

EDINEI CANUTO PAIVA

**ESTUDO DO PROCESSO DE NUCLEAÇÃO DE CdTe CRESCIDO
SOBRE Si(111) POR EPITAXIA DE PAREDES QUENTES (HWE)**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa como parte das
exigências do Programa de Pós-
graduação em Física Aplicada
para a obtenção do título de
Magister Scientiae

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2003

Aos meus pais,
Roberto Antônio de Paiva
Maria das Dores Canuto Paiva
e à minha esposa Celimar.

Agradecimentos

O autor deseja expressar seus sinceros agradecimentos aos professores e funcionários do DPF/UVF que contribuíram para sua formação. Em especial aos professores Sukarno (orientador), Oderli, Álvaro e Toninho e aos funcionários Lúcia e Marcelino.

Além disso, agradece aos pais Roberto e Maria Das Dores.

Índice

Índice de figuras.....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Introdução.....	1
Capítulo I: Técnicas de crescimento.....	2
1.1 Crescimento Volumétrico.....	2
1.1.1 Técnica Czochralski.....	2
1.1.2 Técnica Bridgman.....	4
1.2 Crescimento Epitaxial.....	6
1.2.1 Epitaxia da Fase Líquida (LPE).....	7
1.2.2 Epitaxia por feixe molecular (MBE).....	11
1.2.3 Epitaxia de paredes quentes (HWE).....	14
1.3 Modos de Crescimento.....	16
Capítulo II: Materiais.....	21
2.1 Telureto de Cádmio(CdTe).....	23
2.2 Estruturas: Pontos quânticos.....	26
Capítulo III: Métodos Experimentais.....	28
3.1 O Sistema de Crescimento.....	28
3.2 Preparação do Substrato.....	29
3.3 Caracterização por AFM.....	30
3.3.1 Operação do AFM sem modulação.....	35
3.3.2 Operação do AFM com modulação.....	37
Capítulo IV: Resultados e Conclusão.....	39
4.1 Resultados.....	39
4.2 Conclusão.....	46
ANEXOS.....	47
Bibliografia.....	56

Índice de figuras

Figura 1: Câmara de crescimento Czochralsky.....	3
Figura 2: Esquema clássico do dispositivo utilizado no método de Bridgman. Adaptada da ref. [4]	4
Figura 3: Bote de crescimento LPE simplificado	8
Figura 4: Ciclo térmico típico de um crescimento LPE.....	9
Figura 5: Faixa de temperaturas para crescimento subsaturado e supersaturado.	10
Figura 6: Câmara de crescimento epitaxial por MBE	12
Figura 7: Fornos utilizados em sistema de crescimento por HWE.....	15
Figura 8: Esquema de uma câmara de crescimento epitaxial por HWE.....	16
Figura 9: Modos de crescimento: a) Modo de crescimento Frank-van der Merwe b) Modo de crescimento Volmer-Weber c) Modo de crescimento Stranski- Krastanow.....	18
Figura 10: a) Estrutura cristalina do CsCl b) Cella unitária do CsCl.....	21
Figura 11: Orientação de planos cristalinos mais usadas.	22
Figura 12: Estrutura cúbica de face centrada do CdTe.....	23
Figura 13: Diagrama de fase P-T para a liga CdTe. A parte hachurada indica a região de congruência.....	25
Figura 14: a) Bulk (3D) b) Poço quântico (2D) c) Fio quântico(1D) d) Ponto quântico (0D).	26
Figura 15: Confinamento de energia em semicondutores 3D, 2D, 1D e 0D respectivamente.	27
Figura 16: Esquema do sistema de vácuo usado no sistema de HWE.....	28
Figura 17: Esquema de um equipamento de AFM.	31
Figura 18: Força de interação entre amostra e ponteira em função da separação entre elas.....	32
Figura 19: Componentes básicos de um microscópio de força atômica.	36
Figura 20: Variação da amplitude de oscilação em função da aproximação ponteira-amostra.	37
Figura 21: Imagem de AFM de uma amostra com 0,6 ML de CdTe crescida sobre Si(111).....	39
Figura 22: Imagem de AFM de três amostras de CdTe crescidas a 200°C com diferentes tempos de crescimento: (a)5 min. (b)10 min. e (c)20min.	40
Figura 23: Filme espesso de CdTe crescido sobre Si.....	41

Figura 24: <i>Gráfico Log-log da área de substrato coberta em função do tempo de crescimento para três temperaturas do substrato: (□) 200°C, (□) 250°C e (□) 300°C. As linhas são os ajustes dos dados experimentais.</i>	42
Figura 25: <i>Imagem de AFM para amostras crescidas em 5 min a diferentes temperaturas : (a) 200 °C, (b) 250 °C, and (c) 300 °C.</i>	43
Figura 26: <i>Distribuição de tamanhos para as três amostras mostradas na figura 21. As linhas sólidas são gaussianas ajustadas aos dados experimentais.</i>	44
Figura 27: <i>Densidade de pontos (□) e diâmetro (□) em função da temperatura de crescimento. A linha sólida e a pontilhada são os ajustes e mostram que a densidade cresce e o diâmetro decresce em função da temperatura de crescimento, respectivamente.</i>	45

Resumo

PAIVA, Edinei Canuto, M.S., Universidade Federal de Viçosa, Dezembro, 2003. **Estudo do Processo de Nucleação de CdTe Crescido Sobre Si(111) por Epitaxia de Paredes Quentes (HWE)**. Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Conselheiros: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho e Afrânio Rodrigues Pereira.

Este trabalho faz uma breve revisão das técnicas de crescimento de cristais, tanto volumétricas, quanto em camadas. São abordadas as técnicas Czochralski, Bridgman, Epitaxia por Fase Líquida, por Fluxo Molecular e de Paredes Quentes. Esta última técnica é utilizada no crescimento de filmes de CdTe sobre substratos de Si. A caracterização das amostras produzidas é feita por microscopia de força atômica, técnica que é descrita em detalhes. Finalmente são apresentados os resultados do estudo sobre o processo de nucleação do CdTe sobre Si e discutida a possibilidade de utilização deste processo na fabricação de pontos quânticos auto-formados.

Abstract

PAIVA, Edinei Canuto, M.S., Universidade Federal de Viçosa, December, 2003. **Estudy of CdTe Quantum Dots Grown on Si(111) by Hot Wall Epitaxy (HWE)**. Adviser: Sukarno Olavo Ferreira. Committee Members: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho and Afrânio Rodrigues Pereira.

This work makes a brief revision of crystal growth techniques. It describes the techniques Czochralski and Bridgman, used for bulk crystal growth, and also Liquid Phase Epitaxy, Molecular Beam Epitaxy and Hot Wall Epitaxy, which are used for the growth of thin layers. The last technique (HWE) is used in the experimental part of this work for the growth of CdTe films on Si(111) substrates. The characterization of the produced samples is done by Atomic Force Microscopy. The results obtained about the nucleation process of CdTe on Si(111) are presented and the possibility of the use of this technique in the production of self-assembled quantum dots is discussed.

Introdução

O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos integrados de alta velocidade e dispositivos optoeletrônicos requer cristais semicondutores de alta qualidade. Geralmente estes cristais são produzidos por técnicas de crescimento a altas temperaturas, que produzem cristais volumétricos e apesar de serem capazes de produzir cristais de alta perfeição cristalina e pureza química, em alguns casos, tem sérias limitações [1]. Métodos epitaxiais, tais como epitaxia por feixe molecular (MBE), deposição química a partir de vapor organo-metálicos (MOCVD), epitaxia na fase líquida (LPE) e epitaxia de paredes quentes (HWE), podem em princípio produzir camadas epitaxiais de alta qualidade, devido ao maior controle sobre os vários parâmetros de crescimento. Os compostos cristalinos crescidos por essas técnicas são mais estequiométricos e possuem menos defeitos ópticos e/ou elétricos ativos.

Este trabalho descreve brevemente algumas das técnicas de crescimento volumétrico e também algumas técnicas mais populares de crescimento epitaxial enfatizando as vantagens e desvantagens de cada uma.

Finalmente, este trabalho relata os resultados do crescimento e a caracterização de filmes finos de telureto de cádmio (CdTe) sobre Si(111) utilizando a técnica HWE. As amostras foram crescidas a uma taxa de crescimento de $0,02 \text{ \AA/s}$ e investigadas por microscopia de força atômica, com o objetivo de estudar o processo de nucleação.

As medidas sugerem que este sistema segue o modo de crescimento Volmer-Weber, com formação de ilhas isoladas de CdTe sobre a superfície do substrato de Si. À medida que o crescimento prossegue a densidade e o tamanho das ilhas, aumentam até que coalescem e formam uma camada. O tamanho e a densidade de distribuição das ilhas foram medidos como função do tempo de crescimento e da temperatura do substrato. Os resultados mostram que o modo de crescimento Volmer-Weber pode ser usado para obter a formação de conjuntos de pontos quânticos de CdTe sobre Si com tamanho de dispersão razoável, usando uma técnica de crescimento simples e barata.

Parte dos resultados deste estudo foram publicadas na revista *Physica Status Solidi* (b), Volume 232, Issue 1, PP 173-176, 2002 e *Journal of Applied Physics*, 93(2), 1195, 2003, que se encontram nos Anexos.

Capítulo I: Técnicas de crescimento

Cristais semicondutores podem ser obtidos artificialmente através de várias técnicas diferentes de crescimento. A escolha de uma determinada técnica depende basicamente da combinação entre as propriedades físicas e químicas do material a ser processado, e a aplicação pretendida.

Nos processos de preparação de monocristais podem ser utilizados diversos métodos. É usual classificá-los em três categorias principais; método de fusão, solução e crescimento a partir da fase de vapor. Essa classificação deve-se, principalmente, à similaridade dos mecanismos de crescimento associados a cada processo. Estudos detalhados dos processos de crescimento mostram que, enquanto no método de fusão o mecanismo predominante é quase sempre o transporte de calor e de massa, nos métodos de solução e de fase de vapor, a cinética de adsorção possui contribuição mais relevante [2].

1.1 Crescimento Volumétrico

O crescimento de cristais volumétricos é muito importante, pois é a partir destes que se originam os substratos usados nas técnicas epitaxiais, sejam elas da fase líquida ou da fase de vapor. Dentre as técnicas de crescimento volumétrico as mais utilizadas comercialmente são a Czochralski e a Bridgman.

1.1.1 Técnica Czochralski

O processo de crescimento Czochralski (CZ), foi inventado em 1918; pelo pesquisador Czochralski, tendo sido aperfeiçoado para a obtenção de cristais de Si por Teal e Buehler em 1952.

Grandes tarugos de cristal são normalmente obtidos pelo método de CZ, onde uma semente do cristal é introduzida no material fundido e quando esta toca a superfície do material induz a cristalização na interface sólido-líquido em virtude do gradiente de temperatura existente. O cristal é crescido, à medida que a semente é puxada para fora do líquido [3].

O perfil de temperatura do forno, isto é, a diferença de temperatura entre o líquido e a semente e a velocidade de puxamento da semente são utilizados para controlar a taxa de crescimento e as dimensões do cristal.

Uma baixa taxa de crescimento é geralmente utilizada, resultando em um lento resfriamento do lingote cristalino, o que previne o acúmulo de tensão e inibe a formação de deslocamentos e outros defeitos.

Normalmente, o equipamento é provido de um sistema computadorizado, com o controle da velocidade de puxamento, feito a partir da medida óptica do diâmetro do tarugo.

A figura 1 mostra um forno CZ utilizado para o crescimento do composto GaAs.

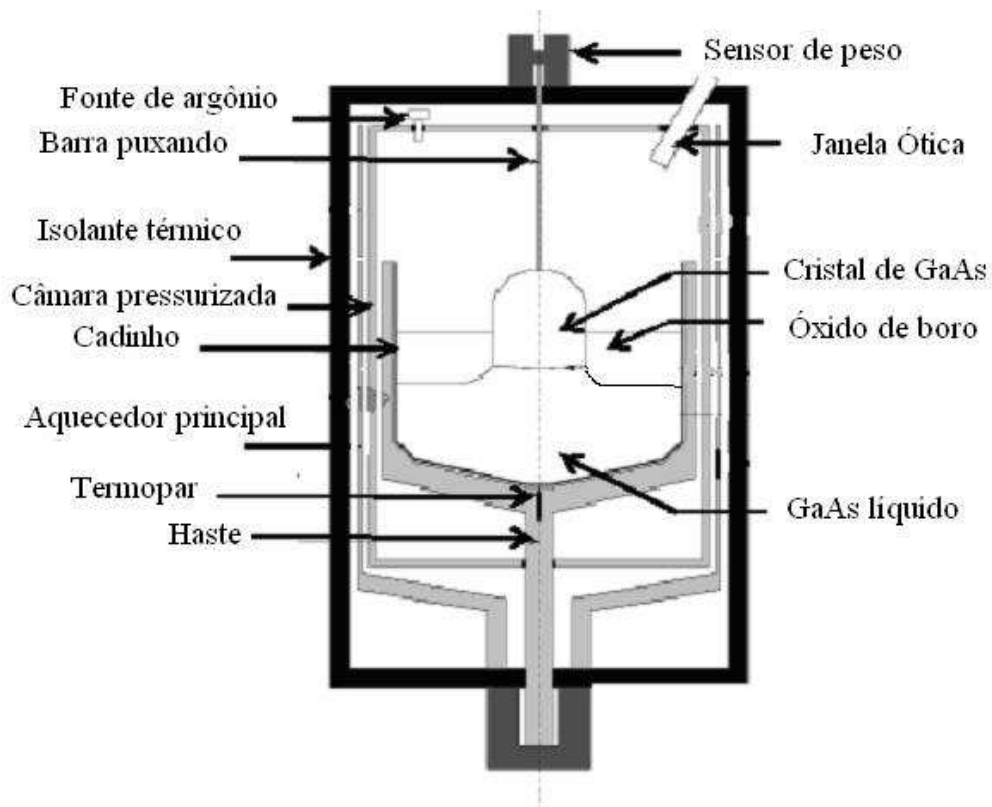


Figura 1: *Câmara de crescimento Czochralsky*

O grande problema da técnica é manter a estequiometria do cristal, devido à dissociação dos componentes. Para se evitar isto, o composto semiconductor GaAs, por exemplo, é fundido imerso em óxido de boro (B_2O_3) e crescido a uma pressão de 38 bar para evitar a evaporação preferencial do arsênio, como representado na figura 1.

1.1.2 Técnica Bridgman

Outra técnica de crescimento volumétrico muito importante é a técnica de Bridgman, que foi introduzida por P.W. Bridgman em 1925. Essa técnica consiste basicamente na lenta passagem do material fundido por um forte gradiente de temperatura, como é mostrado esquematicamente na figura 2 [4]. O forno utilizado contém um gradiente de temperatura permanente. A temperatura de fusão está situada em um ponto intermediário chamado de “região de crescimento”.

Acima da região de crescimento a temperatura é maior que o ponto de fusão do material e abaixo é inferior ao ponto de fusão.

Quando o cadinho se movimenta através desse gradiente térmico, ou quando o ponto relativo a temperatura de fusão é colocado para caminhar através do cadinho estático, é provocada uma solidificação fracionada da fase fluida que é controlada pela dissipação do calor latente de solidificação através de mecanismo de transporte térmico na parte inferior do forno [2].

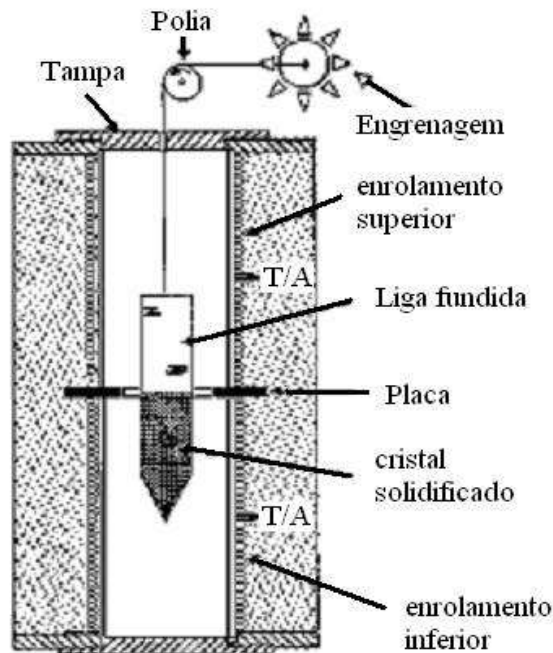


Figura 2: Esquema clássico do dispositivo utilizado no método de Bridgman. Adaptada da ref. [4]

Os termopares (T/A) mostrados na figura 2 permitem controlar as temperaturas [5]. Normalmente o material é colocado em um cadinho ou numa ampola de quartzo com ponta afilada, que após fazer vácuo é selada. O material é fundido na parte superior do forno,

numa região em que a temperatura é cerca de 50°C mais alta que a do seu ponto de solidificação. Conforme a ampola desce no forno, sua ponta encontrará a temperatura de solidificação e o material começa a se cristalizar, formando sítios de nucleação na ponta afilada da ampola. Finalmente, um sítio de nucleação servirá como semente e guia de orientação do material a ser cristalizado.

As principais vantagens dessa técnica podem ser sumarizadas como [2]:

a) Os cristais podem ser crescidos, quando encapsulados, em altas pressões e em atmosferas corrosivas. Esse fator permite a preparação de compostos altamente dopados mesmo quando o dopante é extremamente volátil [4].

b) Todo material inicial é transformado em monocrystal. Esse fato é extremamente relevante quando o material é de custo elevado.

c) O processo é efetuado em equipamentos simples.

A técnica possui, entretanto, diversas limitações com as quais deve-se conviver e que, muitas vezes, tornam difícil a preparação de compostos:

a) Nos processos mais comuns, a nucleação dos monocristais na região inferior do cadinho é probabilística e por isso não é controlável.

b) A seleção do cadinho é normalmente problemática devido a problemas de contaminação e de aderência de alguns cristais.

c) Os monocristais dopados são geralmente não homogêneos devido à separação de impurezas na interface de crescimento que é inerente à técnica.

d) O processo de crescimento normalmente não é visível, o que dificulta o seu controle pelo operador e por último para se crescer monocristais de boa qualidade, são necessários grandes gradientes térmicos na região de crescimento.

Nessa técnica a velocidade de crescimento ou de solidificação da fase fluida é essencialmente controlada pela velocidade de movimentação do cadinho ou do programa de temperatura, que simula essa movimentação, associada à eficiência da dissipação do calor latente que novamente depende dos gradientes térmicos do sistema e da condutividade térmica do composto a ser cristalizado. Entretanto, para se preservar a qualidade dos monocristais sempre são usadas velocidades moderadas.

Concluindo, na técnica de bridgman a fase líquida é totalmente transformada no processo e, por isso, permite a cristalização de pequenas quantidades de compostos. Essa característica da técnica é de fundamental importância para a preparação de monocristais cujos compostos são de alto custo, entretanto, possui a desvantagem de que, na maioria dos

processos, a remoção dos monocristais dos cadinhos, após sua preparação, exige a utilização de técnicas nem sempre triviais.

1.2 Crescimento Epitaxial

Muitas vezes é necessária a obtenção de finas camadas semicondutoras, com espessura controlada e quase sempre inferior a alguns microns. Neste caso, para estudos de fenômenos superficiais ou interfaciais ou ainda para aplicação em dispositivos, as técnicas chamadas epitaxiais são as mais utilizadas para a grande maioria dos materiais.

Nesta técnica, cuja designação de origem grega traduz bem o processo (epi = sobre + taxis = arranjo), um material cristalino atuando como substrato, serve de matriz para o arranjo cristalino do material depositado. O termo substrato é usado para definir a estrutura que serve de apoio e modelo à camada crescida, denominada camada epitaxial.

Se as condições termodinâmicas forem adequadas e a estrutura cristalina dos materiais, substrato e depósito, forem semelhantes, obtém-se uma camada epitaxial [6].

Camadas epitaxiais, crescidas sobre cristais obtidos pelas técnicas descritas no item anterior, dominam o campo da microeletrônica, sendo encontradas nos diversos componentes eletrônicos que fazem parte da maioria dos equipamentos utilizados atualmente, desde um simples relógio até poderosos computadores.

O crescimento epitaxial pode ser classificado como homoepitaxia e heteroepitaxia.

A homoepitaxia refere-se ao caso em que o filme e o substrato são ambos do mesmo material. Como exemplo temos, uma camada de Si sobre um substrato de Si; independente das dopagens da camada e do substrato, que podem ou não ser diferentes. Porém não seria possível compreender o verdadeiro potencial dos compostos semicondutores sem a liberdade permitida pela heteroepitaxia.

No caso da heteroepitaxia temos o crescimento de uma camada semicondutora de composição diferente à composição do material do substrato, porém ambas, com a mesma orientação cristalográfica e, em geral, mesma estrutura cristalina.

É possível crescer várias camadas sobre um mesmo substrato e fabricar um sanduíche de diferentes materiais com diferentes bandas de energia, produzindo o que chamamos de poços quânticos ou super-redes.

Devido à grande aplicação das camadas epitaxiais na obtenção de dispositivos, foram desenvolvidas diversas técnicas de crescimento epitaxial, tais como a Epitaxia da

Fase Líquida (Liquid Phase Epitaxy - LPE), a Epitaxia por Feixe Molecular (Molecular Beam Epitaxy - MBE), a Epitaxia de Paredes Quentes (Hot Wall Epitaxy - HWE), deposição por vapores organo-metálicos (Metalorganic Chemical Vapor Deposition - MOCVD), a epitaxia da fase vapor (Vapor phase epitaxy – VPE) e epitaxia por feixe químico (Chemical beam epitaxy - CBE) entre outras [1, 7, 8].

Entretanto serão discutidas apenas três das mais importantes, entre elas HWE que é a técnica que será utilizada na parte experimental deste trabalho.

1.2.1 Epitaxia da Fase Líquida (LPE)

A técnica da epitaxia a partir da fase líquida foi introduzida em 1963 e baseia-se na deposição de uma camada epitaxial sobre um substrato a partir de uma solução saturada na interface de crescimento [9].

O crescimento por LPE ainda é muito usado na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, tais como detectores e lasers com uma grande variedade de materiais tais como GaAlAs, InGaAs, PbSnTe, HgCdTe, etc. As vantagens dessa técnica são a facilidade no controle da composição e espessura da camada, a produção de camadas características elétricas melhores que as do substrato, reprodutibilidade e principalmente o baixo custo, quando comparada com técnicas tais como implantação iônica, epitaxia por feixe molecular (MBE) e deposição por vapores organo-metálicos (MOCVD).

O princípio de crescimento utilizando LPE está no fato de que o resfriamento de uma solução saturada em contato com um substrato monocristalino pode causar a deposição de uma camada também monocristalina sobre o substrato, já que com a redução da temperatura, a solubilidade do soluto diminui.

O sistema de LPE deve permitir que a solução de crescimento fique em contato com o substrato por um período predeterminado, durante o qual a temperatura, sob condições rigorosamente controladas, será abaixada. Existem três técnicas principais para fazer o contato entre a solução e o substrato.

Na primeira delas, a solução e o substrato são colocados nas extremidades opostas de um bote que é colocado dentro de um tubo com atmosfera controlada. O tubo fica dentro de um forno que pode ter qualquer uma de suas extremidades levantadas. No início do processo, a ponta que contém o substrato fica mais alta. O contato é feito abaixando esta ponta e permitindo que a solução escorra para cima do substrato. Terminado o

crescimento, o forno é colocado na posição original e a solução volta para a outra extremidade da ampola. A desvantagem deste método é a dificuldade para remover completamente a solução do substrato.

No segundo método, utiliza-se um forno vertical e, dentro do tubo de crescimento, na extremidade mais baixa, um cadinho que contém a solução. Na outra extremidade o substrato é preso por um pino móvel. O crescimento ocorre mergulhando o substrato dentro da solução de crescimento e, depois de certo tempo, trazendo-o de volta para cima. A grande desvantagem é que as camadas normalmente não têm espessura uniforme. Apesar disso este têm sido o método utilizado em produção comercial de detetores de HgCdTe.

O terceiro e mais importante método, que pode ser utilizado, emprega um forno horizontal e um bote de crescimento como o da figura 3.

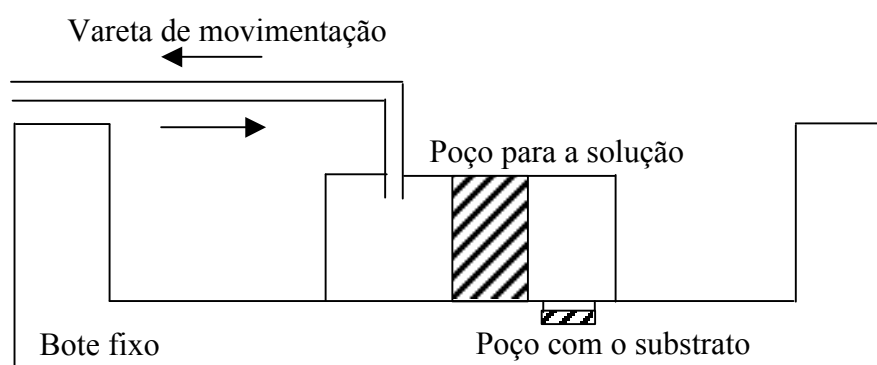


Figura 3: *Bote de crescimento LPE simplificado*

O bote, feito de grafite ultrapuro, é constituído de duas partes: uma que contém um poço, onde é colocado o substrato; e a outra, móvel, com outro poço, onde é colocada a solução. O contato entre a solução e o substrato é feito deslocando a vareta móvel de tal maneira que a solução fique sobre o substrato. Ao final do crescimento a régua é movida novamente, retirando-se a solução de cima do substrato.

O ciclo térmico típico, qualquer que seja o método de contato solução-substrato utilizado, é mostrado na figura 4.

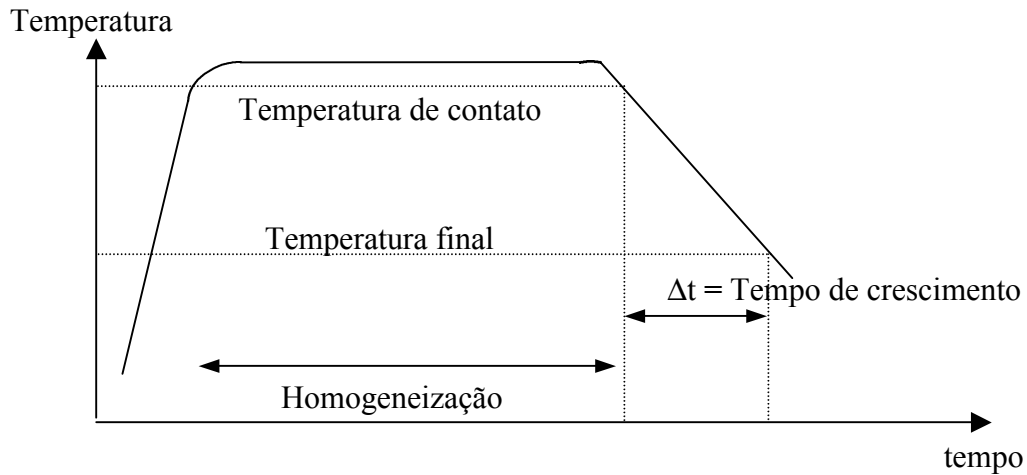


Figura 4: *Ciclo térmico típico de um crescimento LPE.*

A temperatura da solução é elevada acima do ponto de fusão e mantida aí para a homogeneização. A temperatura é então baixada, segundo um gradiente constante. Quando é atingida a temperatura na qual se deseja fazer o crescimento, substrato e solução são colocados em contato, enquanto a temperatura continua a diminuir. Depois de um intervalo de tempo, Δt , o contato é desfeito e todo o sistema é resfriado[10].

De acordo com a temperatura em que são feitos o contato da solução com o substrato, definem-se três técnicas principais de crescimento (figura 5). O crescimento em equilíbrio consiste em fazer o contato quando a temperatura, durante a descida programada, atinge T_0 , que é a temperatura na qual a solução se torna saturada (dada pelo diagrama de fase), de tal maneira que a solução e o substrato estão em equilíbrio no momento de contato. Numa variação deste método a temperatura é mantida constante, próxima do valor de T_0 , no início do processo, e a solução é colocada em contato com um segundo substrato, chamado substrato de sacrifício, em outro poço para substrato. Após atingir o equilíbrio, a solução é colocada sobre o substrato de crescimento propriamente dito e o resfriamento é iniciado. Este procedimento garante que existe equilíbrio no início do processo de crescimento, sem a necessidade de conhecimento detalhado do diagrama de fase [10].

No crescimento subsaturado, como o nome diz, a solução entra em contato com o substrato antes de se tornar saturada, (numa temperatura $T > T_0$), havendo, portanto, uma dissolução do substrato antes do crescimento da camada epitaxial. Esta técnica é utilizada para eliminar possíveis defeitos e impurezas existentes na superfície do substrato.

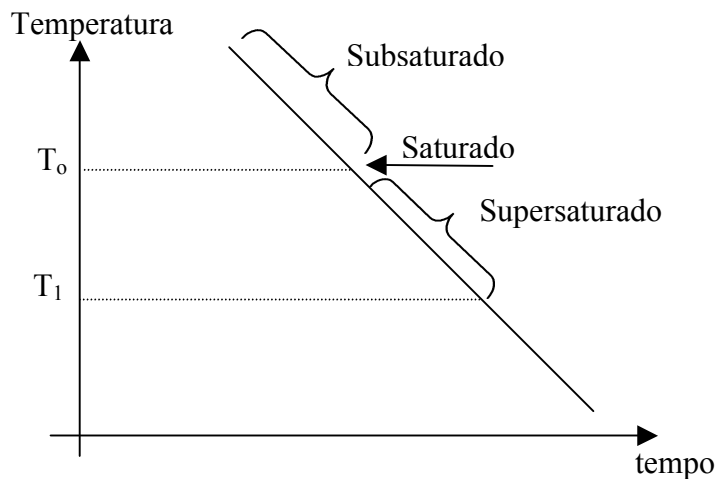


Figura 5: Faixa de temperaturas para crescimento subsaturado e supersaturado.

O terceiro método, chamado de crescimento supersaturado, pode ser usado quando a solução pode ficar supersaturada, sem, no entanto haver cristalização espontânea. Nesta técnica, o contato é feito em uma temperatura $T < T_0$, e $\Delta T = T_0 - T$, indica o grau de super-resfriamento do sistema.

Existem algumas limitações no crescimento de camadas quando se utiliza o método de crescimento epitaxial por LPE. A primeira delas está na impossibilidade de crescer camadas de boa qualidade, quando a diferença entre os parâmetros de rede da camada e do substrato excede 1%. A perfeição da camada é afetada mesmo para diferenças de parâmetro de rede tão pequenos quanto 0,02%.

Existem, também, restrições, impostas pelo diagrama de fase do composto desejado, quanto à composição das camadas que podem ser crescidas, no caso de compostos ternários e quaternários. Outro fator limitante é quanto à concentração de portadores que podem ser obtidas, já que os dopantes devem ser colocados diretamente na solução de crescimento.

Outro problema é a dificuldade de se obter uniformidade na composição da camada e na concentração de dopantes, na direção de crescimento, devido ao fato de que, geralmente, o coeficiente de distribuição dos elementos da solução é diferente de 1, o que origina um gradiente de concentração e composição. Este fato restringe a espessura da camada que pode ser crescida por LPE, para alguns microns ($\sim 20 \mu\text{m}$).

Outro fator que altera a composição da camada e pode prejudicar o desempenho dos dispositivos fabricados por este processo, é a difusão de um elemento de uma camada

para outra ou para o substrato. Desta forma a escolha da temperatura de crescimento e da velocidade de resfriamento a serem utilizadas torna-se bastante delicada, já que quanto maior a temperatura, maior o coeficiente de difusão, e quanto menor a velocidade, maior o tempo de crescimento e, portanto maior a difusão.

1.2.2 Epitaxia por feixe molecular (MBE)

O conceito de crescimento epitaxial por feixe molecular já é bem antigo, sendo que desde 1960 existem trabalhos publicando a obtenção de filmes monocristalinos, obtidos pelo uso da técnica.

Daí em diante, a demanda de setores emergentes de dispositivos optoeletrônicos por estruturas epitaxiais com espessuras cada vez menores e de alta qualidade, proporcionou grande estímulo a esta tecnologia [11]. Este fato, aliado à disponibilidade comercial crescente de equipamentos de ultra-alto vácuo e, modernas técnicas de análise de superfícies, fizeram dos modernos sistemas de MBE uma técnica com alto grau de reprodutibilidade e com controle em escala atômica do material depositado.

Basicamente, o crescimento epitaxial em um sistema de MBE se processa pela reação, sob ultra-alto vácuo, entre um substrato cristalino aquecido e, diferentes fluxos de vapor molecular com densidade e composição distintas [7]. A figura 6 ilustra esquematicamente o sistema de crescimento. Na ilustração, os materiais (elementos ou compostos) a serem evaporados, estão contidos em fornos especiais, chamados, células de efusão. A temperatura de cada célula é escolhida de modo que a pressão de vapor do material seja alta o suficiente para gerar um jato de moléculas ou feixe molecular. As células são dispostas radialmente com relação ao substrato, de modo que seus fluxos se interceptem na superfície do substrato. Escolhendo-se convenientemente a temperatura de cada célula e do substrato, filmes epitaxiais com composição e características desejadas podem ser obtidos. Todo o conjunto está contido em uma câmara de ultra-alto vácuo.

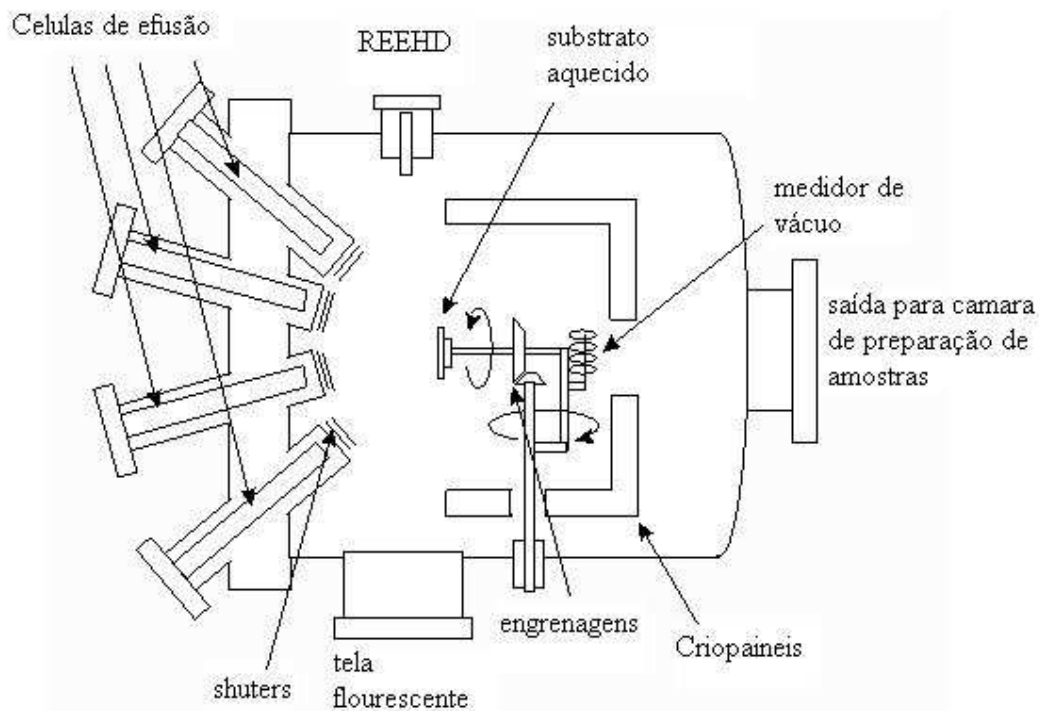


Figura 6: *Câmara de crescimento epitaxial por MBE*

Neste contexto, feixe molecular refere-se à natureza do fluxo de massa entre a célula de efusão e o substrato. No regime molecular, as partículas (moléculas ou átomos) provenientes da célula de efusão atingem o substrato praticamente sem perturbação. Em outros termos, as colisões entre essas partículas e o gás residual são mínimas. Isto exige que o livre caminho médio dessas partículas seja igual ou maior que a distância entre a célula de efusão e o substrato. Além disto, é importante que haja o mínimo de contaminação na superfície do substrato e que a distribuição de partículas seja uniforme sobre o mesmo. Esta última condição requer células de efusão com geometria apropriada (tipo Knudsen) e colocadas a uma distância conveniente do substrato, tipicamente da ordem de 20 cm. São esses requisitos que fazem a necessidade do ambiente de ultra-alto vácuo uma condição fundamental em MBE além de possibilitar uma contaminação residual mínima [12]. Uma característica importante do MBE é a baixa taxa de crescimento, da ordem de 1 micron por hora, ou seja, cerca de uma camada atômica por segundo. Desta forma, controlando-se o fluxo de material sobre o substrato, a camada epitaxial pode ser monitorada em nível de monocamadas atômicas na direção de crescimento. Evidentemente isto pressupõe que os obturadores possam responder em intervalos de tempo menores que um segundo, o que é facilmente conseguido com os

obturadores eletromecânicos controlados por computador. Uma vantagem adicional do ambiente de ultra-alto vácuo e da geometria do sistema, isto é, a distância e disposição relativa entre substrato e célula de efusão, é a possibilidade de utilização de instrumentos analíticos *in situ*. São estes aspectos os principais responsáveis pelo grande desenvolvimento da técnica e compreensão dos seus mecanismos de crescimento.

Um canhão de elétrons com energia da ordem de 5 a 30keV, juntamente uma tela de fósforo, compõem o sistema de RHEED que permite o controle e estudo do crescimento camada por camada atômica. O manipulador de substrato permite que se gire automaticamente a amostra durante o crescimento, assegurando maior homogeneidade do filme. Na parte anterior do porta-substrato existe um medidor de vácuo tipo Bayer Alpert, que pode ser exposto ao fluxo molecular e a partir da pressão parcial de vapor, efetuar o controle da densidade de fluxo de cada material e portanto da composição do filme.

Além destas facilidades apresentadas, os sistemas atuais podem incorporar diversas técnicas de análise *in situ* [13]. Dentre estas se destacam:

- Elipsometria: Para controle de espessura e constantes ópticas do filme.
- Espectroscopia por interação elétron-fótons no ultravioleta ou raios-x (UPS – Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy ou XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy): Para análise de descontinuidades eletrônicas na superfície do filme.
- Espectroscopia por elétrons Auger (AES – Auger Electron Spectroscopy): Para controle da composição química da superfície do substrato e/ou do filme.
- Espectroscopia de massa com íons secundários (SIMS – Secondary Ion Mass Spectroscopy) – Para análise da composição química da camada, com maior sensibilidade que AES.
- Microscopia eletrônica de varredura (SEM – Scanning Electron Microscopy): Para análise de defeitos estruturais nas superfícies do substrato ou filme.
- Microscopia de tunelamento e/ou força atômica (STM – Scanning tunneling microscopy ou AFM – Atomic Force Microscopy): Para análise da morfologia do filme a nível atômico.

Embora eficientes e precisas, as técnicas acima, excetuando a Elipsometria, não permitem o controle do crescimento em tempo real, aplicando-se mais à análise *in situ* pós-crescimento, sem a retirada da amostra do sistema de alto-vácuo.

1.2.3 Epitaxia de paredes quentes (HWE)

R.F. Bis e colaboradores [14], na década de 70, desenvolveram uma técnica de evaporação que operava próxima do equilíbrio térmico visando, com isto, evitar problemas típicos dos outros métodos, como: a) crescimento sob condições extremas de não-equilíbrio térmico; b) grande diferença de temperatura entre a fonte e o substrato e c) feixes moleculares altamente divergentes, com apenas uma pequena fração das moléculas evaporadas atingindo o substrato.

Para contornar estas dificuldades, foi introduzido no sistema um tubo de quartzo conectando a fonte ao substrato. O tubo era aquecido por um forno em toda sua extensão tendo a função de conter e direcionar o feixe molecular. Isto aumentou muito, a quantidade de material que atingia o substrato para uma dada temperatura da fonte, permitindo que a diferença de temperatura entre ambos fosse reduzida.

Além disso, como o tubo era mantido a uma temperatura igual ou muito próxima a da fonte, as moléculas confinadas, forçadas a colidir com as paredes do tubo equilibravam-se termicamente antes de atingir o substrato. Com isto desenvolveu-se um método de crescimento epitaxial por fase de vapor, envolvendo transporte físico, em condições de quase-equilíbrio termodinâmico. Este método foi aperfeiçoado por vários pesquisadores e hoje é conhecido como HWE (Hot Wall Epitaxy) ou HWBE (Hot Wall Beam Epitaxy).

Como a técnica de HWE consiste, geralmente, da evaporação de um composto a partir de uma única fonte, a sua eficiência na utilização para compostos binários (ex.: CdTe) e ternários (ex.: PbSnTe), está diretamente ligada a maneira pela qual o material evapora. Quando a fase vapor em equilíbrio com o composto AB, é majoritariamente composta por moléculas AB, o processo de deposição é muito parecido àquele de um único elemento. No entanto, muitos dos compostos se dissociam durante a evaporação e a fase vapor consiste dos dois componentes separados A e B. Se os dois elementos possuírem pressões de vapor semelhantes, o problema ainda não é grave, pois sua interação na superfície do substrato pode levar à formação de moléculas AB e na seqüência ao crescimento epitaxial.

Nestes dois casos os compostos são chamados congruentes, mas, quando a pressão de vapor de um dos elementos é muito diferente da do outro, na condensação o composto

perde a estequiometria e neste caso, deve-se utilizar fontes separadas para cada elemento, o que diminui as vantagens do método de HWE [15].

Na figura 7 temos exemplos de fornos usados em crescimento por HWE, onde a figura 7(a) mostra um forno de tubo fechado e a figura 7(b) mostra um forno de tubo aberto e podemos ver que entre a fonte e o substrato foi colocado um obturador que permite controlar o início e o fim do crescimento, evitando a deposição de material no substrato antes que sejam atingidas as condições desejadas para o crescimento.

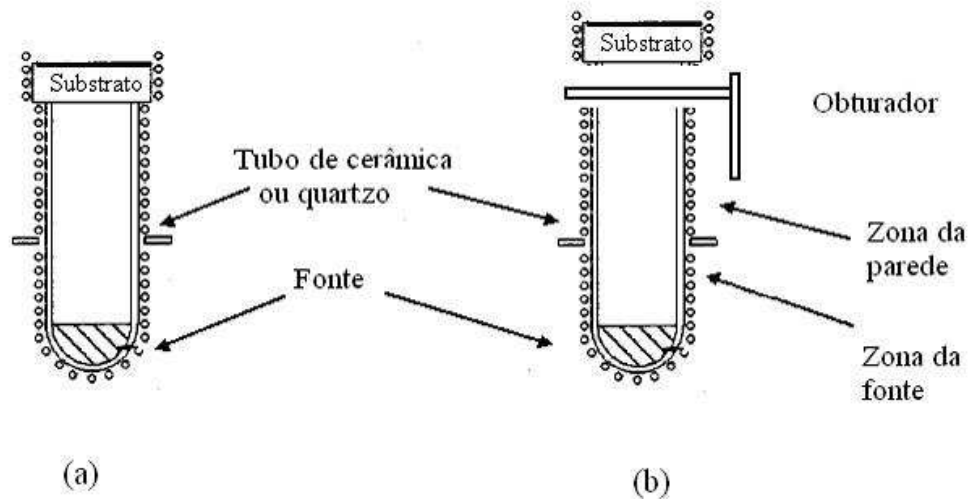


Figura 7: Fornos utilizados em sistema de crescimento por HWE.

Deve-se considerar um máximo admissível da pressão total dos gases residuais da câmara de crescimento, que preserve a característica do feixe molecular que emana da fonte. Para caracterizar o vácuo devemos levar em conta dois parâmetros; o livre caminho médio das moléculas de gás que penetram no vácuo e a concentração destas moléculas. Ao fazer isso nota-se que um sistema de HWE pode operar em pressões de 10^{-3} a 10^{-7} torr, que são bem superiores a um sistema de MBE da ordem de 10^{-10} torr. A condição que pode ser imposta para garantir a pureza da camada crescida é diminuir o tempo de deposição.

As vantagens são o baixo custo, a facilidade de operação, boa qualidade das camadas crescidas, taxas de crescimento relativamente altas e um bom controle de espessura dos filmes evaporados.

A principal desvantagem desta técnica está no fato de poder ser aplicada apenas a compostos que evaporam congruentemente

Um sistema típico é constituído de dois fornos e montados numa câmara de vácuo como mostrado na figura 8.

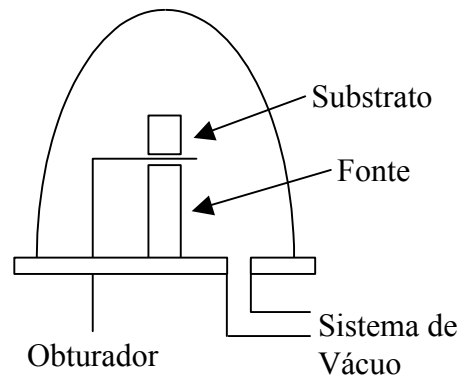


Figura 8: *Esquema de uma câmara de crescimento epitaxial por HWE*

Como os semicondutores reagem diferentemente a sua evaporação em vácuo, deve-se estudar cada caso para decidir se seu crescimento por HWE é viável.

O estado físico-químico e as relações de fase de um composto binário $A_{(1-X)}B_X$ são especificados por um diagrama tridimensional que relaciona pressão (P), temperatura (T) e composição (X), onde B é o elemento não metálico.

Geralmente fica mais simples a apresentação de projeções bidimensionais através dos diagramas de P-X, T-X e P-T, os quais auxiliam na determinação das condições necessárias para a preparação e o crescimento de um dado cristal com características estequiométricas pretendidas.

Mais detalhes sobre estes diagramas de fase pode ser visto no item 2.1, onde se comenta o comportamento do composto semiconductor CdTe.

1.3 Modos de Crescimento

Os feixes moleculares provenientes das diversas células de efusão nos processos epitaxiais por fase de vapor, interagem junto à superfície do substrato para formar a camada epitaxial. Essa interação é complexa, envolvendo diversos processos físico-químicos dependentes da estrutura cristalográfica do substrato, bem como das espécies contidas nos feixes moleculares[13].

Dentre as diversas interações que ocorrem na interface substrato/feixe molecular pode-se citar as mais importantes como, adsorção da partícula incidente na superfície do substrato, migração superficial, dessorção térmica das partículas não incorporadas,

dissociação da molécula adsorvida e incorporação dos átomos constituintes à rede cristalina do substrato ou à camada já crescida.

A adsorção de partículas ao substrato pode se dar através de dois mecanismos distintos, porém não completamente independentes. Em primeiro lugar tem-se adsorção física ou fisisorção, na qual a partícula incidente, o adsorvato, não perde sua identidade química, sendo agregada ao substrato por forças tipo van der Waals. O segundo mecanismo corresponde a quimisorção. Neste caso a energia de interação é própria da natureza da ligação química entre adsorvato e adsorvente e em geral, maior que a energia de interação por fisisorção.

A adsorção química depende de ligações químicas livres dos átomos da superfície do substrato e neste caso, existe uma forte dependência com relação à estrutura cristalográfica do mesmo ou do arranjo de átomos da camada formada; já na adsorção física, pouca ou nenhuma dependência tem com relação ao arranjo cristalográfico do substrato [16]. Inicialmente uma molécula incidente é fisicamente adsorvida em algum ponto da superfície do cristal, a partir do qual por difusão pode alcançar um estado de quimisorção, onde ficará fortemente ligada ao substrato [17].

Os diversos modos de interação entre o substrato e as partículas incidentes, conduzem a diferentes modos de crescimento da camada. Basicamente pode-se distinguir três possibilidades, ilustradas na figura 9.

Primeiro, pode ocorrer um crescimento camada após camada, em que as partículas estão mais fortemente ligadas ao substrato do que entre si, de modo que as primeiras partículas que condensam formam uma camada completa. As camadas posteriores vão se formando com energia de ligação menor e se aproximando do valor próprio do material que está sendo depositado. Este modo de crescimento, conhecido como modo Frank-van der Merwe, é característico de metal-metal e semicondutor-semicondutor.

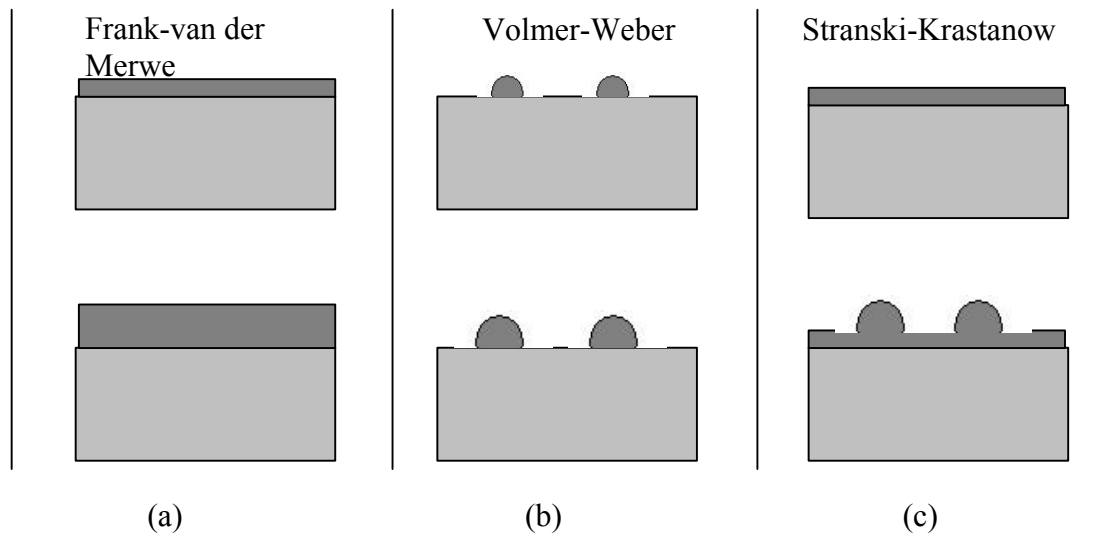


Figura 9: *Modos de crescimento:* a) *Modo de crescimento Frank-van der Merwe*
 b) *Modo de crescimento Volmer-Weber*
 c) *Modo de crescimento Stranski-Krastanow*

O crescimento camada por camada (F-M) é o processo mais usado na produção de dispositivos semicondutores. Este crescimento, na maior parte dos casos, é realizado pela combinação de materiais muito semelhantes. Uma alta mobilidade superficial aumenta a probabilidade de reação com o substrato possibilitando um crescimento camada por camada.

A alta mobilidade pode ser mantida usando temperaturas de deposição suficientemente altas, que podem variar entre 200 e 800°C dependendo do material depositado e do substrato.

A energia total do sistema decresce enquanto o substrato está sendo coberto por uma monocamada do depósito. Isso acontece por causa da contribuição da energia de interface substrato/camada. Se o material depositado tiver parâmetro de rede diferente do substrato, a camada crescida será forçada a se ajustar ao substrato. Continuando o crescimento será acumulada energia elástica suficiente para formar deslocamentos na rede. A espessura a partir da qual são formados os deslocamentos é determinada pela diferença de parâmetro de rede entre a camada e o substrato.

A deposição resulta em um filme tensionado sobre um substrato e a energia elástica cresce com a espessura da camada [18].

Por fim a tensão acumulada pode levar a dois processos. No primeiro o crescimento bidimensional é mantido até a energia acumulada ser suficiente para a formação de deslocamentos. Isto acontece quando a taxa de crescimento é relativamente alta. A camada

crece tensionada e sem defeitos até uma espessura crítica, que depende da diferença de parâmetros de rede e então a energia elástica é reduzida através da formação de defeitos.

Entretanto, pode ocorrer um segundo processo onde a energia elástica pode ser reduzida pela formação de ilhas. Este modo é conhecido como Stranski-Krastanow (SK). A criação de novas faces durante a formação das ilhas aumenta a área da superfície diminuindo a energia elástica do filme e aumentando a energia de superfície.

A formação de ilhas (SK) pode ser entendida como sendo uma transição de fase. Assim parte-se de uma camada metastável passando para uma configuração mais estável de ilhas (SK) sobre uma fina camada bidimensional.

É importante notar que esta transição pode acontecer sem qualquer depósito de material adicional, ou seja, as ilhas podem ser formadas apenas com o material da camada já crescida. Mas para aplicações práticas é muito importante que as ilhas apresentem uma distribuição de formas e tamanhos bem uniforme [18].

Outro modo de crescimento muito estudado é o chamado modo de Volmer-Weber onde, as partículas têm energia de ligação maior entre si do que com o substrato, de modo que se aglutinam em núcleos sobre o substrato, os quais crescem gradualmente até a coalescência [19].

O modo de crescimento quase sempre só é possível de ser verificado experimentalmente caso a caso, pois este dependerá de uma série de fatores macroscópicos entre eles a temperatura do substrato e a taxa de evaporação; tornando a sua simulação ou previsão uma tarefa bastante complexa.

Contudo, uma grandeza importante na tentativa de se prever o modo de crescimento é a energia livre de superfície (não necessariamente muito mais fácil de ser calculada). Esta é específica para cada direção cristalográfica, tipo de empacotamento do substrato e tipo de material que está sendo evaporado.

Considerando como (\square_A) a energia livre para o átomo adsorvido, (\square_s) a energia livre do substrato, e (\square_{A-S}) a energia livre para a interface, que está fortemente relacionada ao tipo de ligação entre os átomos [20, 21 e 22]; teremos as seguintes possibilidades.

$$\square = \square_A + \square_{A-S} - \square_s < 0; \text{ o modo será camada sobre camada ou (FM); eq.}$$

1.3.1

$$\square = \square_A + \square_{A-S} - \square_s > 0; \text{ o modo será ilhas ou (VW); eq. 1.3.2}$$

Obviamente toda a análise descrita aqui é válida quando considerado o equilíbrio termodinâmico. Contudo, em muitos casos o processo de crescimento é feito longe do equilíbrio termodinâmico, o que claramente pode invalidar as considerações anteriores; em outras palavras, a cinética de crescimento e os fenômenos envolvidos são bastantes complexos e variados [23].

A formação de uma liga de superfície (difusão), depende de fatores termodinâmicos complicados como a tensão superficial σ . Esta quantidade, que é o análogo para pressão em 3D, indica quanto de trabalho é necessário para criar uma nova superfície. A unidade de σ é de força por unidade de comprimento (N/m) ou J/m². Ou seja σ é a pressão paralela ao plano da superfície que se opõe à criação de mais superfície.

Considere como exemplo um material A que é depositado sobre o substrato B, com energia de superfícies características σ_A e σ_B e energia de interface σ_{AB} . Em geral se $\sigma_A < \sigma_B$, A tenderá a ficar segregado na superfície, caso contrário este deverá difundir. Contudo, é necessário ainda analisar situações mais complicadas. Se $\sigma_{AB} \leq 0$ os dois materiais podem diminuir a sua energia total através da mistura. A segregação do material B ou a difusão de A em B dependerá da relação $\sigma_A + \sigma_{AB} < \sigma_B$. Se $\sigma_{AB} < 0$ então A irá dissolver no substrato, caso contrário este estará segregado na superfície. Na situação oposta em que $\sigma_{AB} > 0$ este irá controlar a forma de segregação lateral de A na superfície. Em geral quanto maior for este valor maior a tendência de formação de “cluster” dos átomos A na superfície: ou seja, satisfazendo a eq. 1.3.2 para crescimento do tipo ilhas 3D [23].

Capítulo II: Materiais

Grande parte dos materiais usados na fabricação de dispositivos eletrônicos tem a estrutura de sólidos cristalinos ou cristais. Estes materiais normalmente são classificados de acordo com suas propriedades físicas. Um cristal perfeito é aquele que tem um arranjo regular e periódico de átomos ou íons, formado pela translação repetitiva de uma cela unitária. O ordenamento regular dos átomos ou íons é o arranjo que minimiza a energia eletrostática total do conjunto. Por essa razão, quando um material é fundido e depois resfriado lentamente, os átomos ou íons procuram as posições de menor energia e tendem a formar cristais.

A figura 10 mostra a estrutura de um cristal de cloreto de cério. Ela pode ser vista como formada por um grupo de íons de Cs^+ e de Cl^- , associado a cada ponto de uma rede cristalina. Os íons do grupo formam a base do cristal. A rede cristalina é uma abstração matemática, construída de pontos obtidos pela translação repetitiva dos pontos da célula unitária, definida por três vetores unitários \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . A rede cristalina do cloreto de cério é cúbica simples e sua célula unitária está mostrada na figura 10b. Também estão indicados na figura os vetores unitários e a base da estrutura do cristal. A base é composta de um íon Cs^+ na posição 000 e outro de Cl^- na posição $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (referidas ao comprimento a dos vetores unitários).

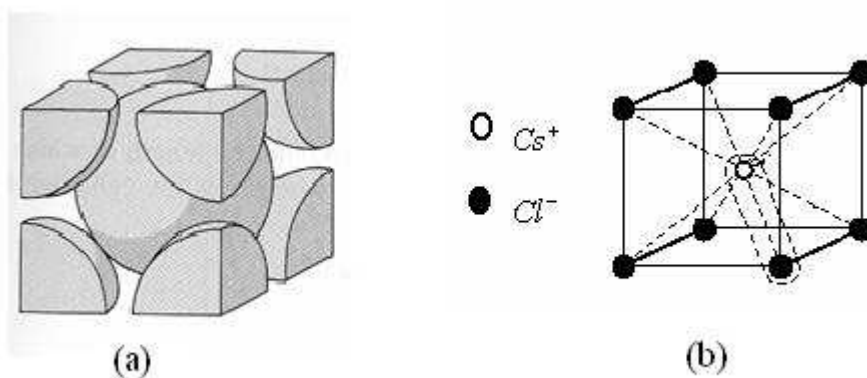


Figura 10: a) Estrutura cristalina do CsCl
b) Cella unitária do CsCl

Os planos e eixos que passam por pontos da rede cristalina são representados por três algarismos que caracterizam suas coordenadas, chamados índices de Miller. Para obter

os índices de um plano é preciso inicialmente determinar suas interseções com os eixos $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, da célula unitária. As interseções são então representadas por números p, q, r que exprimem suas coordenadas $p \vec{a}, q \vec{b}, r \vec{c}$ naqueles eixos. Os índices de Miller h, k, l são os menores números inteiros na mesma proporção de $\frac{1}{p}, \frac{1}{q}, \frac{1}{r}$. Para representar o plano, os índices são colocados entre parênteses (hkl) . O eixo perpendicular ao plano (hkl) é representado por $[hkl]$.

A figura 11 mostra os três planos e os três eixos mais importantes de uma rede cúbica. Veja que o plano paralelo ao eixo z e que intercepta os eixos x e y nos pontos $x = a$ e $y = a$ respectivamente, é caracterizado pelas interseções $p = 1, q = 1, r = \infty$ (figura 11a). Os recíprocos destes números dão os índices de Miller do plano, ou seja (110) . Note que como a rede cúbica é invariante em relação a rotações de 90° em torno do eixo z , o plano (110) é equivalente aos planos $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}0)$ e $(\bar{1}\bar{1}0)$, onde a barra acima do índice indica a interseção do lado negativo do eixo.

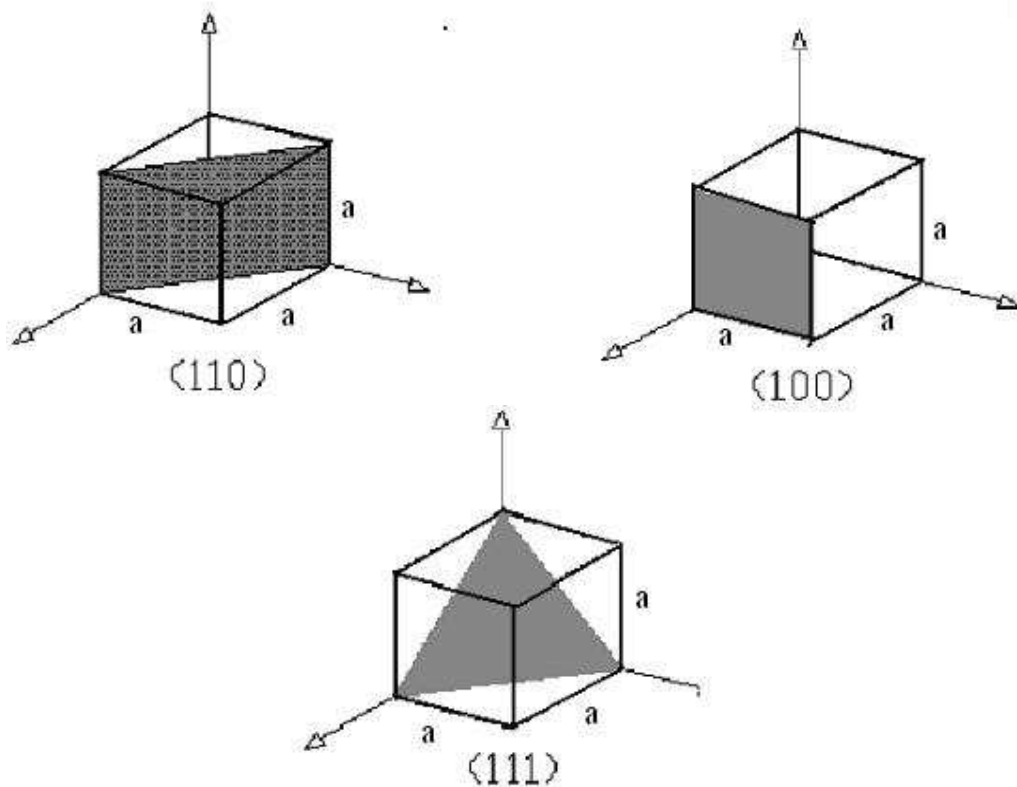


Figura 11: Orientação de planos cristalinos mais usadas.

Em geral muitas substâncias diferentes cristalizam-se com a mesma estrutura cristalina. Algumas estruturas são simples e são características de certos materiais importantes na eletrônica. A estrutura do CdTe é apresentada à seguir.

2.1 Telureto de Cádmi(CdTe)

O CdTe é um composto semiconductor do grupo II-VI que apresenta uma estrutura cristalina do tipo “zincblend” (com simetria tetraédrica). Esta estrutura é tratada como uma rede cúbica de face centrada (fcc) com uma base de dois íons deslocados ao longo do eixo (111) por $\left(\frac{a}{4} \frac{a}{4} \frac{a}{4}\right)$ onde a é o parâmetro de rede. No caso do CdTe o parâmetro de rede é 6,418Å.

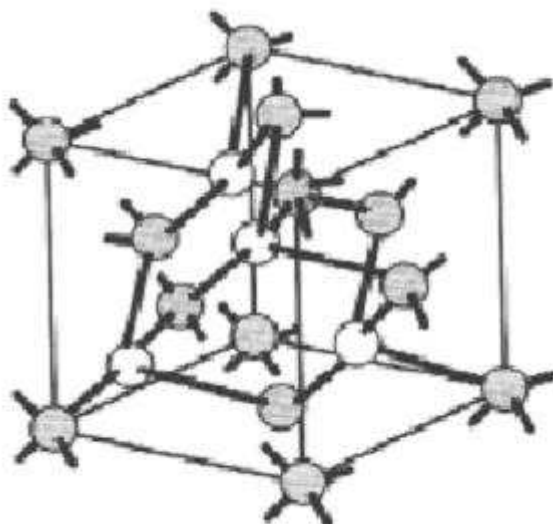


Figura 12: *Estrutura cúbica de face centrada do CdTe.*

O CdTe apresenta uma estrutura de bandas com gap direto, o que significa que o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência, o que o torna um eficiente emissor de luz.

Outra característica importante em qualquer material semiconductor é que o cristal apresente o menor número de impurezas ou defeitos.

Os semicondutores são úteis para aplicação em dispositivos à medida que suas propriedades possam ser modificadas significativamente pela adição de pequenas quantidades de impurezas ou outro tipo de defeito ao material. Entretanto, enquanto um

tipo de defeito pode tornar um semicondutor útil para fabricação de um dispositivo outro tipo pode inutilizá-lo.

A quantidade de defeitos para mudar as propriedades de um semicondutor é geralmente muito menor que um defeito por milhão de átomos. Como resultado a habilidade de controlar os defeitos em um material semicondutor determina onde e como ele pode ser usado em aplicações para dispositivos.

Controlar a quantidade e a natureza dos defeitos tipicamente envolve o desenvolvimento de um processo de crescimento de amostras relativamente livre destes. Então, a quantidade desejada de defeitos pode ser introduzida durante o processo de crescimento ou depois. Existe uma extensa literatura sobre o estudo de defeitos em semicondutor volumétrico. Em pontos quânticos, a influência desses defeitos é fundamental para a compreensão de suas propriedades ópticas e alteração da resposta do semicondutor frente aos “novos estados de energia”.

Frente ao que foi exposto no item 1.2.3; saber como se comporta o semicondutor em vácuo é outro ponto fundamental para se determinar a técnica a ser utilizada para sua fabricação e ter previsão da estrutura que será obtida. Para isso é feito um estudo do comportamento das ligas semicondutoras em função da temperatura e pressão.

O diagrama P-T para o CdTe [24] é mostrado na figura 13, onde a curva superior mostra a pressão parcial do cádmio em equilíbrio (eq) com CdTe sólido (s) em função da temperatura.

A curva inferior é o equivalente para a pressão Te_2 em equilíbrio com o CdTe sólido. Estas linhas são chamadas linhas-de-três-fases pois, o sólido o líquido e o vapor coexistem ao longo delas. Para pontos do lado de dentro apenas sólido e vapor coexistem e para pontos do lado de fora coexistem apenas líquido e vapor. As duas linhas tracejadas indicam os limites superior e inferior para as pressões parciais do cádmio em equilíbrio com o CdTe sólido. Retas similares podem ser desenhadas na curva inferior para as pressões limite do Te_2 em equilíbrio com o CdTe sólido.

O diagrama mostra que para uma grande faixa de temperaturas as curvas que representam as pressões parciais do Cd e do Te_2 se sobrepõem, o que é uma característica de compostos que sublimam congruentemente [25]. Isto, junto com o fato de que ambos os componentes possuem pressões de vapor relativamente altas, sugere o composto como um bom candidato à técnica de HWE. Na verdade no caso de dissociação dos elementos, é ainda necessário que, ao chegar no substrato, todos os constituintes sejam absorvidos e

recombinados na proporção certa para formar o composto desejado. Diferenças no coeficiente de adesão podem levar a precipitações e a compostos não homogêneos.

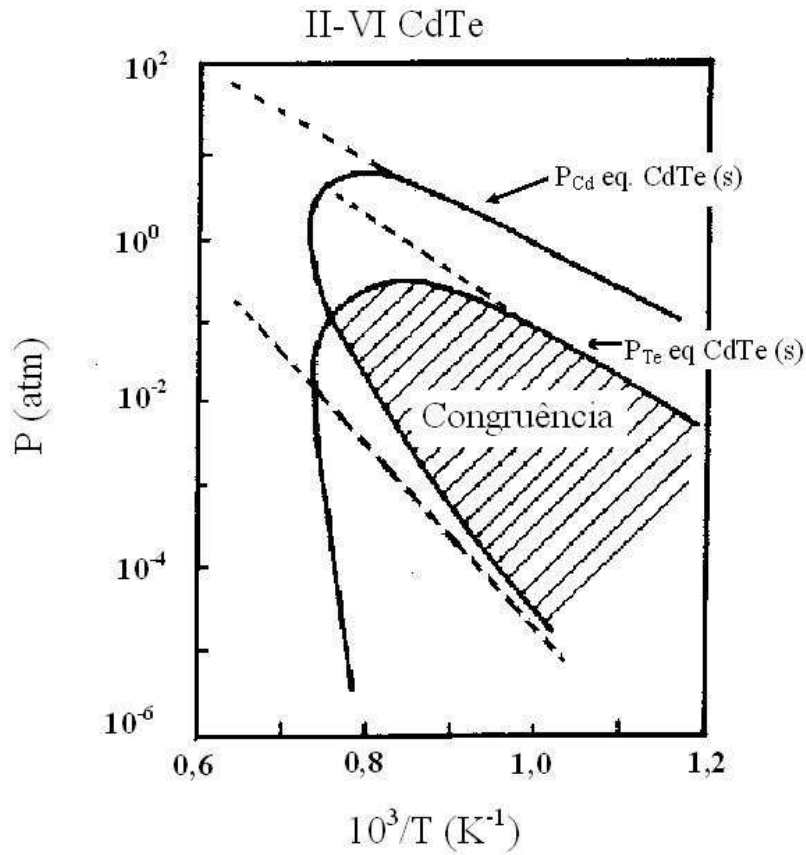


Figura 13: Diagrama de fase P - T para a liga CdTe. A parte hachurada indica a região de congruência.

Do exposto acima, conclui-se que o CdTe, bem como vários outros compostos do grupo II-VI, apesar de dissociar-se nos seus elementos constituintes quando aquecido, possuem uma larga faixa de temperaturas onde mostram características de congruência e altas pressões de vapor

2.2 Estruturas: Pontos quânticos

As técnicas epitaxiais permitem que se obtenha a deposição de várias camadas de materiais diferentes (energia de gap, dopagem e etc.) uns sobre os outros.

A diferença entre os estados eletrônicos de dois materiais cria uma barreira aos portadores. Se qualquer dimensão da estrutura se aproximar do comprimento de onda do elétron, efeitos quânticos surgirão.

Partindo de um cristal volumétrico (3D), cada dimensão pode ser diminuída para conceituarmos três classes de estruturas quânticas. Fazendo a estrutura fina ao longo do primeiro eixo resultará numa camada bidimensional o que chamamos de poço quântico. Ao reduzir uma segunda dimensão teremos uma estrutura unidimensional, ou seja, um fio quântico. E por último, se for diminuído o terceiro eixo chega-se ao ponto quântico (quantum dot), conforme mostra a figura 14.

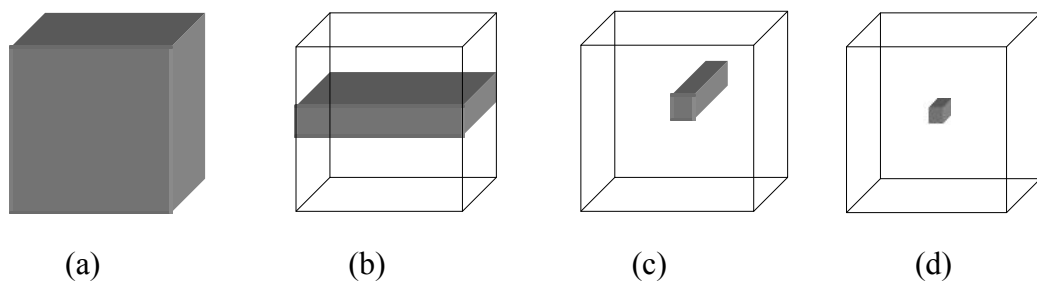


Figura 14: a) *Bulk (3D)* b) *Poço quântico (2D)* c) *Fio quântico(1D)* d) *Ponto quântico (0D)*.

As propriedades de absorção de radiação e transporte elétrico são controladas pelos valores da densidade de estados do sistema considerado.

O confinamento quântico altera os estados de energia que um elétron pode ocupar em um material semiconductor. No caso do semiconductor 3D, a densidade de estados varia de um modo contínuo. Porém quando se coloca uma barreira de potencial limitando os seus movimentos, verifica-se que ocorre uma discretização na densidade de estados de energia permitidos como pode ser observado na figura 15.

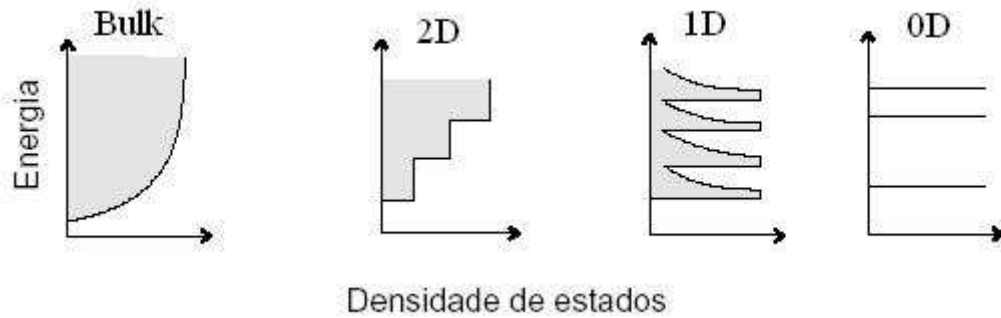


Figura 15: *Confinamento de energia em semicondutores 3D, 2D, 1D e 0D respectivamente.*

Existem muitos aspectos que levam ao interesse de obter e estudar o comportamento de pontos quânticos: Primeiro, o confinamento de elétrons dentro de um ponto quântico produz interessantes propriedades eletrônicas. As principais aplicações incluem, lasers e fotodetectores com novas propriedades assim como alta eficiência e larga faixa de frequência de operação [26, 27].

Em segundo lugar, reduzir o tamanho característico dos dispositivos eletrônicos é um objetivo contínuo e portanto, a fabricação de dispositivos baseados em pontos quânticos poderia permitir uma redução ainda maior que as obtidas com os depósitos atuais.

Tipicamente, utiliza-se de processos baseados em litografia que são difíceis e dispendiosos e que em geral introduzem uma camada de defeitos na superfície [26]. A auto formação é uma boa alternativa em relação aos métodos convencionais de produção de estruturas de dimensões reduzidas, principalmente nanoestruturas pois elas se formam espontaneamente, o que reduz a quantidade de defeitos superficiais.

Freqüentemente o termo “ilha” é utilizado na discussão da formação de pontos quânticos. Este é o nome mais geral, se referindo a pequenas estruturas com tamanho finito em todas as direções espaciais, mas não necessariamente pequeno para produzir efeitos quânticos.

Sobre condições apropriadas, o crescimento epitaxial de filmes ultra-finos semicondutores resultam na formação de um conjunto de ilhas tridimensionais.

Capítulo III: Métodos Experimentais.

3.1 O Sistema de Crescimento

De uma maneira geral, podemos definir um sistema de vácuo como um dispositivo capaz de manter um recipiente sob pressão inferior à pressão atmosférica. Os dispositivos responsáveis pela baixa pressão são as bombas de vácuo. Nosso sistema HWE trabalha em uma pressão na faixa de 10^{-7} Torr. A figura 16 mostra um esquema do sistema de crescimento, utilizado para o crescimento de nossas amostras.

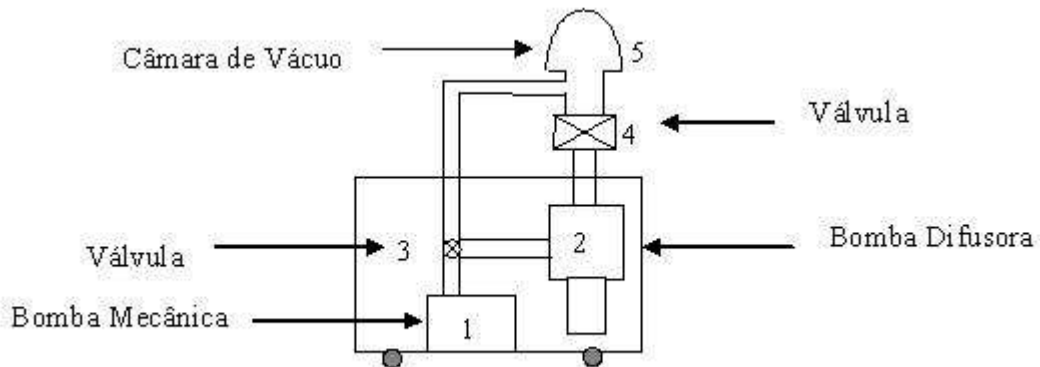


Figura 16: Esquema do sistema de vácuo usado no sistema de HWE.

No início do processo de vácuo, a bomba mecânica é acionada e a válvula 4 permanece fechada. A válvula 3 é aberta permitindo que a bomba mecânica reduza a pressão da câmara a até aproximadamente 10^{-3} Torr. Durante este procedimento a bomba difusora está sendo aquecida e ao atingir a temperatura ideal para operar a válvula 3 é fechada e a válvula 4 é aberta automaticamente. Assim, a bomba difusora passa a operar, baixando a pressão na câmara de vácuo até 10^{-7} Torr, aproximadamente.

É bom ressaltar que a válvula 3 tem dupla função, quando ela deixa a bomba mecânica fazer vácuo na câmara ela está fechada para a bomba difusora e ao fechar a câmara ela abre a bomba difusora deixando a bomba mecânica trabalhar em série com a difusora.

Na câmara de vácuo existem dois fornos independentes um para o substrato e outro para a fonte. Cada forno possui seu controle independente de temperatura e podem operar em temperaturas até de 550°C . Os fornos usados no nosso sistema foram construídos e caracterizados no nosso laboratório num trabalho anterior a este.

Entre os dois fornos é colocado um obturador, que permite proteger o substrato enquanto os fornos são aquecidos e ainda não atingiram as temperaturas de trabalho ideais. No início do crescimento o obturador é aberto, e após o tempo programado de crescimento, é fechado. Na figura 8 está ilustrada a câmara de vácuo e a disposição dos fornos e do obturador.

O controle de temperatura é de grande importância, porque a temperatura da fonte controla diretamente a taxa de evaporação e a temperatura do substrato é responsável pela qualidade das camadas crescidas, sendo este feito por um controlador digital que oferece uma precisão de 1°C.

No intervalo entre um crescimento e outro, o forno do substrato passa por um processo de aquecimento, no qual ele é aquecido até uma temperatura de aproximadamente 500°C. O objetivo deste processo é fazer uma limpeza; pois após cada crescimento, ficam resíduos de CdTe em volta do forno e estes resíduos devem ser retirados antes do crescimento seguinte. O tempo gasto neste processo é de aproximadamente uma hora.

3.2 Preparação do Substrato

Os substratos são obtidos a partir de discos de silício tipo P. Estes discos são cortados em quadrados de 0,7 cm de lado para sua perfeita adaptação ao suporte que se encontra no interior do forno. Depois de cortado o substrato passa por um processo de limpeza, sendo mergulhado numa solução aquosa de HF a 2% por dois minutos e lavado com água deionizada.

Este procedimento remove a camada de óxido e hidrocarbonetos da superfície do substrato e cria terminações de hidrogênio estáveis, que o protegem da oxidação pelo ar.

Depois de limpo o substrato é colocado no forno, a câmara é fechada e as bombas de vácuo são acionadas. Quando a pressão atingir um valor favorável à epitaxia é feito um tratamento térmico no substrato antes do crescimento, que consiste em um aquecimento a 500°C por um tempo de quinze minutos. Este procedimento tem dado bons resultados para o crescimento de camadas de CdTe monocristalinas sobre Si(111) [10].

3.3 Caracterização por AFM

Existem varias técnicas para observação de detalhes ampliados de superfícies, como, por exemplo, com lentes usando um microscópio ótico, inventado no século XVIII. No século passado, foram desenvolvidos métodos de visualização baseados em feixes de íons ou de elétrons, mas a idéia dos microscópios de sonda é bem diferente.

Os instrumentos óticos possuem a limitação do comprimento da luz visível dada pelo critério de difração de Rayleigh e o microscópio eletrônico de varredura SEM (Scanning Electron Microscope), capaz de trabalhar apenas em vácuo, pode resolver escalas nanométricas, mas pode também ter efeitos destrutivos para a amostra. Além disso, um SEM não é capaz de dar uma boa informação sobre profundidade.

Microscópio de varredura por sonda, ou SPM (Scanning Probe Microscope) é o nome utilizado para um grupo de instrumentos compostos basicamente por uma sonda sensora, cerâmicas piezoelétricas para posicionar o objeto ou amostra e fazer varreduras, circuitos de realimentação para controlar a posição vertical da sonda e um computador utilizado para fazer o controle automático do sistema, armazenar dados e converter em imagens por meio de softwares específicos.

Há diversos tipos de microscópios por sonda, tais como: o de tunelamento ou STM (Scanning Tunneling Microscope), o de campo próximo ou SNOM (Scanning Near-Field Optical Microscope), o de força atômica ou AFM (Atomic Force Microscope) e outros derivados. Aqui será dada ênfase ao AFM, que foi aquele utilizado nas medidas que serão apresentadas logo mais nos resultados.

O STM foi inventado por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, da IBM de Zurich, em 1981 e foi o primeiro instrumento capaz de gerar imagens reais de superfícies, com resolução atômica. Seus inventores ganharam o prêmio Nobel de Física em 1986 devido à sua grande importância na pesquisa atual.

No STM, o sensor de tunelamento mede a corrente que passa entre a amostra e a sonda metálica posicionada quase tocando a superfície da amostra (que deve ser condutora). Quando a distância sonda-amostra é aproximadamente de 10\AA , os elétrons da amostra começam a tunelar na direção da sonda ou vice-versa, dependendo da polaridade da voltagem aplicada entre a sonda e a amostra.

A corrente varia com a distância entre elas, sendo diretamente proporcional à voltagem aplicada e exponencialmente proporcional a distância de separação entre a amostra e a sonda.

A partir de uma modificação no microscópio de tunelamento, combinado com um perfilômetro (aparelho usado para medir rugosidade em escalas microscópicas) Binnig, Quate e Gerber, desenvolveram o AFM em 1986.

Na figura 17 tem-se um esquema de um aparelho de AFM, onde se pode observar um feixe de laser incidindo sobre uma ponteira e sendo refletido. O raio refletido incide sobre um 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.

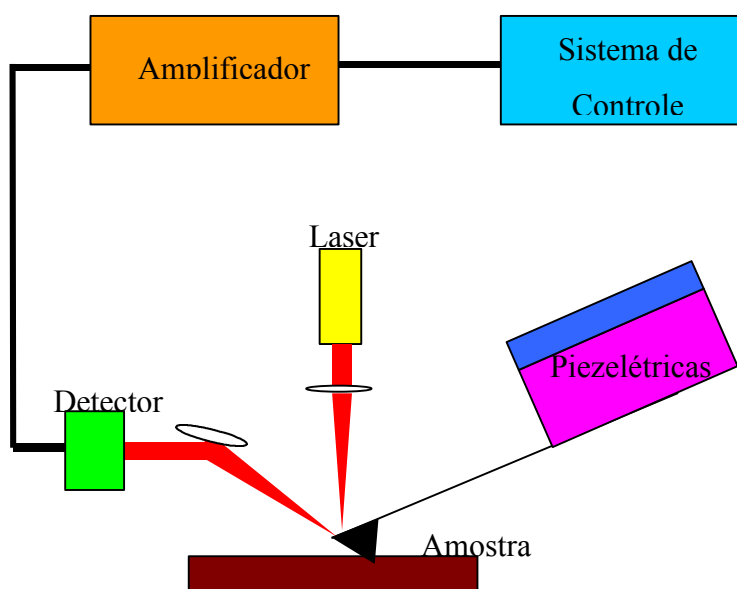


Figura 17: Esquema de um equipamento de AFM.

O AFM pode ser operado de diversos modos, entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. Os modos de fazer as imagens, também chamados de modos de varredura, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (que chamaremos de ponteira) e a amostra, ao tipo de interação sonda-amostra e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada.

A ponteira é apoiada num suporte chamado cantilever que pode ter forma de V ou de haste, em geral retangular. A força que a amostra exerce sobre a ponteira é determinada pela deflexão do cantilever, dada pela lei de Hooke $F = -k x$, sendo x o deslocamento do cantilever e k a sua constante de mola própria, determinada pelas características de

construção. O cantilever possui duas propriedades importantes: a constante de mola e sua frequência de ressonância. A primeira determina a força entre a ponteira e a amostra quando estão próximas e é determinada pela geometria e pelo material utilizado na construção do cantilever. E a segunda será discutida mais tarde.

O AFM opera, medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a forças atrativas existentes na região, como as forças de Van der Waals. Esta atração aumenta até que a ponteira aproxima-se muito da amostra e os átomos de ambas ficam tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstroms. Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar, veja a figura 18.

A grande vantagem do AFM sobre o STM é que permite estudar não apenas materiais condutores, mas também todo tipo de material isolante, já que o método não utiliza corrente de tunelamento para produção de imagens.

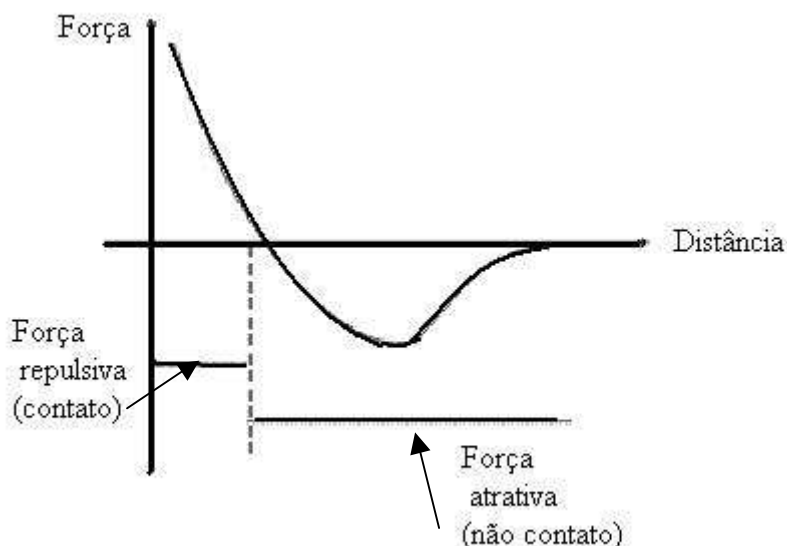


Figura 18: Força de interação entre amostra e ponteira em função da separação entre elas.

A tentativa de classificação de forças é bem extensa. Por exemplo, as forças intermoleculares podem ser classificadas em três categorias, forças de origem puramente eletrostáticas, forças de polarização e forças de natureza quântica.

Sendo as últimas que dão lugar às ligações covalentes incluindo as interações de transferência de cargas e às interações repulsivas de intercâmbio, devido ao princípio de exclusão de Pauli e estas são as que equilibram as forças atrativas a distâncias muito curtas. Esta classificação não é rígida e, por exemplo, nela não estão incluídas as forças magnéticas pois, se comparadas com as anteriores, são muito fracas.

Certas forças, como as de Van der Waals, não se enquadram dentro deste tipo de classificação pois elas são forças intermoleculares atrativas de longo alcance e repulsivas de curto alcance.

As forças de Van der Waals já foram estudadas experimentalmente durante muito tempo antes da invenção dos microscópios de varredura com sonda. Para isto, foram utilizados aparelhos como o “*surface force apparatus*”, instrumento mecânico que utiliza interferometria para medir distâncias cuja resolução chega a 10^{-8} Newtons. Para este tipo de medida, o AFM é capaz de conseguir resolução de 10^{-10} Newtons.

Em condições ambiente (no ar a temperatura ambiente), existirá sempre uma pequena camada de contaminação, cobrindo a superfície da amostra. Ela é composta por contaminantes do ar ambiente ou restos produzidos durante a preparação da amostra, os quais preenchem as irregularidades da superfície. A espessura desta camada pode variar entre 25 e 500 Å, dependendo da umidade ambiente [28].

Quando a ponteira se move na direção da superfície da amostra contaminada, numa certa altura ela é puxada fortemente para dentro da camada, por atração de capilaridade. Portanto, as forças atrativas são muito mais fortes quando existe camada de contaminação do que quando não há. O efeito disto pode também ser visto quando a ponteira é retraída da superfície. A atração de capilaridade tende a segurar mais fortemente a ponteira. Então, a uma dada distância, as forças podem ser menores quando a ponteira se move na direção da amostra, do que no sentido contrário.

O aspecto da ponteira é fundamental para fazer uma imagem, pois na realidade a imagem será a resultante das formas da ponteira e da amostra. Uma ponteira grossa, de raio grande e baixa relação entre comprimento e o raio ou diâmetro (*razão de aspecto*) terá uma grande área de interface com a camada de contaminação, resultando em forças atrativas muito grandes. Uma ponteira fina, de alta relação, terá uma menor área de interface com a

camada de contaminação e, portanto, menor atração de capilaridade da amostra. Uma ponteira fina poderá, ainda, entrar e sair mais facilmente da camada de contaminação.

A amostra também afeta a adesão entre ela e a ponteira. Algumas amostras são mais suscetíveis a uma maior contaminação do que outras. É preciso levar em conta ainda que algumas amostras desenvolvem com facilidade cargas elétricas estáticas. Eletricidade estática sobre a superfície da amostra pode ter efeito significativo sobre sua interação com a ponteira, dificultando a produção de uma boa imagem.

A relação entre força e distância também pode depender da dureza da amostra. Uma amostra mole pode deformar-se como resultado das forças exercidas pela ponteira

No modo de AFM contato, usa-se cantilevers muito leves e com baixas constantes de mola. O componente mais importante do AFM é, sem dúvida, o cantilever. São necessárias grandes deflexões para atingir alta sensibilidade. Portanto, a mola deve ser tão macia quanto possível. Por outro lado, é preciso uma alta frequência de ressonância para minimizar a sensibilidade a vibrações mecânicas, especialmente quando se está fazendo a varredura. Como a frequência de ressonância do sistema massa-mola é dada por:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad \text{eq. 3.3.1}$$

Onde m é a massa efetiva que carrega a mola. É claro que um grande valor de ω_0 para uma mola relativamente mole (k pequeno) pode ser conseguido mantendo pequena a massa m e, portanto, a dimensão do sensor deve ser tão pequena quanto possível. Estas considerações levam diretamente à idéia de utilização de técnicas de micro fabricação para produção de *cantilevers*.

As imagens de SPM derivam da combinação da superfície da amostra e da ponteira utilizada. Um bom entendimento da interação amostra-ponteira é importante para saber avaliar as imagens resultantes. Para isto, não é apenas necessário conhecer o material do qual a amostra é feita, mas também a geometria e a composição da ponteira.

Tem se muitos tipos de ponteiros como as piramidais, cuja base é quadrada, feitas de nitreto de silício e razão de aspecto, definida como razão entre largura e altura, de aproximadamente 1/1. As ponteiros feitas por deposição química geralmente são crescidas sobre as ponteiros piramidais, elas são muito finas e tem uma razão de aspecto de 10/1. As ponteiros piramidais gravadas são vendidas comercialmente, e são trabalhadas com ácido de forma que suas extremidades fiquem muito agudas. As ponteiros assim feitas possuem raios da base de 3 a 6 μm e alturas de 10 a 20 μm , resultando em uma razão de aspecto de 3/1. Os raios das extremidades são de aproximadamente 200 Å .

O silício é frequentemente utilizado para fazer ponteiros sobre cantilevers ressonantes, isto é, para usar com modulação em não contato. Em contato, as ponteiros cônicas quebram mais facilmente que as piramidais. Estas ponteiros feitas de silício têm a vantagem ainda de que podem ser dopadas para fazê-las condutoras tornando-as mais versáteis. Elas podem ser utilizadas, por exemplo, para fazer microscopia de força elétrica ou para prevenir cargas não desejadas na ponteira e na amostra.

A resolução lateral em uma imagem de AFM está determinada pelo espaçamento da medida e pelo raio mínimo da ponteira.

Considerando uma imagem que tenha 500 x 500 pontos de dados para uma varredura de 1 μm x 1 μm teremos uma medida de passo e, portanto, uma resolução lateral de $1\mu\text{m}/500 = 10^4 \text{ \AA}/500 = 20\text{ \AA}$. A ponteira mais fina que pode ser encontrada no mercado pode ter um raio da ordem de 50 \AA . Devido a área de interação entre a ponteira e a amostra ser uma fração do raio da ponteira, este tipo de ponteira fornece uma resolução lateral de 10 a 20 \AA .

No AFM, a dependência da deflexão do *cantilever*, com a distância entre ponteira e amostra é mais fraca que no STM e, portanto, vários átomos da ponteira interagem simultaneamente com vários átomos da amostra. No AFM cada átomo da ponteira que participa na imagem "vê" a amostra como uma rede periódica. Devido ao fato de cada átomo da ponteira estar localizado em posição diferente, cada um interage com uma rede diferente e a imagem que temos é uma superposição do que é visto por cada átomo.

3.3.1 Operação do AFM sem modulação

Há dois métodos para medir as forças entre o *cantilever* e a amostra, que dependem se o *cantilever* está sendo modulado ou não. No AFM sem modulação, um sensor detecta a deflexão do *cantilever*. A força aplicada sobre a amostra pela ponteira é calculada pela lei de Hooke.

Este método é muito sensível a asperezas na superfície da amostra. Entretanto, tem a desvantagem de que o *cantilever* pode esquentar, mudando sua reflexão. Por isso, usa-se, em geral, laser de HeNe que garante aquecimento desprezível. Quando o *cantilever* se move, devido a mudanças na topografia da amostra, a luz que ele reflete se move sobre o fotodetector. O quanto o *cantilever* se moveu pode ser calculado a partir da diferença na intensidade de luz nos setores do fotodetector.

As mudanças na saída do fotodetector são utilizadas para ajustar uma cerâmica piezelétrica na direção vertical z, cujo valor é registrado em função das coordenadas (x,y), para depois ser traduzido em topografia z(x,y). As coordenadas x,y também são monitoradas através de voltagens aplicadas nas cerâmicas piezelétricas colocadas nos drives x e y do scanner, assim como em z.

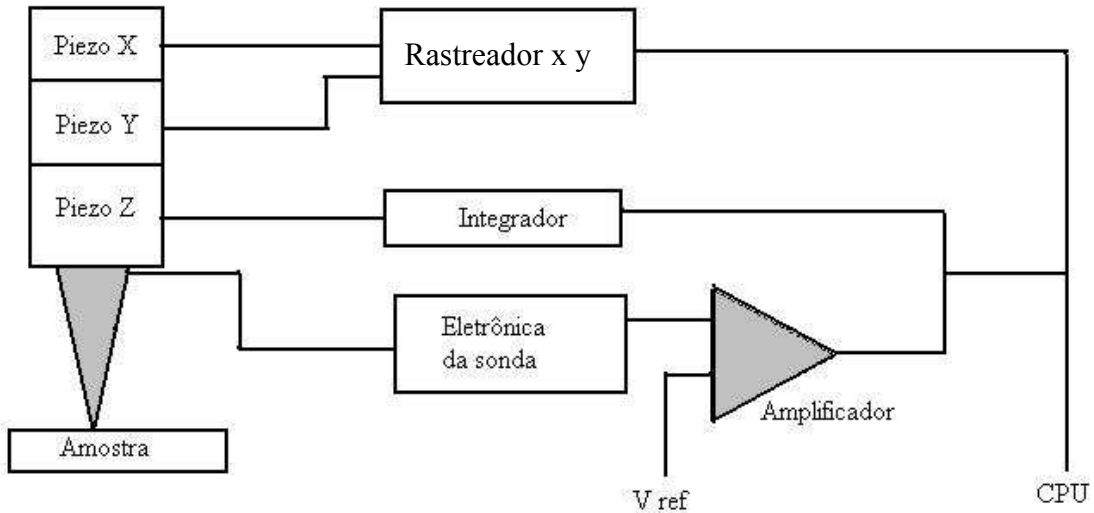


Figura 19: Componentes básicos de um microscópio de força atômica.

Cada tipo de cerâmica possui um único coeficiente de expansão que permite calcular a distorção produzida pela aplicação de um potencial. Os coeficientes variam de 1 a 3000 Å/Volt. Assim, as cerâmicas permitem a localização exata da ponteira. Por exemplo, se o coeficiente é 1 Å/V, a cerâmica irá se expandir 0,1 Å se aplicarmos 100 mV. O processo é realizado por meio de um circuito de realimentação acoplado às cerâmicas, com o objetivo de obter um mecanismo de posicionamento. A figura 19 mostra um esquema do circuito.

3.3.2 Operação do AFM com modulação

Modular significa introduzir modificações de alguma propriedade ou grandeza, utilizando um sinal de uma certa frequência (em geral, alta). Nesta técnica, modula-se a frequência do cantilever, geralmente, montando na sua base uma cerâmica piezolétrica, a qual é submetida a uma voltagem de corrente alternada capaz de causar oscilação. A relação entre a oscilação da entrada e a do cantilever depende de sua frequência de oscilação ressonante. Um modo muito usado é o de contato intermitente ou tapping mode .

Neste modo de operação o cantilever é obrigado a oscilar a uma frequência próxima de sua frequência de ressonância enquanto é feita a varredura sobre a amostra. A ponteira é aproximada da amostra até que ela comece a fazer contato intermitente (Tap) sobre a superfície. Este modo tem a vantagem de permitir a realização de imagens de amostras de materiais que não aderem muito bem ao substrato, pois, com ele pode-se reduzir (e até eliminar) a influência das forças laterais aplicadas à amostra operando em contato.

O contato intermitente causa diminuição da amplitude de oscilação como se mostra na figura 20.

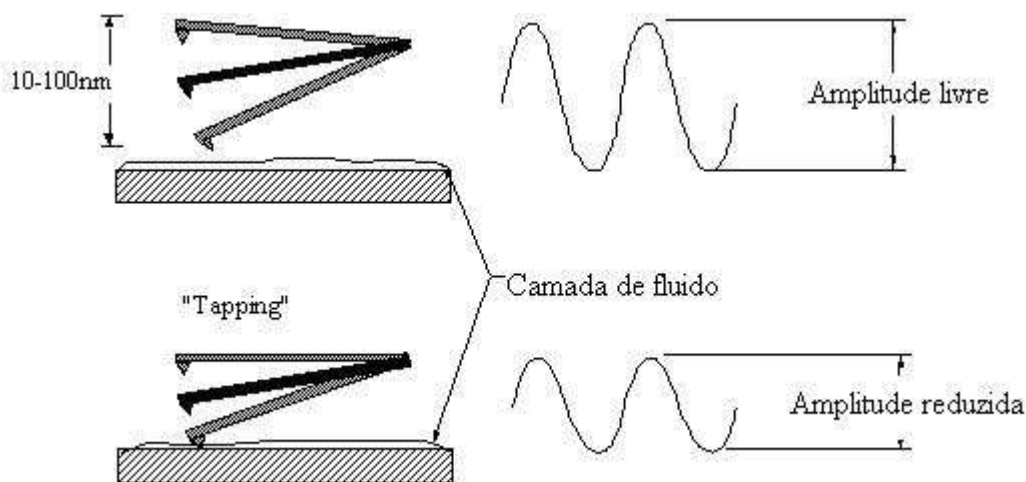


Figura 20: *Variação da amplitude de oscilação em função da aproximação ponteira-amostra.*

O cálculo dos efeitos de uma força externa sobre o movimento oscilatório do cantilever é feito sabendo que ele se comporta como um oscilador harmônico clássico.

O controlador é um sistema que realiza a realimentação ajustando a separação entre a ponteira e a amostra para manter a amplitude de oscilação constante durante a varredura. Como o contato com a amostra é apenas intermitente, a ponteira faz um atrito desprezível sobre a amostra e, portanto, não há danos provenientes de forças laterais. Além disso, a

amplitude de oscilação é fixada suficientemente alta de tal forma que quando a ponteira bater na superfície, o cantilever tenha força restauradora suficiente para que a ponteira não fique presa na camada de contaminação. A força da batida no tapping é menor que se pode imaginar, porque a amostra necessita absorver apenas a energia adicional que o cantilever ganha em cada ciclo.

A cada ciclo a ponteira toca a amostra e as mudanças na amplitude e na fase do cantilever causadas por esta interação são utilizadas para produzir a imagem. Os danos causados a amostra em uma varredura tapping podem ser calculados pelo trabalho feito durante o período de contato e pela energia dissipada sobre a amostra. Os resultados são de certa forma intuitivos, as grandezas dependem fundamentalmente das mudanças de amplitude de oscilação, da extremidade da ponteira e da dureza do cantilever. Então, quanto mais fina é a ponteira e mais duro o cantilever maiores são os danos nas amostras.

Muitas outras formas de operação podem ser usadas em AFM, mas não foram abordadas aqui ficando para uma ocasião oportuna.

Capítulo IV: Resultados e Conclusão

4.1 Resultados

Os experimentos realizados para a formação de pontos envolveram um crescimento heteroepitaxial sendo o processo controlado pelo tempo e temperatura de crescimento.

As amostras foram crescidas a uma taxa contínua de $0,02 \text{ \AA/s}$ e o controle da quantidade de material depositado nas diferentes amostras foi feito variando o tempo de deposição. A taxa de crescimento foi determinada a partir de filmes espessos; através da espessura destes filmes e tempo de crescimento [29].

Devido as grandes diferenças entre o substrato de Si e as camadas de CdTe, tais como, no parâmetro de rede $\frac{\Delta a}{a} = 19\%$, no coeficiente de expansão térmica $\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = 46.9\%$, na estrutura cristalina e na polaridade (Si não polar e CdTe polar), é esperado que o CdTe crescido sobre Si siga o modo de Volmer-Weber, com nucleação e crescimento tridimensional (3D) com formação de ilhas [30]. Realmente, este é o comportamento observado, pois se obtêm ilhas de CdTe com altura bem superior a uma monocamada (ML) com uma quantidade de material evaporado que seria suficiente para menos de uma monocamada. Este fato é confirmado pelas imagens de AFM mostradas na figura 21. As marcas claras observadas na imagem são pontos quânticos de CdTe na superfície do substrato.

Esta amostra foi crescida a 250°C e o montante de material evaporado é de $2,2 \text{ \AA}$ correspondendo a apenas $0,6 \text{ ML}$ de CdTe na superfície do substrato. A altura das ilhas chega a 5 nm . A formação de ilhas isoladas é observada para todas as amostras investigadas independente da temperatura do substrato e também da taxa de crescimento.

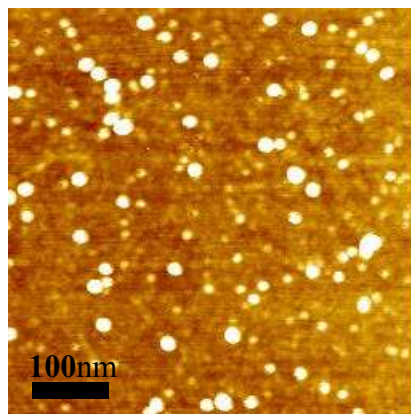


Figura 21: Imagem de AFM de uma amostra com $0,6 \text{ ML}$ de CdTe crescida sobre Si(111)

Seguindo os resultados iniciais, a figura 22 mostra imagens de AFM de três amostras crescidas a 200°C com diferentes tempos de deposição.

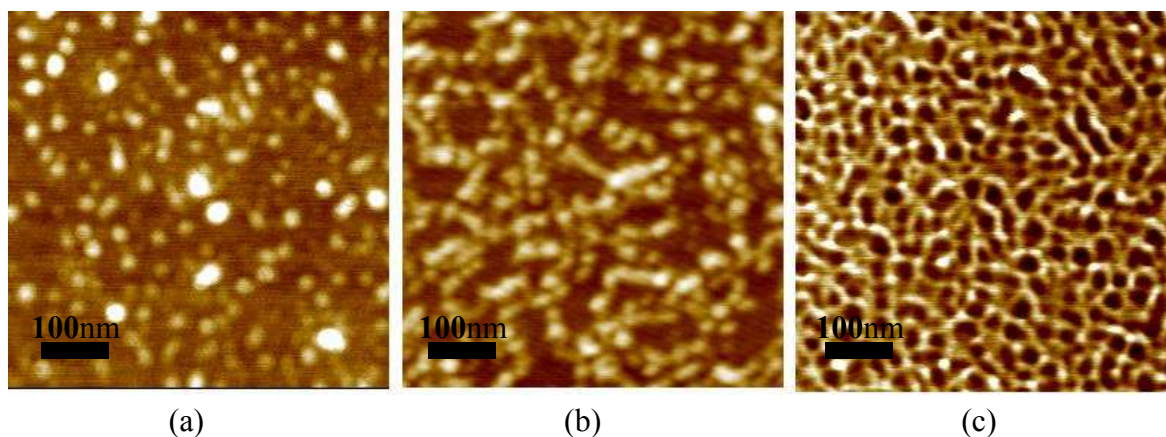


Figura 22: Imagem de AFM de três amostras de CdTe crescidas a 200°C com diferentes tempos de crescimento: (a) 5 min. (b) 10 min. e (c) 20 min.

Na figura 22a pontos individuais são distribuídos sobre a superfície lisa do substrato, porém o material evaporado seria suficiente para depositar um fino filme de CdTe com 6 Å de espessura, o equivalente a 1,6 ML. Nas amostras seguintes o material evaporado corresponde a 3,2 e 6,4 monocamadas, mostradas nas figuras 22b e 22c respectivamente.

As ilhas crescem e começam a se unir, formando em alguns casos estruturas 1D (quantum wire). Na terceira amostra as ilhas já cobrem boa parte do substrato. Se o crescimento for levado adiante, as ilhas cobrirão a superfície do substrato totalmente formando uma camada epitaxial de CdTe homogênea, mas que certamente apresentará uma alta densidade de defeitos originados na junção das ilhas individuais. A figura 23 mostra uma camada de CdTe com aproximadamente 1 μm de espessura. É possível observar as pirâmides características da estrutura cúbica orientada na direção (111), mostrando que a camada de CdTe segue a orientação do substrato de Si. Este resultado foi também confirmado por difração de raios-x.

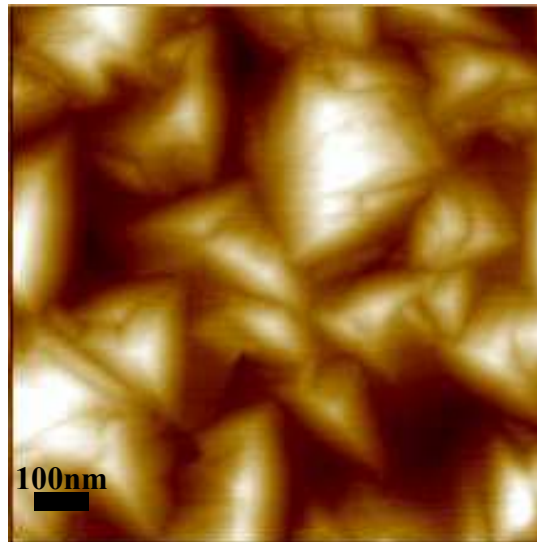


Figura 23: Filme espesso de CdTe crescido sobre Si.

A área de substrato coberta pelas ilhas de CdTe cresce com o tempo de crescimento e o mesmo comportamento é observado para as outras séries, crescidas a 250°C e 300°C. O efeito do tempo de crescimento sobre a cobertura do substrato pode ser visto na figura 24. Os símbolos são os pontos experimentais; para as temperatura de substrato iguais a 200°C(□), 250°C(□) e 300°C(□) e as linhas sólidas são as curvas de ajuste dos dados. Embora o número de pontos experimentais seja reduzido, podemos observar claramente uma relação que obedece a uma lei de potência. Tais relações de lei de potência são esperadas para sistemas sujeitos a um mecanismo de nucleação e crescimento mediado por difusão [31]. Este modelo teórico recebe o nome de modelo de ilhas pontuais e prediz uma lei de potência com um expoente de 0.67 para cinética de crescimento de cada uma das ilhas individuais. Entretanto, este comportamento deveria ser observado apenas durante o regime de nucleação, que deveria se estender a coberturas do substrato menores que 10%. Os dados aqui apresentados se estendem a uma grande área de cobertura, quando as ilhas já começam se unir, no regime conhecido como fase de agregação.

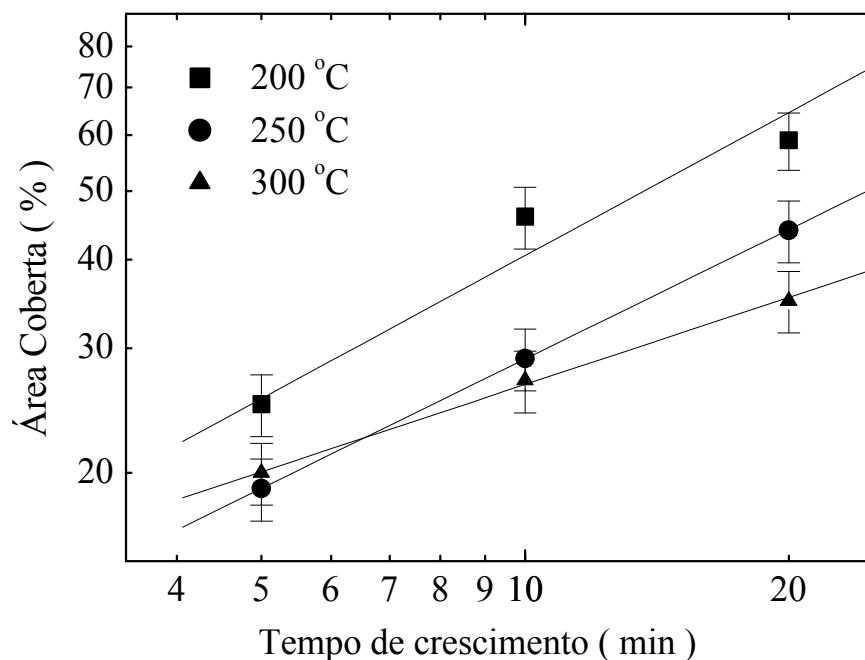


Figura 24: Gráfico Log-log da área de substrato coberta em função do tempo de crescimento para três temperaturas do substrato: (■) 200°C, (●) 250°C e (▲) 300°C. As linhas são os ajustes dos dados experimentais.

O valor do expoente medido para as séries crescidas a 200°C e 250°C é aproximadamente 0,6, muito próximo do valor previsto pelo modelo de ilhas pontuais. Para a série crescida a 300°C o expoente é bem menor, por volta de 0,4.

A redução deste expoente com a temperatura, que não é prevista pelo modelo de ilhas pontuais, pode ser explicada como um aumento na taxa de reevaporação de CdTe à medida que a temperatura aumenta, provocando um decréscimo na quantidade de CdTe que é incorporado às ilhas.

A partir destes resultados está claro que mais amostras serão necessárias, principalmente na região de baixa cobertura, para chegar a uma conclusão acerca da dinâmica do regime de crescimento deste sistema. Entretanto o modelo de ilha pontual é um bom ponto de partida se for incluída a dependência com a temperatura dos principais parâmetros envolvidos: o coeficiente de difusão e a taxa de adsorção.

A influência da temperatura de crescimento sobre o processo de nucleação pode ser vista nas imagens de AFM mostradas na figura 25 onde se vê a morfologia das amostras crescidas em cinco minutos, correspondendo a 1,6 ML de CdTe depositado. As temperaturas de crescimento foram 200°C, 250°C e 300°C para as figuras 25 (a), (b) e (c) respectivamente.

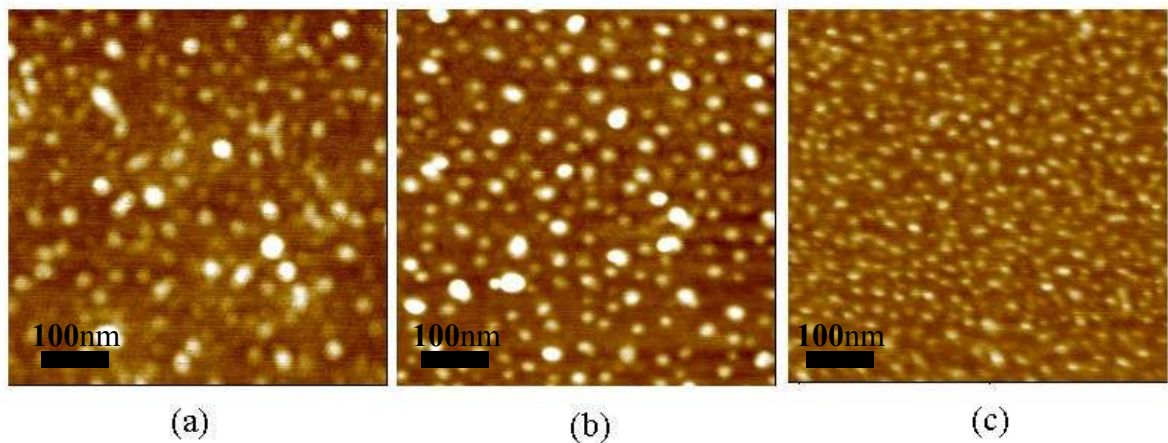


Figura 25: Imagem de AFM para amostras crescidas em 5 min a diferentes temperaturas : (a) 200 °C, (b) 250 °C, and (c) 300 °C.

Todas as amostras exibem claramente pontos quânticos isolados e está visível também que a densidade de pontos cresce com a temperatura do substrato. Quanto ao tamanho, todas as amostras mostram uma distribuição de diâmetros com 2 tamanhos, que pode ser ajustada por gaussianas duplas, como mostra a figura 26. Com o aumento da temperatura de crescimento, a distribuição se desloca para diâmetros menores, o número de pontos pequenos aumenta e o de pontos maiores diminui. A largura de ambos os picos se reduz ao mesmo tempo em que se observa um decréscimo na diferença de tamanho entre os dois tipos de pontos. Como consequência o diâmetro dos pontos é mais uniforme para temperaturas do substrato mais altas.

A razão de aspecto, definida como a razão entre o diâmetro e a altura dos pontos, é aproximadamente constante e igual a 0,05 para todas as amostras. Deve-se mencionar que esta distribuição de tamanho com dois picos é uma característica comum, observada para certas condições de crescimento, em muitos sistemas que obedecem ao modo SK, como InP/GaInP, Si/Ge e PbSe/PbTe [32, 33, 34].

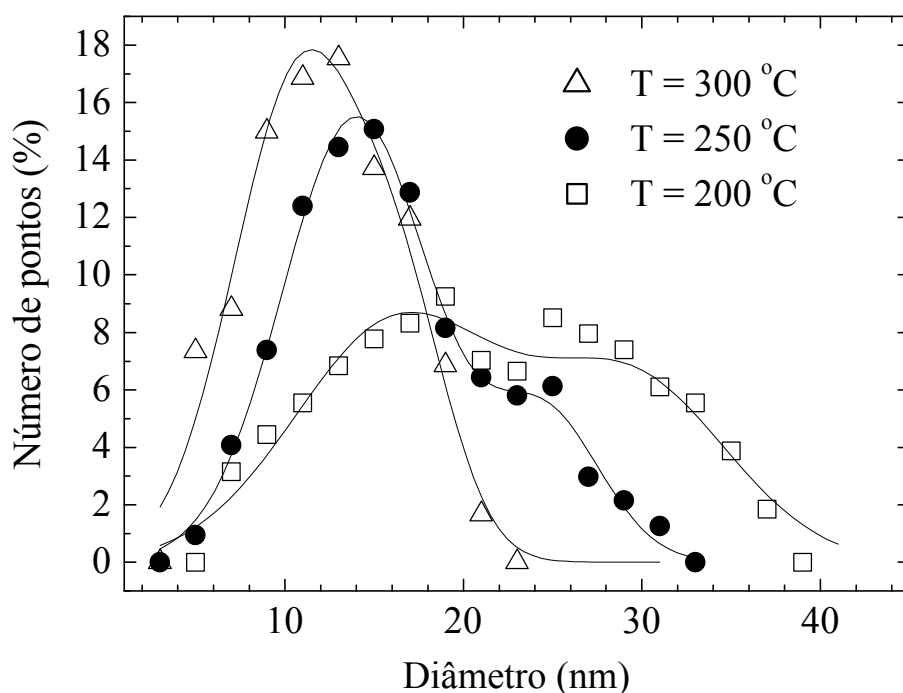


Figura 26: *Distribuição de tamanhos para as três amostras mostradas na figura 21. As linhas sólidas são gaussianas ajustadas aos dados experimentais.*

A densidade e o diâmetro dos pontos, em função da temperatura do substrato, estão mostradas na figura 27. A linha sólida é um ajuste para a densidade de ilhas, mostrando um crescimento exponencial em função da temperatura e a linha pontilhada é o ajuste do diâmetro médio das ilhas, onde podemos observar um decréscimo exponencial de tamanhos com a temperatura.

Sendo o número de pontos muito reduzido não podemos assegurar o comportamento exponencial, a não ser que mais amostras sejam crescidas, portanto apenas a tendência geral é observada. Entretanto, esta tendência observada é um dado bastante importante porque tanto o comportamento do diâmetro quanto o da densidade das ilhas observados em nossas amostras é o oposto daquele observado para QDs de InAs/GaAs, InP/GaP e Si/Ge que crescem seguindo o modo SK. Nestes sistemas tem-se observado tanto teoricamente quanto experimentalmente, que a densidade de QDs decresce em função de um acréscimo na temperatura de crescimento e ao mesmo tempo observa-se que o tamanho cresce [35, 36].

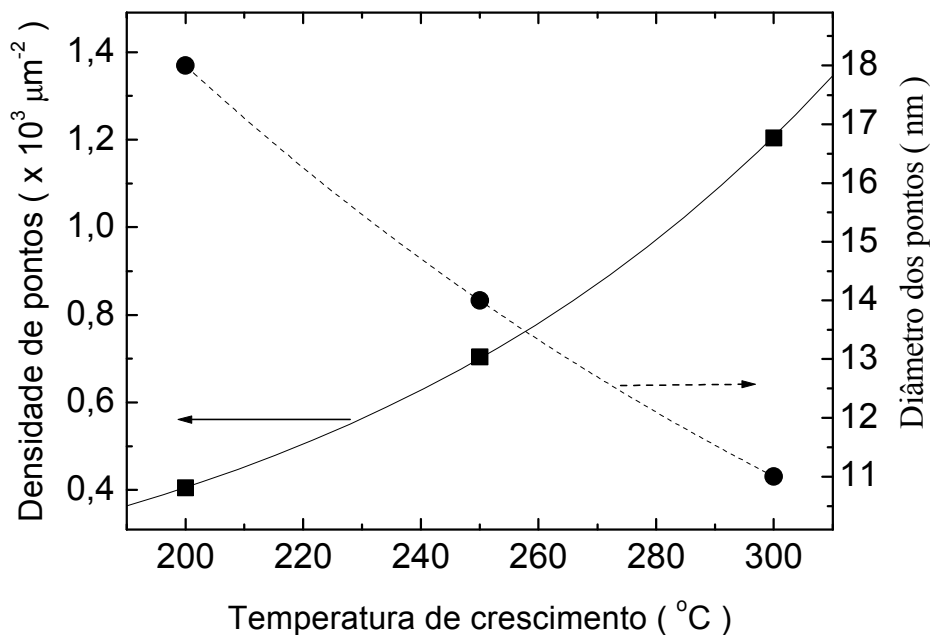


Figura 27: Densidade de pontos (\square) e diâmetro (\circ) em função da temperatura de crescimento. A linha sólida e a pontilhada são os ajustes e mostram que a densidade cresce e o diâmetro decresce em função da temperatura de crescimento, respectivamente.

Os nossos resultados mostram que o mecanismo de crescimento para o sistema estudado é completamente diferente, isto acentua a necessidade de estudo de um modelo para nossos dados experimentais.

Embora não possam ser descartadas a possibilidade de ocorrer “Ostwald ripening” e oxidação em nossas amostras, nós acreditamos que o primeiro fenômeno seja desprezível à temperatura ambiente e que a oxidação não muda apreciavelmente o tamanho dos pontos para o CdTe, e portanto, nossas medidas mostram, pelo menos, a tendência correta para este sistema. Esta conclusão está baseada em informações de um trabalho recente que mostra, que num período de dezesseis dias, nenhuma mudança apreciável foi observada no tamanho e densidade de pontos quânticos de CdTe crescidos sobre ZnTe por HWE. Indicando alta estabilidade de CdTe em condições ambientes [37].

Também é bom lembrar que nossas medidas não respondem à importante questão se estas ilhas são coerentes ou relaxadas. Esta pergunta só poderia ser respondida pelo uso de técnicas como: microscopia de transmissão de elétrons, microscopia eletrônica de alta resolução e a difração de raio-x. A investigação deste sistema utilizando estas técnicas deve ser vista então como a possibilidade de trabalhos futuros.

4.2 Conclusão

Neste trabalho, fizemos uma rápida revisão de algumas das principais técnicas de crescimento volumétrico e epitaxial. Atenção especial foi dada à técnica HWE, que foi utilizada para o crescimento de camadas de CdTe sobre substratos de Si. Foi feito um estudo detalhado do início do processo de crescimento, utilizando a técnica de microscopia de força atômica.

A análise das imagens de AFM mostra que este sistema segue o modo de crescimento VW, com a nucleação de ilhas tridimensionais isoladas. A cobertura do substrato cresce em função de tempo de crescimento seguindo uma lei de potência cujo expoente decresce com o aumento da temperatura de crescimento.

Pode se notar também que o tamanho e densidade das ilhas podem ser controlados ajustando o tempo de crescimento e temperatura do substrato corretamente. A dispersão de tamanho medida para nossas amostras é maior que aquela observada geralmente para InAs/GaAs e Si/Ge que seguem o modo de crescimento SK. Porém, diminui para temperaturas de crescimento mais altas, alcançando uma dispersão de tamanho menor que 30%, comparável àquela observada para o sistema InP/GaAs, que também segue o modo SK.

As diferenças fundamentais observadas neste trabalho entre os sistemas usualmente estudados e o sistema CdTe/Si aparecem principalmente no comportamento da densidade e do tamanho médios das ilhas como função da temperatura de crescimento. O comportamento destes dois parâmetros foi o oposto do observado nos sistemas que obedecem ao modo SK o que nos permite dizer ser esta uma diferença fundamental entre estes dois modos de crescimento [38].

Em conclusão, este trabalho mostra que o modo de crescimento VW pode ser usado para produzir Qds de CdTe em Si, mas a dinâmica de crescimento neste caso é completamente diferente da observada para os Qds SK. As diferenças observadas estão provavelmente conectadas com a ausência da camada bidimensional no modo de VW.

A não existência de um modelo teórico que permita explicar o comportamento observado neste trabalho indica a necessidade de novos estudos abordando este sistema. Tais estudos incluem o crescimento de um número muito maior de amostras envolvendo todas as fases do crescimento a fim de compreender melhor a dinâmica de crescimento VW.

ANEXOS

Characterization of CdTe quantum dots grown on Si(111) by hot wall epitaxy

S. O. Ferreira and E. C. Paiva

Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brazil

G. N. Fontes

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil

B. R. A. Neves

*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil
and Laboratório de Nanoscopia, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil*

(Received 13 May 2002; accepted 27 October 2002)

We report on the growth and characterization of CdTe quantum dots on Si(111) by direct island nucleation. The samples were grown by hot wall epitaxy on Si(111) substrates treated with diluted HF solution only and the resulting hydrogen-terminated surface permitted the growth of good quality CdTe layers using substrate temperatures below 300 °C. The samples, grown at very low growth rates, were investigated by atomic force microscopy. Our measurements show that this system follows the Volmer-Weber growth mode, with nucleation of isolated CdTe islands on the Si substrate surface even for just 0.6 monolayers of evaporated material. As the growth proceeds, the density and size of quantum dots increase until the point at which they start to coalesce to form a uniform layer. We describe the size and density distribution of these islands as a function of growth time and substrate temperature. The results show that the Volmer-Weber growth mode can be successfully used to obtain self-assembled quantum dots of CdTe on Si, with reasonable size dispersion, using an inexpensive growth technique. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1530364]

INTRODUCTION

Semiconductor quantum dot structures have attracted a lot of attention in recent years due to their exciting electronic properties and potential applications in optoelectronic devices. Self-assembled semiconductor nanostructures of different systems, such as GaAs/InAs,¹ Si/Ge,² PbTe/PbSe,³ GaN/AlN,⁴ CdSe/ZnSe,⁵ CdTe/ZnTe,⁶ MnTe/CdTe,⁷ and many others, have been studied and some of them have already proved to be advantageous for technological applications.⁸ Almost the totality of these structures have been grown by exploiting the transition from two-dimensional to three-dimensional growth regime driven by the strain energy accumulated in the epitaxial layer, the Stranski-Krastanow (SK) growth mode. Molecular beam epitaxy⁹ and metal-organic vapor phase epitaxy¹⁰ are the main growth techniques used to obtain such structures, but, recently, there has been one report on the use of hot wall epitaxy (HWE), a very simple and inexpensive growth technique.¹¹

CdTe is recognized as a very attractive material for solar energy conversion, gamma ray detection, and electro-optic modulation and its growth has attracted much attention due to these technological applications.¹² Recently, we have shown that it is possible to use the Volmer-Weber (VW) growth mode to obtain PbTe quantum dots (QDs) on BaF₂ with densities and size dispersion comparable to those achieved by the SK mode.¹³ In this work, we demonstrate the direct growth of CdTe quantum dots on hydrogenated Si(111) substrates using the HWE technique. Atomic force

microscopy (AFM) is used to investigate the substrate coverage, island density, and size as a function of growth time and substrate temperature. The present results show that, as in the case of PbTe QDs on BaF₂, CdTe QDs can be successfully grown on Si and their size and density can be controlled by properly adjusting the substrate temperature and growth time.

EXPERIMENT

HWE is a very simple epitaxial growth technique, which proceeds near the thermodynamic equilibrium, developed at the end of the 1970s and used for the growth of II-VI, IV-VI, and also III-V compounds.¹⁴ The HWE system used in this work consists of two independently controlled furnaces, used for source and substrate, and a shutter, placed within the 1 cm gap between the two furnaces, which controls the beginning and the end of the growth process. The growth system was installed inside a Pyrex chamber and maintained at a pressure of about 5×10^{-7} Torr during the whole growth process. Polycrystalline CdTe (99.999% pure) was used as source material and was maintained at 420 °C, resulting in an evaporation rate of 0.02 Å/s. The evaporation rate was determined by measuring the thickness of a thick CdTe layer grown at room temperature. The substrate temperature was varied from 200 to 300 °C. The Si(111) substrates were degreased, dipped in a 2% HF solution for 2 min, and thoroughly rinsed in deionized water just before the introduction in the growth system. It has been reported that this procedure produces a stable, hydrogen-terminated Si surface, which is

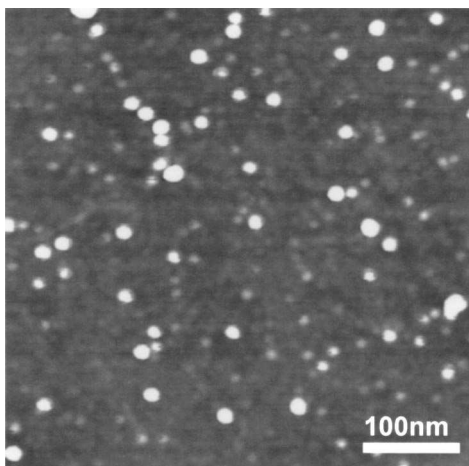


FIG. 1. AFM image of a sample with 0.6 monolayers of CdTe grown on Si(111). The scale bar in the bottom right indicates the image dimensions.

passivated against oxidation in air.¹⁵ No substrate heat treatment was used before the growth. This growth procedure has been shown to produce good quality CdTe monocrystalline layers on Si(111) with rocking curve full width at half maximum of less than 300 arc sec for a thickness of 0.8 μm .¹⁶

In order to investigate the effect of substrate temperature and growth time, three series of samples were grown at temperatures of 200, 250, and 300 $^{\circ}\text{C}$. For each temperature, three samples were grown with deposition times of 5, 10, and 20 min, corresponding to 6, 12, and 24 \AA of CdTe, respectively. We have used *ex situ* atomic force microscopy to perform detailed morphological characterization and statistical analysis of the observed quantum dots. The AFM imaging was carried out on a MultiMode[®] AFM from Digital Instruments operating in TappingMode[®]. Phase contrast images, suited to separate and identify closely arranged QDs, were also acquired simultaneously with the tapping images.¹⁷ Standard etched silicon tips with a nominal radius of curvature within the range of 5–10 nm were utilized to produce the images throughout this work. The AFM investigation was carried out a few days after the samples were removed from the growth system. The AFM images of the three series of samples were analyzed for the determination of substrate area coverage, dot diameter, height, and density.

RESULTS AND DISCUSSION

Due to the large differences between the Si substrate and CdTe layer, lattice mismatch $\Delta a/a=19\%$, thermal expansion coefficient $\Delta\alpha/\alpha=46.9\%$, crystal structure, and polarity (Si is nonpolar while CdTe is polar), it is expected that the growth of CdTe on Si should follow the Volmer-Weber mode, with nucleation and growth of three-dimensional (3D) islands without the formation of a wetting layer. Therefore, one could obtain CdTe islands that are more than one monolayer (ML) high even when the evaporated material is less than one monolayer. This fact is confirmed by the AFM image shown in Fig. 1. The white spots observed in the image are the CdTe QDs at the substrate surface, which is pictured in shades of gray. This sample was grown at 250 $^{\circ}\text{C}$ and the amount of evaporated material was only 2.2 \AA , correspond-

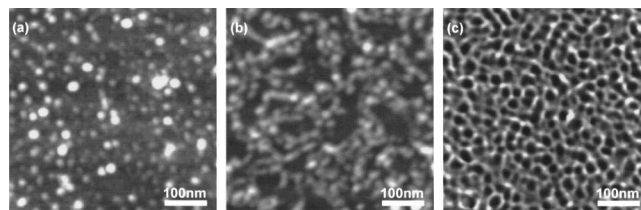


FIG. 2. AFM images of three CdTe samples grown at 200 $^{\circ}\text{C}$ with different growth times (a) 5 min, (b) 10 min, and (c) 20 min, corresponding to 6, 12, and 24 \AA of evaporated CdTe, respectively.

ing to about 0.6 ML of CdTe coverage. The height of the islands is about 0.5 nm. The nucleation of isolated islands has been observed for all samples investigated, independent of substrate temperature, and also for different growth rates.

Following this initial result, Fig. 2 shows AFM images of three samples grown at 200 $^{\circ}\text{C}$ with different deposition times. In the first sample [Fig. 2(a)], individual dots are uniformly distributed over the substrate surface even though the evaporated material was sufficient to deposit a 6 \AA (1.6 ML) thick CdTe film. In the remaining two samples, which correspond to 3.2 and 6.4 monolayers of evaporated CdTe [Figs. 2(b) and 2(c), respectively], the CdTe islands grow up, forming in some cases 1D wirelike structures, and start to coalesce. If the growth is carried on further, one eventually gets the substrate surface fully covered by a CdTe epitaxial layer, which will certainly present a very high density of defects. The substrate area covered by CdTe islands, i.e., the substrate coverage, increases with growth time and the same behavior has been observed for the other series, grown at 250 and 300 $^{\circ}\text{C}$. The effect of growth temperature on the substrate coverage can be seen on a log-log plot in Fig. 3. The symbols are the experimental points for the substrate temperatures investigated, 200 $^{\circ}\text{C}$ (\blacksquare), 250 $^{\circ}\text{C}$ (\bullet), and 300 $^{\circ}\text{C}$ (\blacktriangle), and the solid lines are linear fits to the data. Although the number of experimental points is reduced, one can clearly observe a power law relation. Such a power law relationship has already been reported for systems subjected to a diffusion-mediated nucleation and growth mechanism and obeying the point island model, which predicts a power law with an exponent of 2/3 for the growth kinetics of each one

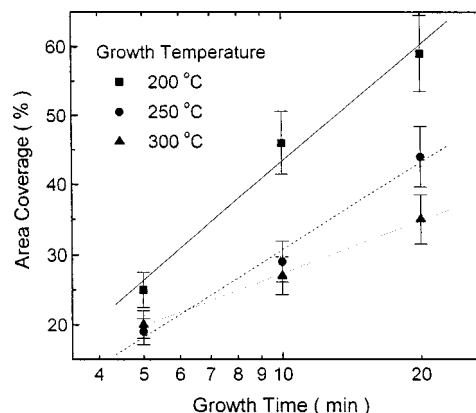


FIG. 3. Log-log plot of substrate coverage as a function of growth time for three growth temperatures: (\blacksquare) 200 $^{\circ}\text{C}$, (\bullet) 250 $^{\circ}\text{C}$, and (\blacktriangle) 300 $^{\circ}\text{C}$. The lines are linear fits to the experimental data.

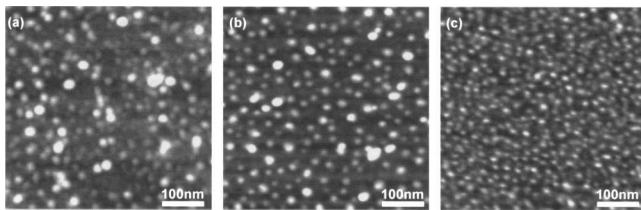


FIG. 4. AFM images of samples grown for 5 min at different growth temperatures: (a) 200 °C, (b) 250 °C, and (c) 300 °C.

of the individual islands.^{18–20} However, this behavior should be observed only during the nucleation and growth regime, corresponding to very low coverage. Our data extend to a considerably high coverage, when the islands start to coalesce in the aggregation regime, and, surprisingly, the value of the exponent measured for the series grown at 200 °C and 250 °C are approximately 0.6, very close to 2/3. For the series grown at 300 °C the exponent is much smaller, about 0.4. The point island model does not predict a reduction of this exponent with temperature. In our case this reduction could be interpreted as an increase in CdTe reevaporation rate with temperature, which causes a decrease in incorporation efficiency. From these results it is clear that more samples, mainly in the low coverage region, are needed in order to get any conclusion about the growth regime of this system. However, the point island model could be a good starting point if one includes the temperature dependence of the main parameters involved, the diffusion coefficient and the adsorption rate.

The influence of growth temperature on sample morphology can be seen in the AFM images shown in Fig. 4. The growth time for all three samples is 5 min, corresponding to 1.6 ML of CdTe. The growth temperatures are 200, 250, and 300 °C for Figs. 4(a), 4(b), and 4(c), respectively. All samples clearly exhibit isolated QDs and it is also visible that the dot density increases with substrate temperature. Regarding QD size, all samples show a bimodal distribution of diameters, which can be fitted by a two-peak Gaussian curve as shown in Fig. 5. As the growth temperature increases, the whole curve shifts to smaller diameters and the number of smaller dots increases while the number of larger ones de-

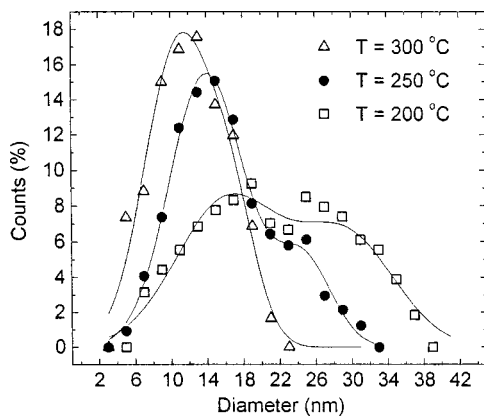


FIG. 5. Diameter distribution for all three samples shown in Fig. 4. The solid lines are two-peak Gaussian curves fitted to the experimental points.

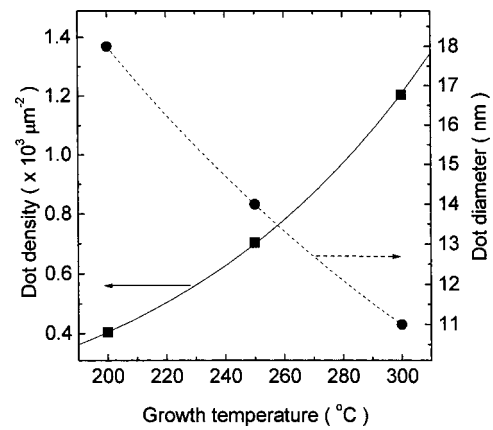


FIG. 6. Dot density (■) and diameter (●) as a function of growth temperature. The solid and dashed lines are fits showing an exponential growth of dot density and an exponential decay of dot diameter as a function of temperature.

creases. The dispersion of both peaks reduces concurrently with the decrease in size difference between small and large QDs. As a consequence, the dot diameter is more uniform for higher substrate temperatures. The aspect ratio (QD height/diameter ratio) is approximately constant and equal to 0.05 for all samples. One should mention that such a bimodal size distribution is a common feature, which is observed for certain growth conditions in many systems undergoing SK self-assembled island growth like InP/GaInP, Si/Ge, and PbSe/PbTe.^{10,21,22,3}

Both dot density and diameter as functions of substrate temperature are shown in Fig. 6. The solid line is a fit to the dot density data, showing an exponential increase as a function of temperature, and the dashed line is a fit to dot diameter data, corresponding to the smallest dot family in each sample, showing an exponential decrease of the size with growth temperature. Since the number of data points is too small, one cannot be sure of such exponential behavior unless more samples are grown and, therefore, one should pay attention only to the general trend observed.

This is important because the behavior of both dot diameter and dot density observed for our samples is the opposite from that observed for self-assembled dots of InAs/GaAs, InP/GaP, and Si/Ge, which grow under the SK mode. In these systems, it has been observed that QD density decreases as a function of increasing growth temperature, at the same time that the QD size increases.^{23–26} Such behavior has been confirmed theoretically by many different approaches, although there is still controversy as to whether the main factors governing the growth dynamic are kinetic and/or thermodynamic effects. One of the most accurate models up to now is the rate equation approach, which considers both kinetic and thermodynamic properties.²⁷ This model shows that the growth dynamics of SK dots is governed by the existence of the wetting layer, which dictates the onset of island nucleation and acts as a source of material for island growth, and that the decrease of density and the increase in size as the growth temperature increases is a characteristic of the SK mode. Since, in the case of the VW growth mode, the

wetting layer does not exist, one should expect differences in the growth dynamics.

The results reported here show that the growth mechanism observed for our system is completely different and stress the necessity of further studies in order to model our experimental data. Although the possibilities of dot ripening (Ostwald ripening) and oxidation in our samples after the growth cannot be discarded, we believe that ripening at room temperature for this system is very small and oxidation does not change the dot size appreciably, and therefore our measurements do show at least the correct trend for this system. This impression is based on recent work, which reported that no appreciable change was observed in the size and density of CdTe QDs grown on ZnTe by HWE in a period of 16 days,²⁸ indicating the high stability of CdTe QDs to ambient conditions. It is also important to mention that our measurements do not address the important question of whether these islands are coherent or relaxed. This question can only be answered by the use of techniques such as transmission electron microscopy, high-resolution electron microscopy, and x-ray diffraction, and is considered a natural step forward in the present investigation.

CONCLUSIONS

The present work confirms that the CdTe/Si(111) system follows the Volmer-Weber growth mode, with direct nucleation of CdTe dots on the Si surface. The analysis of AFM images shows that the substrate coverage as a function of growth time follows a power law with a slope that decreases with increasing growth temperature. It has also been shown that the size and density of QDs can be controlled by properly adjusting the growth time and substrate temperature. The size dispersion measured for our samples is larger than that observed for InAs/GaAs and Si/Ge, which follow the Stranski-Krastanow growth mode. However, it decreases for higher growth temperatures, achieving a size dispersion smaller than 30%, comparable to that observed for InP/GaAs, which also follows the SK mode. The fundamental differences between the SK and VW growth modes appear mainly in the behavior of dot density and average dot size as a function of growth temperature, where the present results indicate an opposite behavior between the two growth modes.

In conclusion, this work shows that the Volmer-Weber growth mode can be successfully used to produce CdTe QDs on Si, but the growth dynamics in this case is completely different from that observed for the Stranski-Krastanow QDs. The observed differences are probably connected with the absence of the wetting layer in the VW mode. Further studies should be conducted to understand and model these differences.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank the “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)” and the “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)” for the financial support of this work through projects and undergraduate scholarships.

- ¹L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985).
- ²D. J. Eaglesham and M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- ³M. Pinczolit, G. Springholz, and G. Bauer, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 250 (1998).
- ⁴F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J. L. Rouvière, and N. Pelekanos, *J. Appl. Phys.* **83**, 7618 (1998).
- ⁵S. H. Xin, P. D. Wang, A. Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J. L. Merz, and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3884 (1996).
- ⁶Y. Terai, S. Kuroda, K. Takita, T. Okuno, and Y. Masumoto, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3757 (1998).
- ⁷S. Kuroda, Y. Terai, K. Takita, T. Okuno, and Y. Masumoto, *J. Cryst. Growth* **184/185**, 274 (1998).
- ⁸S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond, M. Dion, L. McCaffrey, Y. Feng, and S. Charbonneau, *Science* **274**, 1350 (1996).
- ⁹S. Guha, A. Madhukar, and K. C. Rajkumar, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2110 (1990).
- ¹⁰S. P. DenBaars, C. M. Reaves, V. Bressler-Hill, S. Varma, H. Weinberg, and P. M. Petroff, *J. Cryst. Growth* **145**, 721 (1994).
- ¹¹H. Kuwabara, A. Unno, K. Kouga, T. Watanabe, W. Tomoda, Y. Nakanishi, and H. Tatsuoka, *Appl. Surf. Sci.* **175/176**, 643 (2001).
- ¹²R. Srinivasa, M. B. Panish, and H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1441 (1987).
- ¹³S. O. Ferreira, B. R. A. Neves, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, P. H. O. Rappl, A. Y. Ueta, E. Abramof, and M. S. Andrade, *J. Cryst. Growth* **231**, 121 (2001).
- ¹⁴L. Otero, *Thin Solid Films* **49**, 3 (1978).
- ¹⁵Y. Kawabata and S. Adachi, *Appl. Surf. Sci.* **152**, 177 (1999).
- ¹⁶S. Seto, S. Yamada, and K. Susuki, *J. Cryst. Growth* **214/215**, 5 (2000).
- ¹⁷B. R. A. Neves, M. S. Andrade, W. N. Rodrigues, G. A. M. Safar, M. V. B. Moreira, and A. G. de Oliveira, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1712 (1998).
- ¹⁸M. C. Bartelt and J. W. Evans, *Phys. Rev. B* **46**, 12675 (1992).
- ¹⁹J. G. Amar, F. Family, and P. M. Lam, *Phys. Rev. B* **50**, 8781 (1994).
- ²⁰I. Doudevski, A. W. Hayes, and D. K. Schwartz, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4927 (1998).
- ²¹G. Medeiros-Ribeiro, A. M. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg, and R. Stanley Williams, *Science* **279**, 353 (1998).
- ²²F. M. Ross, J. Tersoff, and R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 984 (1998).
- ²³P. Chen, Q. Xie, A. Madhukar, L. Chen, and A. Konkar, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 2568 (1994).
- ²⁴W. Seifert, N. Carlsson, M. Miller, M. E. Pistol, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **33**, 423 (1996).
- ²⁵G. Abstreiter, P. Shittenhelm, C. Engel, E. Silveira, and A. Zrenner, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1521 (1996).
- ²⁶M. Sopanen, H. Lipsanen, and J. Aholpeto, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3768 (1995).
- ²⁷J. Johansson and W. Seifert, *J. Cryst. Growth* **234**, 132 (2002); **234**, 139 (2002).
- ²⁸H. Kuwabara, A. Unno, K. Kouga, T. Watanabe, W. Tomoda, Y. Nakanishi, and H. Tatsuoka, *Appl. Surf. Sci.* **175–176**, 643 (2001).

AFM Characterization of the Initial Growth Stages of CdTe on Si(111) Substrates

S. O. FERREIRA¹) (a), E. C. PAIVA (a), G. N. FONTES (b), and B. R. A. NEVES (c)

(a) *Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brazil*

(b) *Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil*

(c) *Laboratorio de Nanoscopia, CETEC, Belo Horizonte, Brazil*

(Received November 26, 2001; accepted March 15, 2002)

PACS: 68.37.Ps; 68.65.Hb; 81.15.Kk

We report on the growth and characterization of very thin CdTe layers on Si(111). The samples were grown by hot wall epitaxy on Si substrates treated by a diluted HF solution. Using this process, good quality CdTe layers can be grown, with the whole process being conducted at temperatures below 300 °C. The samples were grown at a very low growth rate of about 0.02 Å/s in order to investigate the nucleation process using atomic force microscopy. Our measurements show that this system follows the Volmer–Weber growth mode, with the nucleation of isolated CdTe islands on the Si substrate surface. We describe the size and density distribution of these islands as a function of substrate temperature. The results show that the Volmer–Weber growth mode can be successfully used to obtain self-assembled quantum dots of CdTe on Si using an inexpensive growth technique.

Introduction CdTe is recognized as a very attractive material for solar energy conversion, gamma ray detection, electro-optic modulation and its growth has attracted much attention due to these technological applications [1]. The growth of CdTe on Si and GaAs has attracted a lot of interest in order to produce large area composite substrates, since bulk CdTe substrates are very expensive [2]. To obtain such CdTe layers with good quality, it is essential to understand well the nucleation process and the role of all parameters that influence the initial growth stages. Besides that, nanometer size structures have attracted a lot of attention in recent years due to their exciting electronic properties and potential applications as opto-electronic devices. Therefore, self-assembled semiconductor nanostructures of different systems, including CdTe, have been obtained, using different growth techniques [3–5]. Although most of these studies have been concentrated in the Stranski–Krastanow growth mode [6, 7] recently, we have shown that it is possible to use the Volmer–Weber growth mode to obtain PbTe quantum dots (QDs) on BaF₂ with densities and size dispersion comparable to those achieved by the Stranski–Krastanow mode [8]. In this work, we study the initial growth stages of CdTe on hydrogenated Si(111) substrates, as a function of substrate temperature, using hot wall epitaxy (HWE), a very simple and inexpensive growth technique [9]. Atomic force microscopy (AFM) is used to investigate the nucleation process, measuring the substrate coverage, island density, and size.

Experimental HWE is a very simple epitaxial growth technique, developed in the end of the 70's, which proceeds near the thermodynamic equilibrium and is used for the

¹) Corresponding author; e-mail: sukarno@mail.ufr.br

growth of II–VI, IV–VI and also III–V compounds [10]. Polycrystalline CdTe (5N) is evaporated over the prepared substrate in a chamber maintained at about 10^{-7} Torr. Details of the growth system are given elsewhere [10]. The source temperature was maintained at $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ in order to obtain an evaporation rate of $0.02\text{ }\text{\AA}/\text{s}$. This evaporation rate is determined by measuring the thickness of a thick CdTe layer grown at room temperature. The Si(111) substrates were degreased in a standard way, dipped in a 2% HF solution for 2 min and thoroughly rinsed in deionized water just before the introduction into the growth system [11]. This procedure results in a stable, hydrogen-terminated Si surface, which is passivated against oxidation in air. No substrate heat treatment was used before the growth. This growth procedure has been shown to produce good quality CdTe monocrystalline layers on Si(111) with rocking curve full width at half maximum of less than 300 arcsec for a thickness of $0.8\text{ }\mu\text{m}$ [12].

In order to investigate the effect of the substrate temperature we have grown samples at temperatures of 200 , 250 and $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. The deposition time was 5 min for all samples, corresponding to evaporated material sufficient to form 1.6 monolayers of CdTe. Detailed morphological characterization and statistical analysis were performed *ex situ* by atomic force microscopy (AFM). The AFM imaging was carried out with a MultiMode[®] AFM from Digital Instruments operating in TappingMode[®]. Phase contrast images, suited to separate and identify closely arranged QD, were also acquired simultaneously with the tapping images [13]. Standard etched silicon tips with a nominal radius of curvature within the range of $5\text{--}10\text{ nm}$ were utilized to produce the images throughout this work. The AFM investigation was carried out a few days after the samples were removed from the growth system. The AFM images of samples were analyzed for the determination of substrate area coverage, dot diameter, height, and density.

Results Due to the large differences between the Si substrate and CdTe layer (lattice mismatch $\Delta a/a = 19\%$, thermal expansion coefficient $\Delta\alpha/\alpha = 46.9\%$, crystal structure, Si is non-polar while CdTe is polar) it is expected that the growth of CdTe on Si should follow the Volmer–Weber mode. In such a case, no wetting layer covering the whole substrate surface is observed and, therefore, there is no two-dimensional (2D) to three-dimensional (3D) transition. The evaporated material nucleates randomly over the substrate surface, forming 3D islands, which grow and coalesce to form a complete layer. This fact is confirmed by AFM images of all samples, which show isolated CdTe islands

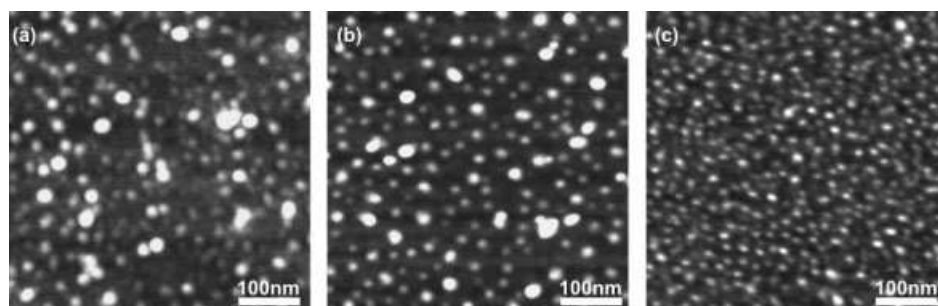


Fig. 1. AFM images of samples grown during 5 min at different growth temperatures: a) 200 , b) 250 , and c) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

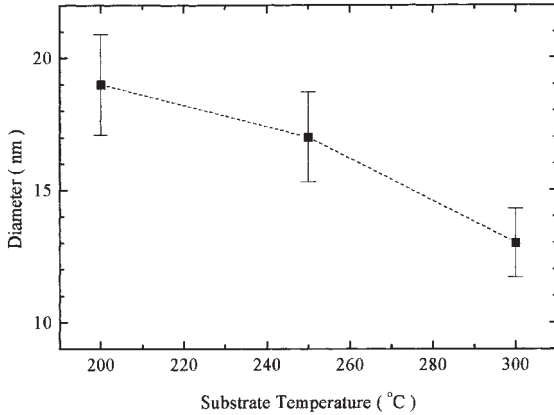


Fig. 2. Dot diameter as a function of growth temperature. The dashed line is a guide to the eyes, showing the reduction of dot diameter as the temperature increases

on the Si surface. The absence of the wetting layer has been confirmed by the observation of 0.5 nm high islands, even when the evaporated material was sufficient to form only 0.6 monolayers.

The influence of growth temperature on the sample morphology can be seen in Fig. 1, which shows AFM images of samples grown at three different temperatures with fixed growth time. In Fig. 1a the growth temperature is 200 °C, and in Figs. 1b and c the temperatures are 250 and 300 °C, respectively. As mentioned before, all samples exhibited isolated QDs. Two main growth characteristics can be observed from this figure: i) the mean dot diameter decreases as growth temperature increases and ii) the dot density increases with substrate temperature.

Figure 2 shows the mean dot diameter, as a function of substrate temperature for the three investigated samples. The dashed line is just a guide to the eyes. The diameter distribution for all samples can be approximated by a Gaussian curve with an average dispersion of 30%. The aspect ratio (QD height/diameter ratio) is also approximately constant and equal to 0.05.

The mean island density as a function of growth temperature can be seen in Fig. 3. The solid line is a fit to the data, which shows an exponential increase of dot density as a function of temperature.

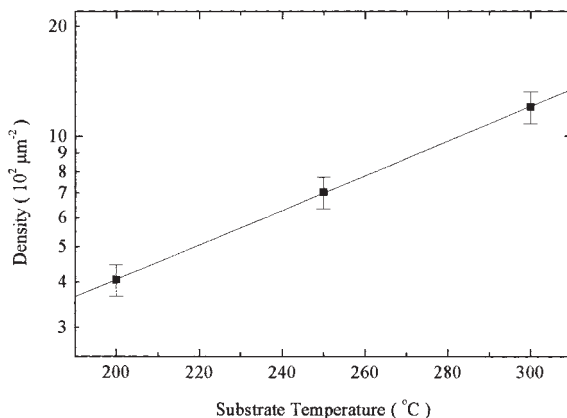


Fig. 3. Dot density as a function of temperature growth. The solid line is a fit showing the exponential growth of dot density as a function of temperature

It is interesting to note that the behavior of both, dot diameter and dot density observed for our samples is exactly the opposite to that having been observed for self-assembled dots of InAs/GaAs, InP/GaP and Si/Ge, which grow under Stranski–Krastanow mode [14–16]. The behavior shown by these systems has been confirmed theoretically by kinetic and thermodynamic based models. One of the most accurate models that confirms this result is the rate equation approach, which considers both, kinetic and thermodynamic properties [17]. Our results indicate that our samples are subjected to a completely different growth dynamics and show the necessity of further studies about these semiconductor systems which obey the Volmer–Weber growth mode.

Conclusions The CdTe/Si(111) system follows the Volmer–Weber growth mode, with direct nucleation of CdTe dots on Si surface. The size dispersion measured for our samples is similar to that observed for InAs/GaAs and Si/Ge, which follows the Stranski–Krastanow growth mode. The fundamental differences between the Stranski–Krastanow and Volmer–Weber growth modes appear mainly in the behavior of dot density and diameter as a function of growth temperature, which increases for CdTe on Si but decreases for InAs on GaAs.

These results show the necessity of further experimental and theoretical studies to understand the growth dynamics of quantum dots obtained by the Volmer–Weber growth mode.

Acknowledgements This study has been partially sponsored by CNPq and FAPEMIG, through projects and undergraduate scholarships.

References

- [1] R. SRINIVASA, M. B. PANISH, and H. TEMKIN, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1441 (1987).
- [2] A. MILLION, N. K. DHAR, and J. H. DINAN, *J. Cryst. Growth* **159**, 76 (1996).
- [3] L. GOLDSTEIN, F. GLAS, J. Y. MARZIN, M. N. CHARASSE, and G. LE ROUX, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985).
- [4] Y. TERAI, S. KURODA, K. TAKITA, T. OKUNO, and Y. MASUMOTO, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3757 (1998).
- [5] S. KURODA, Y. TERAI, K. TAKITA, T. OKUNO, and Y. MASUMOTO, *J. Cryst. Growth* **184/185**, 274 (1998).
- [6] I. N. STRANSKI and L. KRASTANOW, *Sitz.ber. Dtsch. Akad. Wiss. Berl. Kl. Math. Phys. Tech.* **146**, 797 (1938).
- [7] W. SEIFERT, N. CARLSSON, M. MILLER, M. E. PISTOL, L. SAMUELSON, and L. R. WALLENBERG, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **33**, 423 (1996).
- [8] S. O. FERREIRA, B. R. A. NEVES, R. MAGALHÃES-PANIAGO, A. MALACHIAS, P. H. O. RAPPL, A. Y. UETA, E. ABRAMOF, and M. S. ANDRADE, *J. Cryst. Growth* **231**, 121 (2001).
- [9] H. KUWABARA, A. UNNO, K. KOUGA, T. WATANABE, W. TOMODA, Y. NAKANISHI, and H. TATSUOKA, *Appl. Surf. Sci.* **175/176**, 643 (2001).
- [10] L. OTERO, *Thin Solid Films* **49**, 3 (1978).
- [11] Y. KAWABATA and S. ADACHI, *Appl. Surf. Sci.* **152**, 177 (1999).
- [12] S. SETO, S. YAMADA, and K. SUSUKI, *J. Cryst. Growth* **214/215**, 5 (2000).
- [13] B. R. A. NEVES, M. S. ANDRADE, W. N. RODRIGUES, G. A. M. SAFAR, M. V. B. MOREIRA, and A. G. DE OLIVEIRA, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1712 (1998).
- [14] S. P. DENBAARS, C. M. REAVES, V. BRESSLER-HILL, S. VARMA, H. WEINBERG, and P. M. PETROFF, *J. Cryst. Growth* **145**, 721 (1994).
- [15] M. K. ZUNDEL, P. SPECHT, K. EBERL, N. Y. JIN-PHILLIPP, and F. PHILLIPP, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2972 (1997).
- [16] F. M. ROSS, J. TERSOFF, and R. M. TROMP, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 984 (1998).
- [17] J. JOHANSON and W. SEIFERT, *J. Cryst. Growth* **234**, 132 (2001).

Bibliografia

- [1] J.R. Leite, A. Fazzio, A.S. Chaves, *5th Brazilian school Semiconductor Physics*, World Scientific, 1991.
- [2] Andreetta, J. P.; *Cristalização: Teoria e Prática*, EDUSP: São Paulo, 1999.
- [3] Rick Wagner, *Growth Kinetics of Ge Quantum Dots on Si*, University of Michigan, 1999.
- [4] Blanco Matildes, Nilso Barelli e Assis Vicente Benedetti, *Desenvolvimento de um dispositivo para obtenção de monocristais de ligas à base de cobre*, Química Nova, Vol26, n 5, 2003.
- [5] Garandet, J. P.; Alboussière, T.; *Progress in Crystal Growth and Charact.Mat.*, Wiley: New York, 1999.
- [6] V. A., Mishournyi, I.C. Hernández del Castillo, A.Yu. Gorbachev y A. Lastras Martínez, *Tecnologias epitaxiales de crecimiento de cristales*, Avance y Perspectivas, vol 21, 2002.
- [7] K. Ploog, *Crystals: Growth, Properties and Applications*, ed., L. F. Boscheke, Heidelberg, Springer – Verlag, 1979.
- [8] A. Y. Cho, J. R. Arthur, *Prog. Solid-State Chem.*, 10, 157, 1975.
- [9] J. J. Hsieh, *Liquid-phase epitaxy*, in: Keller, S.P., Handbook on Semiconductors, Holland, Amsterdam, 1980.
- [10] Ferreira S.O., *Fabricação de Detetores Fotovoltaicos de PbSnTe por LPE*, Tese de mestrado, 1986.
- [11] Paul E. Luscher, *Crystal growth by molecular beam epitaxy*. Solid State Technology, 20: 43, December (1977).
- [12] A. Zehe, A. Ramírez, *Homogeneity optimized layer deposition on large substrates in the molecular beam regime of Knudsen-type effusion sources*, Superficies y Vacío 11, 44-46, 2000.
- [13] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, volume 7 of *Springer Series In Materials Science*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989.
- [14] R. Bis, J. Dixon, G. Lowney, *Vacuum Sci. Technol.*, 9, 226, 1972
- [15] L. Otero, *Thin Solids Films*, 49, 3, 1978.
- [16] K. Ploog. *Molecular Beam Epitaxy of III-V Compounds*, in *Crystals-Growth, Properties and Applications*, vol 3, ed. by H.C. Freyhardt: 73. (Springer, Berlin, Heidelberg, 1980

-
- [17] M. A. Herman. *Semiconductor Superlattices*, Academic-Verlag, 1986.
- [18] L Landin, M S Miller, M-E Pistol, C E Pryor, B Kowalski, S Jeppesen, and L Samuelson, *Optical studies of individual InAs quantum dots in GaAs*, APS March meeting Los Angeles, Ca, USA (1998).
- [19] M. Volmer and A. Weber, *Z. Physik. Chem*, in *Epitaxy and Quantum Dot Formation*, . **119**, 277, 1926
- [20]A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge Press, New York, (1988).
- [21]J.A. Rodriguez, *Surface Science Reports* **24**, 223 (1996).
- [22] J.A. Rodriguez and D.W. Goodman, *J Phys. Chem.* **95**, 4196 (1991)
- [23] Emmanuel Petitprez, Euclides Marega Jr. *Propriedades Ópticas e Estruturais de Super redes de Pontos Quânticos Naturais de InAs*, Tese de mestrado. Instituto de física, USP,
- [24] A. Jordan, R. zupp, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1285, 1969.
- [25] P. Goldfinger, M. Jeunnehomme, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 2851, 1976.
- [26] P. Schittenhelm, C. Engel, F. Findeis, G. Abstreiter, A.A. Darhuber, G. Bauer, A.O. Kosogov, P. Werner, *Self-assembled Ge dots, Growth, Characterization, Ordering, and Applications*, J. Vac. Sci. Technol. B, 1998, 16, 1575.
- [27] T.I. Kamins, R.S. Willians, D.P.Brasille, *Self-aligning of self assembled Ge islands on Si(001)*, Nanotechnology, 1999, 10, 117.
- [28] E. Eisenschitz, F. London, *Zs. Phys.* 60, 491, 1930, em *Apostila sobre Scanning Tunneling Microscopy*, Rj, Brasil
- [29] S. O. Ferreira, E. C. Paiva, G. N. Fontes, and B. R. A. Neves, *Characterization of CdTe quantum dots grown on Si(111) by hot wall epitaxy*, J. Appl. Phys. 93(2), 1195, 2003
- [30] S. O. Ferreira, E. C. Paiva, G. N. Fontes, and B. R. A. Neves, *AFM Characterization of the Initial Growth Stages of CdTe on Si(111) Substrates*, Physica Status Solidi (b), Volume 232, Issue 1, PP 173-176, 2002
- [31] M. C. Bartelt and J. W. Evans, *Phys. Rev. B*, 46, 12675, 1992.
- [32] S. P. DenBaars, C. M. Reavers, V. Bressler-Hill, S. Varma, H. Weinberg, and P. M. Petroff, *J. Cryst. Growth* 145,721, 1994.
- [33] G. Medeiros- Ribeiro, A. M. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A.A. Ohlberg e R. Stanley Williams, *Science* 279, 353, 1998.
- [34] M. Pincezolit, G. Springholz e G. Bauer, *Appl. Phys. Lett.* 73, 250, 1998.

-
- [35] P. Chen, Q. Xie, A. Madhukar, L. Chen e A. Konkar, *J. Vac. Sci. Technol.* B12, 1521, 1994.
- [36] M. Sopanen, H. Lipsanen, J. Aholpeto, *Appl. Phys. Lett.* 67, 3768, 1995.
- [37] H. Kuwabara, A. Unno, K.Kouga, T. Watanabe, W. Tomoda, Y. Nakanishi e H. Tatsuoka, *Appl. Surf. Sci.* 175-176, 643, 2001.
- [38] S. O. Ferreira, E. C. Paiva, G. N. Fontes, and B. R. A. Neves, *AFM Characterization of the Initial Growth Stages of CdTe on Si(111) Substrates*, *Physica Status Solidi (b)*, Volume 232, Issue 1, PP 173-176, 2002