de átomos adjacentes ao longo do eixo  $x$ , a diferença de caminho ( $AB - CD$ ), conforme a Figura 6.10, deve ser um número inteiro ( $n_x$ ) de comprimento de onda ( $\lambda$ ). Assim, tem-se a primeira equação de Laue dada por:

$$\vec{a}_1 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = n_x \lambda \quad (6.4a)$$

sendo  $\vec{a}_1$  novamente o vetor de translação e  $\vec{s}_0$  e  $\vec{s}$  vetores unitários nas direções do feixe incidente e difratado, respectivamente.

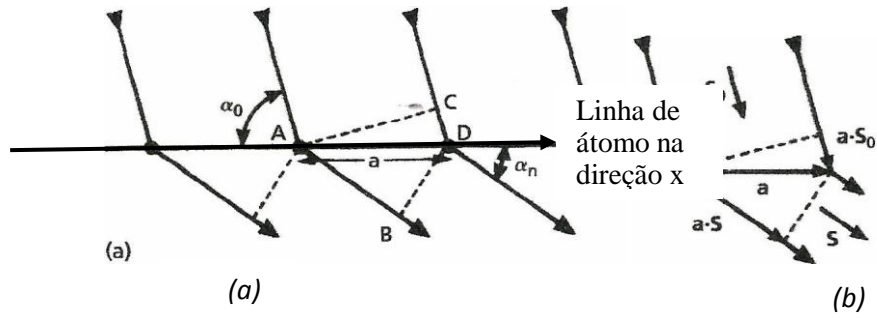


Figura 6.10 - Difração a partir de uma fila de átomos ao longo do eixo x em (a). Direções dos feixes incidentes e difratados e diferença de caminho entre os feixes difratados expressas em notação vetorial em (b)[119].

AsFigura6.10(a) e 6.10(b) mostram o feixe difratado somente em um ângulo  $\alpha_n$  abaixo da fila de átomos, mas a mesma diferença de caminho é obtida quando o feixe difratado no mesmo ângulo se encontrar acima da fila de átomos ou mesmo para fora da folha. Logo, todos os feixes difratados com a mesma diferença de caminho ocorrem no mesmo ângulo com relação à fila de átomos, ou seja, os feixes difratados de mesma ordem encontram-se em uma superfície de um cone – cone de Laue. Esta situação é ilustrada na Figura 6.11, mostrando três cones de Laue para as ordens de difração  $n_x = 0, 1$  e  $2$ .

O procedimento para provir a primeira equação de Laue pode ser repetido para obter as demais, assim conhecidas:

$$\vec{a}_2 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = n_y \lambda \quad (6.4b)$$

$$\vec{a}_3 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = n_z \lambda \quad (6.4c)$$

sendo  $\vec{a}_2, \vec{a}_3, n_y$  e  $n_z$  definidos da mesma forma que  $\vec{a}_1$  e  $n_x$ .

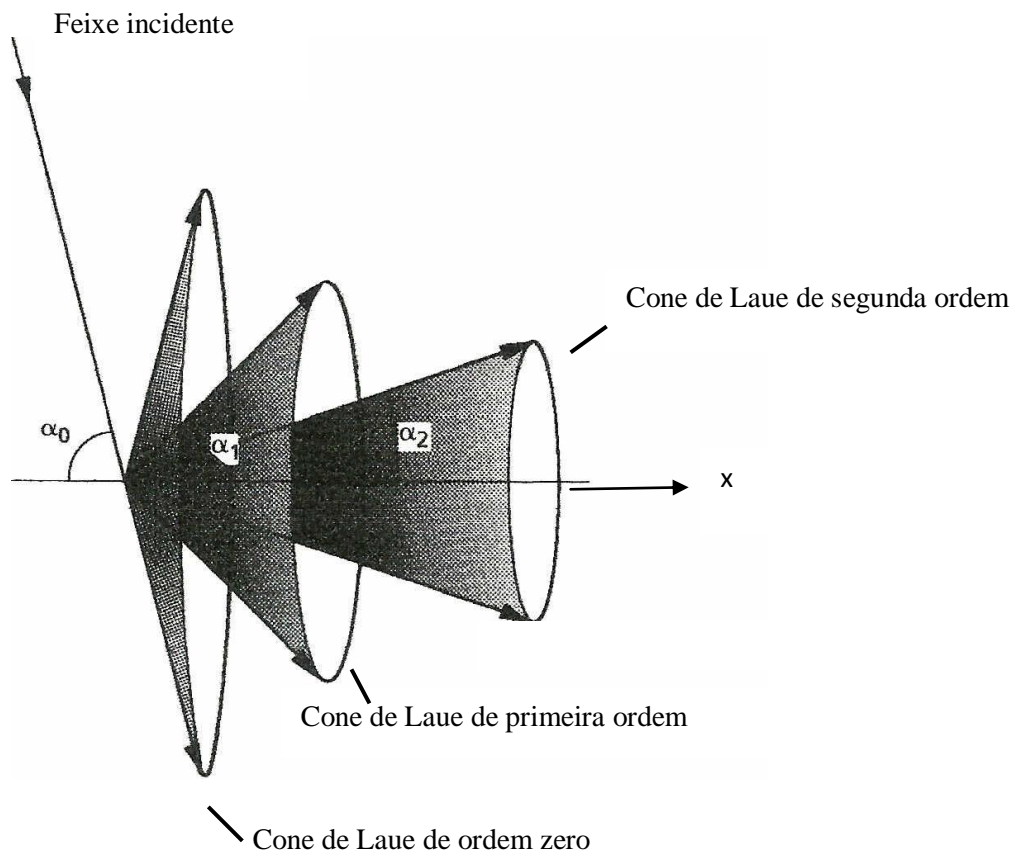


Figura 6.11 - Três cones de Laue representando as direções dos feixes difratados a partir de uma fila de átomos ao longo do eixo x para as ordens de difração  $n_x = 0, 1$  e  $2$  [119].

Então, com base nessa condição sob a qual as interferências construtivas ocorrem, necessita-se ressaltar que as três equações de Laue devem ser satisfeitas simultaneamente e que cada feixe difratado pode ser identificado pelos três números inteiros  $n_x, n_y$  e  $n_z$ .

### 6.3.1.2. Lei de Bragg

W. L. Bragg (1913) foi o primeiro a mostrar que o processo de espalhamento, que leva à difração, depende da estrutura do material e do comprimento de onda utilizado. Bragg apresentou a seguinte explicação para o fenômeno: quando o comprimento de onda é da mesma ordem ou menor que a constante de rede, podem surgir feixes difratados em diferentes direções, contrariamente ao que ocorre na óptica clássica [18].

De modo geral, Bragg estudou a difração em termos de reflexões a partir de planos cristalinos culminando em uma relação simples, denominada lei de Bragg, expressa da seguinte maneira:

$$2 d_{hkl} \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (6.5)$$

sendo  $d_{hkl}$  o espaçamento entre os planos de rede  $(hkl)$  adjacentes,  $\theta$  o ângulo entre um plano de átomos e a linha do feixe incidente ou difratado, e  $n$  um número inteiro (ordem de difração).

A lei de Bragg pode ser expressa em notação vetorial [119]. Com esta finalidade, considerar os planos  $(hkl)$  como os planos refletoras e, então, o vetor  $(\vec{s} - \vec{s}_0)$  é paralelo a  $\vec{g}$  e, como mostra a Figura 6.12,  $|\vec{s} - \vec{s}_0| = 2 \operatorname{sen} \theta$ . A partir da lei de Bragg, comparando os módulos de  $\vec{s} - \vec{s}_0$  e  $\vec{g}$ , verifica-se que a razão entre eles é simplesmente  $\lambda$ . Além disso, lembrando que  $n$  normalmente é incorporado aos espaçamentos dos planos de rede, conseqüentemente a forma vetorial da lei de Bragg é

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{g}. \quad (6.6)$$

A alternativa mais comumente usada para a notação vetorial da lei de Bragg é considerar  $\vec{k}_0 = \vec{s}_0 / \lambda$  e  $\vec{k} = \vec{s} / \lambda$ . Logo, tem-se

$$\Delta \vec{k} = \vec{g}. \quad (6.7)$$

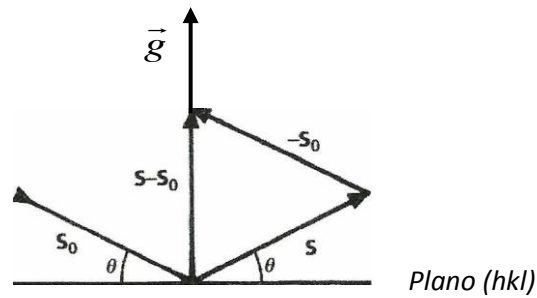


Figura 6.12 - Desenho esquemático dos vetores  $\vec{s} - \vec{s}_0$  e  $\vec{g}$  para a determinação da forma vetorial da lei de Bragg[119].

A lei de Bragg em sua forma vetorial pode ser combinada com cada uma das equações de Laue e, assim, revelar que os inteiros  $n_x, n_y$  e  $n_z$  dessas equações são simplesmente os índices de Laue ( $h, k, l$ ) dos planos refletora. Logo, fazendo uso das informações apresentadas, as equações de Laue poderão agora ser assim expressas:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot \vec{q} &= h \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{q} &= k \\ \vec{a}_3 \cdot \vec{q} &= l. \end{aligned} \tag{6.8}$$

### 6.3.1.3. Esfera de Ewald

Para a determinação dos feixes difratados por cristais, com base na esfera de Ewald, a rede recíproca correspondente ao cristal a ser estudado é construída e, em seguida, uma esfera de raio  $1/\lambda$  ( $\lambda$  refere-se, geralmente, ao comprimento de onda dos raios X) é desenhada tangente à origem desta rede. Conforme a Figura 6.13, o cristal é colocado no centro da esfera e um feixe incide ( $\vec{k}_0$ ) em um de seus lados, passando pelo cristal, e atingindo a superfície da esfera do outro lado sem sofrer desvio. Este feixe satisfaz a condição de difração para a reflexão (000), que é referenciada como a origem da rede recíproca [119, 120, 121, 122].

Durante determinado experimento de difração, uma rotação no cristal, por exemplo, também rodará a rede recíproca a ele associada. Com este movimento, outros planos  $(hkl)$  são expostos aos feixes incidentes e novos pontos da rede recíproca interceptam a superfície da esfera. Por conseguinte, a condição de difração é obedecida quando ocorre a interseção da esfera com estes pontos. Além do mais, as possíveis direções das ondas difratadas são determinadas por essas interseções e podem ser representadas por um vetor  $(\vec{k})$ , cuja origem está no centro do cristal e a extremidade nestas interseções [2]. Já as cordas que unem as interseções discutidas à origem da rede recíproca têm magnitude  $1/d_{hkl}$ , referindo-se, como anteriormente, aos vetores da rede recíproca  $\vec{g}$ , perpendiculares aos planos cristalinos  $(hkl)$ . Obviamente, a construção de Ewald combina a conservação de energia e momento que requerem as relações  $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$  e  $\Delta\vec{k} = \vec{g}$  [72, 123].

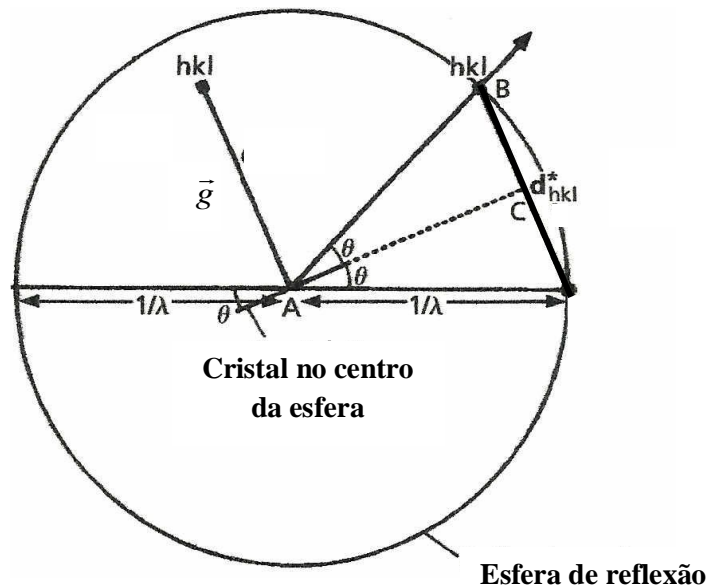


Figura 6.13 - Esfera de Ewald[119].

Por fim, a capacidade de identificar cada ponto da rede recíproca responsável pelas reflexões, a partir da análise de Ewald, significa que o experimentador pode prever onde todos os pontos aparecerão em um padrão de difração. Isso permite

manipular a geometria de difração para otimizar o tempo durante a coleta de dados e calcular o ângulo correto de Bragg para o estudo de determinado plano de difração.

Das três condições de difração apresentadas, um ponto importante a respeito da lei de Bragg deve ser ressaltado. Esta lei é aplicável independentemente das posições dos átomos nos planos, interessando apenas o espaçamento entre eles. Se comparada à análise de Laue (representada em três dimensões), é totalmente representada em duas dimensões.

### 6.3.2. Reflexões simétricas e assimétricas

A varredura simétrica é conseguida arranjando os componentes do difratômetro de raios X de tal modo que os feixes incidente e difratado fazem ângulos iguais com a superfície da amostra. Este tipo de varredura consiste em incidir um feixe sob o ângulo  $\theta$  e posicionar o detector em um ângulo igual a  $2\theta$  (ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção da reta que passa pela amostra, no ponto de incidência, e o detector). A Figura 6.14 esquematiza o arranjo simétrico para um monocristal. Como o ângulo  $\theta$  varia (mantendo a amostra fixada e rotacionando a fonte e o detector em sentidos opostos, ou mantendo a fonte fixada e rotacionando o detector em duas vezes a velocidade angular da amostra), as reflexões sempre ocorrem quando a lei de Bragg é satisfeita.

Neste tipo de medida, conhecido como varredura  $\theta - 2\theta$  simétrica, o vetor de espalhamento  $\vec{q}$ , percorre o espaço recíproco numa direção normal à superfície da amostra. Portanto, nessa configuração, as varreduras dão informações a respeito dos planos paralelos à superfície da amostra.

A observação da Figura 6.14 permite concluir que o maior valor de  $\vec{q}$  para um feixe monocromático é  $2k$ . Por conseguinte, numa varredura  $\theta - 2\theta$  simétrica, somente os pontos do espaço recíproco que estiverem sobre o segmento de reta de comprimento  $2k$ , perpendicular à superfície da amostra, devem ser considerados [119]. Esta extensão máxima de valor  $2k$  corresponde ao vetor da rede

recíproca do plano de menor espaçamento  $d_{hkl}$  que pode ser medido, ou seja, para o qual  $\theta = 90^\circ$ . Consequentemente,  $|\vec{d}_{hkl}^*| = \frac{2}{\lambda}$ , sendo  $\vec{d}_{hkl}^*$  o vetor  $\vec{g}$  da rede recíproca.

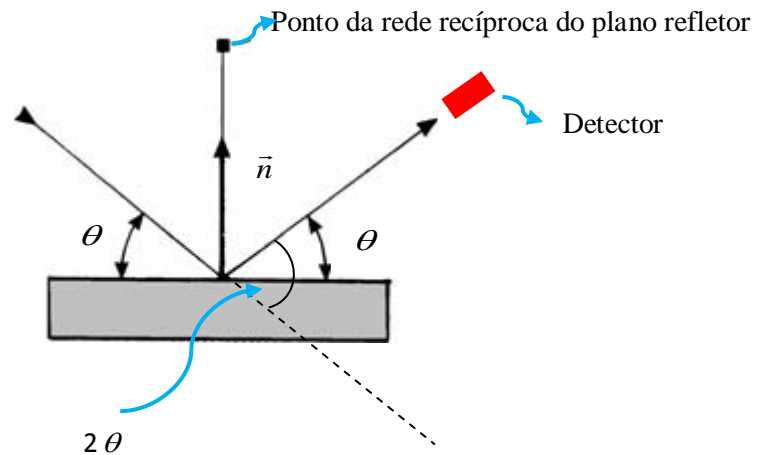


Figura 6.14 - Arranjo esquemático da varredura  $\theta-2\theta$  simétrica para um monocristal [119].

Já a varredura  $\theta-2\theta$  assimétrica é conseguida arranjando os componentes do difratômetro de raios X de tal modo que, para um particular ângulo de Bragg (fonte e detector fixados), a amostra pode ser rotacionada e os feixes incidente e difratado podem fazer ângulos diferentes com a superfície da amostra (mas o ângulo entre a direção do feixe incidente e o difratado continua sendo  $2\theta$ ). Este tipo de varredura consiste em incidir um feixe sob o ângulo  $\theta + \alpha$  e, evidentemente, o ângulo entre a superfície e o feixe difratado deve ser  $\theta - \alpha$ . A Figura 6.15 esquematiza o arranjo assimétrico [119].

No caso assimétrico, o cristal pode ser inclinado no sentido horário ou anti-horário de forma que o vetor da rede recíproca dos planos refletors é inclinado em relação à superfície da amostra.



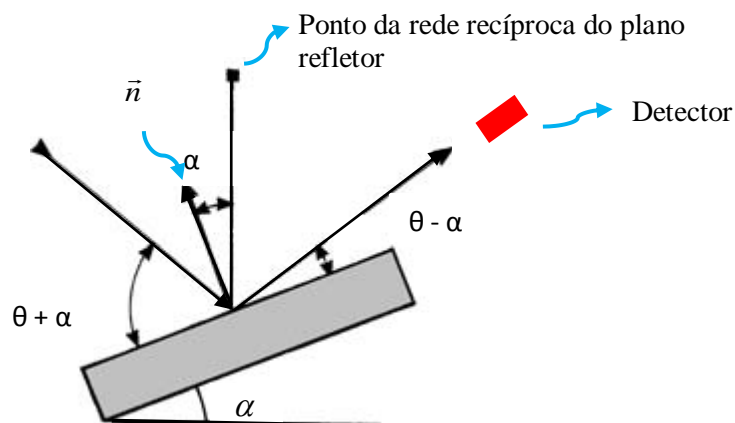


Figura 6.15 - Arranjo esquemático da varredura  $\theta - 2\theta$  assimétrica para um monocristal [119].

### 6.3.3. Caracterização estrutural – Linha XRD2

As medições para a caracterização estrutural das amostras, que resultaram da difração de raios X foram realizadas, *ex situ*, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP.

Para esta etapa de caracterização, as medidas de difração de raios X foram obtidas na linha de luz XRD2. A seguir, far-se-á uma breve descrição da fonte de radiação síncrotron do LNLS e do funcionamento desta linha de luz.

A fonte de radiação síncrotron do LNLS é constituída de um anel de armazenamento de elétrons de 1,37 GeV com um *booster* síncrotron de 500 MeV e um acelerador linear de 120 MeV. Como é sabido, o armazenamento dos elétrons neste tipo de anel está condicionado a um ambiente de ultra-altovácuo (para evitar a perda de intensidade, caso o feixe interagisse com o ar), e suas seções curvas são equipadas com magnetos responsáveis pela deflexão radial destes elétrons. Quando elétrons acelerados atravessam os dipolos magnéticos, com campo magnético de 1,67 T perpendicular à trajetória, a radiação síncrotron é produzida. Desse modo, esta radiação é emitida tangencialmente à trajetória dos elétrons [124] com intensidade da ordem de  $10^8$  vezes maior do que a de fontes de raios X convencionais de laboratório [125].

Na linha de luz, denominada *XRD2*, os equipamentos instalados permitem a difração de raios X de alta resolução e operação em várias configurações. Como a radiação produzida deve se tornar um feixe monocromático e focalizado, para que assim cheguem à amostra, é necessária a instalação de um sistema óptico. Basicamente, a linha *XRD2* é formada por um espelho, um monocromador, um conjunto de fendas e um difratômetro. Esses equipamentos estão representados esquematicamente na Figura 6.16[125].

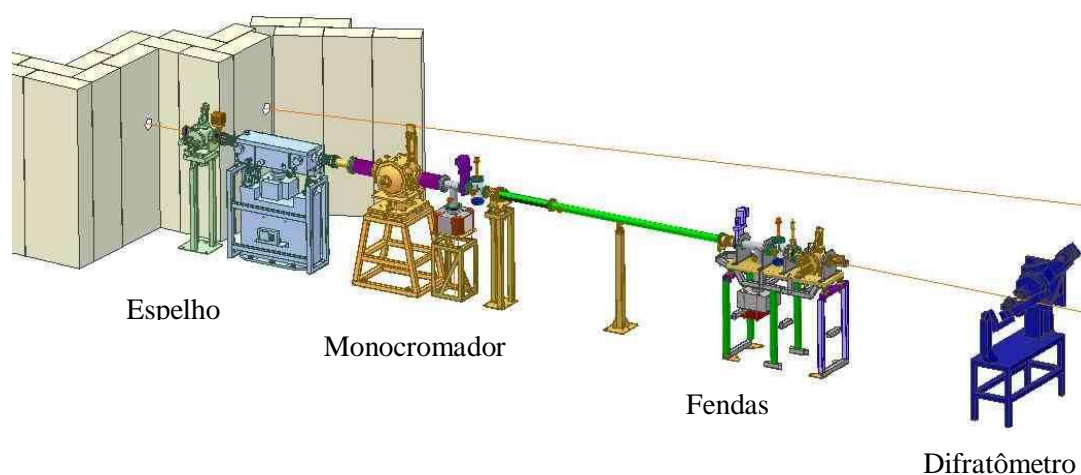
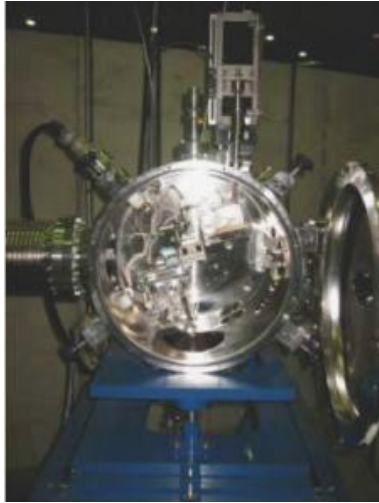
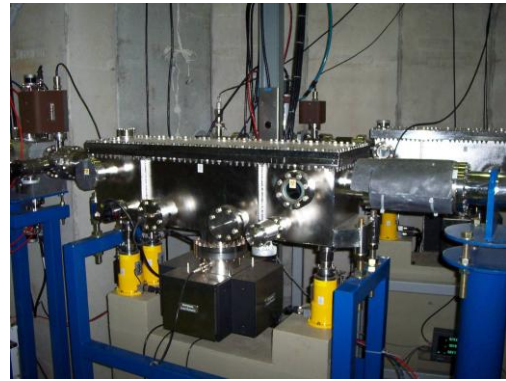


Figura 6.16 - Esquema dos equipamentos da linha XRD2[125].

O espelho é de Si coberto com ouro e funciona como um filtro passa baixo em energia, ou seja, removendo os fótons de alta energia indesejáveis para as medidas. Além disso, tem a função de focalizar meridionalmente o feixe de raios X (verticalmente). O monocromador é do tipo sagital composto de dois cristais de Si(111) independentes, cuja finalidade é focar o feixe na direção horizontal. Esse monocromador permite focalizar um feixe de 30 mm de largura por 1 mm de espessura em um feixe monocromático de  $1,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$  em um ponto a 7,94 m. A Figura 6.17 exibe o espelho de raios X em (a) e o monocromador em (b)[125].



(a)



(b)

Figura 6.17 - Espelho de raios X (a) e monocromador sagital (b) da linha XRD2 [125].

O feixe, depois de passar pelo espelho e pelo monocromador, chega a um conjunto de fendas que são responsáveis pelo controle da largura vertical e horizontal deste feixe. Finalmente, a linha é concluída com um difratômetro de seis círculos da marca HUBER que pode ser visto na Figura 6.18. Este difratômetro permite medidas mais complexas em geometrias, proporcionando, por exemplo, a obtenção de mapas do espaço recíproco correspondentes às reflexões assimétricas. Além disso, possui dispositivos para o controle da temperatura da amostra e para análise da energia e polarização do feixe difratado [125].

Os principais componentes (cabeça goniométrica, braço  $2-\theta$ , detector e base para assentar a amostra que será investigada) e quatro dos graus de liberdade permitidos pelo difratômetro citado encontram-se representados, esquematicamente, na Figura 6.19 [114].



Figura 6.18 - Difratorômetro da marca HUBER, que compõe a linha XRD2 do LNLS [125].

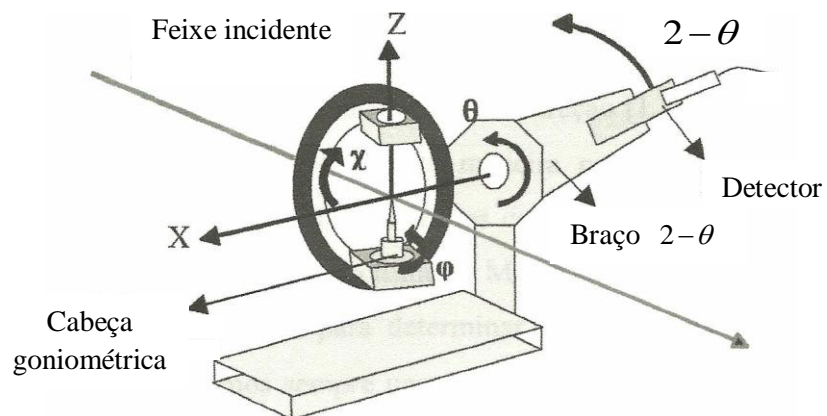


Figura 6.19 - Representação esquemática do difratômetro da linha XRD2 do LNLS[114].

O difratômetro de seis círculos permite seis graus de liberdade: três deles ( $\theta$ ,  $\chi$  e  $\varphi$ ) destinam-se à orientação da amostra; outro ( $2-\theta$ , que é independente de  $\theta$ ) refere-se ao braço  $2-\theta$ , que permite a movimentação do detector, e os outros dois são destinados à análise de energia do feixe difratado e só são usados quando é acoplado um difratômetro menor com liberdade  $\theta'$  e  $2\theta'$  no braço  $2-\theta$  [125]. Porém, neste experimento, tal acoplamento não foi requerido, significando que o difratômetro operou na geometria de quatro círculos.

Para a realização das medidas, a amostra foi colocada na cabeça goniométrica, mais precisamente no centro do goniômetro onde o feixe de raios X é focado. Assim, a amostra pode ser varrida variando os três graus de liberdade enquanto a mesma região dessa amostra continua sendo iluminada. A varredura e aquisição de dados são feitas por *softwares* específicos, o que permite a agilização na obtenção dos dados e a sua visualização em tempo real [114].

A linha *XRD2* pode operar em um intervalo de energia de 4 a 12 keV, que corresponde a uma faixa de comprimento de onda de 3 a 1 Å, respectivamente.

Como o propósito deste trabalho foi caracterizar os defeitos estruturais em camadas ultrafinas de CdTe crescidas em Si(111) a partir dos planos de difração (113) e (222), após a fixação da amostra na cabeça goniométrica, a linha *XRD2* foi ajustada para ser operada na geometria adequada.

Para essa caracterização, a linha *XRD2* foi ajustada para que as medidas fossem feitas a partir da técnica de difração coplanar de raios X. Desse modo, permitiu construir mapas do espaço recíproco correspondentes às reflexões simétrica (222) e assimétrica (113). Logo, a concretização deste trabalho se deu com o emprego das varreduras  $\theta - 2\theta$  simétricas e assimétricas que esta técnica oferece.

Especificamente, para os planos (113) e (222) em questão, uma representação esquemática do espaço recíproco encontra-se na Figura 6.20(a) e Figura 6.20(b), respectivamente.

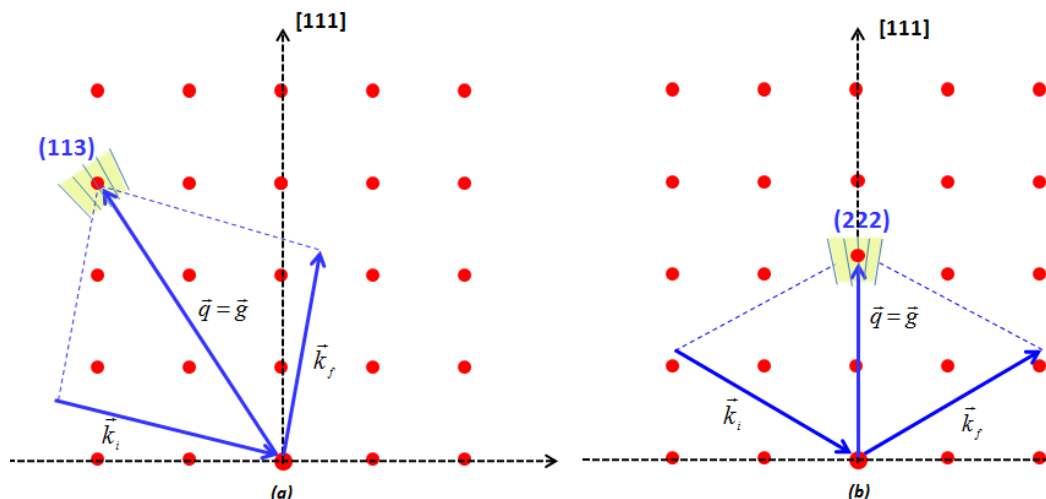


Figura 6.20 - Representação esquemática do espaço recíproco com realce para as reflexões assimétrica (113) em (a) e simétrica (222) em (b).

Os experimentos foram realizados com um feixe monocromático de 10,498 keV de energia, implicando um comprimento de onda para os raios X de 1,18101 Å. Quanto ao alinhamento das amostras, este foi feito usando, como referência, os picos relativos à difração dos raios X, de comprimento de onda citado, dos planos (113) e (222) que ocorrem em  $2\theta = 35,133^\circ$  e  $2\theta = 36,749^\circ$ , respectivamente. A determinação dos valores dos ângulos  $2\theta$ , para cada plano estudado, foi feita com base na lei de Bragg.

De posse dos dados, mapas do espaço recíproco foram construídos a partir das intensidades do feixe difratado  $I$  correspondentes às famílias de planos  $\{hkl\}$  tratados neste trabalho. Esses mapas mostram a intensidade de difração em função dos índices de Miller, ou seja,  $I[(h,k),l]$ .

#### 6.4. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

Os desafios como, por exemplo, a síntese, a caracterização e a manipulação de sistemas com dimensões nanométricas têm sido enfrentados por pesquisadores e

devem ser vencidos para que as propriedades dos materiais, nesta escala, sejam conhecidas. Para superar estas dificuldades, há um avanço considerável no desenvolvimento de técnicas que permitem medidas com excelente resolução espacial.

Das muitas técnicas que são aplicadas ao estudo dos cristais, em especial para a investigação dos defeitos, a *TEM* tem sido uma ferramenta valiosíssima para a compreensão da natureza destes defeitos, de suas propriedades microestruturais e de sua influência sobre as propriedades físicas e químicas dos materiais cristalinos.

Em 1932, Ruska e Knoll relataram, em um artigo, a operação de um microscópio eletrônico de transmissão [126] e, um ano mais tarde, Ruska apresentou um microscópio eletrônico com resolução melhor do que o limite físico da microscopia óptica convencional. Desde então, a técnica vem sendo aperfeiçoada e permitindo criar microscópios de última geração com resolução de sub-ângstrom[127,128].

O termo microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução é entendido como um modo de processamento de imagens em que, pelo menos, dois feixes passam pela abertura de uma lente objetiva. As imagens produzidas mostram a periodicidade do cristal e, por este motivo, são frequentemente referidas como imagens de rede. Obviamente, estas imagens são obtidas utilizando um microscópio com extraordinária resolução.

A diferença entre a *TEM* e a *HRTEM*, é que a *TEM* convencional se restringe à formação de imagens a partir de poucos feixes devido às limitações da lente objetiva. Por outro lado, quando a formação de imagens é conseguida pela interferência de muitos feixes, elas apresentam resolução atômica. Este feito só foi possível após a viabilização de lentes eletrônicas de melhor qualidade (correção, principalmente, das aberrações esféricas que alteram a fase de cada feixe eletrônico e do astigmatismo) e desenvolvimento de instrumentos de alta tensão que proporcionaram pequeno comprimento de onda eletrônica. Daí, surgiu a *HRTEM* com contraste em imagens de muitos feixes com limite de resolução de 1Å, por exemplo[119]. Portanto, os componentes básicos são os mesmos.

#### 6.4.1. Componentes básicos

O microscópio eletrônico de transmissão é constituído basicamente de um sistema de iluminação, um sistema de formação de imagens, um sistema de registro e visualização das imagens (sistema de detecção), um sistema de vácuo e um sistema de alimentação de corrente e de alta voltagem. A Figura 6.21 [129] mostra um esquema com os componentes básicos deste tipo de microscópio.

De modo geral, um microscópio eletrônico de transmissão compõe-se de um canhão de elétrons, de um conjunto de lentes eletromagnéticas e de um detector de imagens, todos dispostos em uma coluna evacuada por um sistema de vácuo.

O sistema de iluminação, localizado no topo da coluna, consiste de um canhão de elétrons e de um conjunto de lentes eletromagnéticas condensadoras. O canhão de elétrons produz feixes de elétrons que são acelerados por uma alta voltagem; ao passo que, as lentes condensadoras se encarregam em direcionar e ajustar a intensidade destes feixes que incidirão sobre a amostra. Tal controle é realizado, basicamente, pela corrente elétrica nos fios das bobinas que altera o campo eletromagnético que age sobre os feixes de elétrons. Já o controle da área iluminada e da divergência angular do feixe é feito por diafragmas das lentes condensadoras, localizados após estas lentes. Logo, o sistema de iluminação tem como principal função o controle do brilho com que a amostra será iluminada, o que determinará a qualidade das imagens.



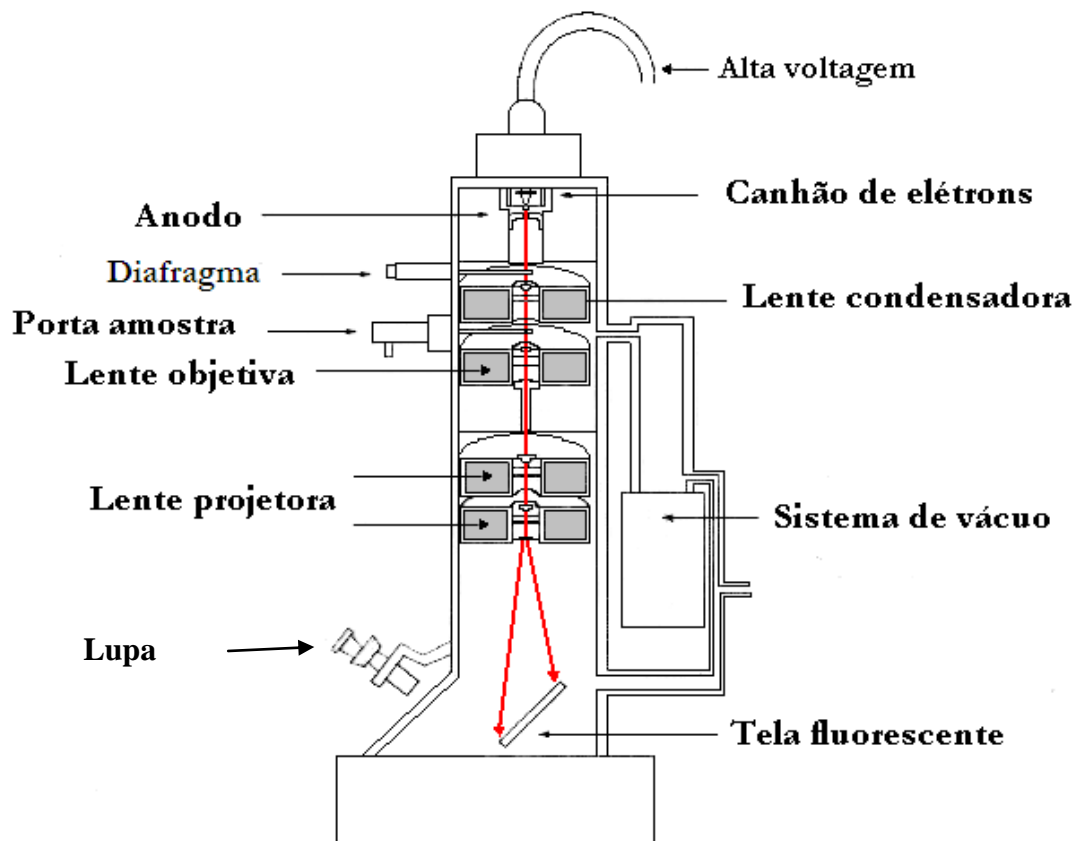


Figura 6.21 - Diagrama esquemático dos principais componentes do microscópio eletrônico de transmissão [129].

O sistema de formação de imagens consiste de uma lente objetiva e de lente projetora (geralmente duas lentes projetoras), ambas localizadas em uma região com espaços para a introdução de lentes para a correção do astigmatismo e introdução de outro conjunto de diafragmas no plano focal da objetiva; agora, denominado diafragmas da objetiva. A primeira imagem é formada pela lente objetiva e a ampliação desta imagem é feita pelas lentes projetoras. Este sistema pode ter também lentes intermediárias, ou seja, lentes entre a objetiva e as lentes projetoras que definirão que imagem será levada às lentes projetoras (imagem do espaço direto ou um padrão de difração).

Os diafragmas apresentam diâmetros (aberturas) variados justamente para cumprir a sua tarefa e a sua escolha, sejam diafragmas das lentes condensadoras ou da lente objetiva, é determinada pela técnica utilizada para a observação das imagens, pela espessura da amostra a ser estudada e pelo tipo de contraste (contraste de amplitude ou contraste de fase) que dará origem à imagem [130].

O sistema de registro e visualização das imagens é composto por um filme fotográfico ou por uma tela fluorescente, localizada no fim da coluna do microscópio, e por dispositivos que permitem visualizar e processar as imagens. Os elétrons, após passarem pelas lentes projetoras, incidem, por exemplo, sobre a tela fluorescente e uma luz visível é emitida. A visualização da imagem é aperfeiçoada por uma lupa localizada fora da coluna do microscópio eletrônico de transmissão. Atualmente, o dispositivo utilizado, para gravar digitalmente as imagens por *HRTEM*, é uma câmera CCD (*charge-coupled device*) acoplada à tela fluorescente por uma fibra óptica. A análise destas imagens é feita por *softwares* específicos.

Como nesta técnica de microscopia são utilizados feixes de elétrons, o ambiente no interior da coluna do microscópio, na qual os elétrons são produzidos e manipulados, deve ser submetido a um sistema de vácuo para garantir uma pressão de, aproximadamente,  $10^{-7}$  Torr [131]. Comumente, esta pressão é obtida com três bombas de vácuo em série: uma bomba mecânica, uma bomba difusora ou turbomolecular e uma bomba iônica. Além destas bombas, uma armadilha criogênica é utilizada para que possíveis contaminantes, que venham desorver das amostras, condensem nesta armadilha [132]. Sem esta armadilha, os contaminantes em questão poderiam aderir em diferentes partes da coluna do microscópio, formando regiões isolantes e podendo, assim, causar sérios danos ao equipamento (deformação do campo gerado pelas lentes e, conseqüentemente, desvio do feixe eletrônico).

Quanto ao sistema de alimentação de corrente e de alta voltagem (circuito eletrônico), a atenção é voltada para a corrente que passa em um filamento, a partir do qual serão emitidos os elétrons (circuito eletrônico do canhão), e para a corrente aplicada às bobinas (lentes eletromagnéticas) que geram um campo magnético, além do sistema de aceleração do feixe eletrônico.

#### **6.4.2. Modos de operação e formação de imagens**

O microscópio eletrônico de transmissão pode ser operado para formar um padrão de difração correspondente à amostra ou um tipo de imagem que dependerá de quais feixes foram permitidos passar pelos diafragmas da lente objetiva com pequena abertura numérica [131].

A formação da imagem por *TEM* depende, basicamente, do tipo de interação (espalhamentos) do feixe de elétrons com o material. Esta interação pode resultar em espalhamento de elétrons que pode ser classificado, quanto à fase das ondas espalhadas, em espalhamento coerente (as ondas espalhadas que formam o feixe mantêm-se em fase) e espalhamento incoerente (as ondas espalhadas que formam o feixe deixam de ter uma relação de fase entre elas). Além disso, o feixe de elétrons, ao passar pela amostra, pode ainda ser espalhado inelasticamente ou elasticamente em termos da perda ou não de energia cinética. A intensidade com que cada espalhamento ocorre depende da espessura, da composição, da cristalinidade e da orientação da amostra [132].

O espalhamento elástico é, em geral, coerente quando a amostra é fina e cristalina e ocorre em ângulos relativamente baixos (1 a  $10^\circ$ ), ou seja, na direção do feixe transmitido; ao passo que, o espalhamento inelástico quase sempre é incoerente em ângulos próximos de  $1^\circ$  [132].

Uma imagem por *TEM* é obtida graças às mudanças de amplitude e fase que o feixe eletrônico sofre ao atravessar a amostra. Basicamente, existem dois tipos de contrastes para a formação da imagem, que são o contraste de amplitude e o contraste de fase.

O contraste de amplitude pode ser obtido selecionando apenas um dos feixes que atravessam a amostra, por meio da abertura da objetiva. Com tal intento, se o feixe permitido passar pela abertura da objetiva for o feixe direto, o modo de operação para a formação de imagens é chamado de campo claro ou campo brilhante; mas se agora é permitido passar apenas um dos feixes difratados, o modo é dito campo escuro. Este contraste ainda pode ser classificado em dois tipos: contraste de massa-espessura e contraste de difração. Ambos estão relacionados ao tipo de informação presente na imagem gerada por um único feixe.

O contraste de massa-espessura surge do espalhamento inelástico dos elétrons que passam próximos dos núcleos atômicos da amostra. Esse espalhamento depende, em relação à amostra, da espessura e das variações do número atômico  $Z$  e, conseqüentemente, da densidade da(s) vária(s) espécie(s) atômica(s) presente(s). Logo, as regiões com  $Z$  de valor alto, espalham mais elétrons do que as regiões com  $Z$  menor e de mesma espessura. Da mesma forma, regiões mais espessas espalham mais elétrons do que as regiões mais finas de mesmo  $Z$  [132]. Experimentalmente, estes elétrons espalhados são bloqueados (ou selecionados) pelo diafragma da

objetiva e a imagem resultante, dependendo da intensidade espalhada por cada região da amostra, será mais clara (ou escura). Nesse modo, as diferenças de contraste (claro/escuro) estão relacionadas às regiões com diferenças na espessura e composição das amostras.

O contraste obtido, para amostras cristalinas, é denominado contraste de difração e resulta das variações no espalhamento elástico, ou reflexão de Bragg, do feixe incidente. Este espalhamento elástico de elétrons ocorre em certas direções preferenciais por planos atômicos nos materiais cristalinos. Como na difração de raios X, aqui a difração de elétrons é também governada pela lei de Bragg  $2d \sin\theta = n\lambda$ , onde  $\lambda$ , agora, corresponde ao comprimento de onda do elétron. Além disso, como apontado na equação, neste caso de difração, o espalhamento também dependerá da estrutura cristalina e da orientação da amostra em relação ao feixe incidente. Desse modo, as diferenças de contraste (claro/escuro) estão relacionadas às regiões de diferentes orientações e/ou estruturas cristalinas [132].

Em comparação com o contraste de massa-espessura, o contraste de difração também é formado devido à exclusão de feixes espalhados pela abertura da objetiva. Desse modo, o uso do feixe direto ou do feixe de difração (feixe refletido de Bragg) em amostras cristalinas, que dá origem ao contraste de difração, é importante para a imagem de defeitos em cristais. Quando os feixes refletidos de Bragg passam pela abertura, a imagem da estrutura cristalina revela projeções de filas atômicas.

A possibilidade de obter imagens relacionadas com as condições de difração é uma das grandes vantagens da técnica por *TEM*.

Com relação ao contraste de fase, ele pode ser obtido quando são selecionados mais de um feixe pela abertura da objetiva e surge das diferenças nas fases das ondas eletrônicas espalhadas (espalhamento incoerente) em relação ao feixe não espalhado. O que ocorre, fundamentalmente, é que em um determinado ponto, após a amostra, as ondas dos elétrons espalhados e não espalhados combinam-se resultando em uma onda que pode formar a imagem. Se a amplitude da onda resultante for diferente da amplitude da onda não espalhada, um contraste (contraste de fase) perceptível na imagem ocorre e permite identificar a estrutura que deu origem ao espalhamento inelástico. Assim, a imagem carrega informação sobre a interação desses vários feixes, podendo mostrar a própria estrutura atômica[132].

Diferentemente da *XRD*, a técnica de *HRTEM*, por requerer da amostra uma fatia muito fina, é dita como destrutiva. Dependendo do material a ser investigado, diferentes receitas são oferecidas para obter esta fatia sem causar danos às amostras durante o processo de preparação. Em geral, a espessura máxima permitida para se obter uma boa imagem não pode ser maior que 50 nm.

Enfim, para exemplificar, a Figura 6.22 mostra a imagem por *HRTEM* do silício observado no eixo de zona cristalográfica [110]. O cristal de Si considerado é muito fino e a sua imagem - projetada no plano normal ao feixe de elétrons incidente – obtida a partir da *HRTEM* sob condições de operação otimizadas, é muito similar ao desenho da estrutura do cristal. Esta imagem pode ser descrita como um “mapa” da densidade de carga (ou potencial ou densidade atômica) da parte do material que está sendo investigada: as áreas escuras correspondem às regiões de maior densidade eletrônica. Os pontos representam os espaços vazios entre as colunas de átomos de silício separados por 0,33 nm [133].

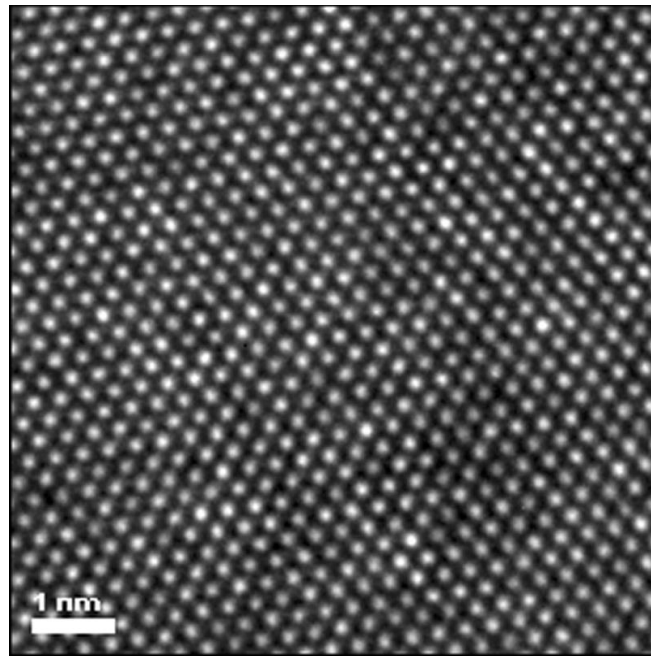


Figura 6.22 - Imagem do silício, por *HRTEM*, observado no eixo de zona cristalográfica [110][133].

As imagens de *HRTEM* são usualmente comparadas com imagens simuladas computacionalmente com base na teoria dinâmica de difração de elétrons. A

correspondência das imagens calculadas com as imagens observadas pode ser usada para decidir qual o melhor modelo para a estrutura da amostra analisada, além de confirmar ou identificar tipos de defeitos que podem estar presentes nela.

A justificativa para tal comparação reside no fato de que não há uma correspondência exata de 1:1 entre a estrutura atômica da amostra e a imagem obtida, devido, principalmente, às variáveis experimentais apresentadas.

### 6.4.3. Caracterização dos defeitos por *HRTEM*

Após as mensurações utilizando a *AFM* e a *XRD*, a próxima etapa de caracterização das amostras envolveu a obtenção de imagens de alta resolução no modo de microscopia eletrônica de transmissão ou *HRTEM*.

O microscópio para a *HRTEM* utilizado em nosso experimento é do tipo JEOL JEM-3010 URP TEM, mostrado na Figura 6.23, encontra-se no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Brasileiro (*Brazilian Nanotechnology National Laboratory - LNNano*) nas dependências do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas-SP.



Figura6.23 -Microscópio para *HRTEM* do *LNNano* do *LNLS*.

O microscópio opera com tensão de até 30 keV, utiliza um filamento de emissão de hexaboreto de lantânio (LaB<sub>6</sub>) e possui resolução de 0,17 nm.

As amostras utilizadas para as medidas de HRTEM foram preparadas em seção transversal, orientadas na direção [011] do Si. A preparação envolveu o corte utilizando serra de diamante, polimento mecânico manual até a espessura de 70 microns, polimento *dimpler* até 10 microns e polimento por feixe de íons de argônio com energias entre 2 e 4 keV e ângulo de incidência entre 2 e 7° em ambas as faces.

## CAPÍTULO 7

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresenta-se primeiramente uma descrição das amostras de CdTe/Si(111) estudadas, suas espessuras e respectivas temperaturas de crescimento. Posteriormente, as medidas por *AFM*, *XRD* e *HRTEM*, nesta ordem, serão discutidas. Descreve-se também apenas um pequeno número de amostras selecionadas ao longo deste trabalho, por permitirem uma interpretação do efeito da temperatura de crescimento e da espessura na morfologia e na estrutura cristalina dos filmes de CdTe/Si(111).

É importante mencionar que, para o crescimento de todas as amostras estudadas, a temperatura da célula de efusão sempre foi 580°C e a pressão na câmara de crescimento de aproximadamente  $10^{-8}$  Torr. A temperatura do substrato e o tempo de crescimento destinado ao processamento de cada amostra distinguem um crescimento do outro.

A espessura de cada amostra de CdTe/Si(111) estudada foi obtida utilizando o perfilômetro da marca AMBIOS-XP1, que se encontra instalado no próprio Departamento de Física da UFV. A Tabela 7.1 reúne essas amostras com suas correspondentes espessuras e temperaturas de crescimento.



Tabela 7.1 - Amostras estudadas com suas respectivas espessuras e temperaturas de crescimento.

$T_{\text{substrato}} (^{\circ}\text{C})$	Espessura (nm)
300	50
	500
	900
350	70
	500
	900
400	50
	500
	900

### 7.1. Microscopia de força atômica

As Figuras 7.1, 7.2 e 7.3 mostram as imagens produzidas por *AFM* de três amostras. Na Figura 7.1, a amostra tem 900 nm de espessura, crescida em substrato com temperatura de 300 °C; na Figura 7.2 a amostra tem 900 nm de espessura, porém cresceu a 400 °C e, na Figura 7.3, espessura de 50 nm, a 400 °C.

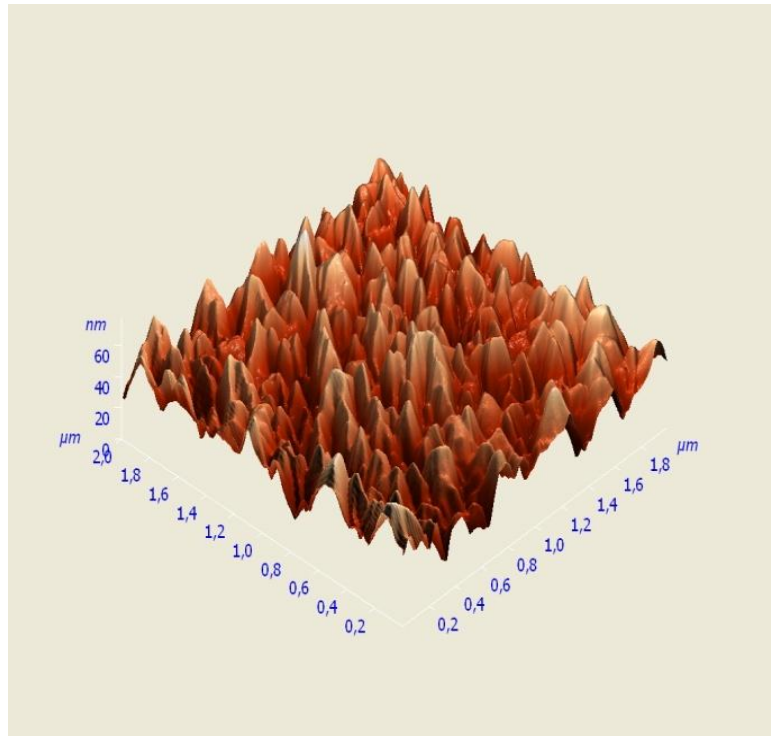


Figura 7.1 - Imagens por AFM da amostra de CdTe/Si(111) com espessura de 900 nm a 300 °C.

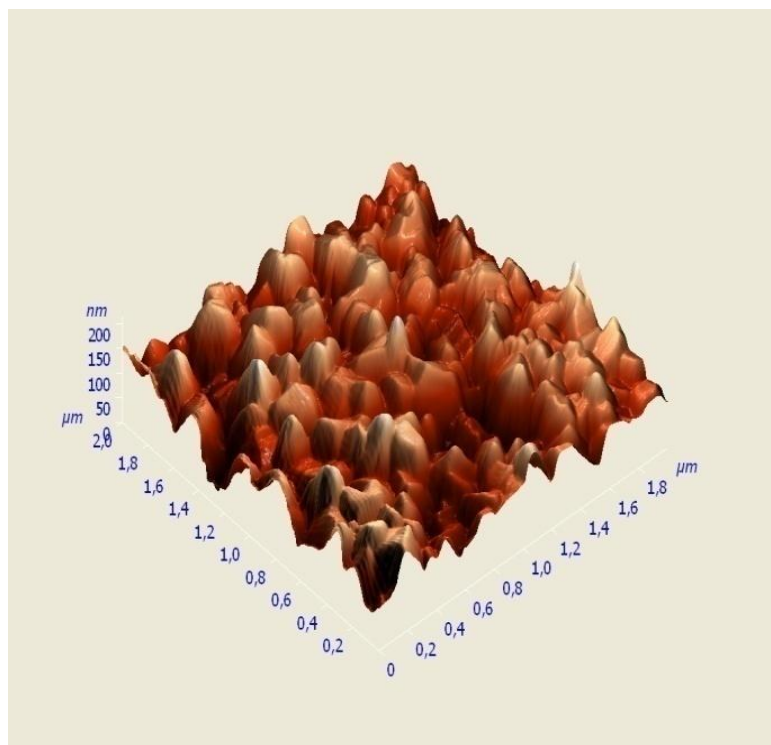


Figura 7.2 - Imagens por AFM da amostra de CdTe/Si(111) com espessura de 900 nm a 400 °C.

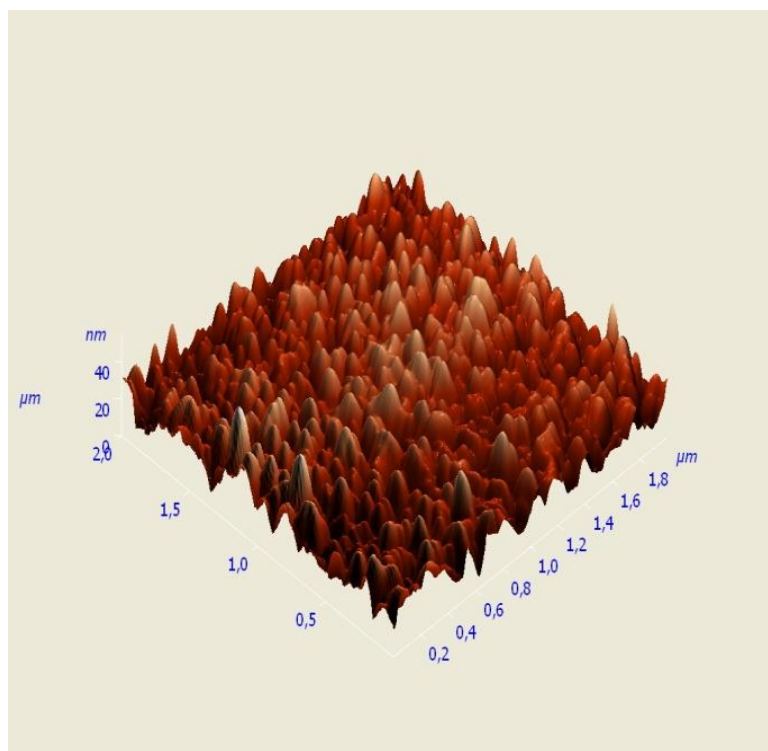


Figura 7.3 - Imagens por *AFM* da amostra de CdTe/Si(111) com espessura de 50 nm a 400 °C.

Comparando as Figuras 7.1 e 7.2, pode-se observar que o efeito do aumento da temperatura do substrato ocasiona um aumento na rugosidade da superfície. A escala vertical nestas duas figuras passa de aproximadamente 60 nm para 200 nm. Este aumento na rugosidade em função da temperatura de crescimento já havia sido observado em filmes de CdTe crescidos sobre substratos de vidro/SnO<sub>2</sub> pela técnica de *HWE*[134].

O efeito da espessura pode ser observado comparando as Figuras 7.2 e 7.3. Nesse caso, observa-se que a rugosidade diminui com a redução da espessura do filme de CdTe, resultado também obtido para os filmes policristalinos de CdTe[134].

Outra conclusão, que pode ser obtida através da análise destas imagens de *AFM*, está relacionada com o formato das pirâmides de base triangular, que é observado em todas elas. Esta morfologia é uma indicação de que os filmes de CdTe seguem a orientação (111) do substrato de Si e são gerados pela coalescência das ilhas tridimensionais formadas durante o processo de nucleação. Portanto, esses

filmes crescidos por *MBE* também parecem obedecer ao modo de crescimento Volmer-Weber[135] observado para filmes obtidos pela técnica *HWE*.

Foram apresentadas as imagens por *AFM* de apenas três amostras, mas as conclusões são válidas para todas as outras envolvidas nesta pesquisa.

## **7.2. Mapas do espaço recíproco**

Nesta etapa, apresentam-se os resultados dos mapas do espaço recíproco, obtidos a partir de medidas por difração de raios X em torno da reflexão assimétrica (113) e da reflexão simétrica (222), correspondentes às amostras investigadas. Primeiramente, analisam-se os mapas obtidos a partir de amostras com diferentes espessuras de CdTe/Si(111) crescidas em uma mesma temperatura para o substrato. Posteriormente, analisam-se os filmes de mesma espessura com o objetivo de estudar o efeito de diferentes temperaturas de crescimento.

### **7.2.1. Efeito da espessura dos filmes**

O trabalho iniciou-se com a análise do efeito da espessura na qualidade dos filmes de CdTe/Si(111) a partir de mapas do espaço recíproco que correspondem à reflexão assimétrica (113). Em seguida, a mesma análise foi feita para os mapas em torno da reflexão simétrica (222). Para esta análise, as amostras utilizadas foram as de espessuras de 50, 500 e 900 nm, crescidas em uma temperatura de 300 °C.

Os mapas do espaço recíproco, correspondentes a estas três amostras, encontram-se nas Figuras 7.4, 7.5 e 7.6 e permitem observar claramente o efeito da espessura nas características estruturais dos filmes crescidos nas proximidades da reflexão (113). Nos três casos, além do pico esperado na posição (113), observa-se a presença de picos próximos das posições (0,560,563,2), (0,66 0,662,68) e (1,021,022,42), que serão designados picos 1, 2 e 3, respectivamente. A presença destes picos está relacionada com a presença de defeitos e sua intensidade pode ser relacionada com a densidade dos defeitos associados: quanto mais intenso o pico, maior a densidade do defeito a ele relacionado.

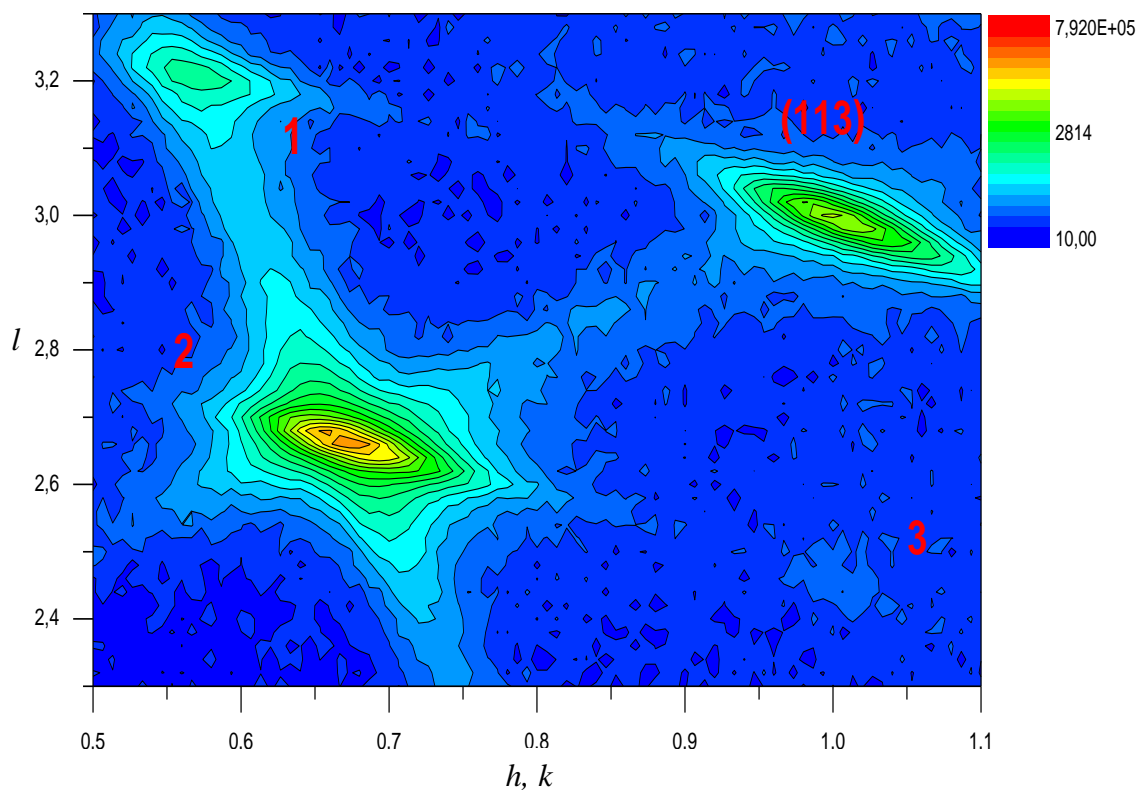


Figura 7.4 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) da amostra de 50 nm de espessura, crescida a 300 °C.

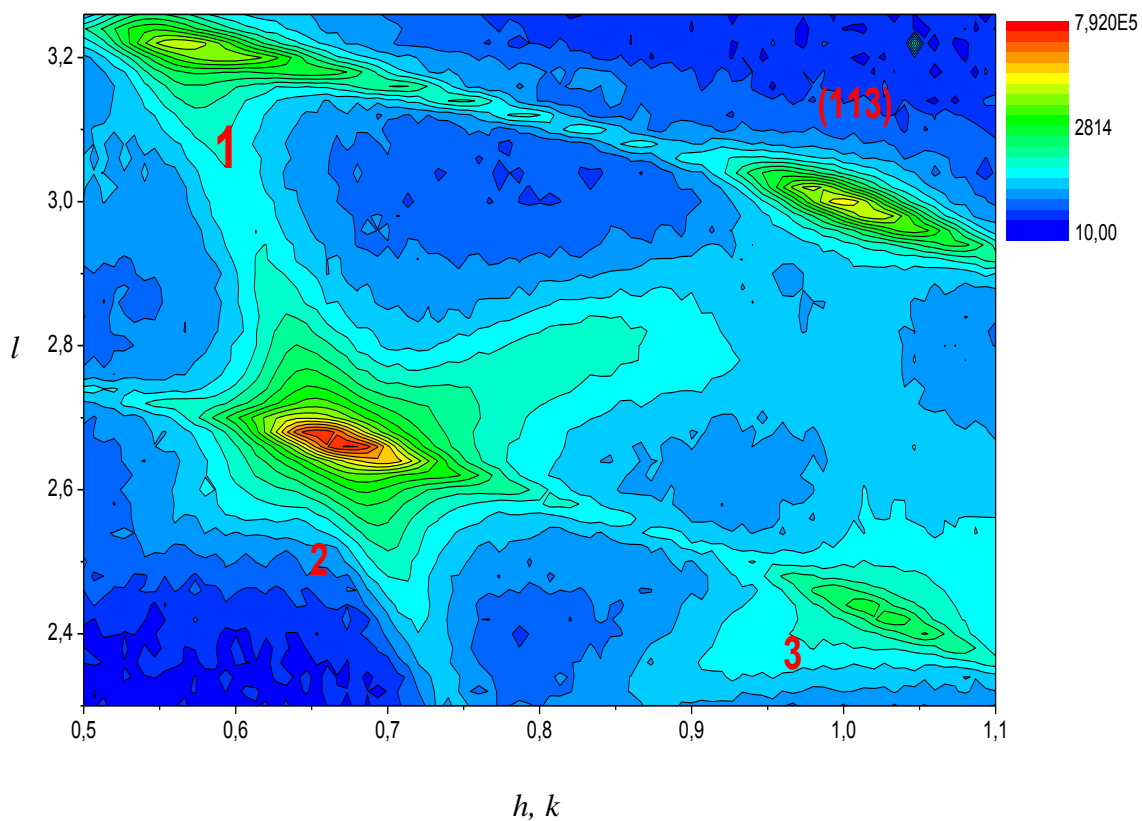


Figura 7.5 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) da amostra de 500 nm de espessura, crescida a 300 °C.

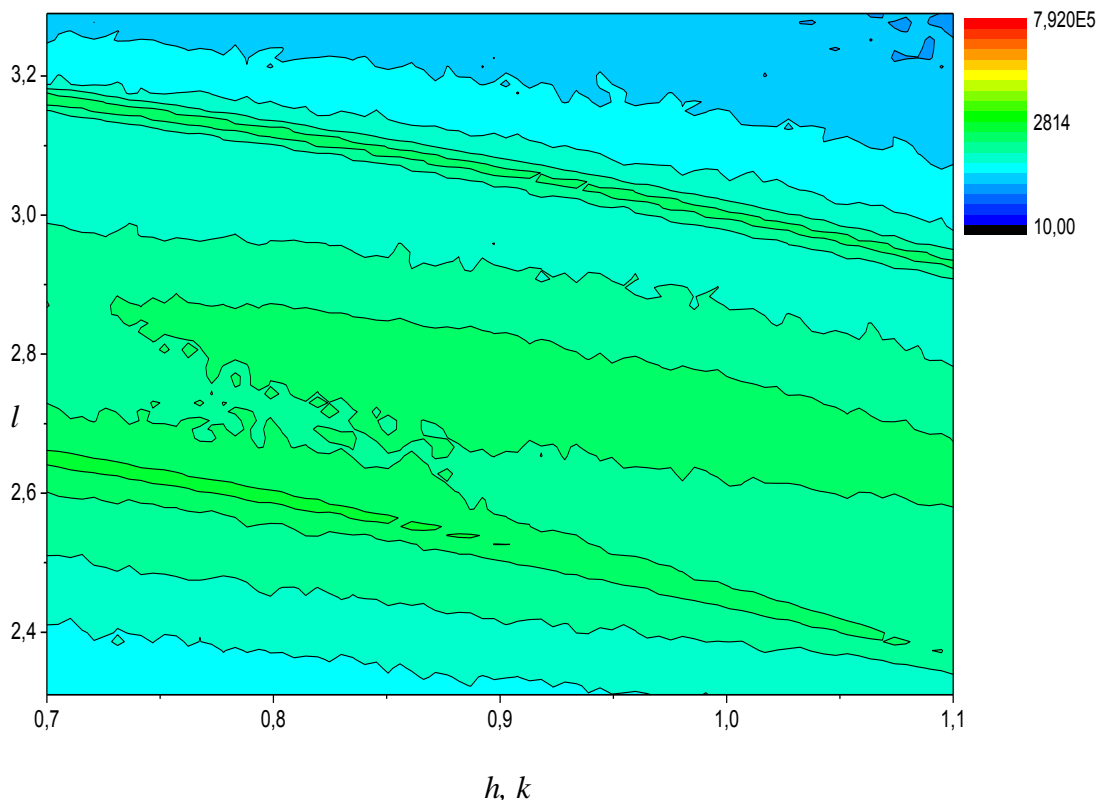


Figura 7.6 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) da amostra de 900 nm de espessura, crescida a 300 °C.

A intensidade do sinal difratado nestas regiões do espaço recíproco deveria ser muito baixa se as amostras estudadas fossem uma camada epitaxial perfeita. É importante observar que o aumento na espessura do filme deve provocar um aumento na intensidade de todos os picos difratados devido ao aumento do volume espalhador. O aumento na intensidade de um pico relacionado a um defeito deve ser observado sempre tomando como referência a intensidade do pico de Bragg.

A comparação entre as Figuras 7.4 e 7.5 permite afirmar que o aumento da espessura de 50 para 500 nm ocasiona um aumento na densidade de defeitos, uma vez que a intensidade dos picos 1 e 2 aumenta em relação à intensidade da reflexão (113). O pico 3, que praticamente não aparece para o filme de 50 nm, é perfeitamente revelado na amostra com 500 nm de espessura. Para melhor visualização das intensidades dos picos presentes nas Figuras 7.4 e 7.5, as Figuras 7.7 e 7.8 exibem estes picos com valores aproximados, em gráficos tridimensionais (3D), para as amostras com 50 nm e 500 nm, respectivamente.

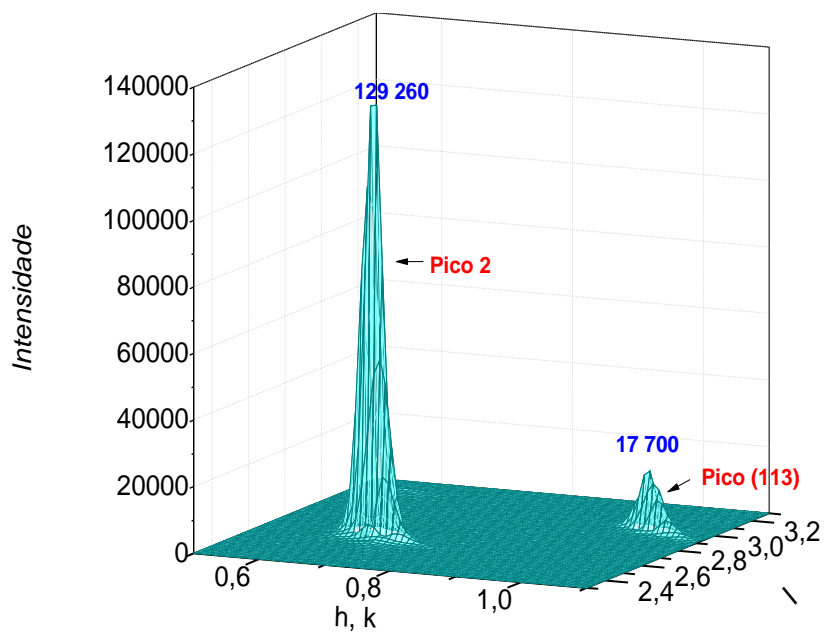


Figura 7.7 - Intensidades dos picos da amostra de 50 nm (300°C).

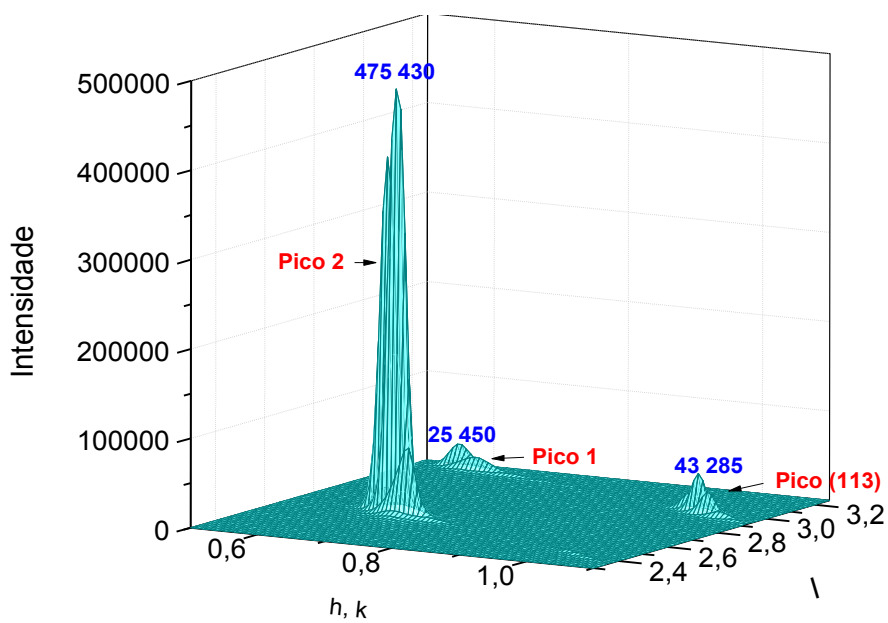


Figura 7.8 - Intensidades dos picos da amostra de 500 nm (300 °C).

Os resultados da Figura 7.6, que apresenta as medidas para a amostra com espessura de 900 nm, confirmam ainda mais a tendência da densidade de defeitos de aumentar em função da espessura da camada. A formação destas bandas radiais de espalhamento no espaço recíproco indica que a camada está se tornando texturizada. Numa situação extrema, seria um mapa composto de círculos concêntricos, correspondendo a uma camada policristalina.

As Figuras 7.9 e 7.10 mostram os mapas do espaço recíproco criados a partir de medidas mais detalhadas das amostras de 50 e 500 nm na região próxima do pico 2, que parece corresponder ao defeito dominante. A intensidade do pico aumenta de menos de  $2 \times 10^5$  contagens para quase  $8 \times 10^5$  contagens quando a espessura aumenta. Ao mesmo tempo, observa-se claramente o aparecimento do pico 3.

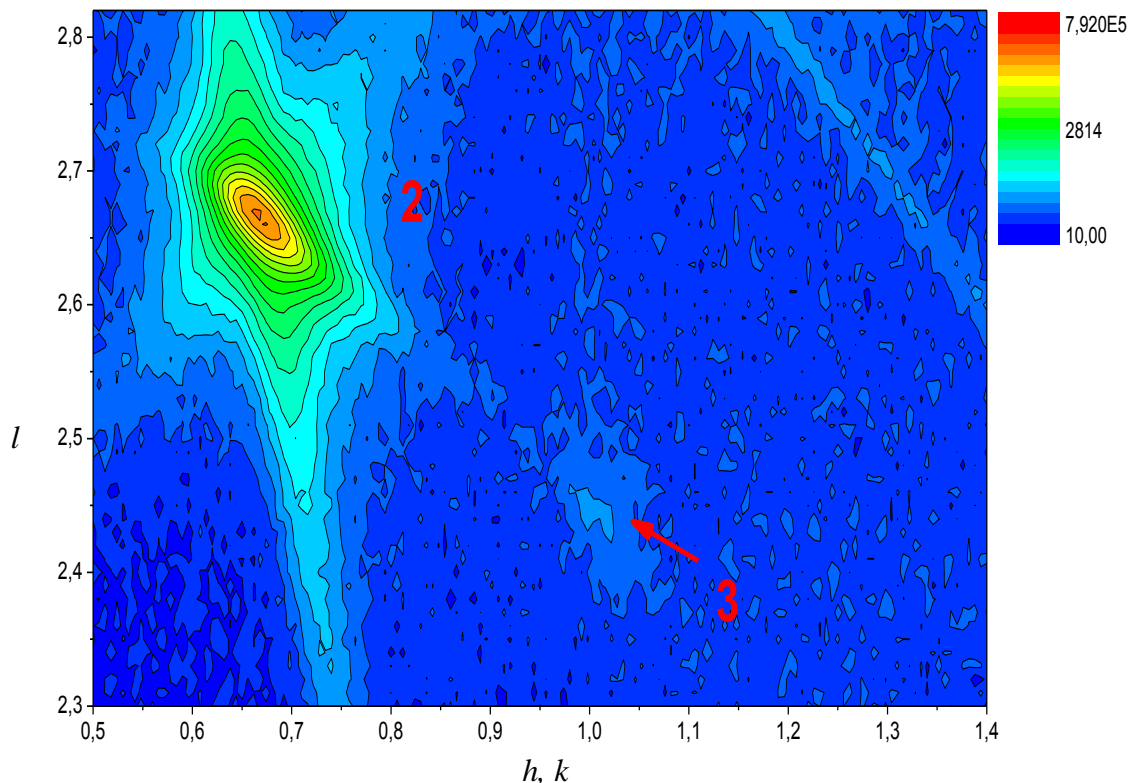


Figura 7.9 - Mapa do espaço recíproco criado a partir de medidas mais detalhadas da amostra de 50nm (300 °C) na região próxima ao pico 2.



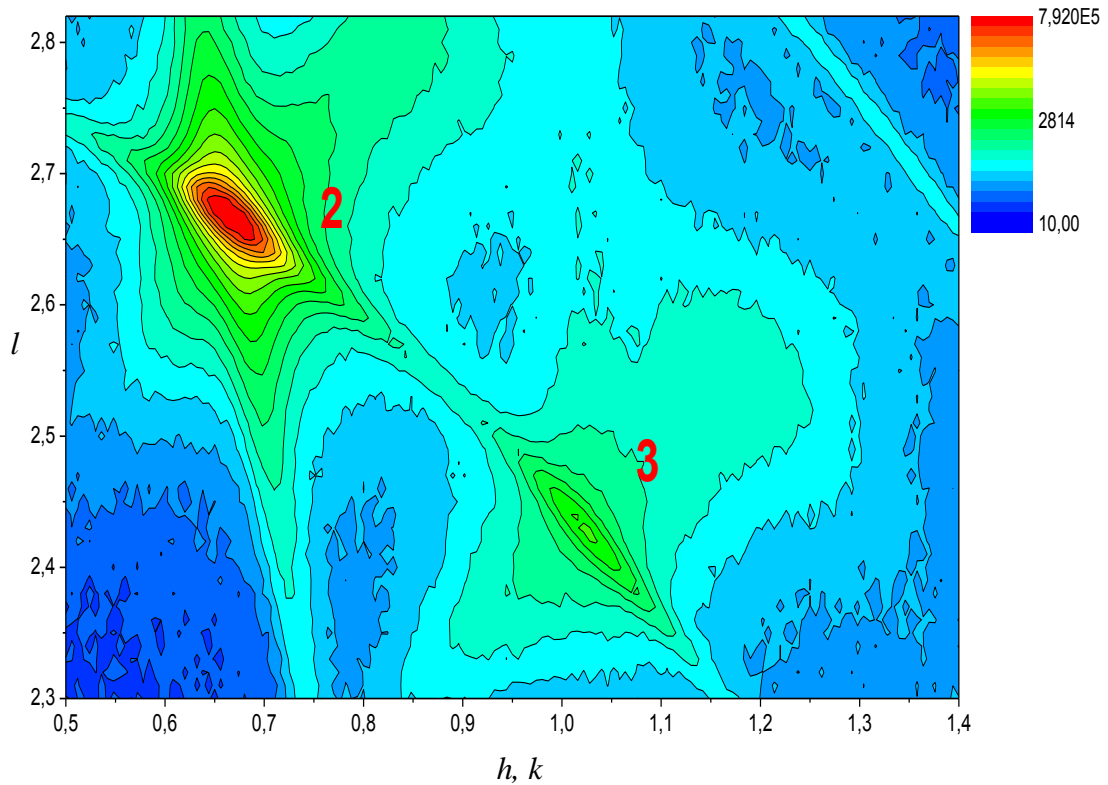


Figura 7.10 - Mapa do espaço recíproco criado a partir de medidas mais detalhadas da amostra de 500 nm (300 °C) na região próxima do pico 2.

O aumento da densidade de defeitos quando a espessura da camada aumenta também pode ser observado nos mapas em torno da reflexão simétrica (222). As Figuras 7.11 e 7.12 mostram estes mapas para as amostras com espessuras de 50 nm e 500 nm, respectivamente, também crescidas à temperatura de 300 °C. Tanto na Figura 7.11 como na Figura 7.12, além do pico (222), aparecem dois outros picos em torno das posições (1,651,652,3) e (2,12,11,1) denominados pico 4 e pico 5, respectivamente. Ambos os picos aumentam de intensidade quando a espessura passa de 50 para 500 nm, sempre tomando como referência a intensidade do pico de Bragg, que, neste caso, é o pico (222).

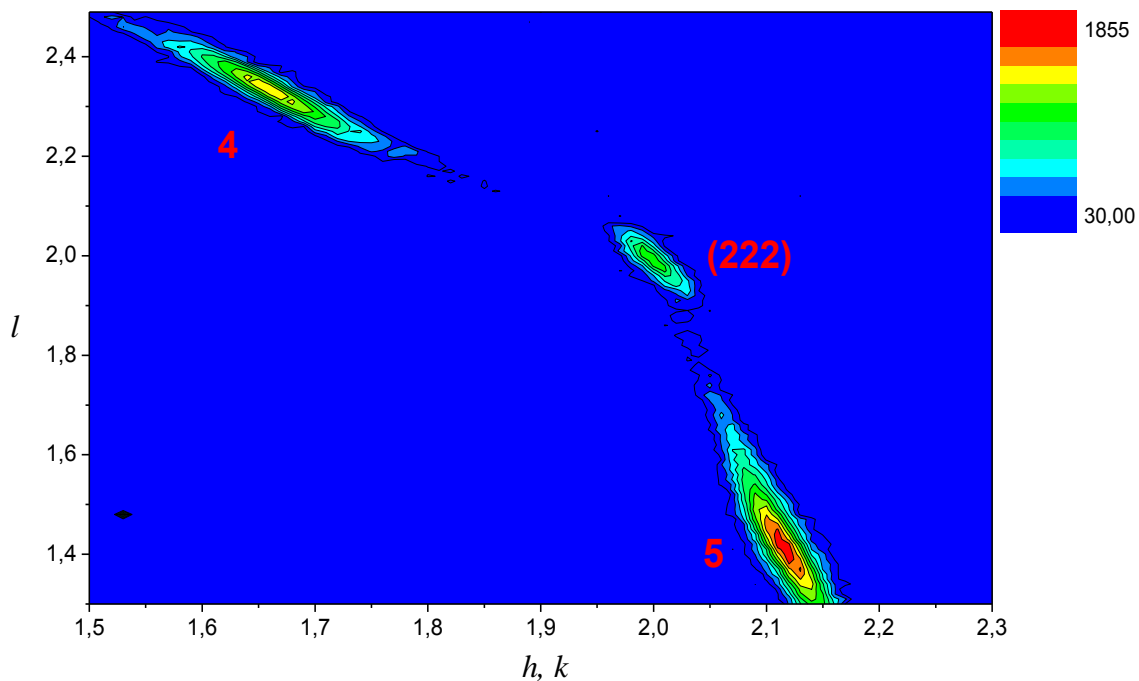


Figura 7.11 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão simétrica (222) da amostra de 50 nm de espessura, crescida a 300 °C.

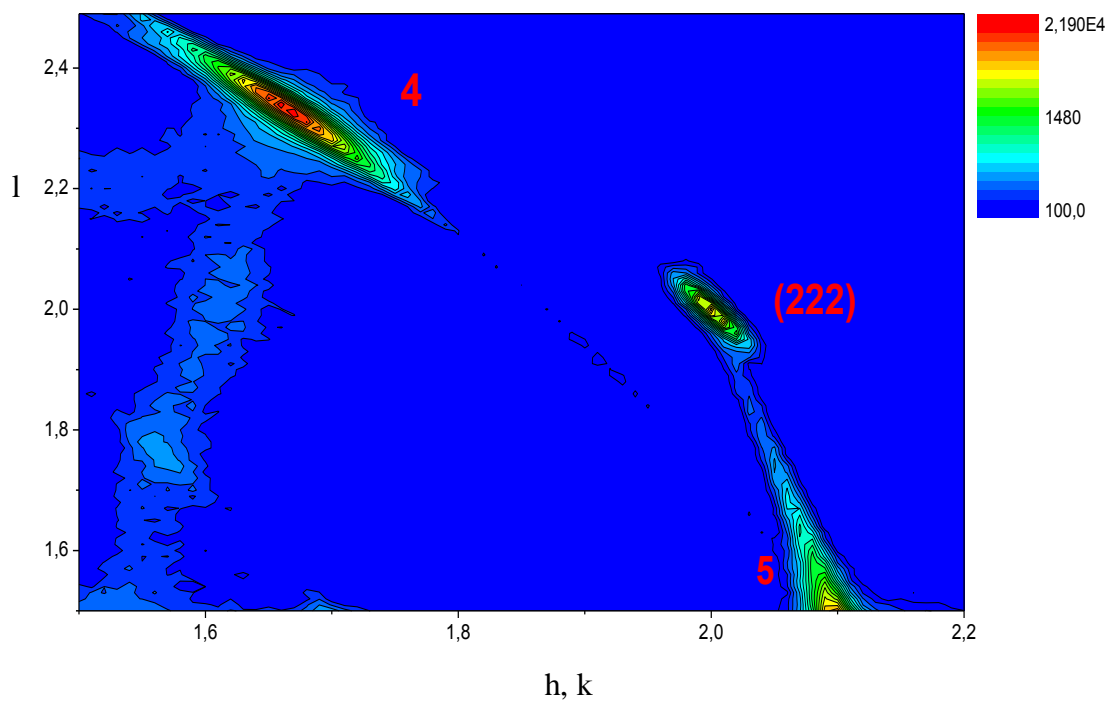


Figura 7.12 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão simétrica (222) da amostra de 500 nm de espessura, crescida a 300 °C.

Esta análise dos mapas do espaço recíproco, correspondentes à reflexão simétrica (222), permite chegar às mesmas conclusões obtidas com os mapas do espaço recíproco da reflexão assimétrica (113). Logo, é possível afirmar que, qualitativamente, quanto maior a espessura das amostras crescidas, maior é a intensidade dos picos associados a defeitos. Além disso, observa-se também o aparecimento de novos picos quando a espessura aumenta. Isso significa que, quando a espessura da camada aumenta, a densidade dos defeitos e a intensidade dos picos correspondentes também aumentam.

Esse comportamento parece estar de acordo com o fato de o filme se formar a partir da coalescência de ilhas tridimensionais isoladas, característica do modo de crescimento Volmer-Weber, como observado para as amostras crescidas por *HWE* [136]. Neste trabalho, foi observado que as ilhas formadas durante a nucleação apresentam elevado grau de mosaicidade, e algumas estão giradas até 30°. Dessa forma, o processo de coalescência dessas ilhas provoca o aumento na densidade de defeitos observados.

### **7.2.2. Efeito da temperatura de crescimento**

A análise do efeito da temperatura de crescimento nos filmes de CdTe/Si(111) foi feita semelhantemente à análise do efeito da espessura na qualidade desses filmes e será apresentada, em detalhes, tomando primeiramente os mapas que correspondem à reflexão assimétrica (113). Posteriormente, serão apresentadas as informações sobre as reflexões simétricas (222) obtidas como as reflexões (113). Para tal fim, dois grupos constituídos de duas amostras de mesma espessura, crescidas em temperaturas diferentes, foram analisados separadamente: em um grupo figuram as amostras com espessura de 50 nm e temperaturas de crescimento de 350 °C e 400 °C (grupo que será tratado primeiramente) e, em outro, amostras com 500 nm de espessura crescidas em temperaturas de 300 °C e 350 °C.

Os mapas do espaço recíproco, correspondentes à amostra de 50 nm (350 °C e 400 °C), encontram-se nas Figuras 7.13 e 7.14 e permitem observar claramente o efeito da temperatura nas características estruturais dos filmes crescidos. Nos dois

casos, além do pico esperado na posição (113), observa-se a presença de um pico próximo da posição (0,70,72,64), que é designado pico 2. Ainda com relação à Figura 7.13 e com certa sutileza, pode-se identificar um pico (pico 3) surgindo próximo de uma posição com coordenadas (1,031,032,44). Deve-se lembrar sempre que a intensidade do sinal difratado nestas regiões do espaço recíproco deveria ser muito baixa se as amostras estudadas fossem uma camada epitaxial perfeita. A presença do pico 2 e do pico 3 está relacionada, como descrito na seção anterior, com a presença de defeitos.

Comparando as Figuras 7.13 e 7.14, pode-se afirmar que o aumento da temperatura de 350 para 400 °C ocasiona uma diminuição da densidade de defeitos, uma vez que a intensidade dos picos 2 e 3 diminui em relação à intensidade da reflexão (113).

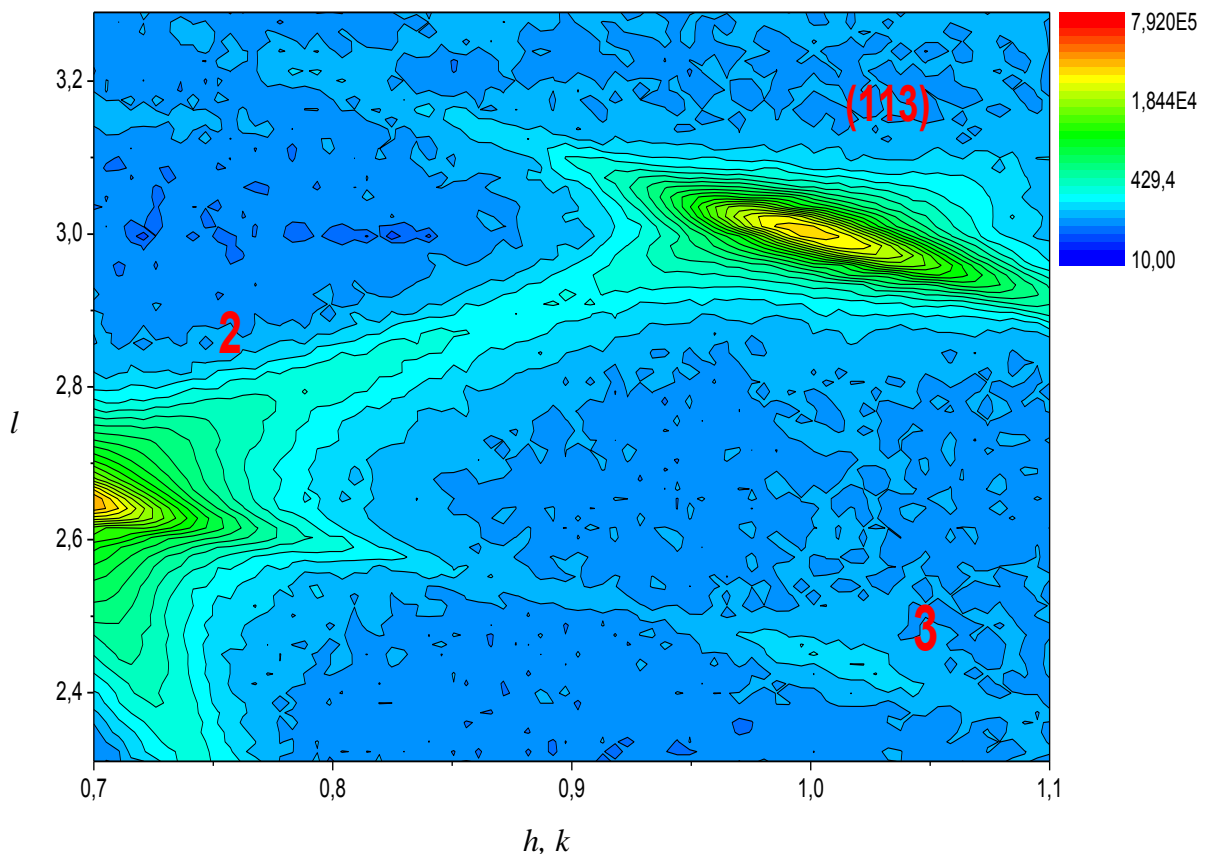


Figura 7.13 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) da amostra de 50 nm de espessura, crescida a 350 °C.

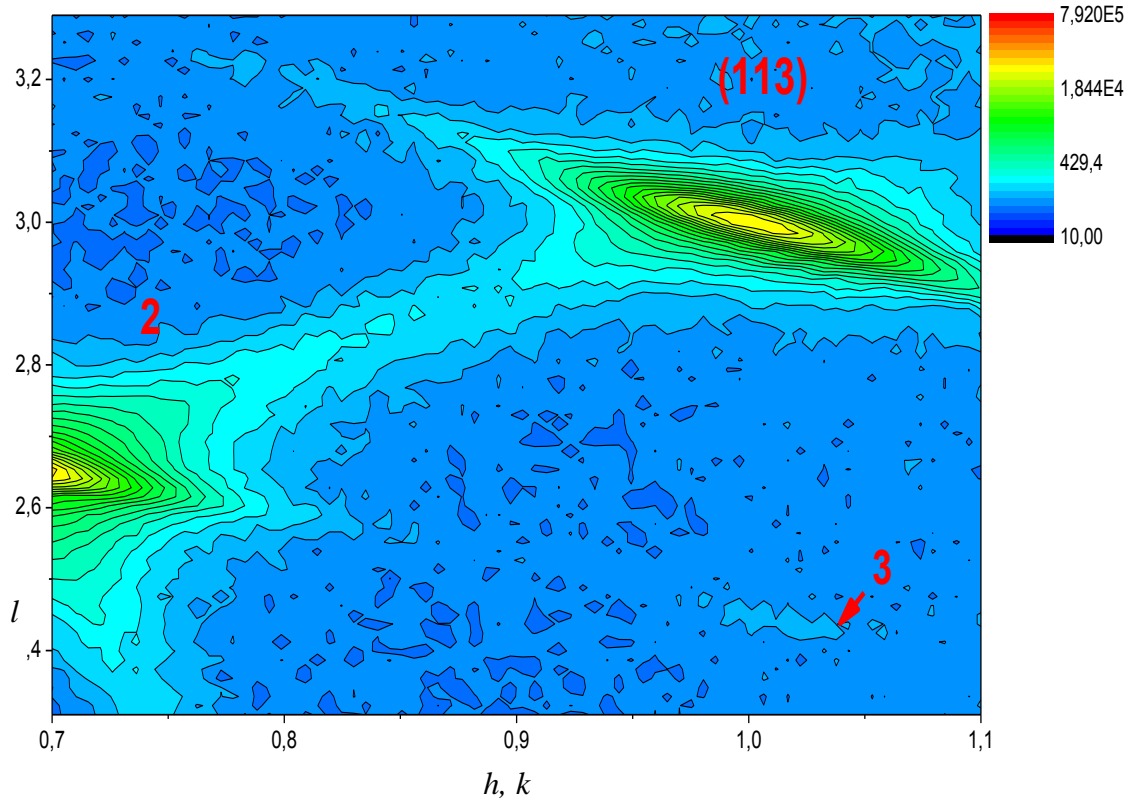


Figura 7.14 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) da amostra de 50 nm de espessura, crescida a 400 °C.

Para melhor visualização das intensidades dos picos nas Figuras 7.13 e 7.14, as Figuras 7.15 e 7.16 exibem os mesmos mapas em gráficos tridimensionais (3D), para estas amostras crescidas nas temperaturas de 350 °C e 400 °C, respectivamente.

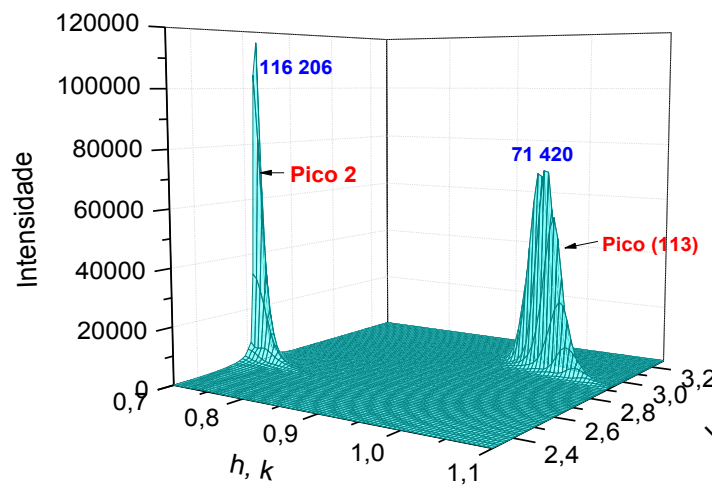


Figura 7.15 - Intensidades dos picos da amostra de 50 nm (350 °C).

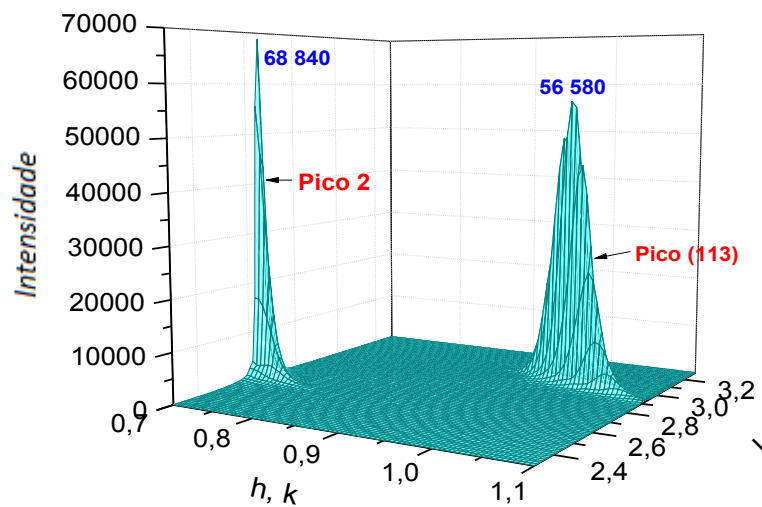


Figura 7.16 - Intensidades dos picos da amostra de 50 nm (400 °C).

Nessas figuras, observa-se claramente a variação nas intensidades relativas dos picos associados aos defeitos em relação ao pico (113), quando a temperatura aumenta.

A diminuição da densidade de defeitos em camadas epitaxiais de mesma espessura, quando a temperatura de crescimento aumenta, também foi observada nos mapas do espaço recíproco obtidos em torno da reflexão assimétrica (113) das amostras com 500 nm de espessura, crescidas nas temperaturas de 300 °C e 350 °C. Para este estudo, novamente a Figura 7.5 (300 °C) foi utilizada para ser comparada com a Figura 7.17, que corresponde à amostra com temperatura de crescimento de 350 °C.

As Figuras 7.5 e 7.17 exibem o pico de reflexão de Bragg (113) e os picos 1, 2, 3 que estão relacionados com a presença de defeitos. Observa-se claramente a redução na intensidade dos picos associados aos defeitos com o aumento da temperatura. Os mapas em torno da reflexão (222), não mostrados aqui, também apresentam o mesmo comportamento, com a redução na intensidade do sinal correspondente aos defeitos quando a temperatura de crescimento aumenta. Isso significa que, quando a temperatura de crescimento aumenta, os defeitos, cujas densidades (antes de aumentar a temperatura) eram altas o suficiente para gerar um sinal intenso para ser detectado, passam agora (depois do aumento da temperatura) a espalhar com menos intensidade.

Este comportamento já era esperado e está de acordo com os principais modelos de crescimento por *MBE*, que prevêem um aumento da mobilidade das moléculas na superfície de crescimento quando a temperatura de crescimento aumenta. Este aumento na mobilidade permite que as posições de energia mínima na rede cristalina sejam ocupadas, reduzindo a densidade de defeitos.

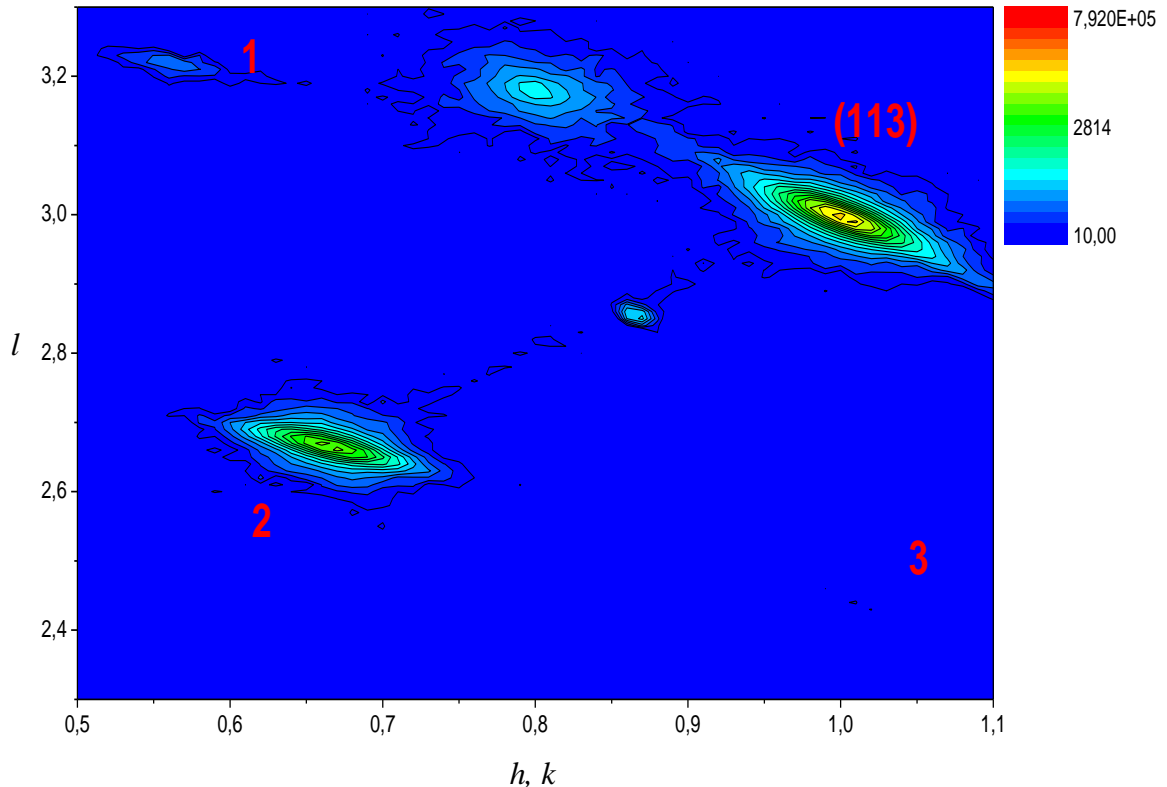


Figura 7.17 - Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão assimétrica (113) amostra de 500 nm de espessura, crescida a 350 °C.

Os resultados obtidos demonstram que os mapas do espaço recíproco são uma boa ferramenta para a análise qualitativa da presença de defeitos em camadas epitaxiais. Além disso, se o tipo de defeito presente for conhecido, uma simulação da intensidade difratada pode permitir a quantificação da densidade de defeitos, através da comparação com os resultados experimentais.

Os resultados de *HRTEM*, mostrados a seguir, são um primeiro passo na identificação dos defeitos que poderiam ser usados nestas simulações.

### 7.3. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

Como mencionado, as medidas de *HRTEM* foram feitas com o objetivo de identificar os principais defeitos encontrados nas camadas crescidas. Todas as imagens dos filmes de CdTe/Si(111) por *HRTEM* foram observadas ao longo do eixo de zona [011] do Si, conforme relatado. Apesar de terem sido medidas amostras com diferentes espessuras e crescidas em diferentes temperaturas, não foi possível quantificar o efeito destes parâmetros utilizando esta técnica. A natureza localizada da medida de *HRTEM* não permitiu a observação da variação na densidade dos defeitos nas diversas amostras analisadas. Assim, os defeitos mostrados a seguir foram identificados em todas as amostras, independente da espessura ou da temperatura de crescimento.

Na Figura 7.18 há uma imagem em alta resolução da interface substrato-filme, comprovando que houve realmente o crescimento epitaxial. É possível observar o alinhamento entre os planos atômicos do substrato de Si e da camada de CdTe. Observa-se também a presença de uma camada amorfa com cerca de 1 a 2 nm de espessura na interface. Essa camada também foi observada nas amostras obtidas por *HWE*[136] e é atribuída à oxidação ocorrida após o crescimento, durante o preparo das amostras para a medida de *TEM*, de uma camada de Te que se forma na superfície do substrato antes do crescimento.



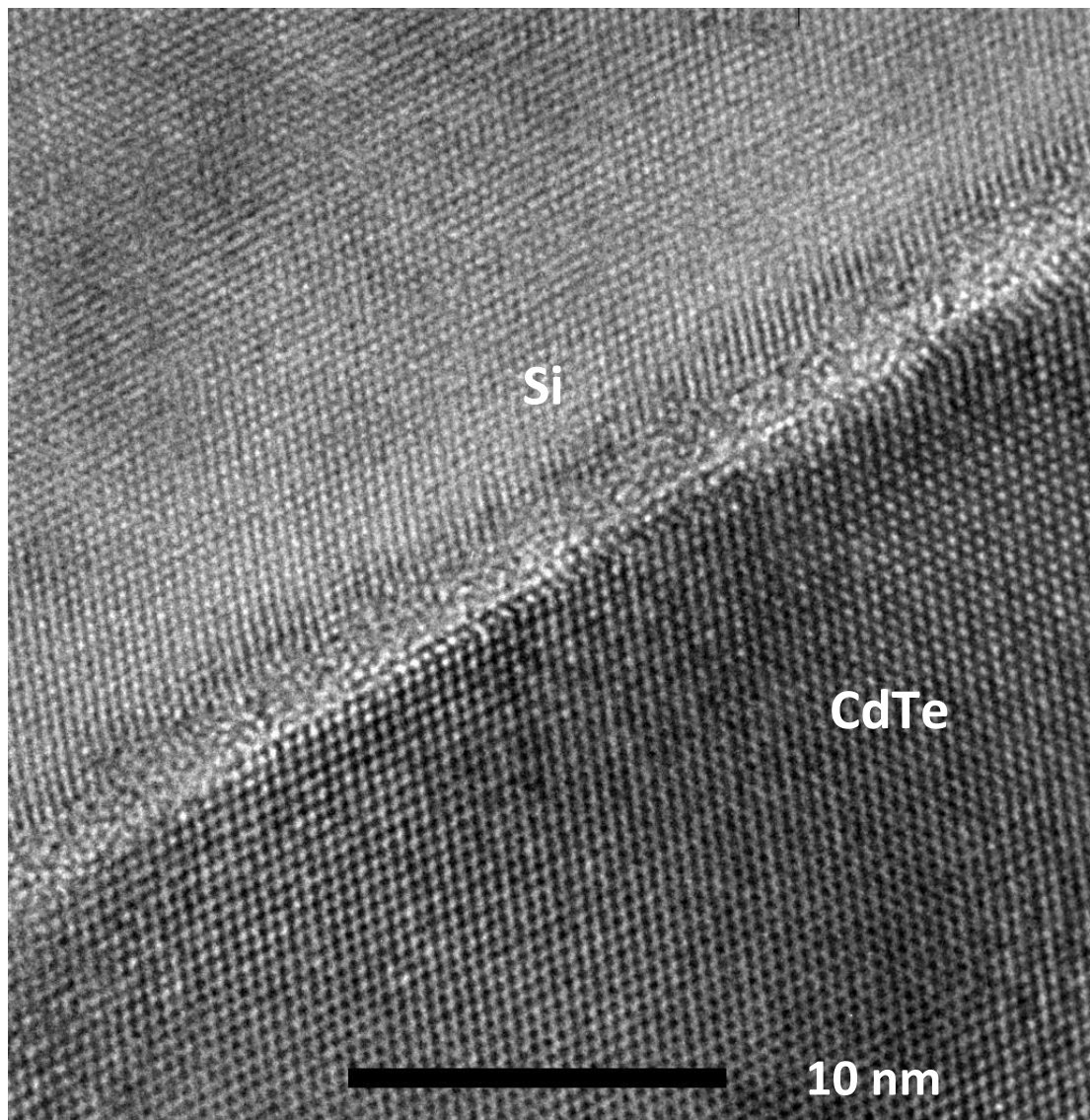


Figura 7.18 - Imagem por *HRTEM* da interface do filme de CdTe/Si(111).

Nas várias imagens obtidas por *HRTEM* relativas às amostras de CdTe/Si(111), os defeitos mais comuns foram o *twin* e o duplo *twin*. Um *twin* é um defeito planar criado pela rotação de  $180^\circ$  da estrutura cristalina em torno da direção [111] e pode ser observado na Figura 7.19, no encontro das linhas brancas, que mostram a inversão na direção de alinhamento dos átomos das regiões 1 e 2.

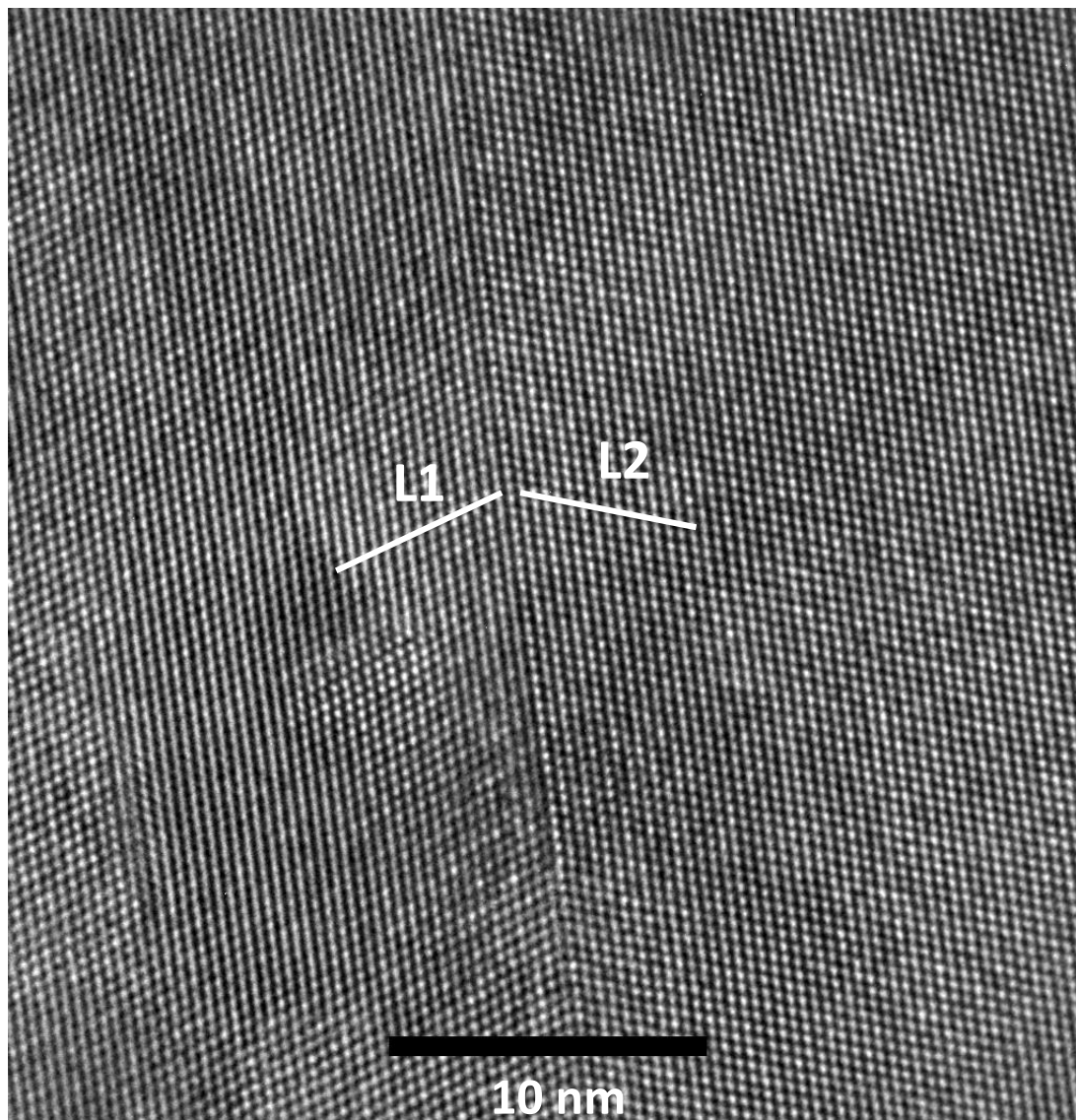


Figura 7.19 - Imagem por *HRTEM* de um defeito *twin* presente no filme de CdTe/Si(111).

A Figura 7.20 mostra um duplo *twin* com espaçamento de 5nm. Neste caso, há duas rotações consecutivas, resultado em três regiões adjacentes, marcadas como 1, 2 e 3. Os encontros das linhas L1, L2 e L3 permitem observar as interfaces dessas três regiões. Observando atentamente o canto superior esquerdo da Figura 7.20, é possível notar que o duplo *twin* desaparece, mas antes de isso acontecer, ele se divide em vários outros com menor espaçamento, um defeito conhecido como *twin lamelar*.

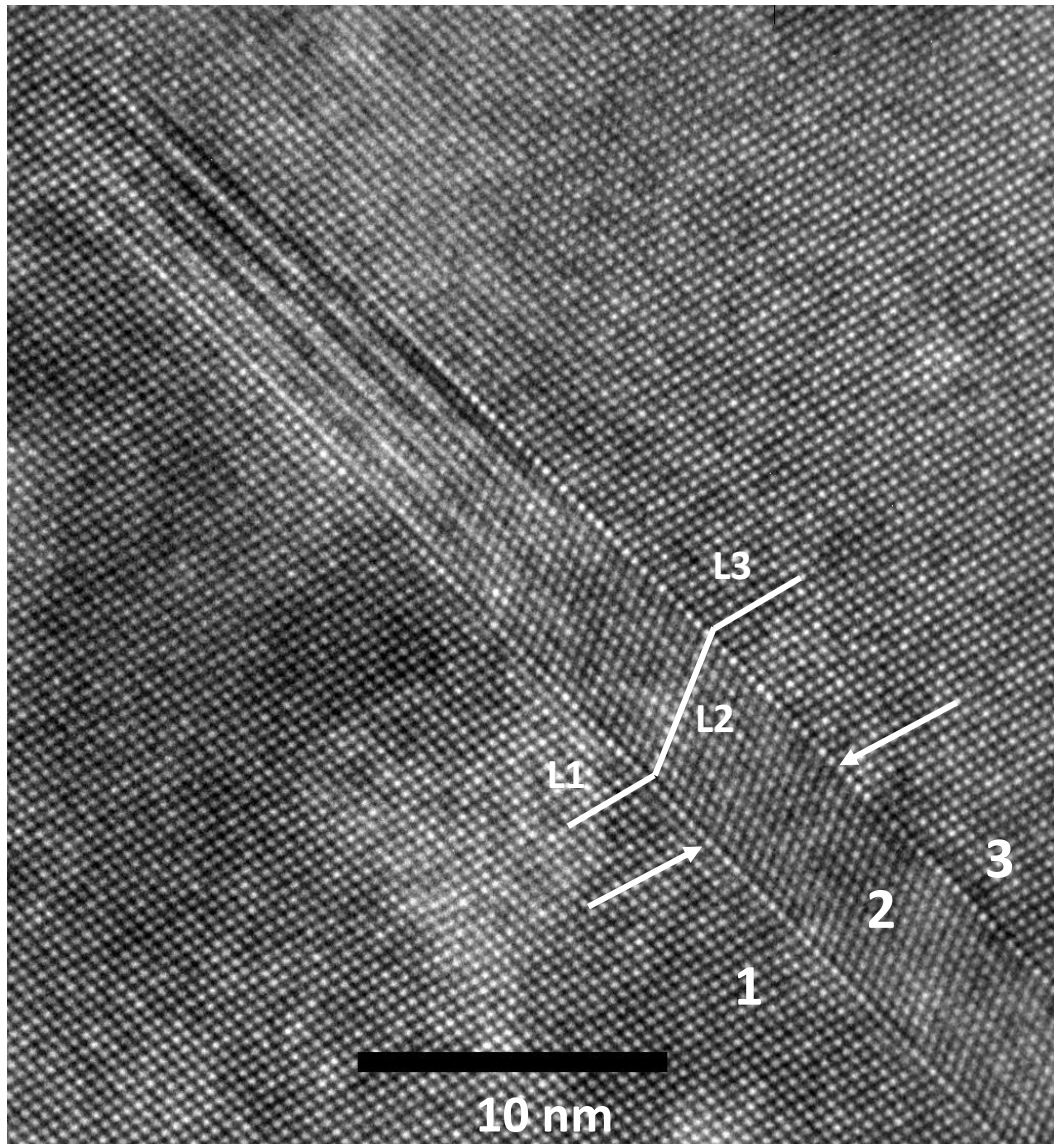


Figura 7.20 - Imagem por *HRTEM* de um defeito duplo *twin* no filme de CdTe/Si(111).

A Figura 7.21 ilustra outro duplo *twin*, desta vez com espaçamento de cerca de 2 nm, que se originou na interface camada/substrato.

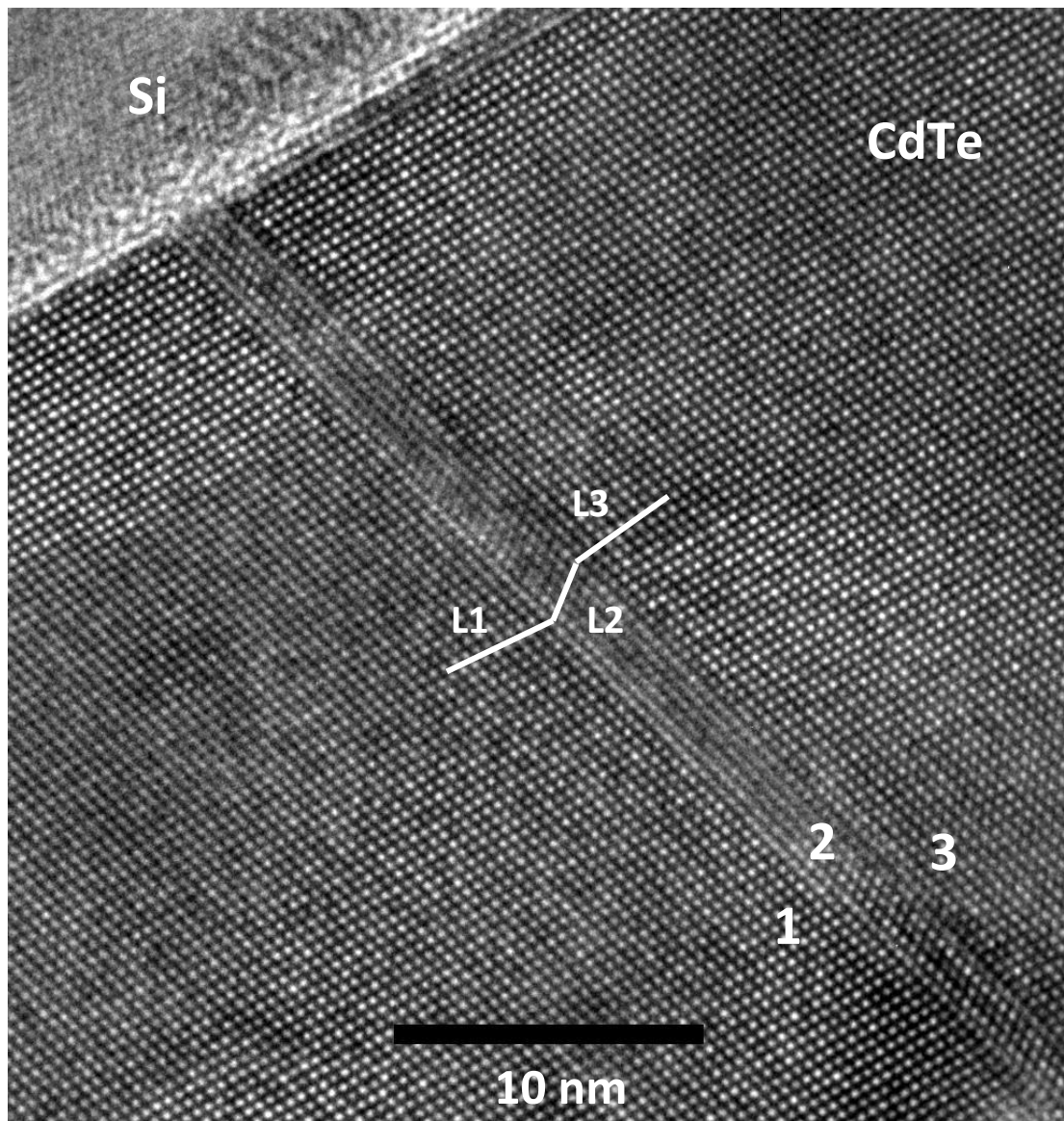


Figura 7.21 - Imagem por *HRTEM* de um defeito duplo *twin* originando na interface filme/substrato de CdTe/Si(111).

Outro tipo de defeito bastante comum observado nas amostras analisadas são os contornos de grão, mostrados na Figura 7.22. Este tipo de defeito deve se originar durante o processo de coalescência, e o número deles deve aumentar com a espessura das camadas, nesta fase do crescimento. Esse comportamento, entretanto, não pode ser quantificado através das imagens de *HRTEM*. É possível observar que os ângulos de rotação entre as orientações cristalinas nas diversas interfaces entre os grãos 1 e 2 são múltiplos de 30°.



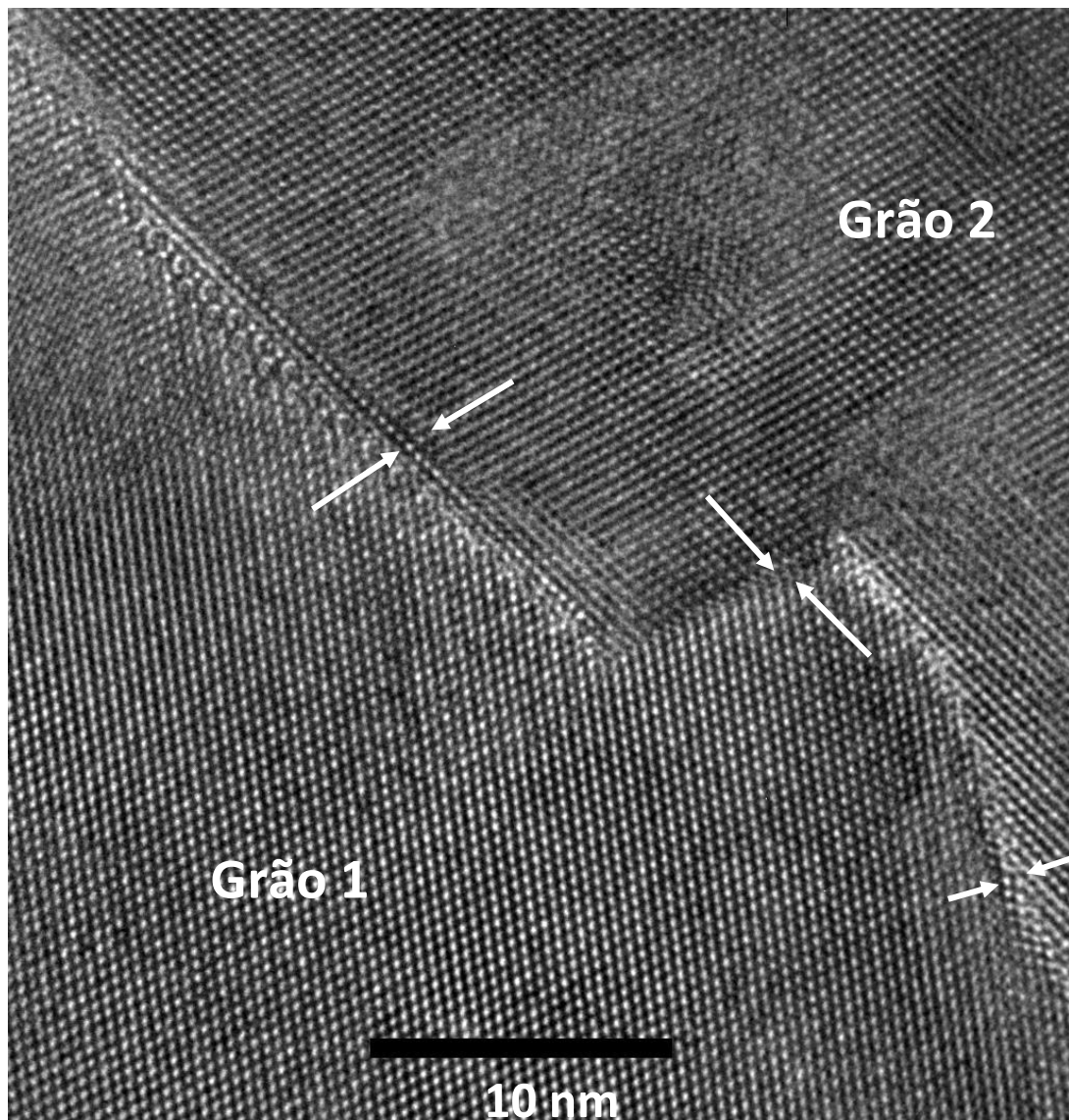
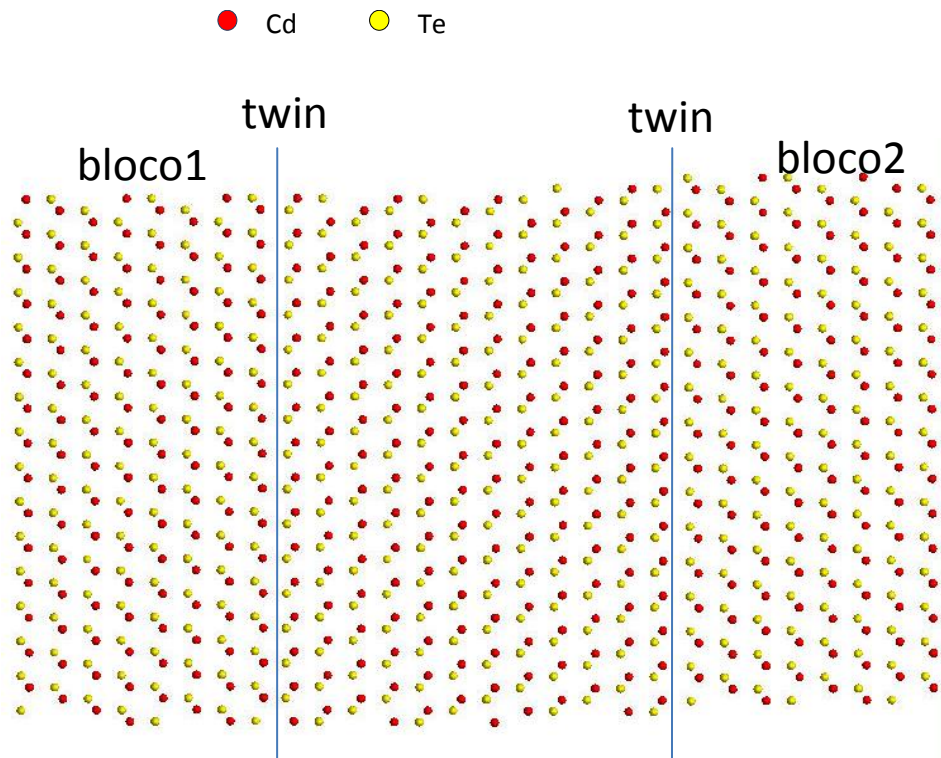


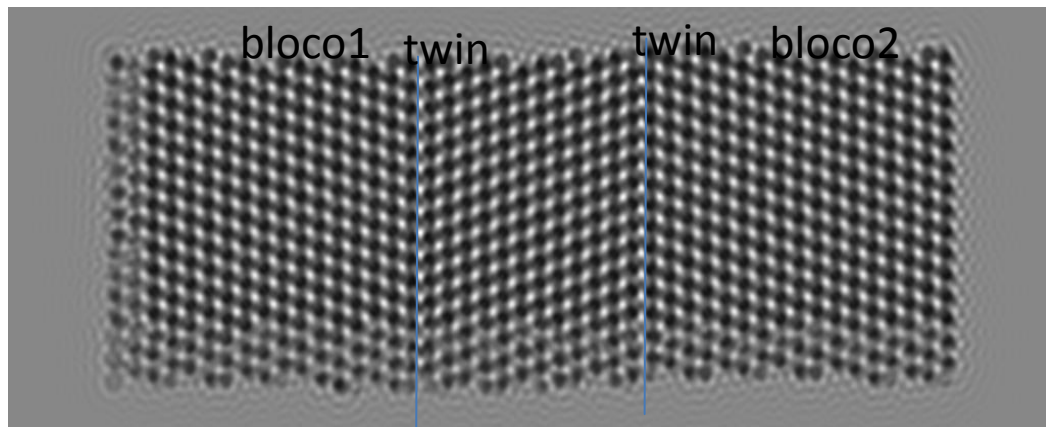
Figura 7.22 - Imagem por *HRTEM* de um contorno de grãos no filme de CdTe/Si(111).

Os dados obtidos das imagens de *HRTEM* podem ser utilizados para gerar modelos que permitam a simulação dos mapas do espaço recíproco e a comparação com os resultados experimentais. Dessa forma, seria possível associar determinado tipo de defeito com sua assinatura no espaço recíproco e, assim, utilizar os mapas do espaço recíproco para a determinação quantitativa da densidade de defeitos. De fato, este será o próximo passo deste trabalho. As primeiras tentativas nesta direção já foram feitas em colaboração com pesquisadores do LNNano e um resultado preliminar está apresentado na Figura 7.23. A Figura 7.23(a) mostra um modelo das

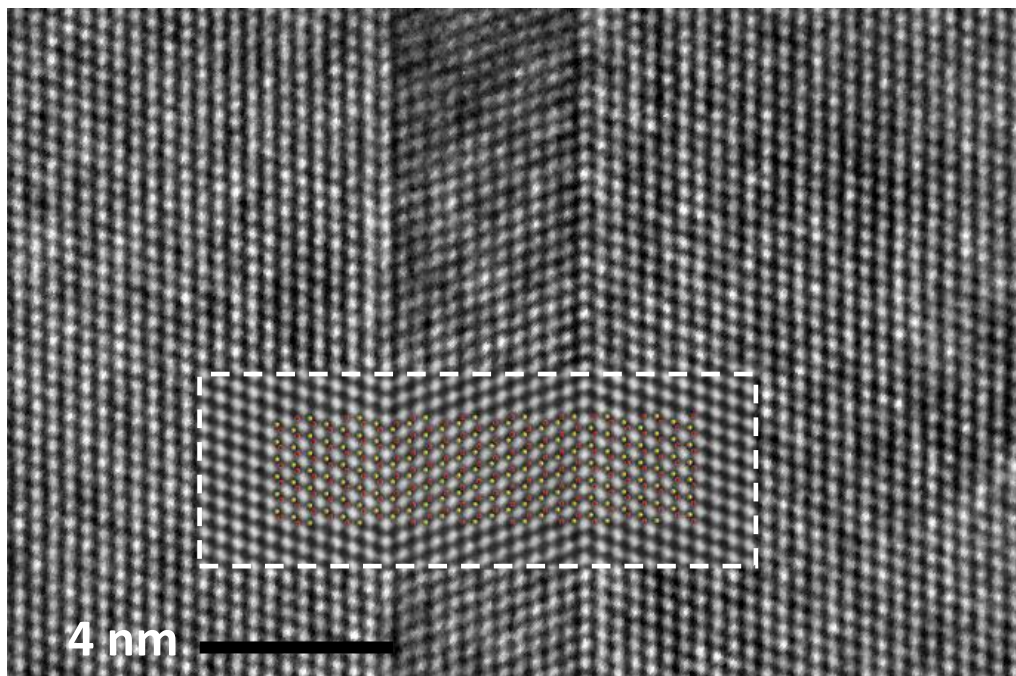
posições atômicas reproduzindo a estrutura cristalina do CdTe em torno de um defeito duplo *twin* como observado ao longo da direção [011], gerado utilizando o *software* MEGACELL[137]. Os círculos amarelos correspondem aos átomos de Te e os vermelhos aos átomos de Cd. A Figura 7.23(b) mostra a simulação de uma imagem por *HRTEM* através do *software* JAVA ELECTRON MICROSCOPY[138], utilizando o modelo proposto. Finalmente, a Figura 7.23(c) apresenta uma superposição da imagem medida, o modelo e a imagem simulada, mostrando a excelente concordância entre o resultado experimental e a imagem obtida na simulação.



(a) - Modelo atômico, obtido através do *software* MEGACELL, de um duplo *twin* em CdTe observado ao longo da direção [011].



(b) - Imagem de *HRTEM* simulada através do *software* Java Electron Microscopy, utilizando o modelo proposto.



(c) - Superposição da imagem observada experimentalmente, o modelo atômico e a imagem simulada.

Figura 7.23 - Modelo atômico de um duplo *twin* em CdTe em (a) e a simulação de uma imagem por *HRTEM* deste defeito em (b). Comparação do modelo e da imagem simulada com a imagem por *HRTEM* experimental do duplo *twin* em (c).

Este modelo atômico pode ser utilizado para simular um mapa do espaço recíproco e tentar identificar a posição da assinatura deste tipo de defeito e, assim, utilizar as medidas de raios X para identificar e quantificar os defeitos em determinada amostra.

## CAPÍTULO 8

### CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Demonstrou-se, neste trabalho, o efeito da temperatura de crescimento e da espessura na morfologia e estrutura cristalina de filmes finos de CdTe crescidos, pela técnica de *MBE*, sobre substratos nominais de Si(111) passivados com hidrogênio. Para a análise desses efeitos, contou-se com as técnicas de *AFM*, *XRD* – que permitiram obter mapas do espaço recíproco em torno da reflexão assimétrica (113) e da reflexão simétrica (222) – e *HRTEM*.

Observou-se, a partir da análise das imagens obtidas por *AFM*, que a elevação da temperatura do substrato aumenta a rugosidade da superfície das amostras de mesma espessura, ao passo que a rugosidade diminui com a redução da espessura dos filmes de CdTe crescidos em uma mesma temperatura. Outra conclusão, obtida por meio dessa mesma análise, está relacionada com o formato das pirâmides de base triangular observado em todas elas. Essa morfologia é indicação de que os filmes de CdTe seguem a orientação (111) do substrato de Si e são gerados pela coalescência das ilhas tridimensionais formadas durante o processo de nucleação. Portanto, esses filmes, crescidos por *MBE*, também obedecem ao modo de crescimento Volmer-Weber.



A análise do efeito da espessura na qualidade dos filmes de CdTe/Si(111), a partir de mapas do espaço recíproco obtidos de medidas de *XRD* correspondendo à reflexão assimétrica (113) e à reflexão simétrica (222), permite afirmar que, qualitativamente, quanto maior a espessura das amostras crescidas, maior a intensidade dos picos associados a defeitos. Além disso, observou-se também o aparecimento de novos picos quando a espessura aumentou. Isso significa que, quando a espessura da camada aumenta, a densidade dos defeitos também aumenta, fazendo que a intensidade dos picos correspondentes também aumente. Tal comportamento parece estar de acordo com o fato de o filme se formar a partir da coalescência de ilhas tridimensionais isoladas, característica do modo de crescimento Volmer-Weber, em que o processo de coalescência das ilhas provoca aumento na densidade de defeitos.

Com relação à análise qualitativa do efeito da temperatura de crescimento na qualidade dos filmes de CdTe/Si(111), também a partir de mapas do espaço recíproco correspondendo à reflexão assimétrica (113) e à reflexão simétrica (222) observou-se que, quando a temperatura de crescimento aumenta, os defeitos, cujas densidades eram grandes – antes de aumentar a temperatura – o suficiente para gerar um sinal intenso para ser detectado, passam – depois do aumento da temperatura – a espalhar-se com menos intensidade. Ou seja, houve redução na intensidade do sinal correspondente aos defeitos quando a temperatura de crescimento aumentou. Esse comportamento está de acordo com os principais modelos de crescimento por *MBE* existentes, que prevêem aumento da mobilidade das moléculas na superfície de crescimento quando a temperatura de crescimento aumenta. Desse modo, há redução na densidade de defeitos.

Concisamente, pode-se concluir que a densidade de defeitos aumenta quando a espessura do filme de CdTe/Si(111) também aumenta e diminui quando a temperatura de crescimento é aumentada. Ainda, é possível a conclusão de que os mapas do espaço recíproco, obtidos pela técnica de *XRD*, são uma boa ferramenta para a análise qualitativa da presença de defeitos em camadas epitaxiais.

As imagens por *HRTEM* mostraram que os defeitos mais comuns identificados em todas as amostras de CdTe/Si(111), independentemente da espessura ou da temperatura de crescimento, foram o *twin*, o duplo *twin* e o contorno de grãos. Apesar de terem sido medidas amostras com diferentes espessuras e crescidas em diversas temperaturas, não foi possível quantificar o efeito desses

parâmetros utilizando esta técnica. A natureza localizada da medida por *HRTEM* não permitiu observar a variação na densidade dos defeitos nas diversas amostras analisadas.

O próximo passo para a continuação deste trabalho será gerar modelos utilizando *softwares* específicos, a partir dos dados obtidos das imagens por *HRTEM*, que permitam simular mapas do espaço recíproco e, depois, compará-los com os mapas recíprocos experimentais deste trabalho. Dessa forma, será possível associar determinado tipo de defeito à sua assinatura no espaço recíproco (identificar o defeito relacionado a determinado pico presente nos mapas do espaço recíproco) e, assim, utilizar os mapas do espaço recíproco para determinação quantitativa da densidade de defeitos. As primeiras tentativas nessa direção já estão sendo feitas em colaboração com pesquisadores do LNNano (Campinas-SP).

## REFERÊNCIAS

- [1]SRINIVASA,R.;PANISH,M. B.;TEMKIN,H. **Appl. Phys. Lett.**, 50, 1441 (1987).
- [2]RAMS, J.; SOCHINSKII, N. V.; MUNOZ, V.; CABRERA, J. M. **Appl. Phys.A**, 71, 277 (2000).
- [3]IRVINE,S.J.C.;STAFFORD,A.;AHMED,M.U. **J. Cryst.Growth**, 197, 616 (1999).
- [4]TRIBOULET, R.; SIFFERT, P. **CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications**. Oxford: Elsevier Ltd (2010).
- [5]ROYER,L.; **Bull. Soc. Franc. Min.** 51, 7 (1928).
- [6]PASHLEY,D. W. **Ahistorical review of epitaxy, in: epitaxial growth**, part A. New York: Academic (1975).
- [7]FRANKENHEIM,M. L.**Ann. Phys.** 37, 516 (1836).
- [8]HOWE,J. M. **Interfaces in materials**. New York: Wiley (1997).
- [9]HERMAN, M. A.; RICHTER, W.; SITTER, H. **Epitaxy – physical principles and technical implementation**. New York: Springer (2004).
- [10] MORO, J. R.; GAMA, S.**Introdução à ciência e tecnologia de vácuo - Sociedade Brasileira de vácuo**. UNICAMP-SP (2002).
- [11]HOLT, D. B.; YACOBI, B. G. **Extended defects in semiconductors - electronic properties, device effects and structures**.Cambridge: Cambridge University Press (2007).

- [12]LEWIS,R. J. **Condensed chemical dictionary**, 15. ed. NewYork:John Wiley&Sons(2007).
- [13]PHILLIPS, J. C. **Bonds and bands in semiconductors**.New York and London: Academic Press (1973).
- [14]IBACH,H. **Physics of surfaces and interfaces**. Berlin: Springer-Verlag (2006).
- [15]ZANIO,K.**Semicondustors and semimetals**.San Francisco and London: Academic Press, New York(1978).
- [16]SZWACKI,N. G.;SZWACKAT. **Basics elements of crystallography**.Pan Stanford Publishing (2010).
- [17]MUNFORD, M. L.**Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina (2002).
- [18]KITTEL,C. **Física do estado sólido**, 8. ed.Rio de Janeiro: LTC (2006).
- [19]CANALI, C.;NAVA,F.; REGGIANI,L.**Hot electron transport in semiconductors - topics in physics**. Berlin: Springer-Verlag (1985).
- [20]NORTON, P.;BRAGGINS,T.; LEVINSTEINH. **Phys. Rev. B8. 12, 5632** (1973).
- [21]MORIN, F. J.; MAITA, J. P. **Phys. Rev. 96, 28** (1954).
- [22]OTTAVIANI, G.;REGGIANI,L.;CANALI,C.;NAVA, F.;QUARANTA,A. **A. Phys. Rev. B12.8, 3315** (1975).
- [23] LOGAN, R. A.;PETERS,A. J. **J. Appl. Phys. 31, 122** (1960).
- [24]PAIVA,E. C. **Estudo do processo de nucleação de CdTe crescido sobre Si(111) por epitaxia de paredes quentes (HWE)**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2003).
- [25]LO, Y.;BICKNELL,R.N.;MYERS,T.H.;SCHETZINA,J.F.;STADELMEIER,H.H **.J. Appl. Phys. 54,4238**(1983).
- [26]CHOU,R.L.;LIN,M.S.;CHOU,K.S. **Appl. Phys. Lett.48,523** (1986).
- [27]TIWARI, A.N.;FLOEDER,W.;BLUNIER,S.; ZOGG,H.;WEIBEL.H.**Appl. Phys. Lett.57,1108**(1990).
- [28] GOETZBERGER, A.; HEBLING, C. **Photovoltaic materials, past, present, future, solar energy materials and solar cells**.62, 1 (2000).
- [29]STUCKES, A. D.;FARRELL, G. **J. Phys. Chem. Solids. 25, 477** (1964).
- [30] WILLIAMS, M. G.; TOMLINSON, R. D.; HAMPSHIRE, M. J. **Solid State Commun.7, 1831** (1969).

- [31]MEDVEDEV, S. A.; KLEVKOV, Y.V.; KISELEVA, K. V.; SENTYURINA, N. **N.Engl. Transl.: Inorg. Mater.**8,10641 (1972).
- [32] VENDRELL, M. **Cristais covalentes**. La Web de Cristal-Lografia, 2007. Disponível em:<[http://161.116.85.21/crista/castella/PDF-crista/7c-cristalls-covalents\\_es.pdf](http://161.116.85.21/crista/castella/PDF-crista/7c-cristalls-covalents_es.pdf)>.
- [33] YUJIE, L.; GUOCI, M.; WANUV, J.J. **of Cryst.Growth.**256, 266 (2003).
- [34] AL-JASSIM, M. M.; YAN, Y.; MOUTINHO, H. R.; ROMERO, M. J.; DHERE, R. D.; JONES, K. M. **Thin Solid Films.**387, 246 (2001).
- [35]GARLICK, G. F. J.;HOUGH, J. M.; FATEHALLY, R. A. **Proc. Phys. SOC. London.**72, 925 (1958).
- [36]OWEN,S.B.; SMITH,P.L.; MARTIN,J.E.; WRIGHT, J. J. **Phys. Chem. Sólidos.** 24, 1519 (1963).
- [37]PHILLIPS, J. C. **Phys. Rev. Lett.**22, 645 (1969).
- [38]PHILLIPS, J. C. **Reo. Mod.Phys.**42, 317 (1970).
- [39]PHILLIPS, J. C.; VAN VECHTEN, J. A. **Phys. Rev. Lett.**22,705 (1969a).
- [40] PHILLIPS, J. C.;VAN VECHTEN, J. A. **Phys. Rev. B.** 2, 2147(1970).
- [41]CHELIKOWSKY, J.; COHEN, M. L. **Phys. Reo.E.** 14, 556 (1976).
- [42]PHILLIPS, J. C.; VAN VECHTEN, J. A.**Phys.Rev. Lett** .23, 1115 (1969b).
- [43]ARLT, G.;QUADFLIEG, P. **Phys. Status Solidi.**25, 323 (1968).
- [44] BERLINCOURT, D.; JAFFE, H.; SHIOZAWA, L. R. **Phys. Rev.**129, 1009 (1963).
- [45]NOVIKOVA, S. I. **Sov. Phys. Solid State.**2, 20871(1961).
- [46]RIBEIRO, I. R. B. **Estudo da rugosidade de filmes finos de telureto de cádmio crescidos por epitaxia de paredes quentes**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2008).
- [47]SMITH, T. F.;WHITE, G. K.**J. Phys.**8 ,2031 (1975).
- [48]KITTEL, C.**Introduction to Solid State Physics**. New York:Wiley(1967).
- [49]KRANZER, D.**J. Phys. C.**6,2977 (1973).
- [50]SLACK, G. A.**Phys. Rev. B.**6,3791 (1972).
- [51]BIRCH, J. A. **J. Phys. C.**8, 2043 (1975).

- [52] VEKILOV, Y.K.; RUSAKOV, A. P. **Sou. Phys. Solid State**.13,9561(1971).
- [53] GREENOUGH, R. D.; PALMER, S. B. **J. Phys. D**.6, 587 (1973).
- [54] GOLDFINGER, P.; JEUNNEHOMME, M. **Trans. Faraday Soc.** 59, 2851 (1976).
- [55] STRAUSS, A. J. **Proc. Int. Symp. Cadmium Telluride Mater Gamma Ray Detect., Stras bourg, France, No.I, P. Siffert and A. Comet, eds.**(1971).
- [56] SOARES, M. J. A. **Estudo óptico de cristais e heteroestruturas de CdTe.** Universidade de Aveiro (2002).
- [57] MARPLE, D. T. F. **Phys. Rev.**150,728 (1966).
- [58] THOMAS, D. G. **J. Appl. Phys. Suppl.**32, 2298 (1961).
- [59] CAMASSEL, J.; AUVERGNE, D.; MATHIEU, H.; TRIBOULET, R.; MARFAING, Y. **Solid State Commun.**13, 63 (1973).
- [60] TRIBOULET, R.; MARFAING, Y.; CORNET, A.; SIFFERT, P. **J. Appl. Phys.** 45, 2759 (1974).
- [61] SEGALL, B.; LORENZ, M. R.; HALSTED, R. E. **Phys. Rev.**129,2471 (1963).
- [62] SHÔJI, Y. **J. Phys. Soc. Jpn.**15,1940 (1960).
- [63] KAYDANOV, V. F.; OHNO, T. R. **Studies of basic electronic properties of CdTe based solar cells and their evolution.** Annual Technical Report of Colorado SM,10 (2002).
- [64] GHOSH, B.; PURAKAYASTHA, S.; DATTA, P. K.; MILES, R. W.; CARTER, M. J.; HILL, R. **Semiconductor Sci. Technol.** 10, 317 (1995).
- [65] RIOUX, D. **J. Appl. Phys.** 73, 1113 (1993).
- [66] PHILLIPS, H. **Crystals, defects and microstructures.** Cambridge: Cambridge University Press (2001).
- [67] BORCHADT-OTT, W. **Crystallography – an introduction.** New York: Springer (2011).
- [68] TILLEY, R. J. D. **Defects in solids.**New Jersey: Wiley (2008).
- [69] Courtesy of Dr J. L. Hutchison, University of Oxford.
- [70] OHRING, M. **The materials science of thin films.** New York: Academic Press (1991).

- [71]HOLT,D. B. **J. Phys. Chem. Solids.**30, 1297 (1969).
- [72] ICHIMIYA, A.; COHEN, P. I. **Reflection high-energy electron diffraction.** Cambridge: Cambridge University Press (2004).
- [73]STOWELL,M. J. **Defects in epitaxial deposits, in: epitaxial growth, part B**New York: Academic (1975).
- [74]SMITH,D.J.;TSEN,S.C.Y.;CHANDRASEKHAR,D.;CROZIER,P.A.;RUJIRAWAT,S.;BRILL,G.;CHEN,Y.P.;SPORKEN,R.;SIVANANTHAN,S. **Mater. Sci. Eng. B.** 77, 93 (2000).
- [75]WU,O. K.;JAMBA,D. N.; KAMATH,G. S. **J. Cryst. Growth.**127, 365 (1993).
- [76]SPORKENR.;SIVANANTHAN,S.;MAHAVADI,K.K.;MONFROY,G.;BOUCHERKE,M.;FAURIE,J.P., **Appl. Phys. Lett.**55, 1879 (1989).
- [77]FAURIE,J. P.;SPORKEN,R.;CHEN,Y. P.;LANGE,M. D.;SIVANANTHAN,S. **Mater. Sci. Eng. B.**16,51(1993).
- [78]ZOGG,H.;BLUNIER, S. **Appl. Phys. Lett.**49,1531 (1986).
- [79]EBE, H.; NISHIJIMA,Y.**Appl. Phys. Lett.**67, 3138 (1995).
- [80]RUJIRAWAT,  
S.;XIN,Y.;BROWNING,N.D.;SIVANANTHAN,S.;SMITH,D.J.;TSEN,S.C.;  
CHEN,Y.P.;NATHAN,V.**Appl. Phys. Lett.**74,2346(1999).
- [81]RUJIRAWAT,S.;ALMEIDA,L.A.;CHEN,Y.P.;SIVANANTHAN,S.;SMITH,D.  
S.**Appl. Phys. Lett.** 71,1810(1997).
- [82]ALMEIDA, L. A.;CHEN,Y. P.;FAURIE,J. P.;SIVANANTHAN,S.;SMITH,D.  
J.; TSEN, S. C. Y., **J. Electron. Mater.**25, 1402 (1996).
- [83]NOUHI,A.;RADHAKRISHNAN,G.;KATZ,J.;KOLIWAD,K.**Appl. Phys. Lett.**52,  
2028 (1988).
- [84]XIN, Y.;RUJIRAWAT,S.;BROWNING,N.D.;SPORKEN,R.;SIVANANTHAN,S.  
.; PENNYCOOK,S.J.;DHAR,N.K. **Appl. Phys. Lett.**75,349 (1999).
- [85] SUGIYAMA, Y. **Appl. Phys. Lett.**676, 2798 (1995).
- [86]LALEV, G.M.;WANG,J.;ABE,S.;MASUMOTO,K.;ISSHIKI, M. **J. Cryst.Growth.**256,20(2003).
- [87]LALEV,G.M.;WANG,J.;ABEB,S.;MASUMOTO,K.;ISSHIKI, M.**Mater. Lett.**58,1607(2004).

- [88]SETO,S.;YAMADA,S.;MIYAKAWA,T.;SUZUKI,K. **J. of Crystal Growth** 237, 1585 (2002).
- [89]BEAN,R.C.;ZANIO,K.R.;HAY,K.A.;WRIGHT,J.M.;SALLER,E.J.;FISCHER,R.;MORKOC,H. **J. Vac. Sci. Technol. A**, 4,2153 (1986).
- [90]SPORKEN,R.;LANGE,M.D.;MASSET,G.;FAURIE,J.P. **Appl. Phys. Lett.**57, 1449 (1990).
- [91]NISHINO,H.;NISHIJIMA,Y.;**J. Crystal Growth**. 167,488 (1996).
- [92]WANG,W.S.;BHAT,I. **J. Cryst.Growth**.138,43 (1994).
- [93]TSEN,S.C.;SMITH,D.J.;HUTCHINS,J.W.;SKRONNE,B.J.;CHEN,Y.P.;SIVANANTHAN,S. **J. Cryst.Growth**.159,58 (1996).
- [94]WALLIS,D.J.;BROWNING,N.D.;SIVANANTHAN,S.;NELLIST,P.D.;PENNYCOOK,S.J. **Appl. Phys.Lett.**70,3113 (1997).
- [95]WIAME,F.;MATHOT,G.;SIVANANTHAN,S.;RUJIRAWAT,S.;CAUDANO,R.;SPORKEN,R. **Appl. Surf.Sci.**142,475 (1999).
- [96]LYON,T. J.;RAJAVEL,D.;JOHNSON,S.M.;COCKRUM,C.A. **Appl. Phys. Lett.**66,2119 (1995).
- [97]DHAR,N.K.; WOOD,C.E.C.;GRAY,A.;WEI,H.Y.;SALAMANCA-RIBA, L.;DINAN,J.H. **J. Vac. Sci.Technol. B**. 14,2366(1996).
- [98]MILLION,A.;DHAR,N.K.;DINAN,J.H. **J. Cryst.Growth**.159,76 (1996).
- [99]NIRAULA,M.; YASUDA,K.;  
OHNISHI,H.;EGUCHI,K.;TAKAHASHI,H.;NODA,K.;AGATA,Y. **J. Cryst.Growth**.284,15 (2005).
- [100]JACOBS,R.N.;MARKUNAS,J.;PELLEGRINO,J.;ALMEIDA,L.A.;GROENER T,M.;JAIME-VASQUEZ,M.; MAHADIK,N.;ANDREWS,C.;QADRI,S.B. **J. Crystal Growth**. 310,2960(2008).
- [101]CHEN,Y.;FARRELL,S.;BRILL, G.; WIJEWARNASURIYA,P.; DHAR,N. **J. Crystal Growth**.310,5303 (2008).
- [102]XIN,Y.; N. BROWNING,D.;RUJIRAWAT,S.; SIVANANTHAN,S.;CHEN,Y. P.;NELLIST,P. D.; PENNYCOOK,S. J. **J. Appl. Phys.** 84, 4292 (1998).
- [103]WIAME,F.;RUJIRAWAT,S.;BRILL,G.;YAN,X.;CAUDANO,R.;SIVANANTHAN,S.; BROWNING, N. D.;SPORKEN,R. **Surf. Sci.**818, 454 (2000).



- [104] SPORKEN, R.; GRAJEWSKI, D.; XIN, Y.; WIAME, F.; BRILL, G.; BOIERIU, P.; P  
ROCIUK, A.; RUJIRAWAT, S.; DHAR, N. K.; SIVANANTHAN, S., J. **Electron.  
Mater** 29, 760 (2000).
- [105] KOSIEL, K. **Vacuum**. 82, 951 (2008).
- [106] FOXON, C.T. **J. Cryst. Growth**. 251, 1 (2003).
- [107] HERMAN, M. A. **Thin Solid Films**. 267, 1 (1995).
- [108] GOMES, J. P. **Projeto e construção de um sistema de crescimento epitaxial  
por feixe molecular**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2009).
- [109] PLOOG, K. **Molecular beam epitaxy of III-V compounds, in crystals –  
growth, properties and applications**. Berlin: Springer (1980).
- [110] KNUDSEN, M. **Ann. Phys. (Leipzig)** 29, 179 (1909).
- [111] Controle PID NOVUS. Disponível em: <<http://www.novus.com.br>>.
- [112] MIRONOV, V. L. **Fundamentals of scanning probe microscopy**. The Russian  
Academy of sciences – Institute for Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod  
(2004).
- [113] BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. **Phys. Rev. Lett.** 56, 930 (1986).
- [114] SUELA, J. **Caracterização estrutural de pontos quânticos e filmes  
ultrafinos de CdTe/Si(111)**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2007).
- [115] FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. **Quim. Nova**. 29, 137 (2006).
- [116] SANTOS, N. C.; CASTANHO, M. A. R. B. **Biophysical Chemistry** 107, 149  
(2004).
- [117] REICH, Z.; KAPON, R.; NEVO, R.; PILPEL, Y.; ZMORA, S.;  
SCOLNIK, Y. **Biotechnology Advances**. 19, 451 (2001).
- [118] MARTINS, R. A. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. 20, 373 (1998).
- [119] HAMMOND, C. **The basics of crystallography and diffraction**. 3. ed. New  
York: Oxford Science Publications (2009).
- [120] BLAKE, A. J.; CLEGG, W.; COLE, J. M.; EVANS, J. O.; MAIN, P.;  
PARSONS, S.; WATKIN, D. J. **Crystal structure analysis: principles and  
practice**. 2. ed. New York: Oxford Science Publications (2009).
- [121] REIMER, L. K. **Transmission electron microscopy: physics of image  
formation**. 5. ed. Berlin: Springer (2007).
- [122] ROHRER, G. S. **Structure and bonding in crystalline materials**. New York:  
Cambridge University Press (2004).

- [123] LUTH, H. **Solid Surfaces, Interfaces and thin films**. 4. ed. Berlin: Springer-Verlag(2001).
- [124] JACKSON, J. D. **Classical electrodynamics**, 3.Ed. New Jersey: Wiley (1998).
- [125] ADRIANO, C. **Estudo de propriedades estruturais e magnéticas de filmes epitaxiais de MnAs sobre GaAs(001)**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas (2004).
- [126] KNOLL, M.; RUSKA, E. **Z. Physik**.78, 993 (1932).
- [127] NELLIST, P. D.; CHISHOLM, M. F.; DELLBY, N.; KRIVANEK, O. L.; MURFITT, M. F.; SZLAGYI, Z. S.; LUPINI, A. R.; BORISEVICH, A.; SIDES Jr., W. H.; PENNYCOOK, S. J. **Science**.305, 1741(2004).
- [128] DAHMEN, U. **Microscopy and microanalysis**.13, 1150 (2007).
- [129] SLAYTER, E. M.; SLAYTER, H. S. **Light and electron microscopy**.Cambridge: Cambridge University Press (1992).
- [130] De GRAEF, M. **Introduction to conventional transmission electron microscopy**.2.ed. Cambridge: CambridgeUniversity Press (2003).
- [131] McLAREN, A. C. **Transmission electron microscopy of minerals and rocks**. New York: Cambrigde University Press (1991).
- [132] WILLIAMS, D.B.; BARRY-CARTER, C. **Transmission electron microscopy**. 1. Ed. New York and London: Plenum Press (1996).
- [133] KIM, Ki-Bum. **SPIE – International Society for Optics and photonics**, 2008. Disponível em <<http://spie.org/x31901.xml>>.
- [134] FERREIRA, S. O.; RIBEIRO, I. R.; SUELA, J.; MENEZES-SOBRINHO, I. L.; FERREIRA, S. C. et al. **Appl. Phys. Lett.**88, 244102 (2006).
- [135] FERREIRA, S. O.; PAIVA, E. C. G. N.; FONTES, B. R. A.; NEVES, J. **Appl. Phys.** 93, 1195 (2003).
- [136] SUELA, J.; RIBEIRO, I. R. B.; FERREIRA, S. O.; MALACHIAS, A.; FONTES, G. N. et al. **J. Appl.Phys.** 107, 064305 (2010).
- [137] STROPPA, D. G.; RIGHETTO, R. D.; MONTORO, L. A.; RAMIREZ, A. J. **Ultramicroscopy**. 111, 1077 (2011).
- [138] STADELMANN, P. A. **Ultramicroscopy**.21, 131 (1987).