

JOSÉ ANTÔNIO DUARTE SANTOS

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
ESPESSOS DE CDTE PARA A FABRICAÇÃO DE
DETECTORES DE RAIOS-X

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2010

JOSÉ ANTÔNIO DUARTE SANTOS

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
ESPESSOS DE CDTE PARA A FABRICAÇÃO DE
DETECTORES DE RAIOS-X**

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

APROVADA: 30 de abril de 2010.

Prof. Álvaro José Magalhães Neves
(Coorientador)

Prof. Helder Soares Moreira

Prof. Edson Massayuki Kakuno

Prof. Álvaro V. N. de Carvalho Teixeira

Prof. Sukarno Olavo Ferreira
(Orientador)

Agradecimentos

Uma conquista não se dá pelos esforços e sentimentos de uma só pessoa e, às vezes, isso nem chega a ser o primeiro passo. Após um longo e árduo caminho, chegando o fim de mais uma etapa, aprez-me agradecer aos que, direta ou indiretamente, acompanharam-me por estes anos de Mestrado, ajudando-me a concluí-lo.

“Em tempos em que quase ninguém se olha nos olhos, em que a maioria das pessoas pouco se interessa pelo que não lhe diz respeito, só mesmo agradecendo àqueles que percebem nossas descrenças, indecisões, suspeitas, tudo o que nos paralisa, e gastam um pouco da sua energia conosco, insistindo.” Martha Medeiros

Agradeço a Deus, fonte de toda a sabedoria.

À Edmir e Wanilde, amados pais, Edmir Júnior e Matheus Felipe, queridos irmãos. Mais importantes de minha vida. Me ensinaram que viver é uma arte, um ofício, só que precisa cuidado.

Aos meus familiares, em especial: Vó Zoé e Vô Antônio (sempre presente), Vô Careca, Vó Ione, João Wagner, Gioninho, Ana Clara, todos os tios, tias, primos e primas.

À Janice, amor da minha vida, e à sua família: Jair, Eldiris, Jânio e Jeíce, por tudo.

Ao professor Sukarno Olavo pela excelente orientação acadêmica e pelos bons exemplos em como conciliar genialidade e humildade. Ao professor Edson Kakuno por ajudar de forma determinante nesse trabalho. Ao professor Helder pela ajuda na parte de caracterização elétrica.

Aos funcionários do departamento de Física, Marcelino, Lúcia, Seu João, Luiza, Neuzinha e Sueli.

Aos amigos, Wagner, Rogério, Jaziel (Garanhão), Dênis, Samuel, Alex, Neliane, Vitor e Miguel, Gabriel, Juliana Arruda, Pablo, Francisco Jacob, Diegão, Idelmino, César, Camarão (Ulisses), Diego, Rafael, Vitor (Corleone), Jordan (Judeu), Tiago (Lobão), Felipe, Fabiano, Saimon, Davidson da Física (Eis o homem!), Zezé (Guilherme), Juliana Franco, Fábio (Cabeça de coco), Fábio (Carioca), Júlio (Bichão), Du Nery, Ronan (Senhor Boêmio), Jakson (Monstrão) e Vagson, não necessariamente nessa ordem.

Ao apoio financeiro concedido pela Capes/Reuni.

A todos que contribuíram para mais essa conquista em minha vida, serei eternamente grato.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
Resumo	x
Abstract	xi
1 Introdução e Objetivos	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Radiação X e γ	3
2.2 Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria	5
2.2.1 Efeito Fotoelétrico	5
2.2.2 Espalhamento Compton	6
2.2.3 Produção de Pares	8
2.3 Difração de Raios-X	9
2.4 Detectores de Radiação Nuclear	11
2.4.1 Detectores preenchidos com gás	12
2.4.2 Detectores de Cintilação	14
2.5 Detectores Semicondutores	15
2.6 CdTe e CdZnTe (CZT)	17
2.6.1 CdTe	18
2.6.2 CdZnTe	20
2.7 Caracterização Elétrica	21
2.8 Epitaxia	23

3	Metodologia	25
3.1	Limpeza dos Substratos	25
3.2	Crescimento HWE	26
3.3	Perfilometria	29
3.4	Microscopia de Força Atômica	33
3.5	Difração θ - 2θ	34
3.6	Caracterização Elétrica	36
4	Resultados e Discussão	38
4.1	Perfilometria	38
4.2	Difração de Raios-X	42
4.3	Caracterização Elétrica	47
5	Conclusão e Perspectivas	55
	Referências Bibliográficas	57

Lista de Figuras

2.1	Espectro eletromagnético.	4
2.2	Dinâmica do efeito Compton antes da colisão.	7
2.3	Dinâmica do efeito Compton após a colisão.	7
2.4	Regiões de predominância das três formas de interação da radiação com a matéria e as relações com a energia da radiação incidente e o número atômico do alvo [1].	8
2.5	Esquema da difração de raios-X por um cristal.	10
2.6	Esquema de um contador Geiger-Müller.	12
2.7	Diagrama de funcionamento de um detector de radiação construído com material semicondutor.	16
2.8	Estrutura cúbica de face centrada com a base composta de dois átomos.	18
2.9	Diagrama $P \times T$ para o CdTe, onde percebemos a região de congruência para o Cd e para o Te [18].	21
2.10	Configuração de van der Pauw exigida pelo método.	22
3.1	Câmara de vácuo com os principais componentes de um sistema de crescimento HWE.	26
3.2	Fornos utilizados num sistema de crescimento HWE.	28
3.3	Esquema da amostra obtida após o crescimento nos sistema HWE.	28
3.4	Sistema de crescimento HWE e evaporadora.	29
3.5	Esquema dos componentes do perfilômetro.	30
3.6	Perfil da varredura de uma amostra produzido pelo software do perfilômetro após uma varredura.	31
3.7	Fotografia frontal do perfilômetro utilizado nas varreduras.	32

3.8	Representação esquemática de um microscópio de força atômica, AFM.	33
3.9	Configuração utilizada na técnica de difração θ - 2θ .	35
3.10	Esquema da máscara utilizada para a evaporação dos contatos.	36
4.1	Os gráficos a) e b) mostram varreduras próximo à diferentes extremidades da amostra crescida sobre o substrato de TO 1, a temperatura de 250 °C.	39
4.2	Os gráficos a) e b) mostram varreduras próximo à diferentes extremidades da amostra crescida sobre o substrato de silício, a temperatura de 150 °C.	40
4.3	Na figura acima é possível verificar as regiões na amostra onde foram realizadas as varreduras com o perfilômetro para medidas de espessura das amostras.	41
4.4	a) Região de varredura do perfilômetro em uma amostra de CdTe crescida sobre vidro. Essa varredura resulta em um gráfico que pode ser visto em b). É possível verificar a curvatura devido à diferença nos coeficientes de dilatação entre filme e substrato.	42
4.5	Difratograma, a) para o CdTe em pó e b) para amostras crescidas sobre o substrato de vidro com temperaturas de 150 °C e 250 °C.	43
4.6	Difratograma, a) para amostras crescidas sobre o substrato de To 1 e b) para amostras crescidas sobre o substrato de silício, com temperaturas de 150 °C e 250 °C.	44
4.7	Estrutura cristalina cúbica com destaque para o plano cristalino (111).	45
4.8	Varredura realizada pelo AFM nas amostras de vidro com temperatura de 150 °C e 250 °C, respectivamente. O alcance das varreduras foram de 10 μ m.	46
4.9	Esquema do sistema de medição utilizado para o levantamento de curvas I x V das amostras.	47
4.10	Curva I x V do sistema de medição em contato aberto.	48

4.11	Curva I x V característica do detector de radiação. O substrato para o filme é o To 1. O crescimento ocorreu com o substrato a uma temperatura 250 °C.	49
4.12	Curva I x V da amostra de To 1 para a obtenção de sua resistência elétrica. Essa amostra foi feita separadamente por apresentar a menor resistência entre as amostras analisadas devido à dopagem do filme. . .	50
4.13	Comparação das curvas I x V para as duas temperaturas utilizadas do substrato. a) Filme de CdTe crescido sobre vidro e b) Filme de CdTe crescido sobre vidro. Nos gráficos, apresentam maior resistência as amostras cuja curva apresenta menor inclinação.	51
4.14	Varredura feita com AFM com alcance de 10 μm na amostra de vidro com temperatura de 150 °C.	52
4.15	Varredura feita com AFM com alcance de 10 μm na amostra de vidro com temperatura de 250 °C.	53

Lista de Tabelas

2.1	Principais propriedades do CdTe.	20
2.2	Principais propriedades do CZT.	20
4.1	Espessura das amostras juntamente com a respectiva resistência transversal das amostras.	41

Resumo

SANTOS, José Antônio Duarte, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Abril de 2010.
Crescimento e caracterização de filmes espessos de CdTe para a fabricação de detectores de raios-X. Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Coorientadores: Álvaro José Magalhães Neves e Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho

A presença de detectores de radiação nuclear é de extrema importância em várias indústrias como, por exemplo, a médica, a astronômica e de segurança nacional. Existem inúmeros tipos de detectores. Um deles, o detector construído com ligas semicondutoras de CdTe e CdZnTe, tem se tornado bastante popular devido às características peculiares como: praticidade, densidade, resolução energética e pela possibilidade de operarem a temperatura ambiente. Neste trabalho, faremos uma revisão de detectores de radiação nuclear, especialmente dos construídos com semicondutores. Apresentamos também métodos de caracterização estrutural, superficial e elétrica de amostras a fim de informar qual tipo de amostra é a mais viável para tal finalidade. Mostramos os resultados do crescimento de filmes espessos de CdTe, utilizando a técnica de Epitaxia de Paredes Quentes (HWE) nas temperaturas de 150 °C e 250 °C sobre Si (111), vidro simples e vidro coberto com óxido de estanho dopado com flúor. São também apresentados os resultados de caracterização dos filmes de CdTe por difração de raios-X e caracterização elétrica através de curvas I x V do filme.

Abstract

SANTOS, José Antônio Duarte, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2010.
Growth and characterization of thick films of CdTe for the manufacture of detectors of nuclear radiation. Adviser: Sukarno Olavo Ferreira. Co-advisers: Álvaro Neves and Alexandre Tadeu

The presence of nuclear radiation detectors is extremely important in various industries such as medical, astronomy and of national security. There are many types of detectors. However, the detector constructed with CdTe and CdZnTe semiconductor films has become very popular due to some characteristics as convenience, density, energy resolution and for having the possibility of operating at room temperature. In this work, a review of nuclear radiation detectors is made, especially those built with semiconductor. Here are also presented structural, superficial and electric characterization methods to inform which type of sample is the most viable for such purpose. We also present in this work the results of the of CdTe films growth using Hot Wall Epitaxy technique (HWE) in temperatures from 150 °C and 250 °C over Si (111), simple glass and glass covered with tin oxide with fluorine . It is also presented the results of characterization of CdTe films by x-ray diffraction and electrical characterization by curves I x V.

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

O uso de detectores de radiação nuclear é bem amplo e existe em vários tipos de indústrias como: médicas, astronômicas, segurança nacional, entre outras.

Existem inúmeros tipos de detectores conhecidos no mercado e bastante utilizados. Para cada faixa de energia e tipo da radiação existe um tipo de detector que melhor se adequa à situação: detectores preenchidos com gás, detectores cintiladores, contadores como o Geiger-Müller, entre outros. Entretanto, os detectores construídos com material semicondutor têm se tornado bastante atraentes ultimamente devido à boa eficiência na detecção.

Os detectores semicondutores construídos com CdTe (Telureto de cádmio) ou CdZnTe (Telureto de cádmio - zinco) apresentam alta eficiência, alta densidade e possibilidade de serem operados à temperatura ambiente. Por isso ganharam popularidade entre os detectores de radiação nos últimos anos. Para o detector apresentar as características mencionadas, o filme deve apresentar propriedades como alta resistividade, alto número atômico médio entre os átomos constituintes, baixo valor de corrente de fundo e alta mobilidade dos portadores de carga.

Para a construção desse tipo de detector, foram crescidos filmes semicondutores sobre um substrato. Os filmes são crescidos utilizando-se a técnica de epitaxia de paredes quentes (HWE, do inglês, *hot wall epitaxy*). Foram crescidos filmes em três tipos de substratos: Si (111), vidro simples e vidro coberto com óxido de estanho dopado com flúor (TO), para testar qual apresentaria o melhor resultado.

Para atender a necessidade de baixa corrente de fundo, tendo o filme uma resistividade aproximadamente constante, cresceram-se filmes espessos para que o valor da resistência fosse alta e minimizasse esse valor. O tempo de crescimento de todos os filmes foi de oito horas.

O perfil dos filmes foi verificado utilizando-se um perfilômetro “Ambios Technology XP Stylus Profiler” com programa próprio para análise. Com a difração de raios-X foi possível verificar o padrão de crescimento dos filmes, bem como o caráter epitaxial da técnica de crescimento. Pode-se comparar, também, a orientação dos filmes crescidos com substratos a diferentes temperaturas.

Utilizando-se da técnica de caracterização elétrica foi possível verificar o valor da corrente de fundo para todas as amostras e concluir qual delas seriam possíveis bons detectores de radiação nuclear.

A microscopia de força atômica (AFM, do inglês, *atomic force microscopy*) entra como uma técnica complementar para as técnicas de caracterização elétrica e difração de raios-X permitindo a visualização a nível quase atômico da superfície do filme crescido e dos grão de CdTe, sendo fator determinante para os resultados obtidos.

Os objetivos deste trabalho são: estudar as propriedades elétricas, através do levantamento de curvas $I \times V$, corrente por diferença de potencial, dos filmes de CdTe crescidos utilizando-se a técnica de paredes quentes (HWE); estudar as propriedades estruturais dos filmes com a técnica de difração de raios-X e da superfície com a técnica de perfilometria para uma possível construção de detectores de radiação nuclear.

O texto fica dividido em cinco capítulos. No capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre as fontes de raios-X e sua interação com a matéria, a técnica de difração de raios-X, os vários tipos de detectores e, em especial, detectores semicondutores, CdTe e CdZnTe e o método de van der Pauw. No capítulo 3 está descrita a metodologia utilizada para a realização do trabalho: limpeza dos substratos, crescimento HWE, as técnicas de: perfilometria, microscopia de força atômica, difração θ - 2θ e caracterização elétrica. No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados alcançados com perfilometria, difração de raios-X e caracterização elétrica. No capítulo 6 são descritas as conclusões e perspectivas futuras.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Radiação X e γ

A radiação pode, inicialmente, ser dividida em duas partes: a radiação com partículas carregadas, que engloba partículas beta, partículas alfa, prótons, produtos de fissão ou produto de algumas reações nucleares e a radiação de partículas descarregadas ou partículas com carga nula, que engloba os raios-X, raios γ e neutrôns, que é dividido em duas subcategorias, nêutrons rápidos e neutrôns lentos. Em nosso trabalho, daremos ênfase à radiação eletromagnética, X e γ , devido à maior interação dessa radiação com a matéria[1], [2], [3].

A unidade de energia utilizada para as radiações é o elétron-volt (eV) que é a energia adquirida por um elétron quando este é acelerado por uma diferença de potencial de 1 V.

A energia da radiação está relacionada com sua frequência por:

$$E = h\nu \tag{2.1}$$

sendo:

$h = \text{constante de Planck}$ ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$);

$\nu = \text{frequência das ondas eletromagnéticas}$.

Já a relação entre energia e comprimento de onda das radiações é expressa por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2)$$

na qual c é a velocidade de propagação das ondas eletromagnéticas no vácuo.

Uma forma de se produzir raios-X consiste na aceleração de elétrons por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts, direcionados para um material alvo, que irá desacelerar esses elétrons. No ato da desaceleração dos elétrons há a emissão de raios-X, fato já previsto pela física clássica. A radiação X contínua produzida pela desaceleração de elétrons, como citada, é comumente chamada de *bremsstrahlung*.

Outra forma de produção de raios-X acontece em um átomo que encontra-se fora de seu estado de equilíbrio devido a algum processo de excitação. Nesse estado, o átomo permanece por um curto período. Como em todo sistema físico, o átomo tem a tendência a ficar em seu estado de menor energia e, para que isso aconteça, os elétrons devem se rearranjar nas camadas eletrônicas do átomo. A energia liberada na transição de um estado excitado para um estado de menor energia produz raios-X característicos de tal transição. A energia desses raios-X é dada pela diferença de energia dos estados inicial e final.

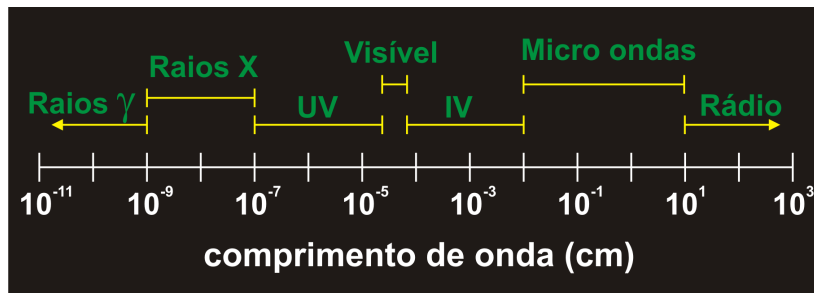


Figura 2.1: Espectro eletromagnético.

Os raios γ são fótons emitidos por núcleos instáveis que sofrem um decaimento β e, ainda assim, permanecem instáveis. Para figurar num estado de menor energia, o núcleo desse átomo emite radiação γ de energia correspondente à diferença de energia dos estados inicial e final.

Uma das fontes de raios γ é o átomo de ^{60}Co chamado, nesse caso, de núcleo-pai, que decai em ^{60}Ni , chamado de núcleo-filho, por emissão de partículas β^- (elétron).

Estando, ainda, fora do estado de equilíbrio, o núcleo-filho emite, em seguida, dois tipos de raios gama com energias específicas: o primeiro com 1,173 MeV e o segundo com 1,332 MeV.

De posse da equação 2.2 e dos valores da energia do espectro eletromagnético, podemos calcular o comprimento de onda dos raios-X, γ e de todo o espectro eletromagnético. Os raios-X apresentam comprimento de onda numa faixa que vai de 10^{-7} a 10^{-9} cm e os raios γ menores que 10^{-9} cm, como também pode ser visto na figura 2.1.

2.2 Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria

Ao se propagar, a radiação eletromagnética comporta-se como uma onda, mas, em sua interação com a matéria, comporta-se como uma partícula que é chamada de fóton.

A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode acontecer de três maneiras distintas: efeito fotoelétrico, que predomina para energias até por volta de 700 keV, produção de pares elétron-pósitron, que predomina para radiações altamente energéticas, acima de 5 MeV, e o efeito Compton que é a interação mais provável entre os dois valores citados. A relação entre os valores energéticos da radiação, o número atômico do alvo e a probabilidade de interação pode ser visto na figura 2.4. Em todas as interações da radiação eletromagnética citadas o fóton transfere total ou parcialmente sua energia para o elétron no qual a radiação interage [1], [3], [4], [5], [6].

2.2.1 Efeito Fotoelétrico

Os elétrons estão dispostos ao redor do átomo em forma de camadas devido à força de atração coulombiana existente. Se fornecida energia suficiente, o elétron pode deixar sua camada de origem e ir para uma camada mais energética ou até mesmo ser arrancado do átomo, fenômeno conhecido como efeito fotoelétrico.

Para a realização do efeito fotoelétrico, incide-se radiação eletromagnética sobre uma superfície metálica. O fóton da radiação eletromagnética interage com a superfície

e, tendo energia suficiente, irá arrancar um elétron do metal no qual a radiação interage e, devido à sua origem, tal elétron é conhecido como fotoelétron.

A energia cinética (K) do fotoelétron, após ser arrancado do átomo, será a energia recebida do fóton incidente diminuída de sua energia de ligação:

$$K = h\nu - \omega_0 \quad (2.3)$$

onde ω_0 é uma característica do material, denominada função trabalho, e $h\nu$ é a energia do fóton incidente.

Tal processo é predominante para radiação X ou γ de baixas energias com algumas centenas de keV, e é mais eficiente quanto maior for o número atômico envolvido.

2.2.2 Espalhamento Compton

Para esse tipo de interação, consideremos que o elétron no qual o fóton irá interagir está livre e, inicialmente, em repouso. Isso é obtido considerando-se que a energia que o elétron irá adquirir após a interação é muito maior que sua energia de ligação. Se o fóton interagir com um elétron fortemente ligado ao átomo, interagirá com o átomo como um todo e o deslocamento será muito pequeno, não sendo interessante do ponto de vista físico.

Um elétron é atingido por um fóton, como pode ser visto na figura 2.2, e é espalhado formando um ângulo θ com a direção inicial do fóton, que, por sua vez, espalha-se formando um ângulo ϕ com sua direção inicial, como pode ser visto na figura 2.3.

Diferentemente do efeito fotoelétrico, no efeito Compton o elétron não absorve o fóton, o que há nesse caso é uma colisão elástica entre as partículas.

Utilizando-se das equações de conservação do momento linear e da energia mecânica, é possível obter a equação do deslocamento de Compton:

$$\Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta) \quad (2.4)$$

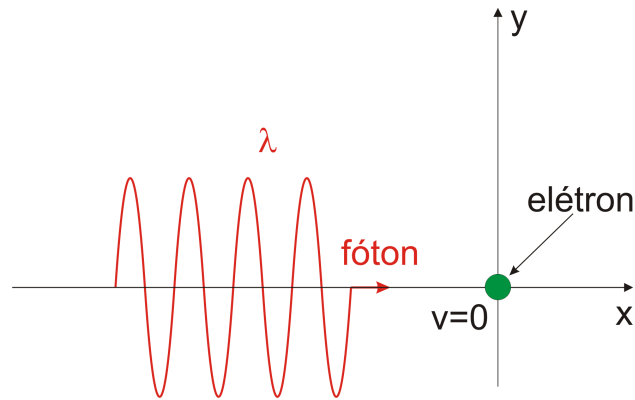


Figura 2.2: Dinâmica do efeito Compton antes da colisão.

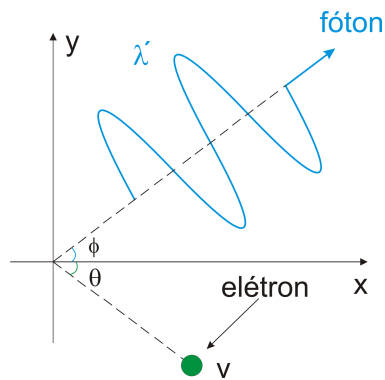


Figura 2.3: Dinâmica do efeito Compton após a colisão.

onde

$$\lambda_c \equiv \frac{h}{m_0 c} = 0,0243 \text{ \AA} \quad (2.5)$$

na qual m_0 é a massa de repouso do elétron, c é a velocidade da luz e h é a constante de Planck.

Das equações 2.4 e 2.5 podemos afirmar que tal efeito depende apenas do ângulo de espalhamento θ e independe do comprimento de onda inicial do fóton.

Como se trata de uma colisão, parte da energia do fóton é transferida para o elétron e, ao diminuir sua energia, o fóton aumenta seu comprimento de onda, como pode ser verificado pela equação 2.2.

Compton observou também que a frequência da radiação espalhada era independente do material alvo, o que significa que esse efeito não envolve os elétrons nas

camadas atômicas, mas aos elétrons livres.

2.2.3 Produção de Pares

Neste processo, um fóton de alta energia colide com o núcleo de um átomo e perde toda sua energia, $h\nu$, para a criação de um par elétron-pósitron.

Nesse processo a carga, a energia total e o momento linear se conservam. Para que a energia e o momento sejam conservados, é essencial que o fóton interaja com um núcleo pesado, para que a energia de recuo absorvida pelo núcleo seja desprezível. Para isso o número atômico do núcleo deve, preferencialmente alto.

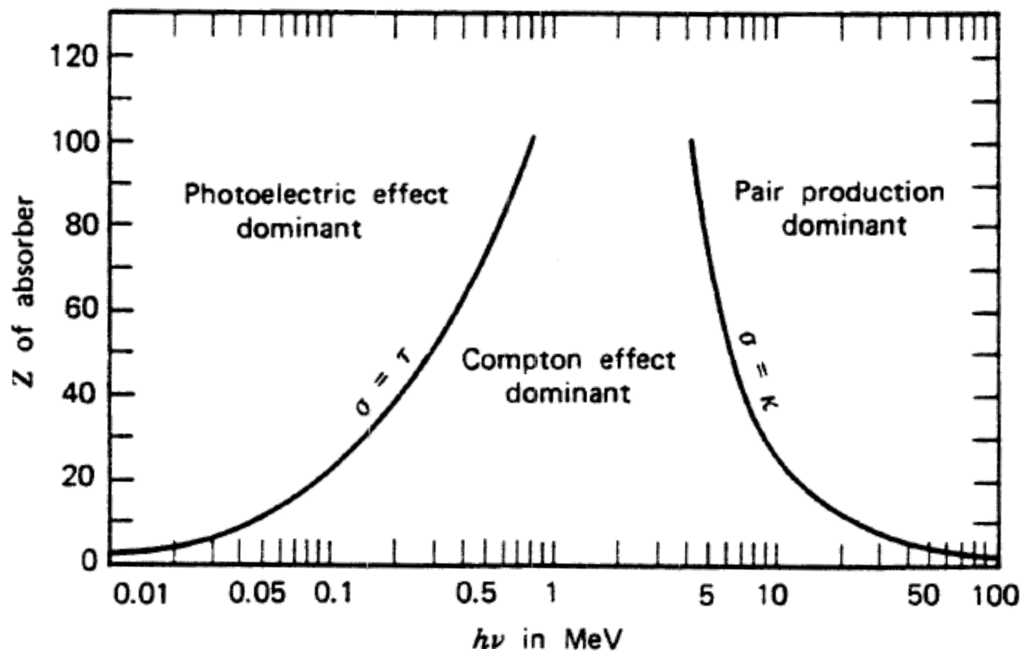


Figura 2.4: Regiões de predominância das três formas de interação da radiação com a matéria e as relações com a energia da radiação incidente e o número atômico do alvo [1].

Pelo processo de conservação de energia, temos que a energia mínima que deve ter o fóton para a produção de pares é de 1,02 MeV, que é o dobro da energia de repouso do elétron, o que corresponde a um comprimento de onda de 0,012 Å. Caso o fóton tenha uma energia maior do que o valor mínimo, o par terá, além da energia de repouso,

energia cinética em diferentes proporções, devido aos sinais das cargas. O pósitron será acelerado pelo núcleo de carga com mesmo sinal e o elétron será desacelerado.

No espectro de energia, esse fóton encontra-se na região dos raios-X de altas energias ou raios γ .

2.3 Difração de Raios-X

Os cristais são estruturas organizadas em um ambiente estável onde os átomos encontram-se dispostos de forma periódica formando planos, como pode ser observado na representação da figura 2.5. Os átomos apresentam um raio atômico cujo valor é comparável com o comprimento de onda do feixe de raio-X incidente. Tal fato é uma condição necessária para que ocorra o fenômeno da difração [4], [7], [8].

Pode-se estudar a estrutura cristalina através da incidência de ondas de elétrons, fótons ou nêutrons. Caso o comprimento de onda incidente seja muito maior que o parâmetro de rede do cristal (distância entre dois planos de átomos), haverá espalhamento elástico pelos átomos, cuja superposição obedece às leis de difração clássicas. Caso o comprimento de onda do feixe incidente seja da mesma ordem de grandeza ou menor que o parâmetro de rede do cristal, pode haver feixes difratados em diferentes direções.

Este último caso foi estudado por Bragg que, para explicar tal fenômeno, considerou os planos que contém os átomos como sendo semi-espelhos, refletindo specularmente apenas parte da radiação incidente sobre eles e transmitindo a outra parte da radiação. Na reflexão especular, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão. A radiação transmitida em um plano será refletida por outro logo abaixo do plano incidente que também funciona como um semi-espelho e assim sucessivamente. Os feixes difratados são observados nas direções em que as reflexões de todos os planos paralelos do cristal interferem-se de maneira construtiva, como pode ser visto na representação da figura 2.5. Nesse caso consideraremos, também, o espalhamento como elástico.

Pela figura temos que a separação entre os planos é d . O raio incidente forma um ângulo θ com o plano atômico. A diferença de caminho entre os raios refletidos

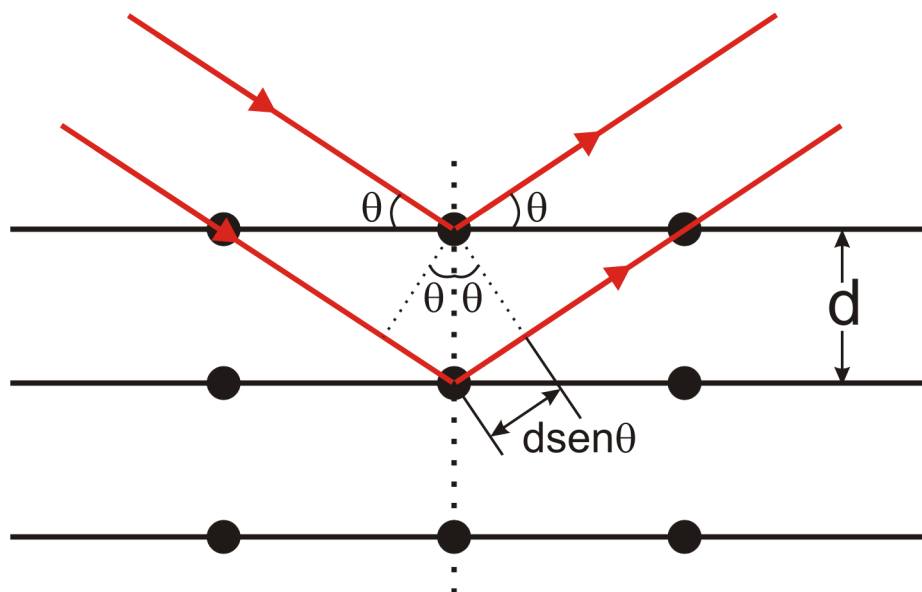


Figura 2.5: Esquema da difração de raios-X por um cristal.

por planos vizinhos é de $2d\text{sen}\theta$. Tais raios refletidos interferem de maneira construtiva quando a diferença de caminho entre os raios é igual a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda. Temos matematicamente que:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.6)$$

Tal equação, consequência da periodicidade do cristal, é conhecida como a Lei de Bragg e vale para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$.

Para facilitar a orientação dos planos cristalinos em um cristal, são utilizados os índices de Miller. Estes estão diretamente relacionados às coordenadas do plano no sistema cartesiano, numa célula com parâmetros de rede a , b e c , e representam vetorialmente a orientação de planos atômicos no cristal.

Para calcular esses índices, deve-se primeiro verificar quais são os interceptos do plano nos eixos cristalinos em termos dos parâmetros de rede. Feito isso, calcule o recíproco desses números e os coloque como números inteiros numa mesma proporção. Esses números são colocados entre parênteses e representam os índices de Miller, (hkl) , sendo que h relaciona-se com o eixo x , k relaciona-se com o eixo y e l relaciona-se com o eixo z .

Como exemplo, os índices de Miller de um plano cristalino que intercepta os eixos cristalinos nos pontos 2, 4 e 1 são (214). Os recíprocos desses números são $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ e 1, os inteiros numa mesma proporção são 2, 1 e 4. No caso de planos atômicos paralelos a um dos eixos, o índice correspondente a esse eixo é zero, já que o plano não o intercepta. Como por exemplo o plano (100), que é paralelo ao eixo y e ao eixo z.

Considerando uma estrutura cristalina cúbica simples, com parâmetros de rede $a = b = c$ e que faça ângulos α , β e γ com os vértices da célula sendo $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ pode-se mostrar que a distância interplanar, d , é dada pela seguinte expressão:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.7)$$

que, substituindo na equação 2.6, obtemos:

$$\frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \lambda \quad (2.8)$$

onde a é o parâmetro de rede.

2.4 Detectores de Radiação Nuclear

Existem vários detectores de radiação, dos quais os mais importantes serão estudados nessa seção. Existem, dentre a maioria dos detectores conhecidos, características que se aplicam a todos eles.

No momento em que a radiação incidir no detector, tempo $t = 0$, haverá a formação de pares elétron - buraco que serão coletados por imposição de um campo elétrico no interior do detector, fazendo com que as cargas criadas pela radiação fluam em sentidos opostos. O tempo de coleta das cargas varia de um detector para outro, podendo ser de nanossegundos, para detectores fabricados com diodo semiconductor, e de milissegundos, para câmaras com gás. Esses valores estão diretamente ligados à mobilidade dos portadores e com o local onde são criados até o ponto onde são coletados [1], [5], [9].

A interação da radiação incidente com o detector se dá através do efeito fotoelétrico, mencionado anteriormente. Quanto mais energético for o fóton incidente,

maior energia terão as cargas elétricas formadas no detector e quanto maior o número de fótons, maior será o número de cargas formadas.

Na interação da radiação com os detectores haverá a formação de um fluxo de corrente por um circuito associado ao detector. A magnitude e a duração de cada pulso depende da geometria do detector, ou seja, de como ele é construído.

A seguir, nas seções 2.4.1 e , são mencionados dois tipos de detectores comumente usados e seus respectivos funcionamentos. Já na seção 2.5 passaremos ao estudo dos detectores semicondutores, objeto de estudo de nosso trabalho.

2.4.1 Detectores preenchidos com gás

Contador Geiger

O contador Geiger, também conhecido por contador Geiger-Müller, foi imaginado por Geiger em 1913 e aperfeiçoado, juntamente com Müller, em 1928. Tal instrumento conta a radiação que nele incide, utilizando-se da propriedade de ionização dos átomos. É basicamente um cilindro com paredes condutoras e um filamento coaxial, como pode ser visto em uma representação na figura 2.6.

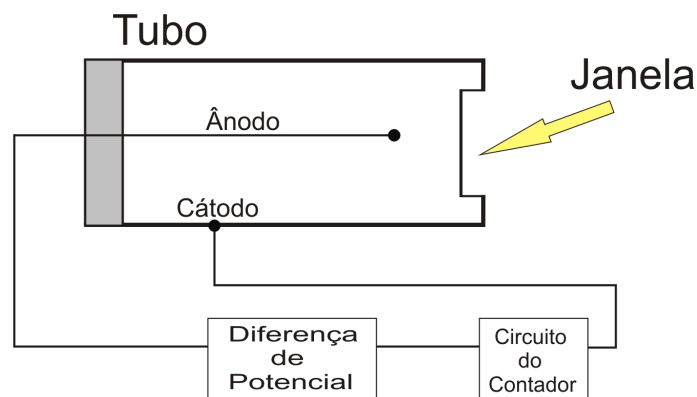


Figura 2.6: Esquema de um contador Geiger-Müller.

No interior do cilindro, coloca-se um gás (hélio, argônio, etc) à baixa pressão. Entre as paredes do cilindro e o filamento é estabelecida uma diferença de potencial de tal forma que as paredes funcionem como cátodo e o filamento como ânodo [1], [5], [6], [9].

Uma das faces do cilindro do contador GM (Geiger-Müller) deve ser pouco espessa, como pode ser visto na figura 2.6, para que a radiação possa penetrar para o interior do cilindro. Tal face é denominada janela.

Ao penetrar no interior do cilindro, a radiação interage com as moléculas do gás, podendo arrancar-lhes elétrons e provocar a formação de íons e elétrons livres. Os elétrons, submetidos a um forte campo elétrico, são acelerados até chegarem ao ânodo. No caminho percorrido pelo elétron, do ponto de sua criação até o ânodo, há inúmeros choques com outras partículas do gás, no qual o elétron vai ionizando outras moléculas, gerando a avalanche de ionização, que chega até o ânodo como um pulso elétrico, registrado no circuito elétrico associado ao contador.

Existe também o movimento dos íons até as paredes do cilindro, denominado migração, mas como a massa deles é muito grande se comparada à massa dos elétrons, tal movimento se dá de forma mais lenta.

Durante o processo da avalanche de ionização e da migração dos íons, o contador não consegue captar a radiação subsequente que incide sobre ele, sendo esse o motivo dele ser considerado apenas um contador de radiação. O tempo necessário para outra detecção de radiação é denominado tempo morto.

O processo de avalanche só irá terminar quando todos os elétrons livres tiverem sido coletados pelo ânodo.

Contadores Proporcionais

São tipos de detectores que também são preenchidos com gás, operando no modo pulso elétrico, baseando-se no fenômeno da avalanche de elétrons, assim como descrito anteriormente para o contador GM. Pelo fato do pulso de corrente gerado após a avalanche de ionização apresentar um valor relativamente grande, se comparado com outros contadores, esses contadores têm uma importante aplicação na detecção e espectroscopia de raios-X de baixa energia.

Sob condições apropriadas, o número de ionizações secundárias que ocorre pode ser mantida proporcional ao número de primeiros íons formados, fato que denomina o contador. Tal amplificação do pulso coletado no próprio contador reduz a necessidade

de um amplificador externo.

A diferença entre tal contador e o contador GM é o valor da tensão aplicada para a coleção dos elétrons. O limite inferior de operação do contador proporcional é a mais baixa tensão capaz de produzir ionizações secundárias no gás e o limite superior é o limiar da região de operação do contador GM [6], [9], [10].

2.4.2 Detectores de Cintilação

Baseada na propriedade de alguns materiais que, ao serem irradiados com partículas carregadas ou radiação, absorvem a energia e reemitem-na na forma de luz visível, conhecida como cintilação, pode-se construir um dos detectores mais antigos para a análise de radiações e espectroscopia. Se a reemissão ocorrer rapidamente, tempo da ordem de 10^{-9} s, tempo típico de transições atômicas, ocorre a fluorescência. Se a reemissão for atrasada, podendo variar de alguns microssegundos a horas, ocorre a fosforescência [5], [6], [9], [11].

Tais materiais são acoplados a um dispositivo de amplificação, como por exemplo, o fotomultiplicador, e as cintilações são convertidas em pulsos elétricos.

Esses detectores apresentam, em sua maioria, as seguintes características gerais:

- São bons como espectrômetros de energia. Muitos cintiladores apresentam uma resposta aproximadamente linear entre a energia incidente e a sensibilidade;
- Apresentam alta densidade se comparados a detectores construídos com gás.

Para a construção de detectores de cintilação, nem todos os materiais que apresentam essa propriedade podem ser usados. É necessário que os materiais apresentem os seguintes requisitos:

- Grande eficiência na transformação da energia cinética das partículas incidentes em fluorescência detectável;
- O meio no qual a radiação incide deve ser transparente para determinado comprimento de onda de tal radiação para que haja uma boa coleta da luz;

- O material do detector deve ser de boa qualidade óptica e fabricado com o tamanho que se fizer necessário para um detector;
- Uma componente de reemissão rápida e uma pequena constante de decaimento.

Existem muitos tipos de detectores, sendo os mais difundidos os construídos com vidros, líquidos orgânicos, plásticos, cristais inorgânicos e gases.

Esses detectores não apresentam boa resolução ao se trabalhar com baixas energias. São mais utilizados para obtenção de espectro de radioisótopos.

2.5 Detectores Semicondutores

A operação de um detector semicondutor baseia-se no fato de que, ao incidir radiação em tal material com energia suficiente, haverá a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Tal elétron deixa um espaço vazio na banda de valência, chamado de buraco, que também será responsável pela condução elétrica do semicondutor [1], [4], [5], [6], [9] [12], [13], [14], [15].

No detector semicondutor, aplica-se um campo elétrico para separar os portadores de carga gerados pela interação da radiação com o semicondutor. Os portadores de carga, por apresentarem cargas de sinais opostos, são acelerados em sentidos contrários no semicondutor. Os portadores são coletados e formam um pulso de corrente cuja intensidade dependerá da energia da radiação incidente. O campo elétrico é aplicado no semicondutor através da deposição de contatos metálicos. Um desenho esquemático de um detector semicondutor está representado na figura 2.7.

As cargas coletadas são amplificadas e transformadas num sinal elétrico. A amplitude do sinal é diretamente proporcional ao número de cargas coletadas, grandeza que está diretamente ligada à energia do fóton incidente, e, após realizar uma calibração no detector, pode-se associar o sinal ampliado à energia da radiação incidente.

Tais detectores apresentam a vantagem de serem muito densos se comparados, por exemplo, com detectores fabricados com gás. Para sua construção são necessárias algumas propriedades do material a ser utilizado.

Para os detectores de radiação nuclear, é interessante apenas interações fotoelétricas, mais eficientes com elementos de grande número atômico, como citado anteriormente.

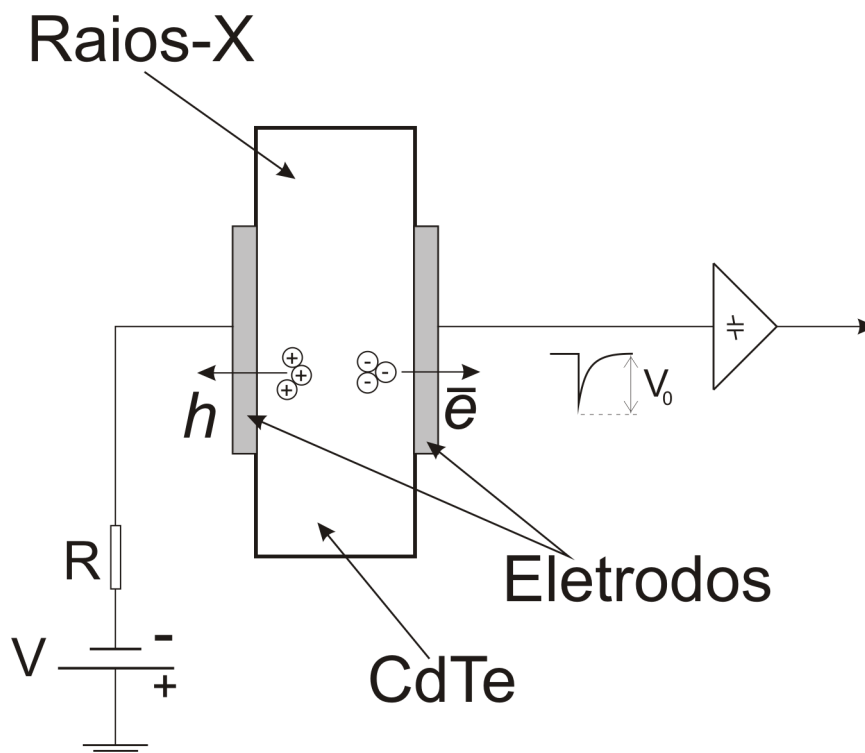


Figura 2.7: Diagrama de funcionamento de um detector de radiação construído com material semicondutor.

Uma das características mais importantes do detector é o produto $\mu\tau$ do semicondutor, onde μ indica a mobilidade dos portadores de carga e τ indica o tempo de vida médio desses portadores. Este produto dá uma medida global do transporte elétrico no semicondutor e, para o bom funcionamento do detector, é necessário que este produto tenha um valor elevado, para uma alta eficiência na coleta de cargas.

A mobilidade e o tempo de vida dos portadores dependem da densidade de centros de recombinação presentes no semicondutor. Esses centros reduzem o tempo de vida dos portadores, já que neles há a recombinação dos portadores de carga, reduzindo o tempo de vida dos mesmos.

Para uma boa qualidade na detecção do dispositivo construído, é essencial que o produto ($\mu\tau$) tenha um alto valor intrínseco. Esse valor deve ser tanto para buracos

quanto para elétrons. É possível termos detectores que operem principalmente com a coleção de elétrons e detectores que operem principalmente com a coleção de buracos. Em geral a mobilidade dos elétrons em semicondutores é cerca de 10 vezes maior que a mobilidade dos buracos. No entanto, em polímeros, essa ordem é diferente, sendo a mobilidade dos buracos maior.

Em geral, a mobilidade dos buracos é menor que a mobilidade dos elétrons. Devido a isso o produto $\mu\tau$ dos buracos é de maior interesse para a verificação das limitações do detector.

Outra característica muito importante na construção do detector é a resistividade. Este parâmetro deve apresentar um alto valor para diminuir o valor da corrente de fundo medida, que deve ter o menor valor possível, para não atrapalhar o sinal real medido pela interação da radiação com detector.

Outro fator importante para a construção do detector é o efeito de polarização que acontece no interior do semicondutor que diminui o campo elétrico total. Essa diminuição ocorre pelo fato do campo elétrico da polarização ser contrário ao campo elétrico externo, diminuindo a eficiência na coleção de cargas pelo detector.

Se se fizer necessário a aplicação do detector semicondutor a temperatura ambiente, como em clínicas médicas, outro fator importante é o valor da energia de gap do semicondutor utilizado. Para operar à temperatura ambiente, esse valor deve estar entre 1,5 e 2,2 eV. O limite inferior é para que não ocorra formação de um par elétron - buraco a temperatura ambiente e o limite superior é para não reduzir significativamente o tempo de vida médio do par.

2.6 CdTe e CdZnTe (CZT)

O semicondutor CdTe e ligas ternárias CdZnTe ganharam popularidade nos últimos anos como ideais para a construção de detectores de radiação X e γ , a temperatura ambiente [16], [17].

2.6.1 CdTe

O CdTe é um composto semiconductor do grupo II-VI, o que significa que apresenta um composto químico da família II B e um composto químico da família VI A [8], [14], [18], [19], [20], [21].

A estrutura cristalina do CdTe, figura 2.8, é do tipo *Zinc Blend*, composta de uma estrutura cúbica de face centrada de base formada por dois átomos deslocados ao longo do eixo (111) por $\frac{a}{4}$, na qual a é o parâmetro de rede. Para o CdTe $a = 6,841 \text{ \AA}$ a pressão atmosférica.

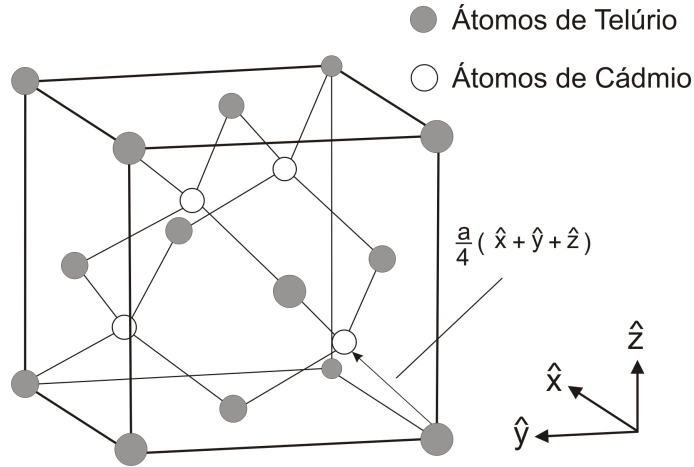


Figura 2.8: Estrutura cúbica de face centrada com a base composta de dois átomos.

O CdTe apresenta sua banda de gap direta, o que significa que o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência. Essa propriedade favorece-o, sendo eficiente o bastante para a construção de dispositivos emissores de luz.

Medidas de espectrometria de massa nos mostram que, na fase vapor, encontraremos somente átomos de $Cd_{(g)}$ e de $Te_{2(g)}$, regra válida para todos os compostos do grupo II-VI, [22].

A reação de formação do CdTe submetido a vácuo é:



Aumentando-se a temperatura, a velocidade da reação de sublimação aumentará, favorecendo o lado direito da reação.

As informações sobre a estequiometria do CdTe podem ser obtidas através de medidas elétricas do cristal. Quanto ao tipo de condução em tal semiconductor, tipo p ou tipo n, pode-se obter essa característica por dopagem com átomos de outras famílias ou por desvios estequiométricos no crescimento do cristal. Obtemos CdTe tipo p ao associarmos a falta de Cd no crescimento e tipo n ao associarmos ao excesso de Cd.

Outra característica importante de semicondutores é o valor de sua energia de gap (E_g) e também a forma como essa energia varia em função da temperatura ($\frac{\partial E_g}{\partial T}$). Para o CdTe esses valores são de: $E_g = (1,50 \pm 0,01)$ eV a 300 K e $\frac{\partial E_g}{\partial T} = -1,7$ meV/K. Esse último valor nos indica que, ao aumentarmos a temperatura do cristal semiconductor, o valor da energia de gap diminui e vice-versa.

Na construção de detectores de radiação nuclear outra característica também importante é o valor de energia necessária que deve incidir no material para a criação de um par elétron - buraco. Esse valor para o CdTe é de 4,46 eV a 300 K. Esse valor é empírico e está relacionado, entre outros fatores, com a estrutura de bandas que é formado o material.

As principais características do CdTe estão listadas na tabela 2.1.

O diagrama P-T para o CdTe é apresentado na figura 2.9. Esse diagrama mostra, na curva superior, a pressão parcial do Cd em equilíbrio com o CdTe sólido em função da temperatura, na curva inferior, a pressão parcial do Te em equilíbrio com o CdTe sólido em função da temperatura.

As linhas do diagrama são chamadas de linha de três fases pelo fato de as fases sólido, líquido e vapor coexistirem ao longo das mesmas. As retas tracejadas indicam os limites superior e inferior para as pressões parciais do Cd e do Te_2 em equilíbrio com o CdTe sólido.

Pelo diagrama percebemos também que, para uma grande faixa de temperatura as pressões parciais do Cd e do Te se sobrepõem, característica de compostos que sublimam congruentemente.

Propriedade	Valor ou Alcance
Energia de gap (300 K)	$(1,50 \pm 0,01)\text{eV}$
$\frac{\partial E_g}{\partial T}$	$-1,7\text{meV/K}$
Parâmetro de rede (300 K)	$6,481 \text{ \AA}$
Densidade (300 K)	$\sim 5,3\text{g/cm}^3$
Massa efetiva dos elétrons	$0,096 m_0$
Massa efetiva dos buracos	$0,35 m_0$
Mobilidade dos elétrons (μ_e)	$(500 - 1000)\text{cm}^2/\text{V.s}$
Mobilidade dos buracos (μ_h)	$(50 - 80)\text{cm}^2/\text{V.s}$
Temperatura de fusão (1 atm)	$1092 \text{ }^\circ\text{C}$
Coefficiente de dilatação térmica	$4,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Calor específico	$54 \text{ J/mol.}^\circ\text{C}$

Tabela 2.1: Principais propriedades do CdTe.

2.6.2 CdZnTe

O CdZnTe, também conhecido como CZT, assim como o CdTe é um material de alta resistividade, da ordem de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Possui uma densidade de $6,1 \text{ g/cm}^3$ a pressão atmosférica e uma banda proibida de aproximadamente $1,7 \text{ eV}$ a 300 K , permitindo-o detectar radiação a temperatura ambiente [4], [14], [23], [24], [25].

Propriedade	Valor ou Alcance
Energia de gap (300 K)	$(1,70 \pm 0,01)\text{eV}$
Z médio	43
Densidade (300 K)	$\sim 6,1\text{g/cm}^3$
Produto $(\mu\tau)_e$	$(10^{-3})\text{cm}^2/\text{V}$
Produto $(\mu\tau)_h$	$(10^{-5})\text{cm}^2/\text{V}$

Tabela 2.2: Principais propriedades do CZT.

Apresenta um número atômico médio alto, 43, essencial para sua alta eficiência na interação com a radiação e bons valores para o transporte de carga, tanto para elétrons, quanto para buracos, minimizando, assim, a recombinação dos pares elétron-buraco criados e a perda da resolução em energia.

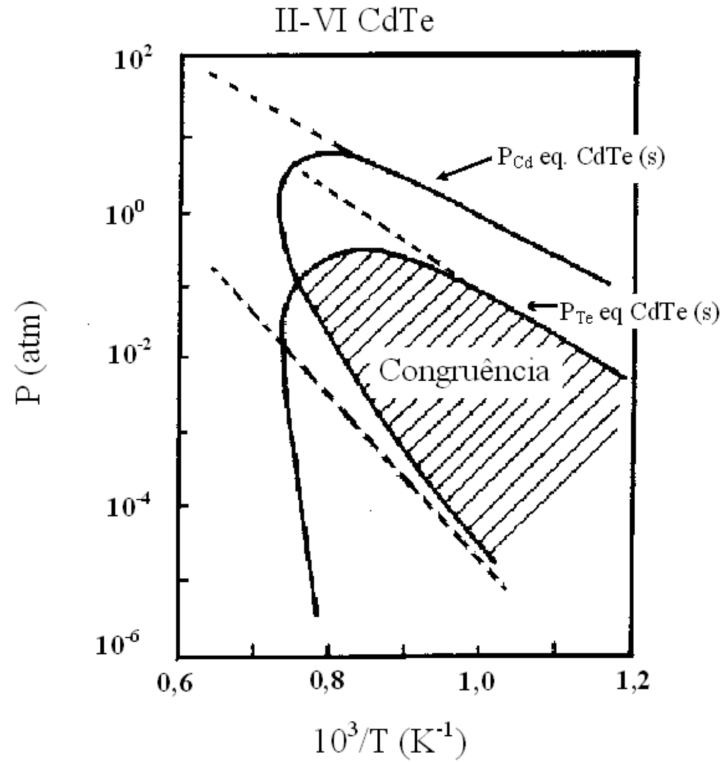


Figura 2.9: Diagrama P x T para o CdTe, onde percebemos a região de congruência para o Cd e para o Te [18].

A consequência do acréscimo do Zn ao CdTe é o aumento considerável de sua resistividade, o que diminui o valor da corrente de fuga em dispositivos construídos com esse semicondutor que, assim como o CdTe, apresenta uma banda de gap direta.

As principais características do CdZnTe estão listadas na tabela 2.2.

2.7 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica é um passo importante no desenvolvimento do trabalho. É nessa parte que vamos obter o valor da resistência elétrica do filme de CdTe [8], [27], [26].

Um dos métodos para a caracterização elétrica de filmes é o método de van der Pavn. Esse método é utilizado para amostras laminares de formato arbitrário e exige a limpeza das amostras bem como a colocação de contatos em suas extremidades.

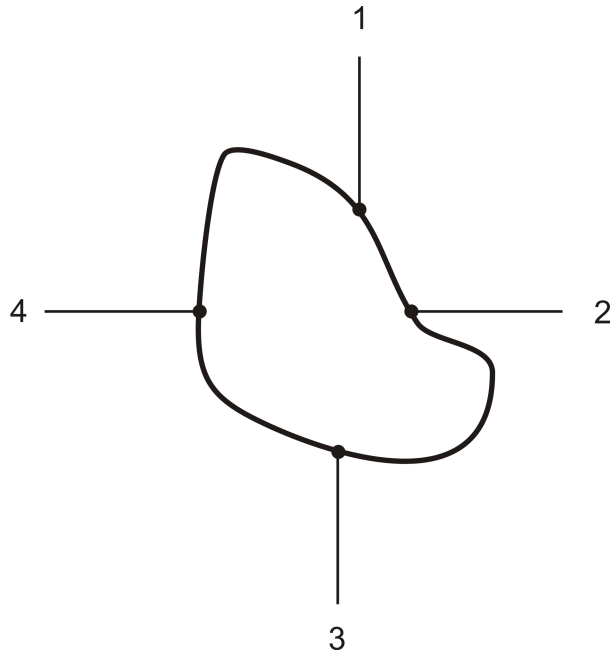


Figura 2.10: Configuração de van der Pauw exigida pelo método.

Para um bom funcionamento desse método, a amostra deve apresentar as seguintes características:

- Forma laminar com espessura muito menor que a largura e o comprimento;
- Superfície simplesmente conexa, ou seja, não apresentar buracos na superfície;
- Espessura homogênea;
- Contatos pequenos e situados o mais próximo possível das bordas da amostra.

A figura 2.10 é um possível tipo de amostra que satisfaz as condições acima. A resistividade, utilizando o teorema de van der Pauw é dada por:

$$\rho = f(Q) \left(\frac{\pi h}{\ln 2} \right) \left(\frac{R_2 + R_4}{2} \right) \quad (2.10)$$

na qual h é a espessura da amostra, $f(Q)$ é a função de van der Pauw, adimensional, que depende da geometria da amostra e de como os contatos são dispostos sobre a mesma, dada pela seguinte relação:

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f(Q)}{\ln 2} \cosh^{-1} \left(0, 5e^{\frac{\ln 2}{f(Q)}} \right) \quad (2.11)$$

e Q é a razão entre R_2 e R_4 , que são dados por:

$$R_2 = \frac{V_{3 \rightarrow 4}}{i_{2 \rightarrow 1}} \quad (2.12)$$

$$R_4 = \frac{V_{4 \rightarrow 1}}{i_{3 \rightarrow 2}} \quad (2.13)$$

Os coeficientes R_2 e R_4 são obtidos fazendo-se passar corrente em contatos adjacentes e medindo-se a diferença de potencial nos outros contatos, como pode ser visto nos índices subscritos nas equações 2.12 e 2.13. As setas nos índices indicam os sentidos que foram aplicados a corrente e medidos a diferença de potencial.

O método descrito acima é um dos mais utilizados para se obter o valor da resistividade de filmes. Entretanto, o sistema de medida existente no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa não foi capaz de realizar estas medidas devido à alta resistividade apresentada pelas amostras analisadas. As correntes máximas obtidas entre dois eletrodos quaisquer foi sempre menor que $1 \mu\text{A}$ (exceto para uma das amostras) gerando nos contatos adjacentes diferenças de potencial muito pequenas e impedindo medidas com boa reprodutibilidade.

Uma solução para tal problema foi levantar curvas I x V longitudinais através de dois contatos adjacentes nas amostras e, através delas, ter apenas uma informação qualitativa da resistividade das amostras. Para tal finalidade fez-se contatos na região central do filme, diferentemente do que exige o método de van der Prawn, como será descrito na seção 3.6.

2.8 Epitaxia

Com o propósito de se obter camadas com espessuras controladas para a construção de determinados dispositivos, foi criada uma técnica, hoje muito difundida, denominada epitaxia, que significa 'crescer sobre'. Esta técnica é utilizada para denominar métodos no qual ocorre a formação de um sólido cristalino sobre um substrato.

O substrato é um apoio, muitas vezes cristalino, que serve de matriz para o arranjo cristalino do material depositado [18], [19].

Quando as condições termodinâmicas forem adequadas e houver semelhança nas estruturas cristalinas entre substrato e material depositado, temos uma camada epitaxial. O crescimento epitaxial pode ser dividido em duas classes, a homoepitaxia e a heteroepitaxia.

A homoepitaxia acontece ao evaporar um material com a mesma composição do substrato, como por exemplo, evaporar CdTe sobre um substrato de CdTe, não importando nesse caso a estequiometria das moléculas de CdTe do material evaporado e do substrato.

No caso da heteroepitaxia, os compostos do substrato e do material evaporado são diferentes, como por exemplo evaporar CdTe sobre um substrato de Si, no entanto a orientação cristalográfica e a estrutura cristalina de ambos devem ser similares, assim como o parâmetro de rede.

Por um processo de crescimento epitaxial é possível crescer várias camadas de um mesmo material, com características diferentes, como a estequiometria ou a dopagem, sobre um mesmo substrato ou até mesmo de materiais diferentes. Ao fazermos isso construímos poços quânticos ou super-redes.

Com o avanço do método, várias técnicas de epitaxia foram desenvolvidas. Entre elas podemos destacar a Epitaxia de Fase Líquida (Liquid Phase Epitaxy, LPE), Epitaxia por Feixe Molecular (Molecular Beam Epitaxy, MBE), Deposição de Vapores Organo-Metálicos (Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD), Epitaxia de Paredes Quentes (Hot Wall Epitaxy, HWE), Epitaxia por Feixe Químico (Chemical Beam Epitaxy, CBE) e Epitaxia de Fase Vapor (Vapor Phase Epitaxy, VPE).

Nesse trabalho utilizaremos a técnica HWE para a fabricação de todas as amostras. Esta técnica será detalhada no capítulo de Metodologia.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Limpeza dos Substratos

Antes de iniciar o crescimento das amostras, é necessário preparar o substrato no qual serão crescidas. Para o HWE, o substrato é um quadrado de aproximadamente 10 mm de lado. Nesse trabalho foram utilizados três tipos de substratos: vidro, silício com orientação (111) e vidro coberto com óxido de estanho dopado com flúor, chamado de TO.

Os três tipos de substratos citados devem, primeiramente, ser clivados para chegar na forma de um quadrado como necessário, já que, eles originalmente apresentam-se como lâminas no caso do vidro e do TO e como wafer no caso do silício.

Para fazer a clivagem nos substratos utilizou-se um cortador de vidro.

Após a realização dessa etapa, deve-se limpar os substratos. A limpeza é necessária, pois pode interferir na qualidade do filme devido a uma possível sujeira acumulada pelo manuseio. Consiste em mergulha-los primeiramente num béquer com uma solução de HF, de concentração 2% em água, por cinco minutos em banho de ultra-som e, posteriormente, mais cinco minutos em água deionizada. A mudança de béqueres deve ser rápida para evitar a evaporação da solução de HF, permanecendo algum resíduo sobre o substrato.

Para secá-la joga-se jatos de nitrogênio gasoso até que toda água seja eliminada de sua superfície. A amostra seca é, então, colocada num porta-amostra e levada para o sistema de crescimento.

3.2 Crescimento HWE

A técnica de crescimento conhecida como epitaxia de paredes quentes (a sigla HWE vem do termo em inglês, *hot wall epitaxy*) foi desenvolvida por R. F. Bis e colaboradores nos anos 70 como sendo uma técnica de epitaxia que opera próximo do equilíbrio termodinâmico. Consiste de uma câmara onde se faz vácuo (entre 10^{-3} e 10^{-7} Torr)¹ para diminuir o número de partículas estranhas no ambiente, evitar possíveis contaminações e também a perda de calor por condução ou convecção, figura 3.1. No nosso caso, a pressão da câmara onde o HWE está construído, Auto 306 Edwards, durante o crescimento foi aproximadamente de 10^{-7} Torr [21], [19].

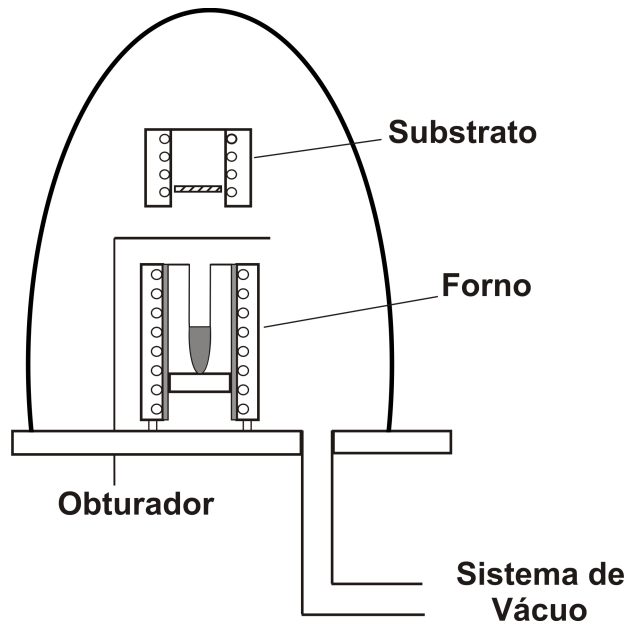


Figura 3.1: Câmara de vácuo com os principais componentes de um sistema de crescimento HWE.

Essa técnica permite somente o uso de materiais que evaporem congruentemente, como é o caso do CdTe já citado, devido ao fato de que o material usado como fonte encontra-se num único recipiente. Um composto XY que evapore congruentemente deve produzir, ao sublimar, moléculas de XY ou pelo menos, X e Y separados, mas que ao chegarem ao substrato se reagrupem e ainda mantenham a estequiometria desejada

¹1 atm = 760 Torr

dando continuidade ao crescimento epitaxial. Para tal fato X e Y devem ter pressões de vapor semelhantes. Quando a pressão de vapor de um dos compostos é muito diferente da pressão de vapor do outro, ao chegarem no substrato, a condensação acontecerá, mas a estequiometria não será a mesma da fonte. Para o caso de pressões de vapor diferentes para os compostos, deve-se usar fontes separadas para cada elemento, sendo essa uma desvantagem da técnica HWE.

Isso pode ser considerado como sendo uma desvantagem dessa técnica, já que não pode ser usado qualquer material como fonte, assim como não se pode variar a concentração de dopantes durante o crescimento, muito menos a estequiometria do material da fonte.

Como vantagem, essa técnica oferece o baixo custo e a facilidade de implementação de um sistema de crescimento que produz filmes com boa qualidade e num pequeno intervalo de tempo.

No recipiente onde encontra-se o material, é possível controlar a temperatura através de um forno (forno da fonte) de maneira independente. O substrato onde o material da fonte irá depositar encontra-se logo acima do forno da fonte, onde há também um forno para poder controlar a temperatura do substrato isoladamente (forno do substrato). Durante o crescimento, a temperatura do forno da fonte foi de 550 °C e para o forno do substrato. Trabalhamos com duas temperaturas diferentes: para um grupo de amostras a temperatura foi de 150 °C e para outro grupo de amostras foi de 250 °C.

A fonte encontra-se num tubo de quartzo ou de cerâmica. Este tubo é aquecido, assim como a fonte, por uma resistência elétrica, como pode ser visto na figura 3.2, que irá dissipar calor por efeito Joule. O propósito de aquecer o tubo é para que o material sublimado forme um feixe colimado em direção ao substrato, para que não se deposite nas paredes do tubo e também para contê-lo em uma região limitada do espaço evitando, assim, o desperdício. O mesmo processo de aquecimento pode ser implementado com o forno do substrato. Os fornos devem funcionar de maneira independente.

A presença de um obturador no sistema de crescimento permite ao pesquisador

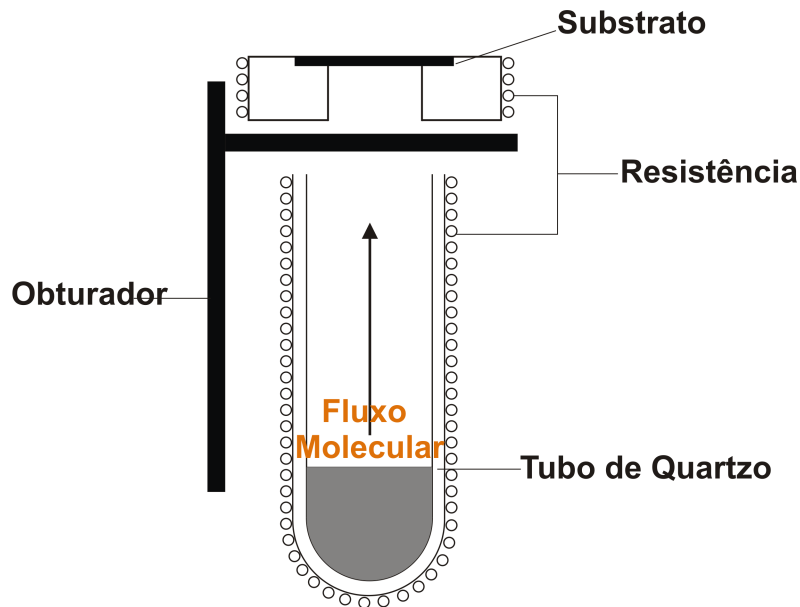


Figura 3.2: Fornos utilizados num sistema de crescimento HWE.

controlar os momentos inicial e final do crescimento, além de evitar que impurezas que evaporem a uma temperatura mais baixa cheguem até o substrato e evitar a deposição antes das temperaturas se estabilizarem.

Após o substrato ter sido colocado no porta-amostra, deve-se começar a fazer vácuo com o sistema fechado, como representado na figura 3.1. Quando atingir a pressão necessária, como já citado, deve-se ligar os fornos para que eles cheguem na temperatura desejada. Quando os fornos da fonte e do substrato atingirem a temperatura desejada deve-se abrir o obturador para permitir que o fluxo do material da fonte chegue até o substrato.

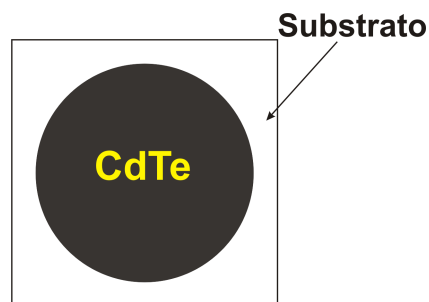


Figura 3.3: Esquema da amostra obtida após o crescimento nos sistema HWE.

O tempo de crescimento de todas as amostras foi de, aproximadamente, oito horas. Após o crescimento obtemos um filme circular num substrato retangular, como pode ser visto na figura 3.3.

Uma fotografia do sistema de crescimento, juntamente com a evaporadora e todo o sistema de vácuo pode ser vista na figura 3.4.



Figura 3.4: Sistema de crescimento HWE e evaporadora.

3.3 Perfilometria

É uma das técnicas utilizadas para obter o perfil de altura de uma dada amostra através de um perfilômetro. Opera-se basicamente através do contato entre uma ponta e a amostra e o movimento relativo entre eles.

Os principais componentes de um perfilômetro podem ser vistos na figura 3.5.

A ponta é o componente que é colocado em contato com a amostra. Sua geome-

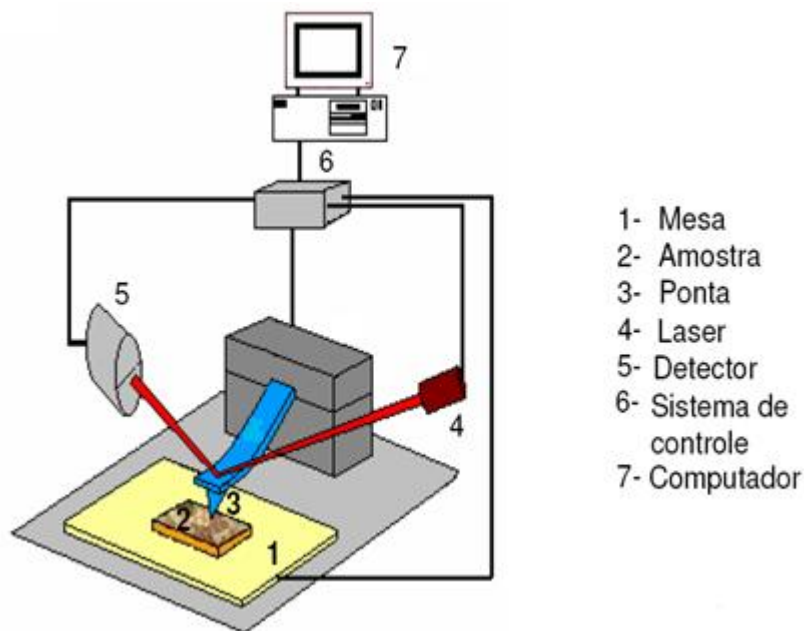


Figura 3.5: Esquema dos componentes do perfilômetro.

tria e sua vibração, quando já estabelecido o contato, definirão a resolução da medida. Para uma amostra muito lisa, o diâmetro da ponta é fator determinante na medida, caso contrário dependerá da geometria da ponta. A ponta do perfilômetro pode permanecer fixa ou se movimentar, dependendo do equipamento disponível.

A mesa é o local onde se irá colocar a amostra para fazer as medidas e, assim como a ponta, pode ser fixa ou se mover quando conectada a um motor.

O cantilever é o local onde se encontra a ponta. Ele está conectado a um sistema de movimentação. Tal sistema é utilizado para controlar e alterar a distância entre a ponta e a amostra.

O laser e o detector são utilizados para medir a deflexão do cantilever quando percorre a amostra. O laser incide nas costas do cantilever e é refletido para o detector. A intensidade do laser que chega até o detector carrega consigo informações a respeito da varredura da amostra. O laser é coletado pelo detector e seu sinal é transformado em corrente elétrica que é associada à sua deflexão. A disposição do detector e sua geometria bi-seccionado impedem que este dispositivo absorva informações a respeito da deflexão lateral do cantilever.

Todos os componentes descritos estão ligados a um computador que tem um sistema de controle no qual fornecemos os dados desejados da varredura.

Para esse trabalho foi utilizado o perfilômetro “Ambios Technology XP Stylus Profiler”. Esse equipamento apresenta um software que permite a visualização da varredura da amostra em tempo real e o controle de diversos parâmetros pelo setup como, por exemplo, a velocidade de varredura e a força de contato entre a ponta e a amostra.

A figura 3.6 mostra no software do perfilômetro a varredura de um degrau numa amostra crescida pelo método HWE. A altura é determinada pela diferença de altura dos cursores R e M. O software gera pontos dessa varredura para, posteriormente, serem estudados utilizando um editor gráfico.

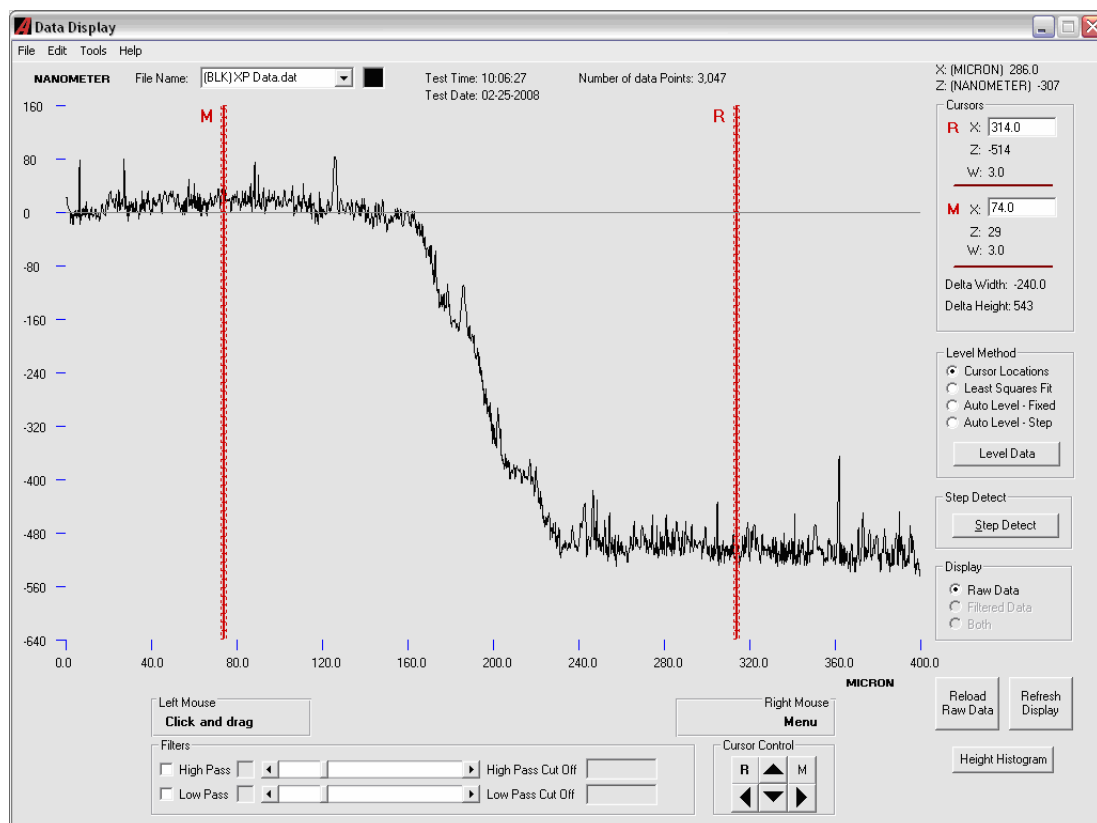


Figura 3.6: Perfil da varredura de uma amostra produzido pelo software do perfilômetro após uma varredura.

Uma vista frontal do perfilômetro utilizado na varredura das amostras pode ser

visto na figura 3.7.

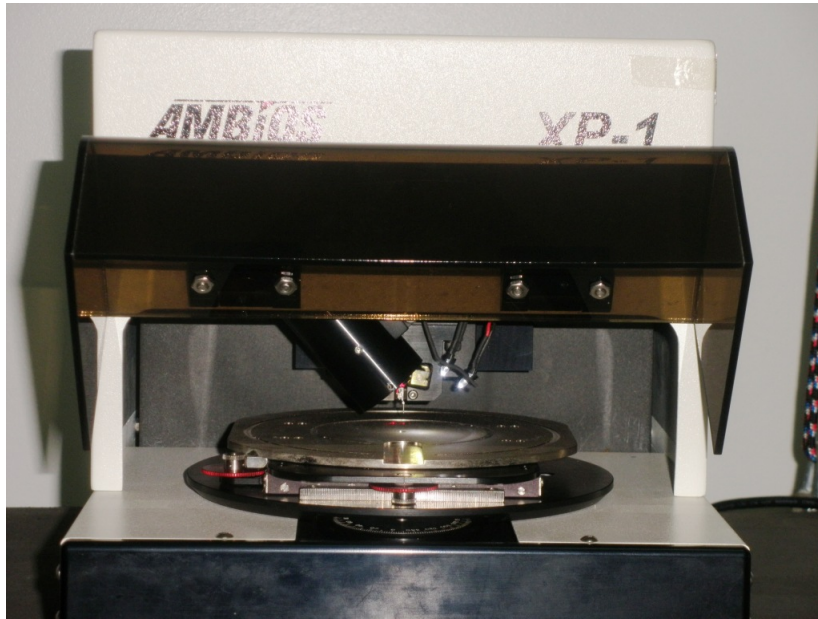


Figura 3.7: Fotografia frontal do perfilômetro utilizado nas varreduras.

O perfilômetro utilizado opera no modo contato, em que a ponta encosta na amostra. Durante a varredura, a ponta pode mudar de posição devido às irregularidades da superfície da amostra, ocasionando diferentes valores da força na alavanca. No entanto, se utilizarmos as cerâmicas piezoelétricas, essa força pode permanecer inalterada, bastando conhecer a deflexão e compensá-las através da aplicação de uma diferença de potencial nas cerâmicas. Para esse último modo de operação, o valor da força permanece constante.

Para conhecermos a espessura da amostra, devemos fazer com que a agulha passe pelo filme em direção ao substrato, ou seja, passe pelo degrau existente na amostra.

Durante a varredura, o comprimento varrido pela ponta é de 3,0 mm e a velocidade de varredura foi de 0,10 mm/s, com uma força de 0,05 mg e 1959 pontos coletados.

A fim de obtermos a taxa de crescimento médio do material para formar o filme no substrato, basta dividirmos a espessura da amostra pelo tempo de crescimento.

3.4 Microscopia de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica (AFM, do inglês, *Atomic Force Microscopy*) é utilizada para caracterizar uma amostra de várias formas, pois possui diversos modos de operação. Com essa técnica é possível, por exemplo, formar imagens topográficas de superfícies [28], [29].

A forma com que o AFM opera é semelhante à forma de operação do perfilômetro. Consiste em uma ponta que faz a varredura em uma amostra, um laser que incide na ponta, na parte oposta à que faz a varredura, e reflete em um fotodiodo e um porta-amostra que consiste numa cerâmica piezoelétrica.

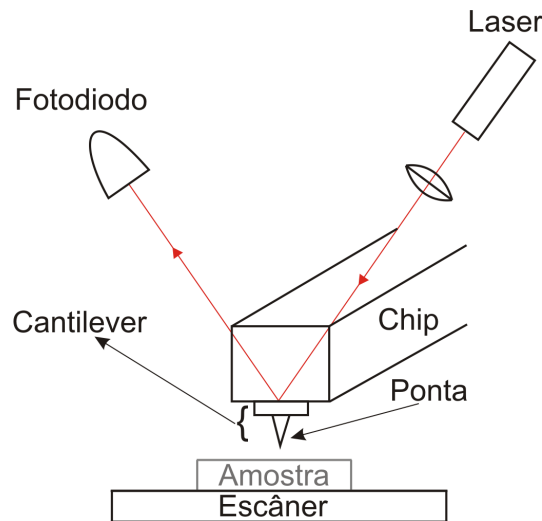


Figura 3.8: Representação esquemática de um microscópio de força atômica, AFM.

A ponta localiza-se num cantilever que é, basicamente, uma alavanca de apoio para a ponta. Devemos aproximar a ponta da amostra para fazer a varredura. Fazendo isso, haverá uma interação entre ponta e amostra. Essa força é transmitida para o cantilever que se deforma. Com o feixe incidindo sobre o cantilever e refletindo no fotodiodo, qualquer deformação será captada pelo fotodiodo, transformada em corrente e o sinal será enviado para um sistema de controle. Uma representação esquemática de um AFM pode ser vista na figura 3.8.

A ponta do microscópio é um dos fatores mais importantes desse equipamento. É ela que irá determinar a resolução do aparelho. O raio da ponta pode variar entre

1 e 50 nm. A ponta encontra-se em uma das extremidades do cantilever. A outra extremidade do cantilever está fixa no chip que o sustenta.

O escâner do AFM é feito com cerâmica piezoelétrica. Essas cerâmicas sofrem uma deflexão ao serem submetidas a uma diferença de potencial.

O princípio de funcionamento do AFM se dá através da interação entre a ponta e a superfície da amostra. O processo de formação de imagens ocorre entre o movimento relativo entre a ponta e a amostra. No caso do microscópio utilizado, a parte que se movimenta é o escâner ficando a ponta parada em relação ao solo. Com o movimento do escâner a ponta faz uma varredura em linhas. Ao final de cada linha e com o movimento do escâner, a ponta faz a leitura de outra linha e assim sucessivamente, até o fim da leitura pré-estabelecida.

O alcance do AFM é de $(100 \times 100 \times 10) \mu\text{m}$ com resolução lateral de $(0,05 - 1) \text{ nm}$ e resolução vertical de $(0,005 - 0,1) \text{ nm}$ podendo-se utilizar amostras de até 40 mm de diâmetro e até 15 mm de altura com massa máxima de 100 g.

Para fazer a leitura das amostras o AFM foi operado no modo semi-contato. Nesse modo a sonda oscila sobre a superfície, tocando-a uma vez a cada oscilação. A frequência de oscilação do cantilever deve ser maior que a frequência de varredura (número de linhas varridas por segundo) pois assim, a ponta faz várias leituras em uma linha. Normalmente a frequência de oscilação do cantilever é sua própria frequência de ressonância, para que ele possa ter uma maior amplitude.

3.5 Difração $\theta-2\theta$

A técnica de difração é utilizada, entre outras, para determinar estruturas desconhecidas, parâmetros de rede de amostras e orientação e qualidade de cristais.

Utilizando-se um difratômetro, como representado basicamente na figura 3.9, conhecendo-se o comprimento de onda do raio-X incidente e o parâmetro de rede do cristal, é possível conhecer os planos cristalinos em que ele está orientado.

Para a difração $\theta-2\theta$, a amostra é colocada num porta-amostra onde é posta a girar. O feixe de raios-X incide na amostra, que o difrata, e este é coletado pelo

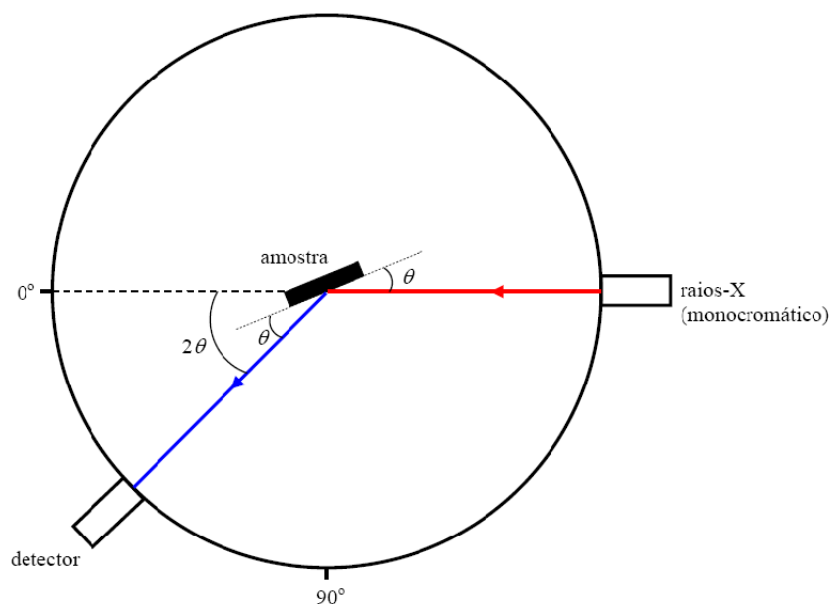


Figura 3.9: Configuração utilizada na técnica de difração θ - 2θ .

detector. Ao fazer a amostra variar um ângulo θ , o detector deve variar um ângulo de 2θ com relação ao feixe incidente para poder coletar o feixe refletido pela amostra, sendo esse o motivo para o nome da técnica, [7].

Sempre que a Lei de Bragg é satisfeita, há um pico de intensidade da radiação no detector. Isso acontece devido ao fato de que determinados planos apresentam uma maior densidade de elétrons para difratar a radiação incidente. Um gráfico da intensidade de radiação coletado em função do ângulo 2θ coletado pelo detector, conhecemos o ângulo cuja intensidade da radiação coletada é máxima. Sabendo-se, ainda, o parâmetro de rede do cristal da amostra e o comprimento de onda do raio-X incidente, podemos fazer uma previsão da orientação do cristal utilizando a equação 2.8. Esse procedimento só é válido para cristais que apresentam estrutura cristalina cúbica.

Para a difração de raio-X das amostras, utilizou-se um difratômetro que apresentava como feixe incidente a radiação $K\alpha$ do cobalto (Co), por ser esse o difratômetro oferecido na Universidade Federal de Viçosa no momento, cujo comprimento de onda é de $1,7889 \text{ \AA}$ e a variação dos ângulos do feixe incidente foi de 10° até 80° .

3.6 Caracterização Elétrica

Para a realização da caracterização elétrica das amostras é necessário fazer os contatos no filme e medir as grandezas desejadas, como reza o método, visto na seção 2.7. Os contatos podem ser feitos com quaisquer materiais desde que apresentem contato ôhmico entre o filme e o fio condutor. No nosso caso, utilizamos contatos de ouro evaporados sobre o filme e, para conectar o fio condutor à esse contato, utilizamos solda de índio. O fio condutor utilizado também era de ouro.

Para a evaporação dos contatos utilizamos a metalizadora, montada na mesma câmara de vácuo onde foi montado o sistema de crescimento HWE.

As amostras a serem caracterizadas eram colocadas num porta-amostra apropriado que tem a capacidade para duas amostras. Uma representação do porta-amostras pode ser vista na figura 3.10.

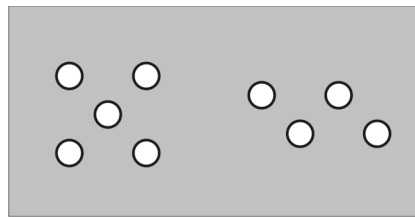


Figura 3.10: Esquema da máscara utilizada para a evaporação dos contatos.

No interior da câmara a pressão é de, aproximadamente, 10^{-7} Torr. As amostras foram colocadas no porta-amostra na região que contém os furos. Abaixo da posição onde se encontram as amostras, numa mesma vertical, coloca-se, em um filamento, ouro em estado sólido. Por esse filamento irá passar corrente elétrica e, juntamente com o ouro vão se aquecer.

Para cada furo na máscara utilizada para fazer os contatos, tem-se um contato. O ouro é evaporado sobre o filme de CdTe. Para fazer as medidas elétricas foram utilizados dois contatos adjacentes.

O ouro, a essa pressão, e para temperatura atingida pelo filamento, evapora e atinge a máscara. Nos orifícios da máscara estão os pontos da amostra no qual deseja-se fazer o contato. O vapor de ouro irá se depositar nesses pontos.

O próximo passo a fazer foi a ligação desse contato com fios de ouro para a realização da caracterização elétrica. Esse contato foi feito depositando índio sobre os contatos de ouro, utilizando-se ferro de solda. Em seguida o índio foi novamente aquecido para conectar um das pontas do fio de ouro. A outra ponta foi soldada no porta-amostra para a realização da caracterização elétrica.

O ouro foi utilizado por permitir a obtenção de um contato aproximadamente ôhmico com o filme de CdTe e o índio foi utilizado como elemento de solda por apresentar um baixo ponto de fusão, aproximadamente 150 °C.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Perfilometria

Os filmes foram crescidos em três tipos de substratos: Si(111), vidro e vidro coberto com SnO₂ (TO, do inglês *thin oxide*). Este último com dois valores diferentes da resistividade do filme: $< 5 \Omega\text{m}$ (TO 1) e $< 20 \Omega\text{m}$ (TO 2).

A temperatura do forno da fonte de CdTe foi mantida constante em 550 °C durante o crescimento das amostras. Para os substratos utilizamos duas temperaturas diferentes: 150 °C e 250 °C. O tempo de crescimento das oito amostras foi de oito horas.

Conforme mencionado na seção 2.5, os filmes para a construção de detectores devem apresentar alto valor de resistividade, ρ , sendo esse outro motivo para a escolha do CdTe como material para composição do filme. Portanto, para permitir a passagem de corrente elétrica e obtenção de curvas I x V transversais ao plano da amostra, foi necessário utilizar filmes mais espessos, por volta de 10 μm , aumentando a área de seção reta por onde passa a corrente, A, e reduzindo o valor da resistência, R, como mostra a equação 4.1.

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (4.1)$$

A utilização de filmes espessos também é importante para aumentar a quantidade de radiação absorvida pelo detector aumentando, assim, sua eficiência.

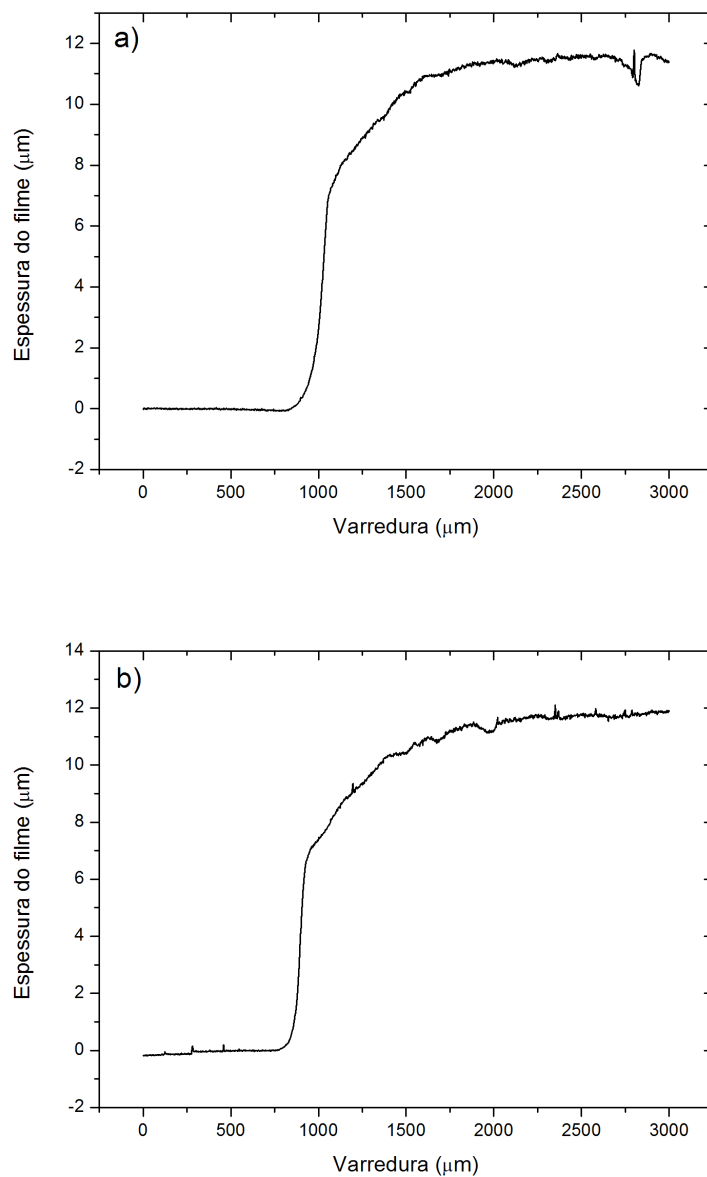


Figura 4.1: Os gráficos a) e b) mostram varreduras próximo à diferentes extremidades da amostra crescida sobre o substrato de TO 1, a temperatura de 250 °C.

O fato de crescermos filmes espessos satisfaz a condição de termos correntes de fundo muito pequenas para não alterar o valor da corrente real, devido a interação de radiação com o detector.

Utilizando o perfilômetro foi possível medir a espessura das amostras crescidas

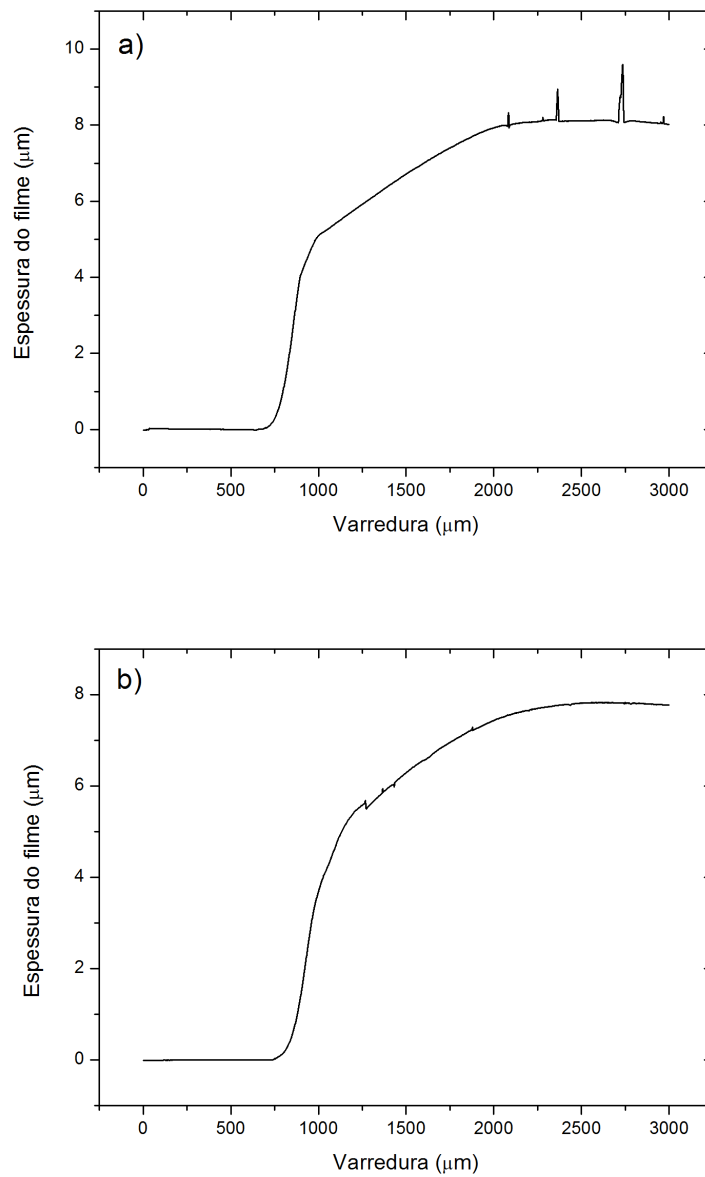


Figura 4.2: Os gráficos a) e b) mostram varreduras próximo à diferentes extremidades da amostra crescida sobre o substrato de silício, a temperatura de 150 °C.

e, através dos pontos coletados, construir gráficos da varredura em função da altura, como nas figuras 4.1 e 4.2.

Para cada amostra foram realizadas três medidas de espessura, do centro do filme, passando pelo degrau formado pelo mesmo até atingir o substrato, representado

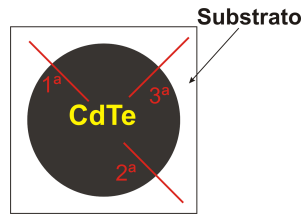


Figura 4.3: Na figura acima é possível verificar as regiões na amostra onde foram realizadas as varreduras com o perfilômetro para medidas de espessura das amostras.

Amostra	Espessura (μm)	Resistência (Ω)
TO 2 150 °C	$(8,7 \pm 0,3)$	$(10 \pm 2) 10^7$
Si 150 °C	$(8,2 \pm 0,3)$	$(3,39 \pm 0,09) 10^8$
Vidro 150 °C	$(10,1 \pm 0,1)$	$(6,5 \pm 0,5) 10^9$
TO 1 250 °C	$(11,7 \pm 0,1)$	$(2 \pm 1) 10^8$
Vidro 250 °C	$(12,6 \pm 0,5)$	$(9,87 \pm 0,09) 10^9$
TO 1 150 °C	(6 ± 1)	$(1,4 \pm 0,6) 10^4$
TO 2 250 °C	(25 ± 2)	$(2,4 \pm 0,2) 10^8$
Si 250 °C	(7 ± 1)	$(4,3 \pm 0,3) 10^7$

Tabela 4.1: Espessura das amostras juntamente com a respectiva resistência transversal das amostras.

esquemáticamente na figura 4.3. A espessura obtida para as amostras é uma média dessas três medidas e está apresentanda na tabela 4.1.

Sabendo a altura média e o tempo de crescimento das amostras, podemos obter a taxa de crescimento do CdTe sob as condições citadas para cada amostra.

Em todas as amostras, foi possível verificar, através das medidas de perfilometria, uma curvatura na superfície livre do filme. A explicação para tal fato é que o coeficiente de dilatação linear do vidro e do silício é diferente do coeficiente de dilatação linear do CdTe. O filme de CdTe apresenta uma contração menor que a dos substratos para adquirir a curvatura observada, pode-se afirmar então que o coeficiente de dilatação do filme é menor que o coeficiente de dilatação dos substratos. O valor do coeficiente de dilatação linear do CdTe pode ser vista na tabela 2.1, vale $4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, já essa grandeza vale $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o vidro e $5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o silício,

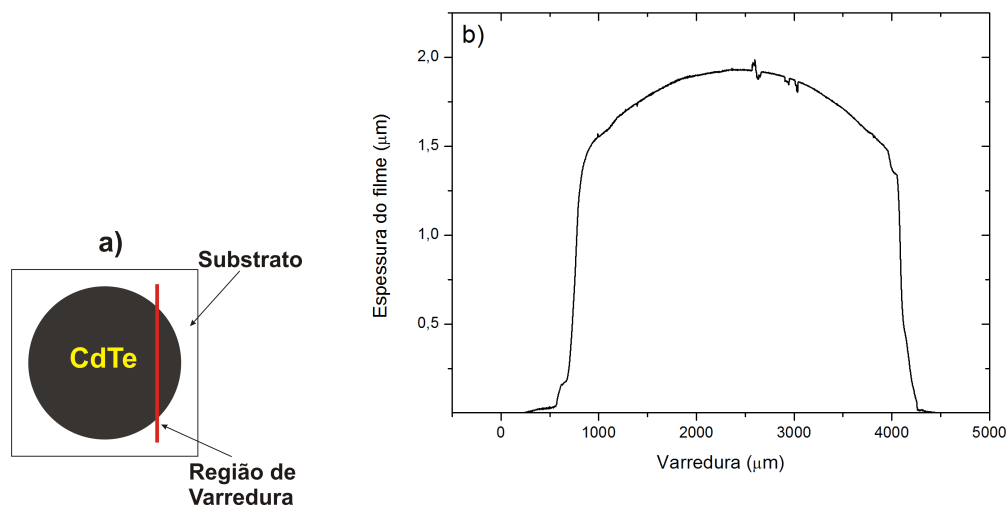


Figura 4.4: a) Região de varredura do perfilômetro em uma amostra de CdTe crescido sobre vidro. Essa varredura resulta em um gráfico que pode ser visto em b). É possível verificar a curvatura devido à diferença nos coeficientes de dilatação entre filme e substrato.

em conformidade com o previsto.

A curvatura nas amostras é visualizada através de medidas de perfilometria através dos filmes. As regiões da varredura estão indicadas na figura 4.3 e o gráfico para uma das amostras encontra-se na figura 4.4 b). Essa medida foi realizada com um filme de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ de espessura, crescido num substrato de vidro. A região de varredura na amostra que gerou a figura 4.4 b) pode ser visualizada na a figura 4.4 a).

4.2 Difração de Raios-X

Para caracterizar estruturalmente os filmes crescidos, uma das possibilidades foi fazermos medidas de difração de raios-X. A difração de raios-X nos dá, entre outras coisas, os planos em que os materiais se organizam para formarem suas estruturas.

Primeiramente, fizemos a difração de raios-X para o CdTe em pó para conhecermos todas as orientações possíveis do material a ser crescido. A pulverização torna

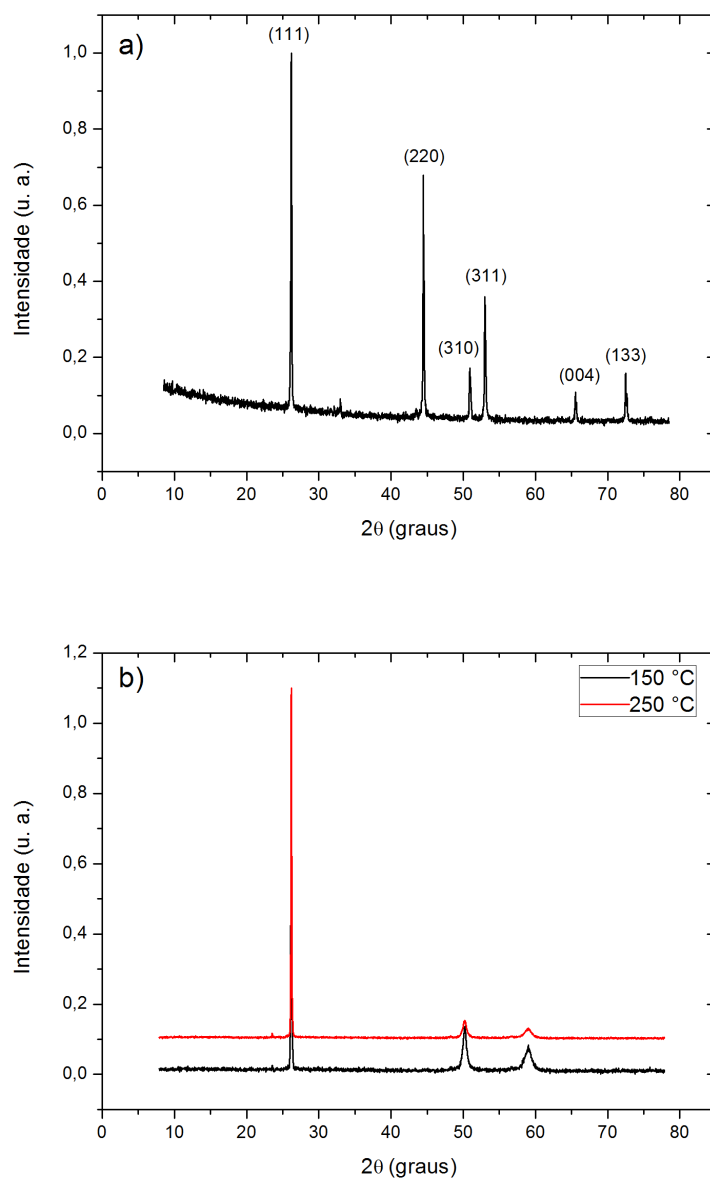


Figura 4.5: Difratoograma, a) para o CdTe em pó e b) para amostras crescidas sobre o substrato de vidro com temperaturas de 150 °C e 250 °C.

possível a observação de todos os possíveis planos de difração para o material, sendo eles igualmente prováveis.

Após a realização desse padrão de difração ele é tomado como base para comparação com outras difrações das amostras com o CdTe, já crescido sobre os substratos.

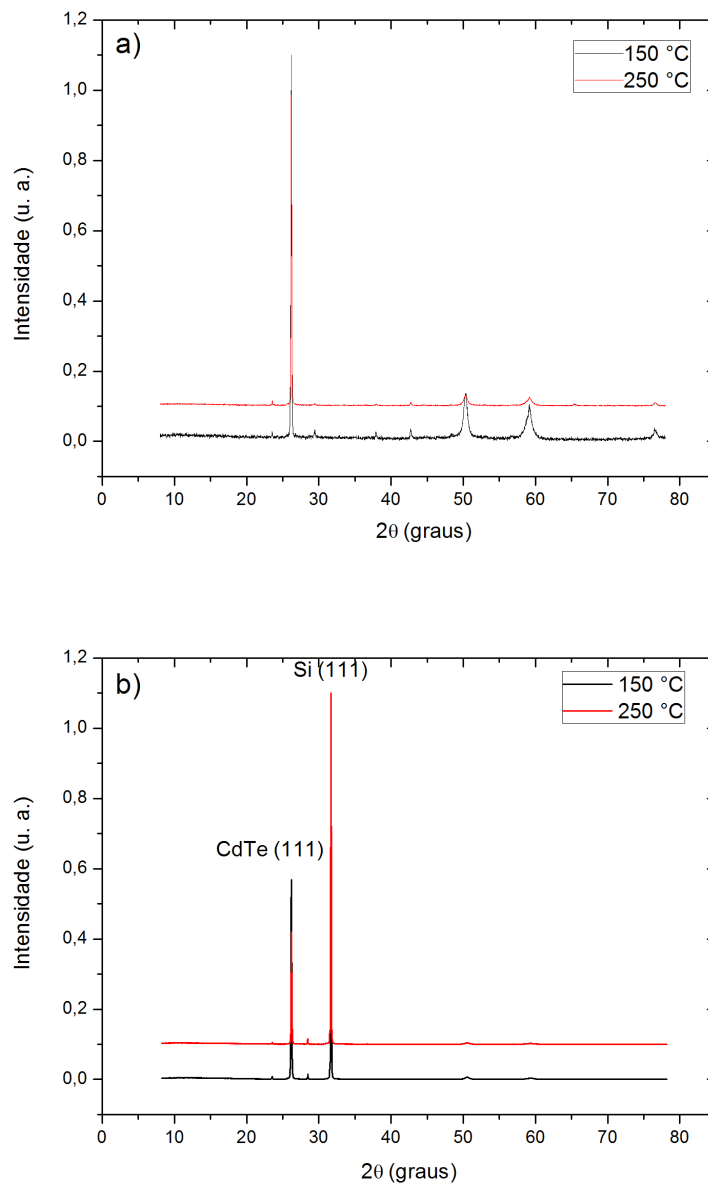


Figura 4.6: Difratoograma, a) para amostras crescidas sobre o substrato de To 1 e b) para amostras crescidas sobre o substrato de silício, com temperaturas de 150 °C e 250 °C.

Pela difração do CdTe em pó observamos que os planos preferenciais de difração são da família [111] e que a intensidade máxima ocorre para o plano (111). No entanto aparecem outros planos, que são também importantes, mas com menor intensidade. A

intensidade da radiação difratada por um plano está relacionada com a concentração de átomos naquele plano. Por exemplo, a concentração de átomos é maior no plano (111) que no plano (004) no difratograma para o CdTe em pó na figura 4.5 a). A difração de raios-X para o CdTe em pó, apresentada na figura 4.5 a) é semelhante às disponíveis no mercado.

Os planos de difração são previstos utilizando-se a equação 2.8, já que o comprimento de onda da radiação incidente e o parâmetro de rede da amostra são conhecidos e o ângulo θ é medido.

Se observarmos os gráficos de difração das amostras de CdTe sobre os diferentes substratos, figuras 4.5 e 4.6, percebemos que todas elas apresentam um alto grau de preferência na orientação (111) dos planos cristalinos do CdTe. Isso nos indica que, ao começar o processo de crescimento epitaxial, todos os planos são igualmente prováveis, como visto na difração do CdTe em pó, mas, depois de certo tempo de crescimento, o plano (111) começa a se sobrepor sobre os demais, sendo o pico de maior intensidade. Outros planos continuam a existir, porém com menor intensidade.

Outro fato que também pode ser observado pelos gráficos de difração é que, para um mesmo substrato, o aumento da temperatura aumenta a tendência de orientação preferencial. Isso pode ser visualizado através dos gráficos de difração dos filmes sobre vidro, To e silício, nas figuras 4.5 b) e 4.6 a) e b), respectivamente.

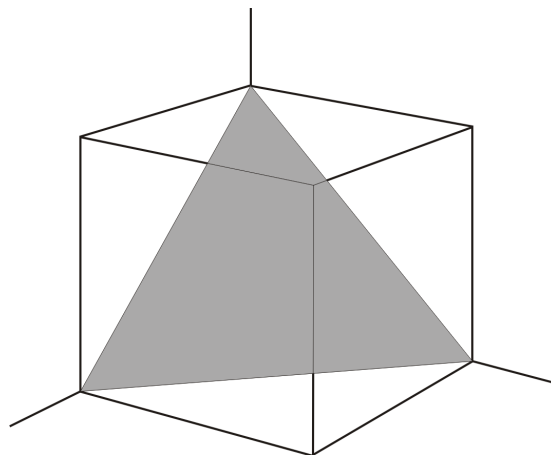


Figura 4.7: Estrutura cristalina cúbica com destaque para o plano cristalino (111).

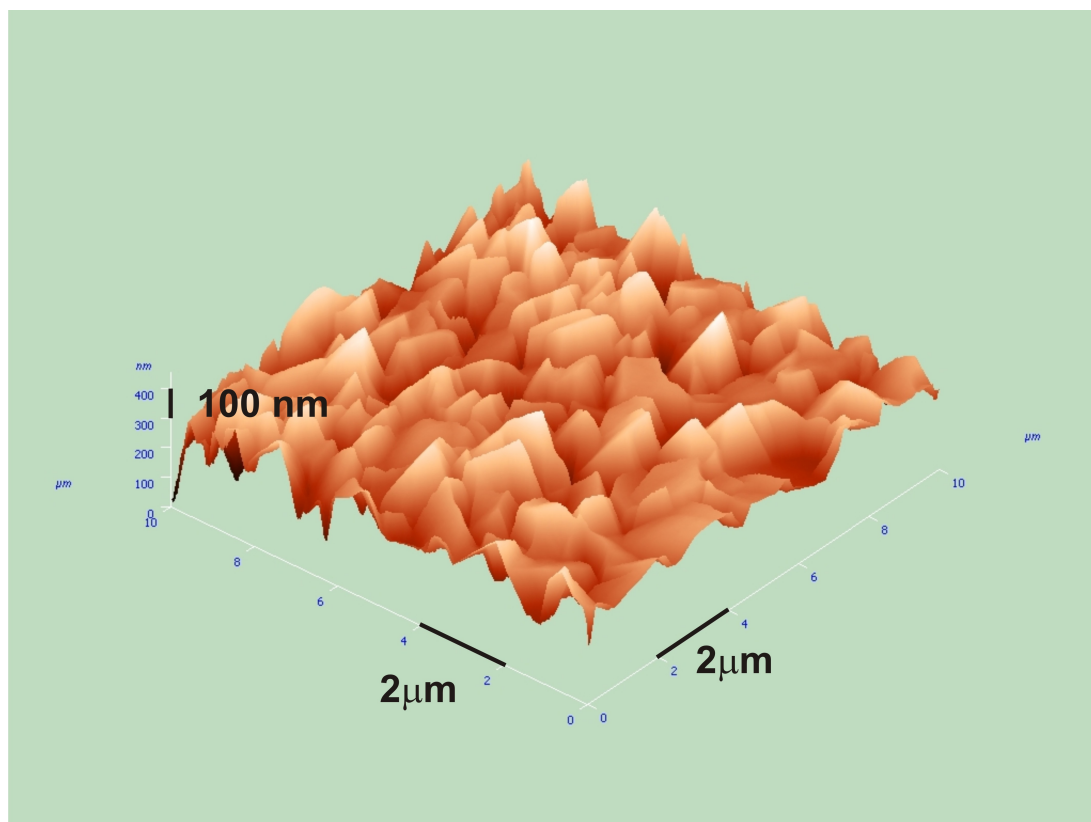


Figura 4.8: Varredura realizada pelo AFM nas amostras de vidro com temperatura de 150 °C e 250 °C, respectivamente. O alcance das varreduras foram de 10 μm .

Com relação às amostras crescidas sobre o substrato de Si(111) verifica-se, também, o pico (111) característico do substrato de Silício. Ele é deslocado para a direita com relação ao mesmo plano do CdTe, devido ao fato do silício e o CdTe apresentarem parâmetros de rede diferentes.

Pela difração de raios-X das amostras, pode-se observar que o crescimento ocorre, preferencialmente na direção do plano (111), como já analisado anteriormente. Também já foi mencionado que a estrutura cristalina do CdTe é cúbica. A figura 4.7 mostra uma representação do plano (111) na estrutura cúbica. Deve-se, portanto, esperar que a estrutura da superfície do filme seja formada por grãos com formato piramidal de base triangular

Com o propósito de observar essas estruturas a nível quase atômico foi feita uma varredura na amostra com o microscópio de força atômica. Tais estruturas piramidais

podem ser observadas na figura 4.8.

A técnica de microscopia de força atômica nesse caso serviu como uma técnica auxiliar à difração de raios-X, na qual podemos confirmar as previsões e os fatos obtidos em uma técnica por outra.

4.3 Caracterização Elétrica

Para poder finalizar a análise dos filmes semicondutores, a fim de decidir se o CdTe poderá ser usado ou não para a construção de um bom detector de raios-X a operar na temperatura ambiente, fizemos a caracterização elétrica dos filmes.

Para tal finalidade foi levantada uma curva I x V de todos os filmes, sempre submetidos às mesmas condições. A diferença de potencial variava de -100 V até +100 V e a corrente máxima limitada pela aparelhagem foi de 10^{-3} A. A medida foi realizada por duas vezes para cada amostra. Essa medida nos deu uma ideia qualitativa da resistividade dos filmes, devido ao fato, já comentado anteriormente, de não podermos utilizar o método de van der Pawn e encontrar o valor dessa grandeza.

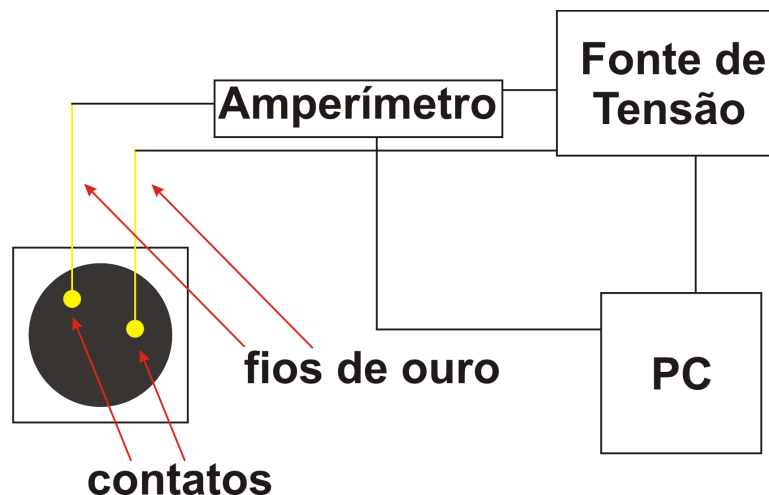


Figura 4.9: Esquema do sistema de medição utilizado para o levantamento de curvas I x V das amostras.

O sistema utilizado para o levantamento das curvas I x V pode ser observado na figura 4.9.

Para cada amostra foram realizadas dois tipos de medidas: a primeira com ausência quase total de luz e a segunda com a presença de luz visível intensa. Esse fato foi realizado para verificar a interferência da luz no transporte de cargas. As amostras foram iluminadas com uma lâmpada incandescente de 300 W de potência.

Foram realizadas, também, sob as mesmas condições de medição, curvas I x V em contato aberto. A finalidade dessa medida foi verificar o valor da corrente de fundo e obter um valor máximo de resistência elétrica que o sistema de operação pode medir. O gráfico referente a essa medida pode ser visto na figura 4.10. Através desse gráfico foi possível calcular o valor dessa resistência. Ela é dada como sendo o inverso da inclinação do gráfico em torno da região de 0 V, pelo fato de os possíveis detectores a serem construídos operarem também nessa condição. Fazendo isso obtemos que o máximo valor de resistência que o sistema pode medir é da ordem de $10^{11} \Omega$. Valores maiores que esse já são afetados pela imprecisão do equipamento.

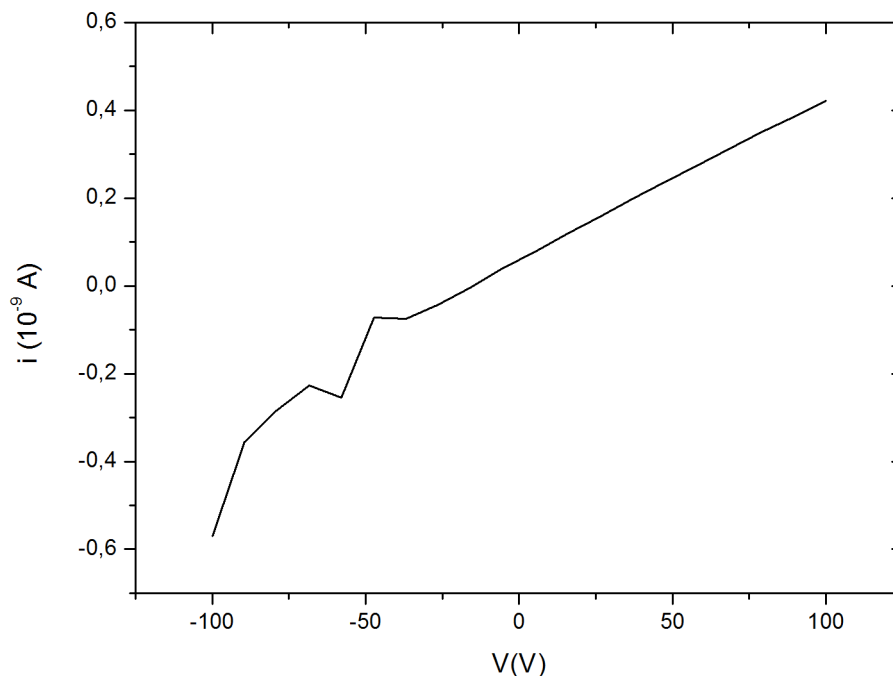


Figura 4.10: Curva I x V do sistema de medição em contato aberto.

Após a construção das curvas $I \times V$ para as amostras na ausência de luz, condição mais propícia para a operação dos detectores, calculou-se a inclinação da curva na região próxima da origem.

A resistência das amostras pode ser obtida como sendo o inverso da inclinação dos gráficos. Esses valores foram colocados na tabela 4.1. É possível observar o alto valor da resistência elétrica para a maioria das amostras cumprindo a exigência já mencionada para que a corrente de fundo em tais amostras sejam pequenas.

No entanto, verificamos um baixo valor da resistência da amostra To 1 150 °C, não atendendo as necessidades para construção de detectores. Especificamente com essa amostra pode ter ocorrido a dopagem do filme de CdTe pelo flúor presente no substrato durante o crescimento, fazendo com que a resistência desse filme fosse diminuída. Tal fato ocorreu com menor intensidade ou não ocorreu com outras amostras de To, como pode ser verificado pelos valores das resistências de outras três amostras de To.

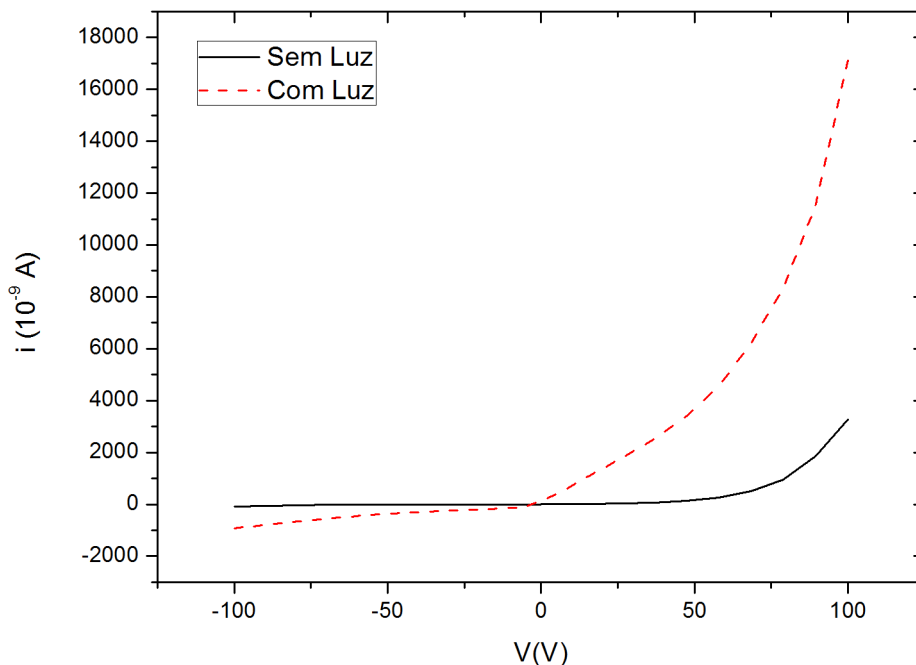


Figura 4.11: Curva $I \times V$ característica do detector de radiação. O substrato para o filme é o To 1. O crescimento ocorreu com o substrato a uma temperatura 250 °C.

Um fato que ocorreu com as amostras foi o transporte paralelo de cargas entre o filme de CdTe e o substrato. Esse fenômeno afetou o valor da resistência do filme de CdTe das amostras, principalmente em filmes crescidos sobre substratos de To, por apresentarem óxido condutor sobre o substrato.

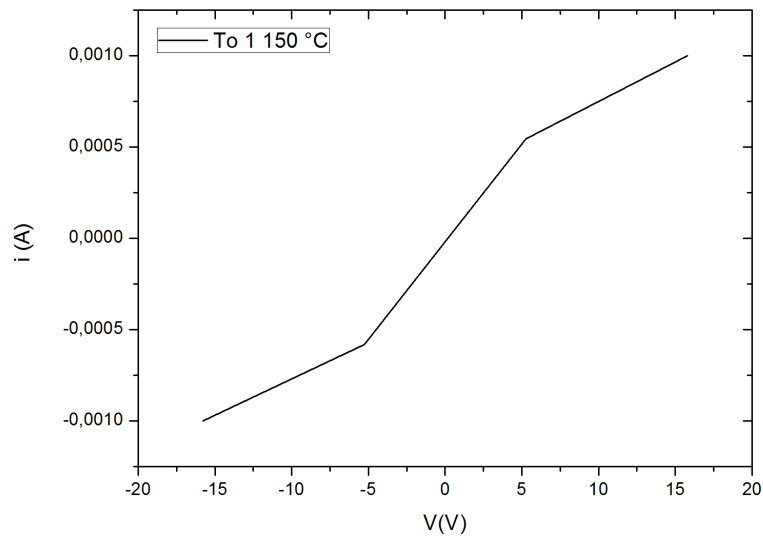


Figura 4.12: Curva I x V da amostra de To 1 para a obtenção de sua resistência elétrica. Essa amostra foi feita separadamente por apresentar a menor resistência entre as amostras analisadas devido à dopagem do filme.

A influência da luz nas medidas elétricas pode ser vista na figura 4.11. Nela percebemos que a corrente elétrica que passa pelo filme apresenta uma variação muito maior que a mesma medida na ausência de luz. Isso se deve ao fato de que, quando incidimos luz na amostra através de uma fonte externa, temos um número maior de fótons interagindo com os elétrons da banda de valência fazendo com que sejam arrancados para a banda de condução e, conseqüentemente, um número maior de buracos na banda de valência. Nesse caso, a corrente elétrica é maior.

Utilizando-se os dados da tabela 4.1, devemos comparar amostras que tenham um valor próximo em espessura e a mesma temperatura do substrato. Assim, comparamos as amostras To 2, Si e vidro, ambas com a temperatura do substrato em 150

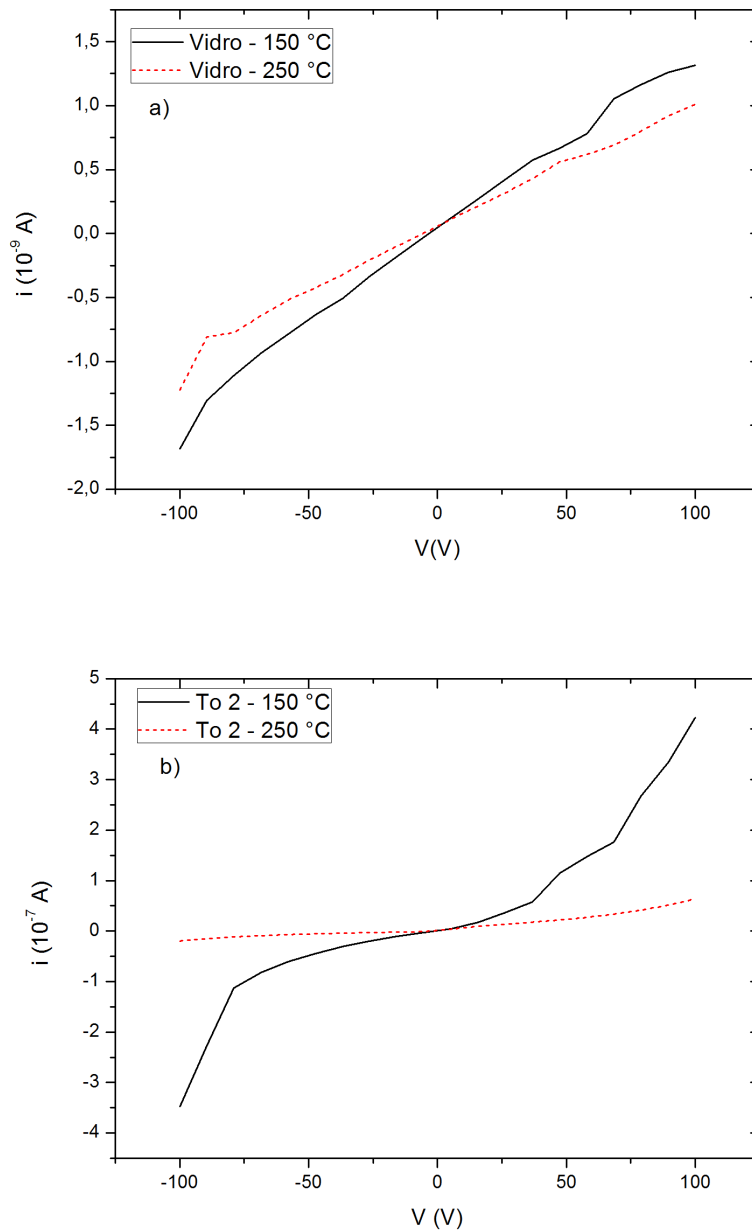


Figura 4.13: Comparação das curvas I x V para as duas temperaturas utilizadas do substrato. a) Filme de CdTe crescido sobre vidro e b) Filme de CdTe crescido sobre vidro. Nos gráficos, apresentam maior resistência as amostras cuja curva apresenta menor inclinação.

°C entre si, e To 1 e vidro com a temperatura do substrato em 250 °C, também entre si. Com essa comparação, percebemos que, a resistência elétrica das amostras crescidas sobre vidro apresentam uma resistência duas ordens de grandeza superior a qualquer outra amostra do grupo de comparação, sendo portanto as amostras mais propícias para a construção de detectores de radiação nuclear.

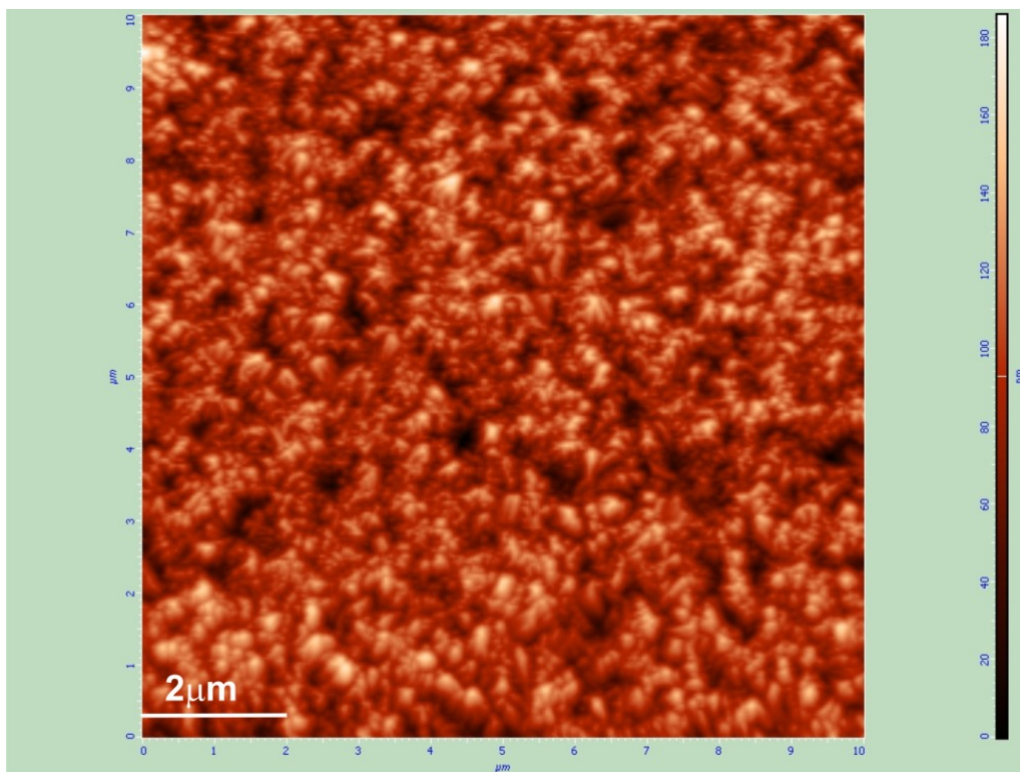


Figura 4.14: Varredura feita com AFM com alcance de 10 μm na amostra de vidro com temperatura de 150 °C.

Através do gráfico I x V das amostras é também possível ter uma idéia qualitativa do valor da resistência das amostras. Nesse tipo de gráfico, quanto menor for a inclinação da curva, maior será o valor da resistência. Esses gráficos podem ser visualizados nas figuras 4.12 e 4.13 a) e b). Nesses gráficos quanto menor for a inclinação do gráfico, maior será a resistência da amostra. Nos gráficos da figura 4.13, percebemos que as amostras crescidas sobre o substrato a uma temperatura de 250 °C apresentam maior valor da resistência elétrica.

Para complementar a análise da caracterização elétrica foi utilizado a técnica

de microscopia de força atômica. Com ela pode-se visualizar a dimensão dos grãos de CdTe formados durante o crescimento epitaxial. O tamanho dos grãos influencia no transporte elétrico na amostra e esse é um fator determinante para a construção de dispositivos capazes de detectarem a radiação.

Podemos perceber que, através das figuras 4.14 e 4.15, a amostra crescida sobre o vidro cuja temperatura foi de 250 °C apresenta grãos de CdTe maiores que os da amostra crescida sobre o vidro cuja temperatura foi de 150 °C. Ao observarmos o valor da resistência dessas amostras através da tabela 4.1, verificamos que a amostra cuja temperatura do substrato foi de 250 °C durante o crescimento apresenta uma maior resistência elétrica.

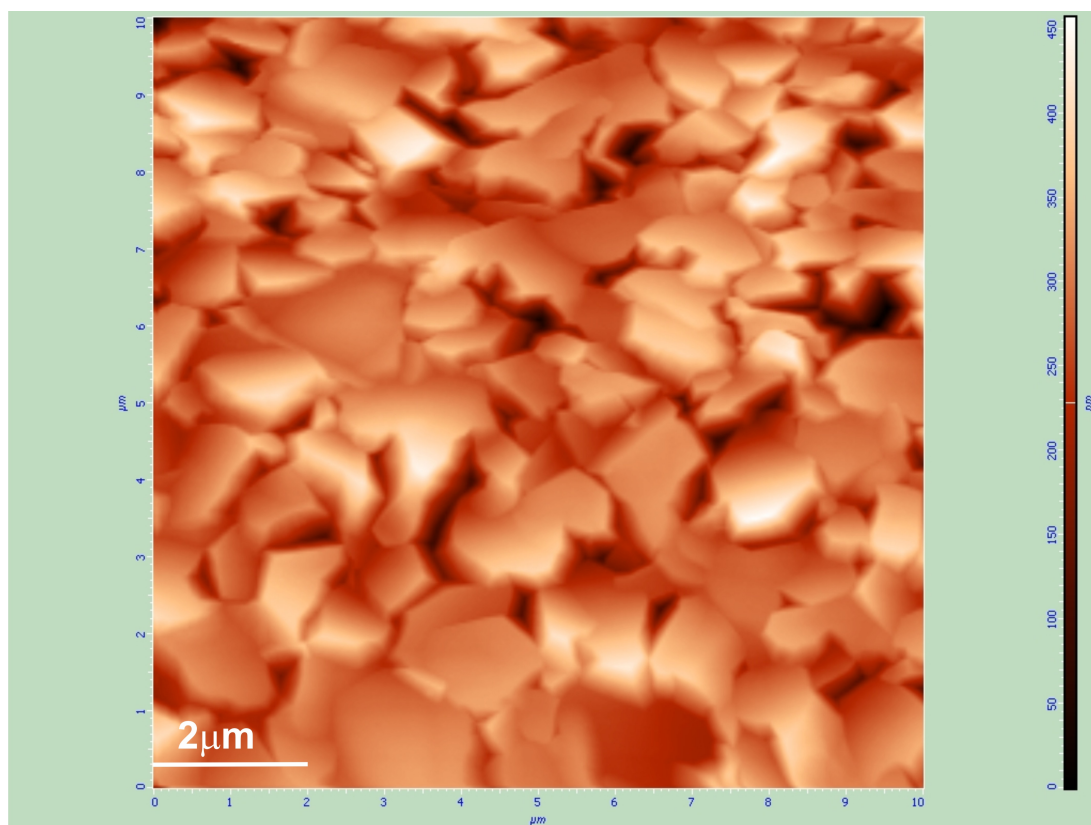


Figura 4.15: Varredura feita com AFM com alcance de 10 μm na amostra de vidro com temperatura de 250 °C.

Isso pode ser explicado pelo fato de que um único grão de CdTe monocristalino apresenta um valor de resistência muito alto, alta resistividade, e no crescimento

epitaxial formam-se vários grãos policristalinos, como observado através da varredura feita nas amostras com o AFM. Quanto maior forem os grãos do filme maior será a resistência desse filme, pelo fato desses grãos individuais apresentarem um valor de resistência muito alto. O caminho entre os grãos será o caminho para os portadores de carga conduzirem a corrente elétrica pela amostra. Isso explica o fato de a amostra crescida sobre vidro com a temperatura de 250 °C apresentar maior resistência que a amostra de vidro com a temperatura de 150 °C.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho fizemos uma revisão da literatura sobre detetores de radiação e um estudo das propriedades de filmes de CdTe crescidos sobre três tipos de substratos: vidro, vidro coberto com óxido de estanho dopado com flúor (Vidro/TO) e silício [Si (111)], visando sua utilização para a fabricação de detetores de raios-X. Os filmes foram obtidos utilizando a técnica de crescimento de epitaxia de paredes quentes, HWE. Para cada tipo de substrato utilizado foram crescidas amostras em duas temperaturas: 150 °C e 250 °C. A espessura dos filmes foi determinada por medidas de perfilometria, que também revelou que as amostras apresentam uma curvatura devido à diferença de coeficientes de dilatação entre o substrato e o CdTe durante o processo de resfriamento.

Através da difração de raios-X, foi observado que, mesmo os filmes de CdTe crescidos sobre substratos amorfos (vidro), têm uma forte tendência a apresentar orientação preferencial na direção (111). Entretanto, esta tendência é maior para o substrato monocristalino de Si, como seria de se esperar, e aumenta quando a temperatura aumenta para 250 °C.

Como uma técnica complementar à difração de raios-X, foram realizadas medidas de microscopia de força atômica que revelaram que os filmes possuem morfologia de superfície na forma de pirâmides, características da direção de crescimento preferencial (111). Além disso, as medidas de AFM mostraram que o tamanho médio dos grãos que formam os filmes aumentam com a temperatura.

A caracterização elétrica das camadas foi realizada através do levantamento de

curvas I x V, medidas entre contatos na superfície dos filmes. Estas medidas permitiram uma comparação qualitativa da resistividade dos filmes e concordaram com os resultados de AFM, com os filmes crescidos à temperatura mais alta apresentando resistividades mais altas devido à redução na densidade de defeitos, associada ao aumento do tamanho médio dos grãos. Todas as amostras medidas, com exceção daquelas crescidas sobre os substratos cobertos com óxido de estanho, apresentaram elevada resistividade, o que permite supor que estes filmes podem ser bons candidatos para a fabricação de detetores de raios-x.

Como perspectiva deste trabalho, vislumbramos a necessidade de crescimento de filmes com espessuras maiores, acima de $50 \mu\text{m}$, que possam ser efetivamente utilizados para a fabricação de detetores de raios-x devido à maior absorção de radiação e os testes destes dispositivos.

Referências Bibliográficas

- [1] Knoll, Glenn F.; *Radiation Detection and Measurement*; 1st ed. Wiley; New York, NY; 1979.
- [2] Elisabeth Santos de Almeida, A, B, C e X das Radiações, *Revista de Ensino de Física*, **12**, (1990).
- [3] Eisberg, Robert; Resnick, Robert; *Física Quântica, Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*; 1st ed. Campus; Rio de Janeiro, RJ; 1985.
- [4] E. M. Kakuno, Óptica e Instrumentação de Raios X Aplicada ao Estudo de Materiais, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Física (2004).
- [5] Ouseph, P. J. *Introduction to Nuclear Radiation Detectors*; Plenum Press; New York, NY; 1975.
- [6] *A Handbook of Radioactivity Measurements Procedures*; 2nd ed. NCPR Report; 1985.
- [7] Kittel, Charles; *Introdução à Física do Estado Sólido*; 8th ed. LTC; Rio de Janeiro, RJ; 2006.
- [8] Jefferson Suela, Caracterização Estrutural de Pontos Quânticos e Filmes Ultrafinos de CdTe/Si(111), Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Física (2007).
- [9] Bitelli, Thomaz; *Dosimetria das Radiações*; Gremio Politécnico; São Paulo, SP; 1982.

- [10] Soisson, Harold E.; *Instrumentação Industrial*; 2nd ed. Hemus; Curitiba, PR; 2002.
- [11] Ana Sofia dos Santos Conceição, Estudo da Cintilação em GEMs a operar em Xénon, Dissertação de Mestrado, PUC - Rio, (2005).
- [12] B. N. Zaveryukhin, Sh. A. Mirsagatov, N. N. Zaveryukhina, V. V. Volodarskiĭ, and E. B. Zaveryukhina, Cadmium Telluride Thin Film Detectors of Nuclear Radiation, *Technical Physics Letters*, **29**, (2003).
- [13] A. E. Bolotnikov, N. M. Abdul-Jabbar, O. S. Babalola, G. S. Camarda, Y. Cui, A. M. Hossain, E. M. Jackson, H. C. Jackson, J. A. James, K. T. Kohman, A. L. Luryi, and R. B. James, Fellow, Effects of Te Inclusions on the Performance of CdZnTe Radiation Detectors, *IEEE Transactions on nuclear science*, **55**, (2008).
- [14] Tom Schulman, Si, CdTe and CdZnTe radiation detectors for imaging applications, PhD Thesis, University of Helsinki, (2006).
- [15] Deme, Sándor; *Semiconductor Detectors for Nuclear Radiation Measurement*; Adam Hilger; London; 1971.
- [16] K. Yasuda, M. Niraula, H. Kusama, Y. Yamamoto, M. Tominaga, K. Takagi, Y. Agata and K. Suzuki, Development of Nuclear Radiation Detectors With Energy Discrimination Capabilities Based on Thick CdTe Layers Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **52**, (2005).
- [17] K. Yasuda, M. Niraula, K. Noda, M. Yokota, H. Ohashi, K. Nakamura, M. Omura, I. Shingu, S. Minoura, R. Tanaka, and Y. Agata, Development of Heterojunction Diode-Type Gamma Ray Detectors Based on Epitaxially Grown Thick CdTe on n^+ -Si Substrates, *IEEE Electron Device Letters*, **27**, (2006).
- [18] Edinei Canuto Paiva, Estudo do Processo de Nucleação de CdTe Crescido Sobre Si(111) Por Epitaxia de Paredes Quentes (HWE), Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, (2003).

- [19] Igor Renato Bueno Ribeiro, Estudo da Rugosidade de Filmes Finos de Telureto de Cádmio Crescidos Por Epitaxia de Paredes Quentes, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, (2008).
- [20] Mônica Cristina Riccio Ribeiro, Modelagem termodinâmica da deposição de filmes finos de CdTe pela co-evaporação dos elementos, em condições de transporte isotérmico, PhD Thesis, Universidade de Coimbra, (2007).
- [21] Brian E. McCandless; James R. Sites, Cadmium Telluride Solar Cells, capítulo 14, John Wiley and Sons, (2003).
- [22] *Semiconductors and Semimetals: Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications*; Academic Press; 1994.
- [23] Se-Hwan Park, Han-Soo Kim, Jae-Hyung Lee and Jang-Ho Ha, Influence of Surface Treatments on the Performance of CZT Radiation Detector, Journal of the Korean Physical Society, **53**, (2008).
- [24] Gangqiang Zha, Wanqi Jie, Tingting Tan, Peisen Li, Wenhua Zhang and Faqiang Xu, The atomic and electronic structure of CdZnTe (111) A surface, Chemical Physics Letters, **427**, (2006).
- [25] Icimone Braga de Oliveira, Desenvolvimento do cristal cernconductor de Brometo de Tálío para aplicações como detector de radiação e fotodetector, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (2006).
- [26] van der Pauw, L. J., Philips Research Reports, **13**, (1958).
- [27] Robert, Renê; Berleze, Sergio M., Teorema de van der Pauw, Revista Brasileira de Ensino de Física, **29**, (2007).
- [28] Danielle Fernandes Amaro dos Santos, Microscopia de Força Atômica in - situ de Superfícies de Membranas Poliméricas de Nafion com Nanopartículas de Sílica Incorporadas, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, (2008).

- [29] Marcus Antônio Santolin, Nanolitografia do Silício Utilizando o Microscópio de Força Atômica, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, (2009).