

FÁBIO FAGUNDES LEAL

**ESTUDO DA RUGOSIDADE DE FILMES FINOS DE CdTe  
CRESCIDOS SOBRE VIDRO E Si (111) POR EPITAXIA DE  
PAREDES QUENTES (HWE)**

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

VIÇOSA

MINAS GERAIS – BRASIL

2005

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

L434e  
2005

Leal, Fábio Fagundes, 1980-

Estudo da rugosidade de filmes finos de CdTe crescidos sobre vidro e Si (111) por epitaxia de paredes quentes (HWE) / Fábio Fagundes Leal. – Viçosa : UFV, 2005.

v, 64f. : il. ; 29cm.

Inclui anexo.

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de

Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 62-64.

1. Filmes finos. 2. Telureto de cádmio. 3. Epitaxia de paredes quentes - Técnica. 4. Aspereza de superfície. 5. Física estatística. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 530.13

Aos meus pais,  
Ilton Curty Leal e  
Ione Fagundes Leal,  
Minha família e amigos

# *Agradecimentos*

À Deus por tudo.

Aos meus pais, Ilton Curty Leal e Ione Fagundes Leal, pelos incentivos nos momentos de dificuldades.

À toda minha família, em especial aos meus irmãos: Ilton, Isaías, Flávia e Davi.

Ao professor Sukarno Olavo Ferreira pela excelente orientação.

Aos professores Ismael Lima Menezes Sobrinho e Silvio da Costa Ferreira Júnior pelo apoio.

Aos amigos e funcionários dos departamentos de física das UFRRJ e UFV: Lucas, Jean, Beth, Pablo, Sandro, Daniel, Luciano, Igor, Tatiana, Eliane e em especial a Andreza, Denílson, Edinei e Gustavo (Rural), pelo apoio e amizade.

Aos professores Maria Beatriz Maia Porto e Cláudio Maia Porto.

Ao Clube dos Teóricos.

À CAPES, pela bolsa.

## *Índice*

<i>Lista de figuras e tabelas</i>	<i>vi</i>
<i>Resumo</i>	<i>ix</i>
<i>Abstract</i>	<i>x</i>
<i>Introdução</i>	<i>1</i>
<i>Capítulo 1</i>	<i>4</i>
<i>Crescimento epitaxial e modos de crescimento</i>	<i>4</i>
<b>1.1 Crescimento epitaxial</b>	<b>4</b>
1.1.1 Deposição química a partir de vapor organo-metálicos (MOCVD)	5
1.1.2 Epitaxia por feixe molecular (MBE)	7
1.1.3 Epitaxia de paredes quentes (HWE)	9
<b>1.2 Modos de crescimento</b>	<b>12</b>
<i>Capítulo 2</i>	<i>16</i>
<i>Formalismo Teórico</i>	<i>16</i>
<b>2.1 Teoria de Escala Dinâmica</b>	<b>16</b>
2.1.1 O expoente de crescimento $\alpha$	18
2.1.2 O expoente da rugosidade $\beta$	19
2.1.3 O expoente dinâmico $z$	20
2.1.4 O expoente de Hurst $H$	21
2.1.5 Lei de Escalas	22
2.1.6 Correlações	25
<i>Capítulo 3</i>	<i>27</i>
<i>Métodos Experimentais</i>	<i>27</i>
<b>3.1 O sistema de crescimento</b>	<b>27</b>
<b>3.2 Caracterização</b>	<b>29</b>

3.2.1 Perfilômetro	29
3.2.2 Microscopia de força atômica (AFM)	31
<b>3.3 O Telureto de Cádmio (CdTe)</b>	<b>34</b>
<b>3.4 Preparação das amostras</b>	<b>36</b>
<b>3.5 Detalhes experimentais</b>	<b>37</b>
<i>Capítulo 4</i>	<i>40</i>
<i>Resultados e Conclusão</i>	<i>40</i>
4.1 Resultados	40
4.2 Conclusão	54
<i>Anexo</i>	<i>55</i>
<i>Referências</i>	<i>62</i>

# Lista de figuras e tabelas

<i>Figura 1. 1: Esquema de MOCVD para o caso de deposição de GaAs</i>	5
<i>Figura 1. 2: Gráfico de taxa de crescimento versus velocidade do gás em um reator de MOCVD</i>	6
<i>Figura 1. 3: Câmara de crescimento epitaxial por MBE</i>	7
<i>Figura 1. 4: Sistema de crescimento por HWE</i>	10
<i>Figura 1. 5: Esquema de uma câmara de crescimento epitaxial por HWE</i>	12
<i>Figura 1. 6: Alguns processos físico-químicos sofridos por partículas advindas de um feixe molecular ao chegarem a um substrato qualquer</i>	13
<i>Figura 1. 7: Modos de crescimento: (a) Modo de crescimento Frank-van der Merve; (b) Modo de crescimento Volmer-Weber; (c) Modo de crescimento Stranski-Krastanov figura 1.6. □ é dado em números de monocamadas.</i>	15
<i>Figura 2. 1: Esquema ilustrativo de uma deposição em 1+1 dimensões para o caso de <math>L=12</math>, em que <math>L</math> é o número de colunas</i>	17
<i>Figura 2. 2: Crescimento da rugosidade em função do tempo de crescimento de uma superfície, <math>W_{sat}</math> é o valor da rugosidade saturada e <math>t_x</math> é o tempo de saturação</i>	19
<i>Figura 2. 3: Comportamento da rugosidade em uma superfície em função do tamanho do sistema [23]</i>	20
<i>Figura 2. 4: Ilustração esquemática dos passos envolvidos na re-escala da rugosidade em função do tempo em escala logarítmica. (a) Comportamento da rugosidade para vários tamanhos de <math>L</math>. (b) Dividimos a rugosidade por <math>L^\square</math> correspondente para cada sistema. (c) Gráfico log-log com <math>t / L^2</math> para cada tamanho <math>L</math> [1]</i>	23
<i>Figura 2. 5: Re-escala de acordo com a eq. 2.12</i>	24
<i>Figura 3. 1: Esquema do sistema de vácuo de HWE</i>	27
<i>Figura 3. 2: Esquema de um perfilômetro</i>	30
<i>Figura 3. 3: Esquema de um AFM</i>	33

<i>Figura 3. 4: Uma típica célula cristalina primitiva cúbica de face centrada com base de dois átomos (zincblend)</i>	34
<i>Figura 3. 5: Diagrama de fase P-T para a liga de CdTe. A região escura indica a região de evaporação congruente</i>	35
<i>Tabela 1: Amostras da série 1 com seus respectivos tempos de crescimento e espessuras do filmes obtidos</i>	38
<i>Tabela 2: Amostras da série 2 com seus respectivos tempos de crescimento dos filmes obtidos</i>	39
<i>Figura 4. 1: Medida de difração de raio-x da amostra CdTe03, mostrando apenas reflexões {111}</i>	41
<i>Figura 4. 2: Imagem da amostra CdTe03 (com 1,47 <math>\mu\text{m}</math> de espessura) obtida por microscopia de varredura eletrônica</i>	41
<i>Figura 4. 3: Um típico perfil obtido da amostra CdTe04 (com tempo de crescimento de 300 min.)</i>	42
<i>Figura 4. 4: Perfil de uma varredura feita sobre um substrato de vidro após tratamento (malfeito) com HF</i>	43
<i>Figura 4. 5: Varredura feita por toda extensão de uma amostra com espessura grande</i>	44
<i>Figura 4. 6: Exemplo de varredura com evidência de encravamento de quase 1 <math>\mu\text{m}</math> da ponteira no filme com espessura de 1,47 <math>\mu\text{m}</math> para uma força de <math>8 \times 10^{-2} \text{ N}</math></i>	45
<i>Figura 4. 7: Exemplo de perfil contendo oscilação causada por vibração mecânica externa</i>	46
<i>Figura 4. 8: Rugosidade como função de diferentes tamanhos de janela das amostras CdTe05 e CdTe03. Os expoentes de Hurst, determinados por esses gráficos, são 0.67 e 0.63, respectivamente</i>	47
<i>Figura 4. 9: Expoente de Hurst como função do tempo de crescimento para todas as amostras da série 1. O valor de H é aproximadamente independente do tempo de crescimento</i>	48
<i>Figura 4. 10: Rugosidade para uma janela de 1000 pontos de tamanho (a) e rugosidade global (b) como função do tempo de crescimento. O expoente de crescimento é o mesmo em ambos os casos</i>	49
<i>Figura 4. 11: Imagem de AFM de uma amostra de CdTe/Si com 4 <math>\mu\text{m}</math> de espessura. Área de 3 <math>\mu\text{m}</math> x 3 <math>\mu\text{m}</math></i>	51
<i>Figura 4. 12: Imagem de AFM para as amostras CdTe/Si07 (esquerda) CdTe/Si08 (direita)</i>	51

<i>Figura 4. 13: Um típico perfil da série 2</i>	52
<i>Figura 4. 14: Rugosidade como função de diferentes tamanhos de janela da amostra CdTe/Si08</i>	53

# Resumo

LEAL, Fábio Fagundes, Universidade Federal de Viçosa, março, 2005. **Estudo da Rugosidade de Filmes Finos de CdTe crescidos sobre Vidro e Si (111) por Epitaxia de Paredes Quentes (HWE)**. Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Conselheiros: Ismael Lima Menezes Sobrinho e Helder Soares Moreira.

Filmes de telureto de cádmio foram crescidos sobre vidro e silício pela técnica de epitaxia de paredes quentes. As amostras obtidas são policristalinas com orientação preferencial (111). Microscopia de varredura eletrônica revela grãos com tamanhos entre 0.1 e 0.5  $\mu\text{m}$ . O tamanho dos grãos das amostras crescidas sobre Si não foi determinado. A morfologia da superfície das amostras foi estudada a partir da análise de perfis de rugosidade usando um perfilômetro e um microscópio de força atômica. A rugosidade em função do tempo de crescimento e da escala foi investigada para determinar os expoentes de crescimento e de Hurst,  $\alpha$  e H, respectivamente. A partir dos resultados podemos concluir que para as amostras crescidas sobre vidro, o crescimento da superfície tem um caráter auto-afim com um expoente H igual a  $0.69 \pm 0.03$ , aproximadamente independente do tempo de crescimento. O expoente de crescimento  $\alpha$  é igual a  $0.38 \pm 0.06$ . Esses valores são os mesmos determinados previamente para filmes de CdTe (111) crescidos sobre GaAs (100) por deposição química de vapores organo-metálicos (MOCVD). Não foi possível a determinação desses expoentes para amostras crescidas sobre os substratos de Si.

# Abstract

LEAL, Fábio Fagundes, Universidade Federal de Viçosa, march, 2005. **Study of CdTe Thin Films Roughness grown on Glass and Si (111) by Hot Wall Epitaxy (HWE).** Adviser: Sukarno Olavo Ferreira. Committee members: Ismael Lima Menezes Sobrinho and Helder Soares Moreira.

Cadmium telluride films were grown on glass and silicon substrates using hot wall epitaxy (HWE) technique. The samples were polycrystalline with a preferential (111) orientation. Scanning electron micrographs reveal a grain size between 0.1 and 0.5  $\mu\text{m}$  for the samples on glass. The grain size from the samples grown on Si were not determined. The surface morphology of the samples was studied by measuring the roughness profile obtained using a stylus profiler for the samples on glass and atomic force microscopy for the samples on Si. The roughness as a function of growth time and scale size were investigated to determine the growth and Hurst exponents,  $\square$  and H, respectively. From the results we can conclude that for the samples on glass the growth surface has a self-affine character with a roughness exponent H equal to  $0.69 \pm 0.03$  and almost independent of growth time. The growth exponent  $\square$  was equal to  $0.38 \pm 0.06$ . These values agree with that determined previously for CdTe(111) films grown on GaAs (100) by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). It was not possible to determine that exponents for the samples grown on Si substrates.

# Introdução

Para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos com alta eficiência é necessário que se produzam cristais de semicondutores de alta qualidade [1]. Para esse fim, existem algumas técnicas que permitem a produção desses cristais, tais como os métodos epitaxiais de crescimento que possibilitam um bom controle, sobre vários parâmetros, para a produção desses filmes. Dentre algumas dessas técnicas destacamos a epitaxia por feixe molecular (MBE), a epitaxia na fase líquida (LPE), a deposição química a partir de vapor organo-metálicos (MOCVD) e a epitaxia de paredes quentes (HWE). Os compostos químicos crescidos por essas técnicas são, em geral de alta qualidade, possuindo menos defeitos ópticos e/ou elétricos ativos.

Além das técnicas que permitem a produção de cristais com excelente qualidade é necessária a utilização de materiais com propriedades semicondutoras adequadas para se obter um dispositivo eletrônico eficiente. O Telureto de Cádmio (CdTe) é reconhecido como um material com propriedades muito atraentes para a fabricação de dispositivos eletrônicos de alta eficiência e baixo custo, tais como: células solar, detectores de raios infra-vermelho [2], gama, raio-x, moduladores eletro-ópticos, entre outros [3,4,5]. Como exemplo, células solares de CdTe/CdS policristalino foram produzidas e ofereceram alta eficiência de conversão (16%) [6]. Neste trabalho foi utilizada a técnica HWE para produzir filmes finos de CdTe em substratos de vidro e de silício.

Independentemente da técnica de crescimento e do material utilizado para o crescimento, é conhecido que o tamanho dos grãos e a morfologia da superfície do filme são um dos aspectos mais importantes que afetam a eficiência desses dispositivos [7,1]. Portanto, conhecer e compreender o processo dinâmico da evolução morfológica de uma superfície é de fundamental importância para o desenvolvimento de maiores aplicações desses materiais.

A teoria de escala dinâmica utilizada na investigação da morfologia de uma superfície torna-se uma importante ferramenta para a determinação das propriedades de crescimento de

filmes finos [1]. A rugosidade  $w$ , definida pelo desvio quadrático médio das alturas das colunas do perfil, é uma das propriedades da superfície que pode ser utilizada para a sua caracterização [8, 9, 10]. Observa-se então, que a rugosidade da superfície é função do tempo de crescimento ( $t$ ) seguindo uma lei de potência com o mesmo, isto é,  $w \sim t^\beta$ , onde  $\beta$  é conhecido como expoente de crescimento. A rugosidade também é função do tamanho linear do sistema ( $L$ ) e da escala de observação ( $\epsilon$ ), seguindo leis de potência com o mesmos,  $w \sim L^\alpha$  e  $w \sim \epsilon^H$ , dos quais introduz-se os expoentes da rugosidade ( $\alpha$ ) e o de Hurst ( $H$ ) [1]. A determinação desses expoentes pode ser usada para identificar o mecanismo envolvido no crescimento do filme e auxiliar numa melhor compreensão do processo de deposição.

É muito comum a utilização de microscopia de força atômica (AFM) para a análise de propriedades morfológicas de filmes finos devido a sua excelente resolução lateral que permite maior precisão em suas medidas. Aqui, mostramos que mesmo com a utilização de um perfilômetro, com baixa resolução (vertical de 1,5  $\mu\text{m}$  e lateral de 10 nm), é possível determinar os expoentes críticos ( $\alpha$  e  $H$ ) com boa precisão.

Neste trabalho investigamos a morfologia de filmes policristalinos de CdTe 5N (99,999% puro) depositados por epitaxia de paredes quentes (HWE) sobre substratos amorfos de vidro e sobre substratos monocristalinos de Si (111). Medimos suas rugosidades para vários tempos de crescimento e para várias escalas  $\epsilon$ . Os expoentes críticos  $H$  e  $\alpha$  foram determinados a partir da rugosidade medida por meio de um perfilômetro e um AFM. Para obtermos informações sobre a estrutura cristalina dos filmes crescidos, analisamos nossas amostras com medidas de difração de raio-x.

Por fim, os resultados obtidos mostram que é possível crescer filmes finos de muito boa qualidade e estudar a dinâmica da sua rugosidade com eficácia, utilizando técnica e instrumento de relativos baixo custo. Parte dos resultados discutidos neste trabalho foi publicada na revista *Journal of Physics: Condensed Matter*, volume 17, PP 27-32, 2005 (em anexo).

Essa dissertação é dividida em quatro capítulos. O capítulo 1, consiste em uma breve revisão sobre crescimento de filmes finos por meio de técnicas epitaxiais. São citadas as técnicas: MOCVD, MBE e HWE, com maior ênfase na última, que foi usada na produção das

amostras estudadas neste trabalho, destacando suas principais características em relação às anteriores. Neste capítulo são revistos também os três principais modos de crescimento cristalino: Frank-van der Merwe, Stranski-Krastanov e Volmer-Weber.

No capítulo 2 descrevemos brevemente a teoria de escala dinâmica, introduzindo matematicamente o conceito de rugosidade de uma superfície e os expoentes críticos da rugosidade  $\alpha$ , de crescimento  $\beta$ , dinâmico  $z$  e o de Hurst  $H$ .

No terceiro capítulo relatamos os procedimentos experimentais utilizados na preparação das amostras, no crescimento dos filmes, nas medidas de rugosidade dos filmes com a utilização do perfilômetro e AFM, incluindo ajustes como força da agulha sobre a amostra, velocidade e comprimento de varredura, e relação comprimento de varredura / número de pontos (do perfil). Expomos tópicos sobre a estrutura cristalina e as propriedades do Telureto de Cádmio e suas características.

O capítulo 4 expõe os resultados obtidos neste trabalho seguido da conclusão final.

# Capítulo 1

## Crescimento epitaxial e modos de crescimento

### 1.1 Crescimento epitaxial

*O que é epitaxia?*

Epitaxia é um tipo de crescimento de cristal capaz de produzir camadas de cristais sobre uma superfície cristalina pré-existente [11]. O que difere epitaxia de outras formas de crescimento de cristal é a presença do substrato, em geral um monocristal, que servirá de modelo para o filme a ser crescido. Além disso, outra característica dos processos epitaxiais é a possibilidade de se obter filmes com espessura controlada desde alguns angstroms até vários microns.

Existem muitas técnicas epitaxiais de crescimento e podemos inseri-las em três principais categorias: (1) evaporação térmica, (2) *sputtering* catódico e (3) deposição química. Cada uma dessas técnicas possui arranjos e disposições dos seus elementos que implicam diretamente na qualidade dos cristais produzidos.

Este capítulo descreve algumas técnicas epitaxiais freqüentemente utilizadas atualmente e que permitem o controle, com boa precisão, de alguns parâmetros de crescimento de grande importância para obtenção de filmes cristalinos com características desejadas. São descritas as técnicas de deposição química a partir de vapor organo-metálico (MOCVD), epitaxia por feixe molecular (MBE) e, por último, epitaxia de paredes quentes (HWE). A primeira técnica faz parte da terceira categoria e as duas últimas, da primeira. MBE e HWE serão descritas a fim de que haja uma melhor compreensão dos processos termodinâmicos de

deposição e, por fim, uma comparação entre as mesmas, chamando atenção para suas principais vantagens e desvantagens.

### 1.1.1 Deposição química a partir de vapor organo-metálicos (MOCVD)

Esta é uma técnica de crescimento que utiliza vapores de compostos químicos para o transporte dos elementos que se deseja constituir as camadas crescidas. São utilizados gases de moléculas organo-metálicas e/ou hidretos constituídos dos materiais de interesse. Como exemplo, para crescermos GaAs sobre um substrato qualquer aquecido, utiliza-se de trimetilgálio (TMGa), e tertiatibutilarsênio (TBAs) ou com hidreto de As ( $\text{AsH}_3$ ). Essas moléculas são bastante estáveis à temperatura ambiente, mas se decompõem em temperaturas elevadas. Quando entram em contacto com o substrato aquecido, são decompostas deixando os elementos que constituirão o filme [12]. A Figura 1. 1 representa um esquema de MOCVD para o caso de crescimento de GaAs.

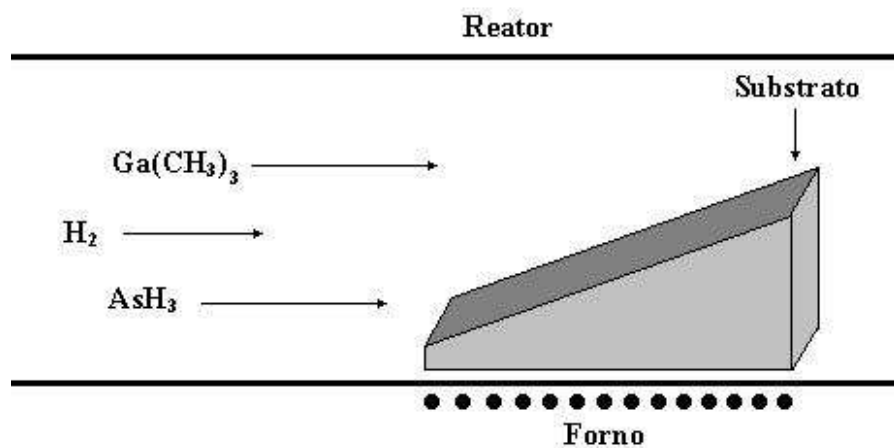


Figura 1. 1: Esquema de MOCVD para o caso de deposição de GaAs

Os reatores são normalmente do tipo paredes frias e são envolvidos por completo com um invólucro capaz de conter todo gás no seu interior. O sistema de bombeamento gasoso segue um rigoroso controle, já que os gases frequentemente usados são altamente tóxicos.

O primeiro trabalho utilizando uma técnica com gases organo-metálicos foi em 1953, por Scott *et al* em UK, quando registrou sua patente [13]. Nesse trabalho foram produzidos filmes finos de InSb.

A pressão no sistema de crescimento é aproximadamente 1 atm, provocando uma taxa de crescimento alta. Por esse motivo, a tecnologia de ultra-alto vácuo (UHV) não é absolutamente necessária, porém, o controle de impurezas é um problema dominante. Dessa forma, o UHV está sendo mais comum, onde a pressão total torna-se menor que 1 mbar [14].

A taxa de crescimento no MOCVD pode ser controlada pela variação da velocidade do gás que passa no reator onde se processa o crescimento [14]. Um gráfico da taxa de crescimento versus velocidade do gás, é mostrado na Figura 1. 2. MOCVD é uma técnica bastante conhecida e é muito utilizada atualmente para a produção de filmes finos de boa qualidade [15].

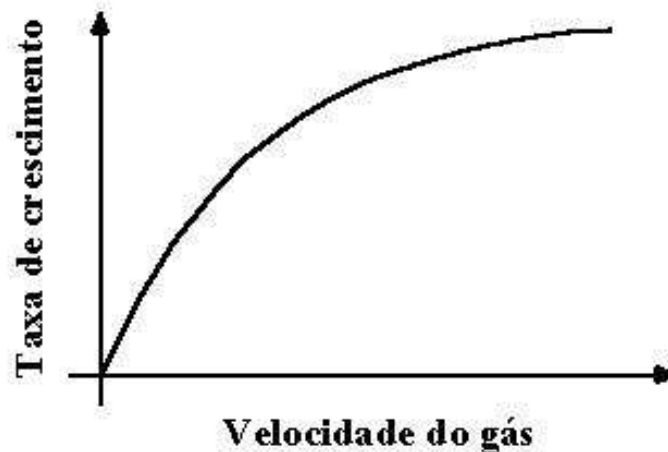


Figura 1. 2: Gráfico de taxa de crescimento *versus* velocidade do gás em um reator de MOCVD

### 1.1.2 Epitaxia por feixe molecular (MBE)

O termo epitaxia por feixe molecular pode ser definido como a deposição de filmes epitaxiais em um substrato monocristalino, por um feixe de átomos ou moléculas, produzido de uma fonte chamada célula de knudsen, sob condições de ultra-alto vácuo [16].

O conceito de MBE é muito antigo, e pode ser encontrado trabalho utilizando essa técnica na metade da década de sessenta, relatando a obtenção filmes monocristalinos de Si crescidos por feixe molecular de  $\text{SiH}_4$  (monosilane), produzido por Joyce e Bradley [17].

Um esquema de MBE é ilustrado na Figura 1. 3.

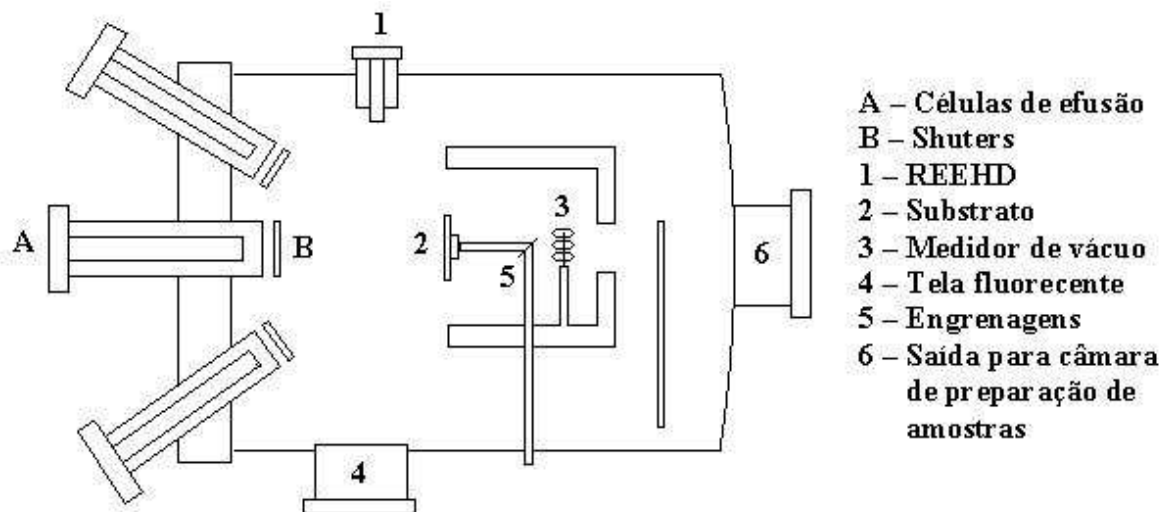


Figura 1. 3: Câmara de crescimento epitaxial por MBE

O feixe molecular é produzido pelo aquecimento de um material contido em células de efusão ou evaporação. Para o crescimento de compostos ou ligas, é freqüente a utilização de duas ou mais fontes contendo os materiais componentes. Outras fontes separadas podem ser utilizadas para a evaporação de materiais dopantes, se necessário. As células de efusão estão dispostas de forma direcionada ao substrato e, a pressão de vapor em cada uma delas deve ser suficiente para que seja gerado um jato de partículas nessa direção. A densidade do feixe e a pressão devem ser baixas o suficiente para que não ocorram muitas colisões entre as

moléculas do feixe, e entre o feixe e o vapor do *back ground* (gás residual). Por isso, o livre caminho médio das partículas deve ser igual ou maior que a distância entre célula de efusão e o substrato. Para que haja uma distribuição uniforme de partículas sobre o substrato, essa distância deve ser aproximadamente de 20 cm. Uma outra importante necessidade da utilização do alto vácuo se deve ao fato de que as moléculas de gás contidas na câmara de crescimento introduzem defeitos no cristal que está sendo crescido. Por esses motivos, todo esse sistema de crescimento se processa em uma câmara fechada sob condições de ultra-alto vácuo ( $10^{-10}$  Torr).

Uma característica importante desta técnica é a baixa taxa de crescimento, da ordem de uma camada atômica por segundo, ou seja, um micrão por hora. Dessa forma, pode-se monitorar a camada epitaxial em nível de camada atômica, variando-se o fluxo de material sobre o substrato.

Uma das vantagens de MBE sobre outras técnicas é de permitir a introdução e utilização de várias ferramentas e instrumentos analíticos *in situ*. Isso só é possível devido às condições de vácuo em que se processam os crescimentos e da geometria do sistema, isso é, a distância entre o substrato e as células de efusão, é suficiente para operação dessas ferramentas. Dessa forma tornou-se possível o desenvolvimento dessa técnica e a compreensão dos mecanismos de crescimento.

Dentre as diversas técnicas de análise *in situ* podemos destacar:

RHEED que consiste em um canhão de elétrons que permite o controle e o estudo do crescimento das camadas atômicas.

Medidor de vácuo tipo Bayer Alpert, que pode ser exposto ao fluxo molecular e, dessa forma, fornecer a pressão parcial de vapor e permitir o controle do fluxo do material que chega ao substrato, e conseqüentemente controlar a composição do filme.

XPS (Espectroscopia fotoeletrônica de raio-x), que pode ser usado para descontinuidades eletrônicas do filme.

AES (Espectroscopia de elétrons Auger), para análise da composição química, tanto do substrato como do filme.

SEM (Microscopia de varredura eletrônica), utilizado para análise de defeitos estruturais e morfologia (mesmo que com pobre percepção tridimensional) das superfícies.

STM (*Scanning tunneling microscopy*) e AFM (*Atomic force microscopy*), utilizados para análise morfológica de superfícies com resolução em nível atômico. Essas técnicas proporcionam imagens digitais tridimensionais.

Todas essas técnicas citadas, apesar de serem utilizadas no interior do sistema de crescimento sob UHV, não permitem o controle em tempo real, pois para a análise do crescente filme deve-se interromper o crescimento.

MBE tem sido, talvez, a técnica mais utilizada atualmente devido a sua grande quantidade de células de efusão, possibilitando o crescimento de compostos mais diversos.

### **1.1.3 Epitaxia de paredes quentes (HWE)**

Esta técnica foi desenvolvida na década de setenta por R.F. Bis *et al* [18], com a finalidade de que fossem eliminados os principais problemas de outras técnicas de evaporação. Dentre os problemas podemos citar: crescimento sob condições longe do equilíbrio térmico, a grande diferença de temperatura entre a fonte e o substrato, e a divergência excessiva dos feixes moleculares, que acarretavam em desperdício de material da fonte.

Chegar a uma definição de HWE é difícil, mas, em termos simples, podemos dizer que é uma técnica de deposição de filmes em vácuo, cuja característica principal é o crescimento de camadas epitaxiais sob condição próxima ao equilíbrio termodinâmico, com a mínima perda de material (definição dada por J.N. Zemel [19]).

O principal elemento constituinte do HWE é um tubo aquecido (*hot wall*), que tem a finalidade de causar o direcionamento molecular, da fonte ao substrato, com pressão de vapor suficiente para o surgimento do feixe molecular. Nesse sistema a temperatura do tubo é igual

ou muito próxima a temperatura da fonte, e as moléculas confinadas no tubo, são forçadas a colidirem com as paredes do tubo e equilibrarem-se termicamente antes de atingirem o substrato. Assim, a perda de material evaporado é evitada, a alta pressão de vapor pode ser mantida constante e a diferença de temperatura entre a fonte e o substrato pode ser reduzida a um mínimo. Durante todo o crescimento, o sistema é mantido sob vácuo ( $10^{-7}$  Torr) para que as partículas tenham suficiente livre caminho médio, além de diminuir o nível de contaminação do sistema, e conseqüentemente, a diminuição de defeitos nas camadas crescidas.

A Figura 1. 4 ilustra esquematicamente um sistema de HWE.

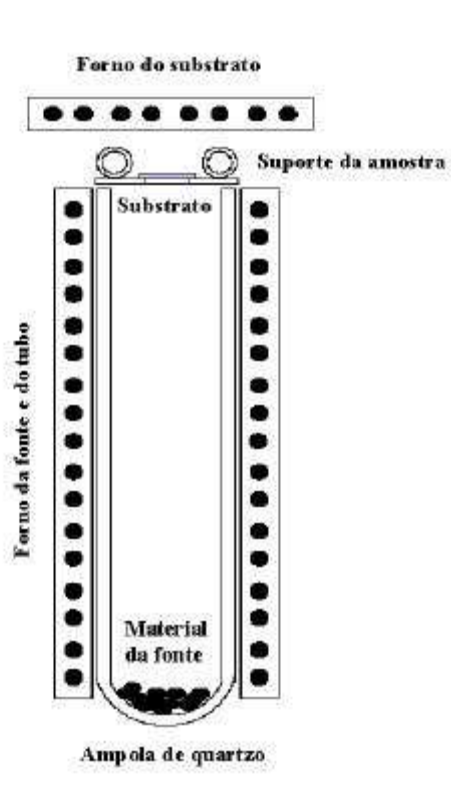


Figura 1. 4: Sistema de crescimento por HWE

Quando a distância entre o tubo e o substrato é aumentada, conseqüentemente, a principal vantagem do HWE é diminuída, tornando as condições de crescimento cada vez menos próximas do equilíbrio termodinâmico.

Uma grande vantagem dessa técnica é ser eficiente na evaporação de compostos que possuem evaporação congruente, a partir de uma única fonte. Sua eficiência na utilização de compostos binários ou ternários depende da maneira com que esses materiais evaporam. Se a evaporação de um composto qualquer se processa em uma faixa de temperatura e pressão correspondente a fase de vapor de equilíbrio desse composto, o processo de deposição torna-se semelhante a aquele de um elemento. Ainda pode-se ter um sistema em que o composto se dissocia ao evaporar, porém se suas correspondentes pressões de vapor forem semelhantes pode-se ter a reconstituição das moléculas na superfície do substrato. Nesses casos é dito que os compostos são congruentes. Porém quando a diferença de pressão de vapor dos componentes é muito diferente, não ocorre um reagrupamento ideal dos componentes, ou seja, na condensação o composto perde a estequiometria. Neste caso deve-se usar fontes separadas, uma para cada componente. Para o nosso trabalho foi utilizado CdTe como material da fonte, e as condições de temperatura e pressão asseguram uma evaporação congruente das moléculas. O diagrama de fase do CdTe está exposto na seção 3.5.

Existe uma grande variedade de sistemas de HWE com diversidade de disposição de seus constituintes, inclusive fontes individuais para o caso da utilização de materiais dopantes. A Figura 1. 5 representa um esquema do sistema utilizado neste trabalho.

As grandes vantagens do sistema de HWE são o baixo custo, a boa qualidade dos filmes produzidos, o controle da taxa de crescimento que pode ser relativamente grande, e o alto controle das espessuras dos filmes. A principal desvantagem é de ser uma técnica que deve ser aplicada somente a materiais que evaporam congruentemente.

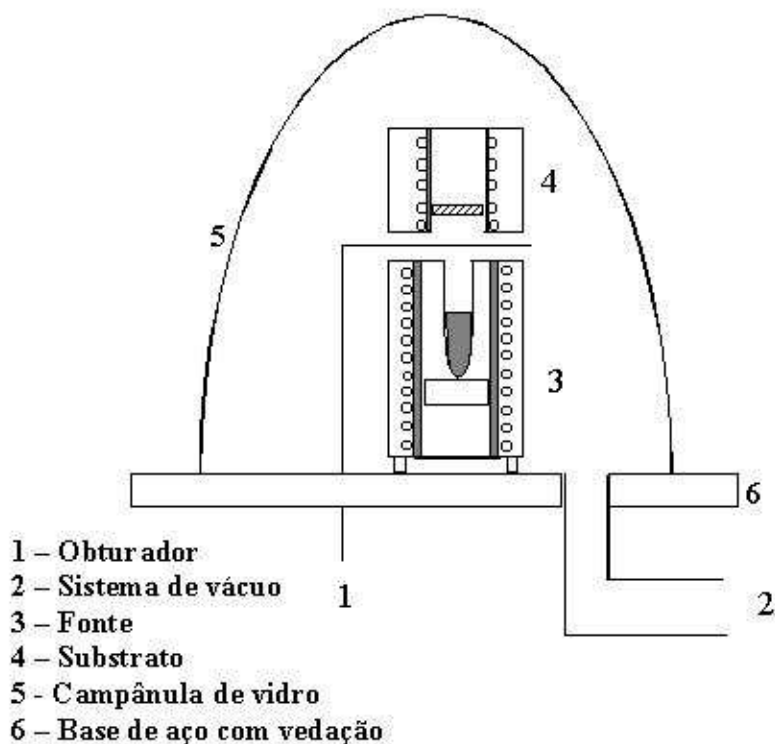


Figura 1. 5: Esquema de uma câmara de crescimento epitaxial por HWE

## 1.2 Modos de crescimento

Durante a formação dos filmes epitaxiais crescidos por feixes moleculares, existe a interação das moléculas desse feixe com a estrutura cristalina do substrato. Essa interação envolve vários processos físico-químicos que são de fundamental importância para a determinação do modo de crescimento desse novo cristal [20]. Dentre eles podemos citar: a adsorção das partículas ao substrato, difusão térmica e migração superficial, a incorporação à estrutura do substrato por uma molécula do feixe, e, a energia de ligação entre as moléculas do feixe e entre as moléculas do feixe e substrato. A Figura 1. 6 ilustra esquematicamente alguns desses processos. Todas essas formas de interação induzirão a formação de um cristal, seguindo preferencialmente um dos três modos básicos de crescimento: Frank-van der Merwe,

conhecido como crescimento “camada por camada”; Stranski-Krastanov e Volmer-Weber, que apresentam a formação de estruturas tridimensionais, sobre camadas atômicas do próprio material depositado e diretamente sobre o substrato, respectivamente.

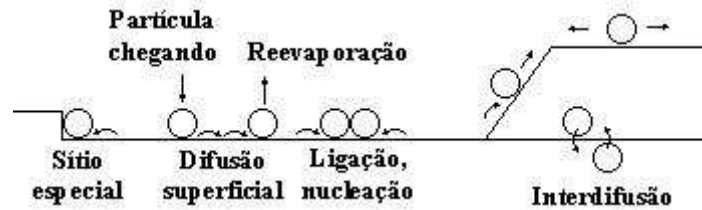


Figura 1. 6: Alguns processos físico-químicos sofridos por partículas advindas de um feixe molecular ao chegarem a um substrato qualquer

No modo Frank-van der Merwe (FM) o crescimento ocorre deposição de uma camada atômica por vez. Os átomos ou moléculas da fonte (chamados a partir de agora de partículas), que chegam ao substrato, podem ser re-evaporados ou podem permanecer na superfície desse substrato se a sua temperatura é baixa o suficiente. Este estágio é chamado de adsorção física e as partículas podem se difundir sobre a superfície até encontrarem uma posição na qual a energia do sistema é reduzida. A partir daí pode ocorrer a adsorção química que é a incorporação da partícula ao filme em crescimento. À união de várias partículas sobre a superfície do substrato dá-se o nome de ilha. As ilhas são muito menos móveis que as partículas solitárias. Algumas partículas já incorporadas a uma ilha podem ser desprendidas da mesma, caso a nova configuração leve a uma redução da energia do sistema. Em um mesmo instante, várias partículas estão se ligando quimicamente dessa mesma forma, porém o custo de energia para se formar uma nova ilha é maior do que para que uma partícula se una a uma ilha já formada [11]. À medida que o tempo passa, o tamanho das ilhas aumenta até que possa ocorrer o encontro entre essas grandes ilhas que, se unem para a formação da primeira monocamada cristalina do filme. Idealmente, somente após a formação da primeira camada cristalina, é que se inicia a formação da seguinte, repetindo esse processo camada por camada. Em geral, esse processo ocorre quando a energia entre as moléculas do material depositado e as moléculas do substrato é maior do que a energia de ligação entre as próprias moléculas do

feixe. Esse modo de crescimento é freqüentemente observado nos crescimentos de metal sobre metal, e semicondutor sobre semicondutor (moléculas ou átomos sendo depositados em substratos constituídos do mesmo material, ou com propriedades muito parecidas). Como exemplo podemos citar átomos de platina sobre um substrato de platina (110)-(1x2) seguem esse tipo de crescimento (FM). A figura 1.6 (a) ilustra o modo FM de crescimento.

O modo FM é normalmente seguido quando são depositados átomos sobre um substrato de mesmo material. Porém, freqüentemente existe a necessidade de se crescer camadas de diferentes composições. Quando se cresce um filme de material diferente do substrato, passa a existir, quase sempre, tensão (*stress*). Isso ocorre porque a distância interatômica do substrato cristalino é diferente do cristal que está se formando. Essa distância interatômica é chamada de parâmetro de rede. O filme cristalino deve ter seu próprio parâmetro de rede assim como o substrato, porém, na interface, ambos devem manter uma distância interatômica única. Essa diferença de distância interatômica pode ser muito pequena (AlAs sobre GaAs) ou muito grande (CdTe sobre Si). Se a diferença de parâmetro de rede é pequena, é possível a formação de um filme tensionado (o parâmetro de rede do filme se adapta ao substrato) até que a tensão acumulada seja muito grande. Neste ponto diz-se que o filme relaxa, passando a ter o seu próprio parâmetro de rede. O processo de relaxamento, em geral, ocorre através da introdução de defeitos na rede cristalina. Se a diferença de parâmetro de rede está na faixa entre 1 e 4%, o crescimento pode se iniciar de forma bidimensional como no caso FM, mas após algumas poucas camadas atômicas a energia acumulada é liberada, não pela introdução de defeitos, mas pelo enrugamento da superfície, através da formação espontânea de ilhas tridimensionais sobre as camadas já formadas. Definimos este como o segundo modo de crescimento denominado Stranski-Krastanov (SK), caracterizado pela transição de um crescimento bi para tridimensional. É importante mencionar que o crescimento das ilhas ocorre tanto pela chegada de novas partículas quanto pela dissolução da camada bidimensional. Essa competição entre as diferenças de parâmetro de rede dá origem a uma grande variedade de estruturas durante o crescimento.

Um exemplo de crescimento com conformação de parâmetro de rede é o de Ge sobre Si (100). Após a formação de três camadas monoatômicas, observa-se a formação espontânea de ilhas tridimensionais sobre as camadas já formadas. Se o crescimento for continuado, neste

caso também irá ocorrer o relaxamento do filme, com a eventual introdução de defeitos cristalinos.

Um terceiro modo de crescimento é caracterizado pelo surgimento de ilhas tridimensionais diretamente sobre a superfície do substrato, sem o aparecimento de camada atômica contínua. Esse modo é chamado Volmer-Weber (VW) e ocorre, geralmente independente da diferença de parâmetro de rede, quando o substrato e a camada epitaxial têm propriedades muito diferentes (estrutura cristalina, polaridade, etc). O balanço entre energia de tensão, as energias de superfície da camada e do substrato, e a energia da interface, determinam o modo energeticamente favorável de crescimento.

De forma quantitativa podemos analisar essas energias superficiais para entendermos de forma mais clara os modos de crescimento. Quando depositamos um material A em B, teremos o crescimento de camada se  $\gamma_A < \gamma_B + \gamma^*$ , onde  $\gamma^*$  é a energia da interface, e vice-versa para o crescimento de ilha. No caso do modo SK, a energia da interface cresce com o crescimento da espessura da camada [14].

A Figura 1. 7 (b) e (c) ilustra os dois últimos modos de crescimento descritos.

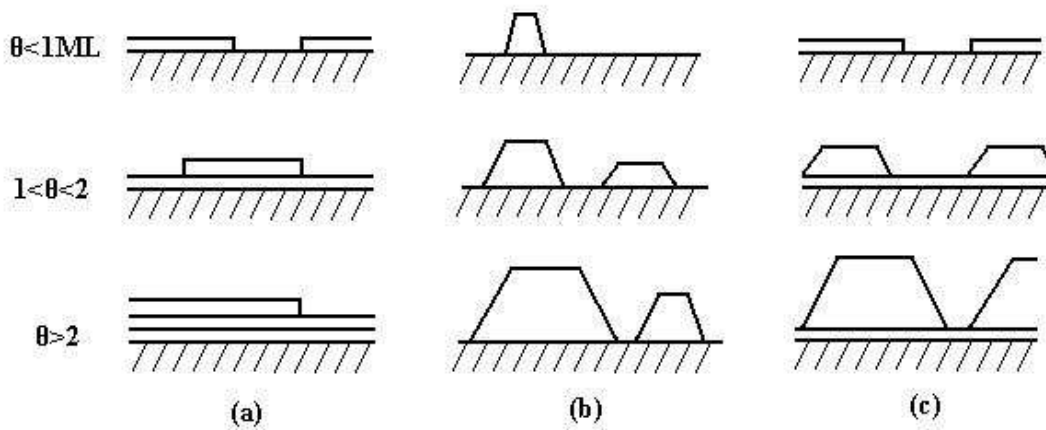


Figura 1. 7: Modos de crescimento: (a) Modo de crescimento Frank-van der Merve; (b) Modo de crescimento Volmer-Weber; (c) Modo de crescimento Stranski-Krastanov figura 1.6.  $\square$  é dado em números de monocamadas.

## Capítulo 2

### Formalismo Teórico

Nessa dissertação investigaremos a dinâmica do processo de enrugamento (ou da rugosidade) de uma superfície epitaxial, utilizando Teoria de Escala Dinâmica. Determinaremos os expoentes críticos de crescimento  $\beta$  e de Hurst  $H$ , a fim de obter informações sobre o mecanismo envolvido no crescimento do filme e auxiliar na compreensão do processo de deposição [21]

Neste capítulo introduziremos o conceito de rugosidade e estudaremos seu comportamento dinâmico com a determinação dos expoentes críticos: de crescimento  $\beta$ , da rugosidade  $\alpha$ , dinâmico  $z$  e de Hurst, nesta ordem.

#### 2.1 Teoria de Escala Dinâmica

Numa tentativa de definir de maneira clara a superfície de crescimento e como é possível calcular a rugosidade e os expoentes  $H$  e  $\beta$ , utilizaremos o modelo de crescimento denominado de deposição balística, ilustrado na Figura 2. 1. Por ser bastante simples este modelo permite a simulação computacional do crescimento e o cálculo, a qualquer instante, dos parâmetros de interesse. A figura 2.1 ilustra a superfície em crescimento onde as partículas são representadas por caixas [1]. Essas partículas são soltas de uma altura maior que a coluna mais alta do perfil, seguindo uma trajetória retilínea vertical, de cima para baixo, até que encontram uma segunda partícula. Assim que um vizinho é tocado, a partícula é

incorporada à superfície em crescimento. É importante dizer que o modelo de deposição balística é um dos mais simples, mas mesmo assim permite prever o comportamento geral dos coeficientes críticos. Existem vários outros modelos capazes de simular o processo de crescimento de maneira mais realista, onde são levados em consideração alguns processos físico-químicos [22], como os da figura 1.6.

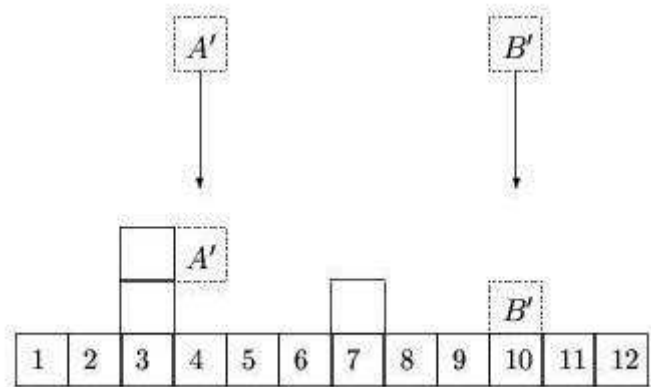


Figura 2. 1: Esquema ilustrativo de uma deposição em 1+1 dimensões para o caso de  $L=12$ , em que  $L$  é o número de colunas

O tamanho linear de um sistema discreto,  $L$ , é dado em quantidade de colunas do perfil. Neste caso  $L = 12$ .

Definimos superfície como sendo um conjunto de partículas no agregado que estão mais alto em cada coluna. Para descrever o crescimento quantitativamente, introduziremos duas funções:

- 1) A altura média da superfície  $\langle h \rangle$

$$\langle h(t) \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h_i(t) \quad (2.1)$$

onde  $h_i(t)$  é a altura da coluna  $i$  em um tempo  $t$ . Se a taxa de deposição é constante, a altura média da superfície cresce linearmente com o tempo,

$$\langle h(t) \rangle \sim t \quad (2.2)$$

2) A largura da interface caracteriza a rugosidade da interface e é definida pelo desvio quadrático médio das alturas das colunas,

$$W(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L (h_i(t) - \langle h(t) \rangle)^2} \quad (2.3)$$

Para modelos unidimensionais definimos superfície como sendo o agregado de partículas que estão no ponto mais alto das colunas.

### 2.1.1 O expoente de crescimento $\square$

Para analisarmos, quantitativamente, o processo de evolução da rugosidade, medimos  $W(L, t)$  como função do tempo.

Um típico gráfico  $W(L, t) \times t$  é mostrado na Figura 2. 2 [23] e apresenta duas regiões separadas por um tempo de *crossover*  $t_x$ , para tempos pequenos ( $t \ll t_x$ ) e para tempos grandes ( $t \gg t_x$ ).

No início do crescimento a superfície é lisa (não contém partículas), ou seja, sua rugosidade é zero. Com a deposição a superfície gradualmente aumenta sua rugosidade. Inicialmente, a rugosidade cresce com o tempo de acordo com a seguinte lei de potência,

$$W(L,t) \sim t^\beta \quad \text{para } t \ll t_x \quad (2.4)$$

onde  $\beta$  é conhecido como expoente de crescimento.

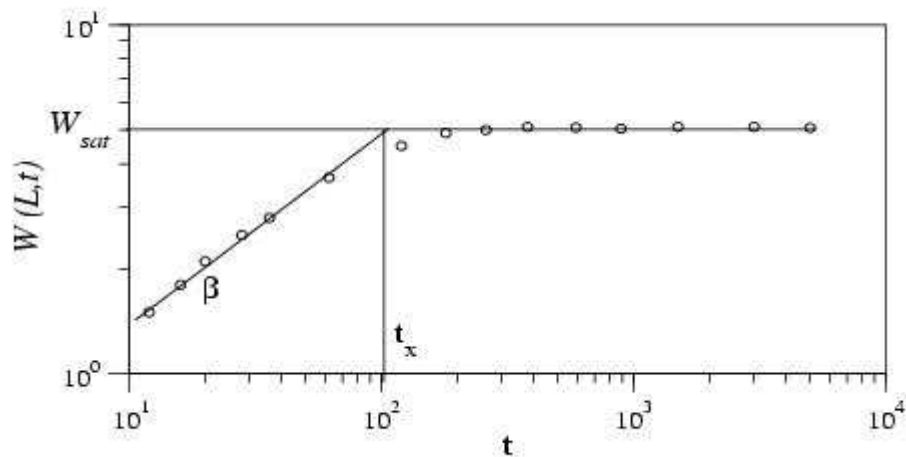


Figura 2. 2: Crescimento da rugosidade em função do tempo de crescimento de uma superfície,  $W_{sat}$  é o valor da rugosidade saturada e  $t_x$  é o tempo de saturação

A saturação da rugosidade pode não ocorrer dependendo do modelo de crescimento utilizado. Um exemplo é o do modelo de deposição aleatória (DA) [1], no qual a rugosidade cresce indefinidamente, devido a não existência de correlação lateral.

### 2.1.2 O expoente da rugosidade $\beta$

A figura 2.2 indica que a rugosidade não cresce indefinidamente com o tempo, mas segue um regime de saturação, para  $t \gg t_x$ , onde tem valor máximo igual a  $W_{sat}$  [1]. Esse valor  $W_{sat}$  varia com o tamanho do sistema (Figura 2. 3) seguindo uma lei de potência,

$$W_{sat}(L) \sim L^\alpha \quad \text{para } t \gg t_\times \quad (2.5)$$

onde o expoente  $\alpha$ , chamado de expoente da rugosidade, é um segundo expoente crítico que caracteriza a rugosidade da interface saturada.

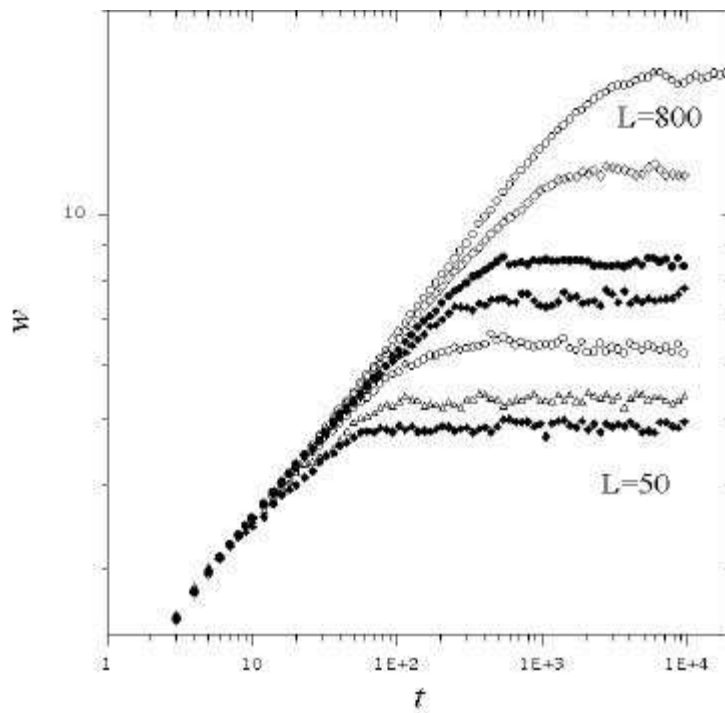


Figura 2. 3: Comportamento da rugosidade em uma superfície em função do tamanho do sistema [23]

### 2.1.3 O expoente dinâmico $z$

O tempo de *crossover*  $t_\times$  também conhecido como tempo de saturação depende do tamanho do sistema [1],

$$t_x \sim L^z \quad (2.6)$$

onde  $z$  é chamado de expoente dinâmico.

### 2.1.4 O expoente de Hurst $H$

A partir do perfil gerado pelo processo de deposição podemos determinar o expoente de Hurst, que é definido pelo desvio quadrático médio para várias escalas de tamanho  $\varepsilon < L$ . O centro desta janela  $\varepsilon$  é fixada em um sítio  $i$ , e a rugosidade local é dada por:

$$w_i(\varepsilon, t) = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon} \sum_{j=i-\frac{\varepsilon}{2}}^{j=i+\frac{\varepsilon}{2}} (h_j(t) - \langle h_i(t) \rangle)^2} \quad (2.7)$$

onde

$$\langle h_i(t) \rangle = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{j=i-\frac{\varepsilon}{2}}^{j=i+\frac{\varepsilon}{2}} h_j(t) \quad (2.8)$$

A rugosidade do perfil para um dado  $\varepsilon$  é

$$W(N, \varepsilon, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N w_i(\varepsilon, t). \quad (2.9)$$

Analisando-se  $W(\square)$  para vários tamanhos de  $\square$  observamos mais uma lei de potência,

$$W(\varepsilon) \sim \varepsilon^H, \quad (2.10)$$

onde o expoente dessa lei é denominado expoente de Hurst.

O expoente de Hurst está diretamente relacionado com a dimensão fractal do perfil por  $H = E + 1 - D$  [24], onde  $E$  é a dimensão euclidiana do perfil. Para o caso do perfil representado na figura 2.1, a dimensão euclidiana é  $E = 1$ . Como  $H$  deve assumir valores compreendidos no intervalo  $[0,1]$ , concluímos que a dimensão fractal  $D$  do perfil analisado está compreendida no intervalo  $[1,2]$ . Para casos em que o perfil é bidimensional, que se aplica aos casos de perfis obtidos experimentalmente, a dimensão euclidiana  $E = 2$  e a dimensão fractal  $D$  estará compreendida no intervalo  $[2,3]$ .

Em geral os expoentes da rugosidade  $\square$  e de Hurst  $H$  não são iguais, porém não é comum encontrar situações em que esses expoentes são diferentes. Em processos reais de crescimentos de superfícies (amostras crescidas em laboratório), não é conhecido um caso onde  $\square$  e  $H$  são diferentes [25]. Por esse motivo, até metade da década de 90 esses expoentes eram indistinguíveis. Dessa forma, se considerarmos  $\square = H$ , podemos ter toda a informação da dinâmica de crescimento de uma superfície real, oferecida pela Teoria de Escala Dinâmica, já que esses expoentes não são independentes. A relação entre eles será mostrada a seguir. Neste trabalho assumimos  $\square = H$ , apesar de não mostrarmos esta igualdade [26].

### 2.1.5 Lei de Escalas

Os expoentes  $\square$ ,  $\square$  e  $z$  não são independentes, e existe uma forma de relacioná-los através do colapso das curvas da Figura 2. 3, em uma simples curva Figura 2. 4 (c). Desta forma estaremos determinando uma relação entre os expoentes.

(A) Se plotarmos  $W(L,t)/W_{sat}(L)$  como função de tempo (figura 2.4 (b)), como resultado teremos curvas que saturam em um mesmo valor, independente do tamanho do sistema  $L$  [1].

(B) Se plotarmos  $W(L,t)/W_{sat}(L)$  como função de  $t/t_x$  teremos curvas que saturam em um mesmo tempo característico (figura 2.4 (c)).

As observações dos gráficos (b) e (c) sugerem que  $W(L,t)/W_{sat}(L)$  é uma função de  $t/t_x$ , isto é,

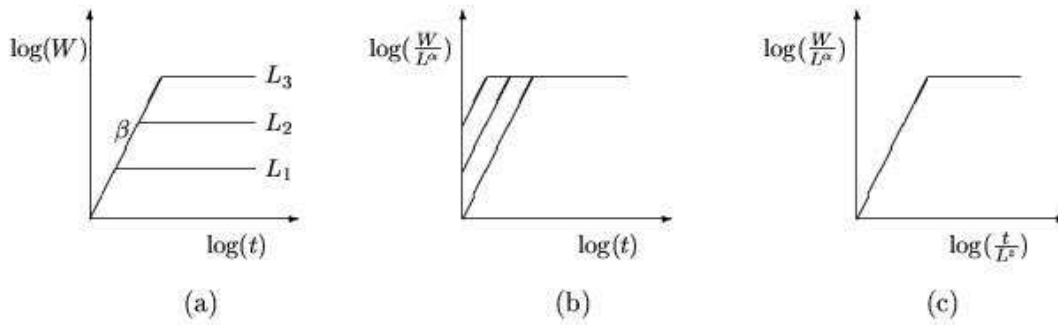


Figura 2. 4: Ilustração esquemática dos passos envolvidos na re-escala da rugosidade em função do tempo em escala logarítmica. (a) Comportamento da rugosidade para vários tamanhos de  $L$ . (b) Dividimos a rugosidade por  $L^\alpha$  correspondente para cada sistema. (c) Gráfico log-log com  $t/L^z$  para cada tamanho  $L$  [1]

$$\frac{W(L,t)}{W_{sat}(L)} \sim f\left(\frac{t}{t_x}\right) \quad (2.11)$$

onde  $f(u)$  é chamada função de escala, onde  $u$  é  $t/t_x$ . Substituindo-se (na eq. 2.11)  $W_{sat}(L)$  por  $L^\alpha$  e  $t_x$  por  $L^z$  (das eqs. 2.5 e 2.6), obtemos a relação de escala *Family-Vicsec* [1].

$$W(L,t) \sim L^\alpha f\left(\frac{t}{L^2}\right) \quad (2.12)$$

onde existem dois diferentes regimes de escala:

$$f(u) \sim u^\beta \quad \text{para } u \ll 1, \text{ e} \quad (2.13)$$

$$f(u) = \text{const} \quad \text{para } u \gg 1 \quad (2.14)$$

Para afirmar a hipótese da eq. 2.12 podemos colocar as curvas da figura 2.3 de forma a haver o colapso das mesmas. Plotando  $W(L,t)/L^\alpha$  como função de  $t/L^2$ , observamos o colapso das curvas em uma única curva, a qual possui comportamento com propriedades descritas pelas equações (2.13) e (2.14), como mostrado na Figura 2. 5 [23].

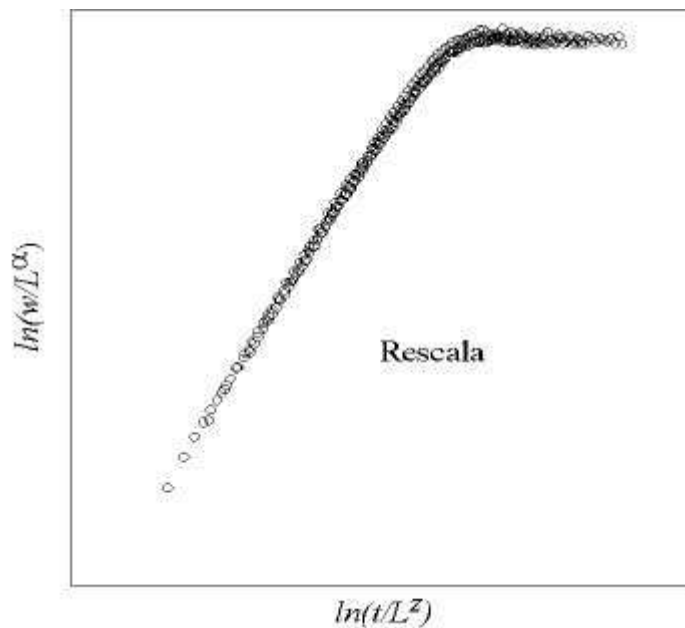


Figura 2. 5: Re-escala de acordo com a eq. 2.12

Para mostrarmos a dependência entre os expoentes  $\beta$ ,  $\alpha$  e  $z$  utilizaremos, mais uma vez, a figura 2.2. Se aproximarmos do ponto de *crossover*  $(t_x, w(t_x))$  pela esquerda, encontramos, de acordo com eq. 2.4, que  $W(t_x) \sim t_x^\beta$ . Contudo, se nos aproximarmos do mesmo ponto pela direita temos, de eq. 2.5,  $W(t_x) \sim L^\alpha$ . Dessas duas relações obtemos  $t_x^\beta \sim L^\alpha$  que, de acordo com eq. 2.6, implica que

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2.15)$$

Esta relação é válida para qualquer processo de crescimento que segue a relação de escala *Family-Vicsek* (eq. 2.12).

### 2.1.6 Correlações

Apesar do modelo Deposição Balística (DB) tratar-se de um modelo específico e muito simples, o processo de rugosidade observado é mais geral e ocorre para um grande número de fenômenos de crescimento não relatados aqui [1].

Como visto, para o caso do modelo DB, a rugosidade não cresce indefinidamente com o tempo, mas satura em um tempo  $t_x$ , com valor de saturação  $W_{sat}$ , que crescem com o tamanho do sistema sugerindo que o fenômeno de saturação constitua um efeito de tamanho finito. Mas por que ocorre a saturação? Na realidade, de alguma forma, a informação da altura de uma coluna é passada as outras ao seu redor. Isso significa que existe correlação no sistema. A distância horizontal máxima que uma coluna “enxerga” a altura da outra em um sistema correlacionado é denominado comprimento de correlação lateral e é representado por  $\xi_{||}$ .

No início do crescimento os sítios são descorrelacionados. Durante a deposição  $\xi_{\parallel}$  cresce com o tempo. Para um sistema finito  $\xi_{\parallel}$  não pode crescer indefinidamente, porque é limitado pelo tamanho do sistema,  $L$ . Quando  $\xi_{\parallel}$  alcança o tamanho do sistema, a interface inteira está correlacionada, resultando na saturação da rugosidade. Assim na saturação

$$\xi_{\parallel} \sim L \quad [t \gg t_x] \quad (2.16)$$

De acordo com a eq. 2.12, a rugosidade leva um tempo  $t_x$  para saturar, dado pela eq. 2.6. Colocando  $L$  em função de  $t_x$  na eq. 2.6 e substituindo  $L$  por  $\xi_{\parallel}$  na mesma equação, obtemos  $\xi_{\parallel} \sim t_x^{1/z}$ , que é válido para  $t \ll t_x$  também:

$$\xi_{\parallel} \sim t^{1/z} \quad [t \ll t_x] \quad (2.17)$$

Um comprimento de correlação perpendicular,  $\xi_{\perp}$ , caracteriza a flutuação na direção do crescimento e mostra o mesmo comportamento da rugosidade,  $w(L,t)$ .

## Capítulo 3

### Métodos Experimentais

#### 3.1 O sistema de crescimento

A pressão característica de um sistema de HWE é por volta de  $10^{-7}$  Torr. No sistema utilizado neste trabalho, esta pressão foi obtida por meio de um sistema de vácuo, composto por dois diferentes tipos de bombas: mecânica e difusora (a Figura 3. 1 representa esquematicamente esse sistema).

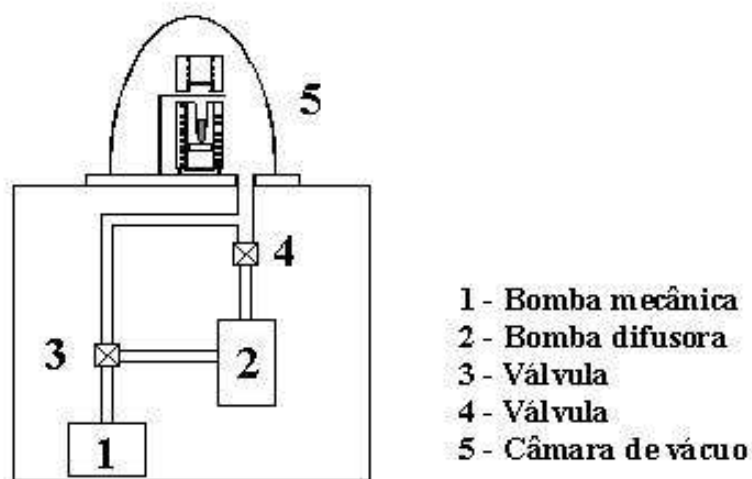


Figura 3. 1: Esquema do sistema de vácuo de HWE

A câmara de vácuo é isolada do meio externo por meio de uma campânula de vidro conectada a uma base de aço por meio de uma vedação de borracha.

Inicialmente a bomba mecânica é utilizada para a produção de um vácuo primário ( $10^{-3}$  Torr) tanto na câmara de vácuo quanto na bomba difusora, separadamente. Isso só é possível com a utilização de válvulas devidamente dispostas. Primeiro, a válvula 4 permanece fechada e a válvula 3 é comunicada somente a bomba difusora, para que seja feito vácuo somente nesta. Esse procedimento é necessário para que o óleo, utilizado pela bomba difusora para seu funcionamento, não oxide e perca suas características iniciais, o que é de fundamental importância para seu funcionamento.

A bomba difusora é responsável pela geração do vácuo secundário ( $\approx 10^{-7}$  Torr). Para que se possa comunicar a bomba difusora à câmara de vácuo, é importante que se produza um vácuo primário nesta, caso contrário haveria um aumento de pressão na bomba implicando, mais uma vez, na oxidação do óleo. Esse vácuo primário produzido na câmara de vácuo é feito com a válvula 4 ainda fechada e a válvula 3 comunicada a câmara. Durante esse procedimento a bomba difusora está sendo aquecida e ao se atingir a temperatura ideal, é aberta a válvula 4. A partir desse momento a bomba difusora está ligada diretamente à câmara de vácuo abaixando sua pressão ao máximo de sua capacidade. Todo esse sistema de acionamento das válvulas é automático.

No capítulo 1 (ver figura 1.4) observamos a necessidade da utilização de dispositivos para elevação das temperaturas (fornos) do substrato e da fonte. O forno utilizado na fonte é o mesmo responsável pelo aquecimento do tubo de quartzo (*hot wall*) do nosso sistema. Esses fornos têm controle independente de temperatura, e são capazes de atingir uma temperatura de até 550 °C. Entre a fonte e o substrato é colocado um obturador que tem a função de impedir o crescimento antes de se alcançar as condições pré-estabelecidas e também controlar o tempo de crescimento. A disposição dos fornos e obturador na câmara de vácuo está ilustrada na figura 1.5.

O controle de temperatura é de fundamental importância para o crescimento das amostras, pois é por meio deles que temos controle da taxa de evaporação (fonte), taxa de re-evaporação e coeficiente de difusão (substrato) que interferem na qualidade dos filmes crescidos. Nosso sistema possui um controlador digital de temperatura que oferece precisão de 1 °C, em cada forno.

## 3.2 Caracterização

A necessidade de se investigar, a partir da observação de detalhes ampliados de superfícies, levou a criação de diversos instrumentos para tal fim. O microscópio ótico, por exemplo, foi criado no século XVIII, mas seu poder de resolução é limitado pelo comprimento de luz visível (critério de difração de Rayleigh). A partir do conhecimento do comportamento ondulatório de partículas foram desenvolvidos métodos para obtenção de imagens no espaço real utilizando-se feixes de íons ou partículas como o elétron, no lugar de fótons de luz visível. Com isso surgiu o microscópio de transmissão eletrônica (TEM) que produz imagens da superfície como um todo desde que sua espessura seja pequena. Sua precisão é de algumas dezenas de nanômetros. Contemporaneamente ao TEM, surge o microscópio de varredura eletrônica (SEM) capaz de construir imagens do todo, ponto a ponto. Sua precisão pode atingir 50 nm, bastando-se diminuir o comprimento de onda dos elétrons incidentes. Este pode revelar detalhes de escalas da ordem de nanômetros. No entanto, seu efeito na amostra pode ser destrutivo se a energia das partículas do feixe incidente for grande. Além disso, existe a necessidade de alto vácuo e as imagens produzidas são bidimensionais proporcionando uma pobre percepção de diferença de altura entre diferentes pontos da superfície analisada. Entre os instrumentos capazes de medir diferenças de altura com grande precisão destacam-se o perfilômetro e o microscópio de força atômica

### 3.2.1 Perfilômetro

O perfilômetro é um instrumento utilizado para fazer medidas morfológicas de superfícies por meio de uma ponteira que é arrastada sobre a superfície do material. A precisão vertical pode atingir 1,5 nm.

Um perfilômetro consiste basicamente em uma ponta afiada (sonda), que é posta em contacto e arrastada sobre a superfície que se deseja analisar; um sistema capaz de perceber uma ínfima variação de altura da deflexão de um *cantilerver*, feita por um detector que capta desvios sofridos por um laser; um sistema automático de posicionamento e varredura linear dessa sonda, feitos por motores elétricos muito sensíveis; e, um sistema automático de controle e armazenamento de dados, para ajustes de parâmetros como, por exemplo, velocidade e comprimento de varredura, pressão da ponta sobre a amostra e número de pontos por varredura. O esquema de um perfilômetro está representado na Figura 3. 2.

Durante uma varredura sobre uma superfície, o sistema de controle de um perfilômetro faz várias medidas de altura. Cada medida corresponde a um ponto do perfil de alturas que se forma. É por meio desse perfil que fazemos a medida de rugosidade descrita no capítulo 2.

A “grande” dimensão do raio da ponta (no mínimo 1  $\mu\text{m}$ ) resulta em resoluções lateral e vertical de 1000  $\mu\text{m}$ . Por essas razões as imagens lineares (perfis) produzidas por um perfilômetro, não podem revelar pequenos detalhes (em escala atômica) das superfícies. Além de problemas com a resolução, o sistema de movimento da amostra não é sensível o suficiente para um posicionamento exato em um ponto na superfície da amostra.

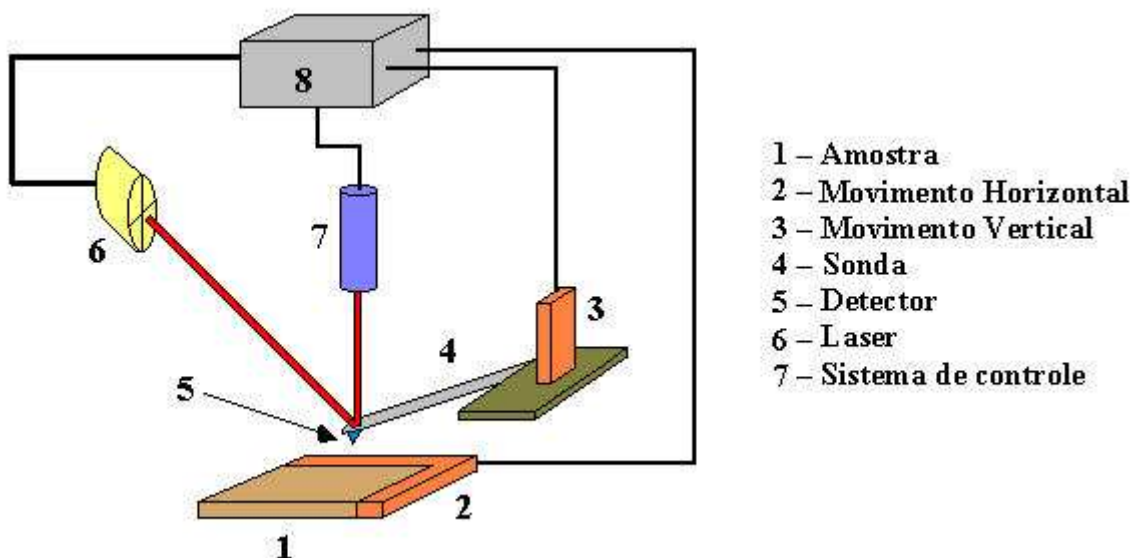


Figura 3. 2: Esquema de um perfilômetro

O perfilômetro utilizado neste trabalho (*Stylus Profiler – Ambios XP1*) possui resoluções vertical e lateral de 1,5  $\mu\text{m}$  e 10 nm, respectivamente [27].

Um perfilômetro é limitado a oferecer como resultado apenas um perfil de alturas de uma superfície, porém o comprimento de varredura pode chegar a 25 mm com até 50000 pontos [27], além de poder ser usado para análise de perfis extremamente acidentados com grande variação topográfica.

### **3.2.2 Microscopia de força atômica (AFM)**

O AFM pode ser considerado uma evolução do microscópio de tunelamento (STM) e foi criado em 1982 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer da Divisão de Pesquisa da IBM, no Laboratório de Pesquisa em Zürich, Suíça [28].

O STM é basicamente constituído por uma ponta condutora (sonda) muito estreita, longa e rígida que é interligada a um sistema capaz de medir pequenas correntes (de alta precisão); um sistema de varredura tridimensional altamente preciso, feito por *scanners* confeccionados de cerâmicas piezoelétricas; e um sistema de suporte bastante estável eliminando-se quase que por completo vibrações mecânicas externas. A grande diferença entre o STM e um perfilômetro é o sistema de movimentação piezoelétrico muito mais estável que motores de passo, e da medida da corrente de tunelamento entre a sonda e a amostra.

A corrente de tunelamento surge de uma diferença de potencial colocada entre a ponta e a amostra, que também deve ser condutora. Essa corrente depende exponencialmente da distância entre a ponta da sonda e a amostra, e da densidade de estados dos materiais constituintes da amostra, e surge quando a distância é de aproximadamente 10  $\text{\AA}$ . A partir de sua variação, em diferentes pontos sobre a superfície varrida por essa sonda, são construídas as imagens.

As principais vantagens do STM são: resolução em nível atômico, figura no espaço real e não no recíproco, imagem em 3D e atuação a qualquer atmosfera, incluindo ar e

líquidos. Sua principal desvantagem é a restrição de utilização somente de amostras condutoras ou cobertas por um material condutor.

Durante alguns experimentos realizados com STM percebeu-se que suas imagens poderiam ser modificadas ou até mesmo dominadas por efeito de força atômica entre a ponta da sonda e a amostra [29].

No primeiro workshop oficial sobre STM, John Pethica [30] defendeu a idéia de que o perfilômetro, com alguns aprimoramentos, poderia se tornar mais sensível e preciso, de maneira que a força atômica fosse a grandeza medida para obtenção dos dados objetivando a construção de imagens digitais de alta resolução em escala atômica. A grande vantagem dessa nova técnica seria a operação em amostras distintas, independente do material a ser analisado. Em 1986 surge o AFM como uma fusão do STM com o perfilômetro, apresentado por C. Quate, C. Gerber e G. Binnig, do Laboratório de Pesquisa da IBM com Universidade de Stanford [29].

De forma simples podemos dizer que o AFM é um perfilômetro de alta sensibilidade, com a ponta mais aguda (com até 50  $\text{\AA}$ ) e dura (diamante, silício), *scanres* de cerâmicas piezoelétricas com movimentação em duas dimensões, sensor sensível a mínima variação de força (menores que  $10^{-5}$  N até  $10^{-10}$  N) entre a ponta e a amostra, e, um sistema isolador de vibrações externas para garantir a estabilidade das varreduras e confiabilidade dos resultados. Sua resolução lateral pode chegar a 20  $\text{\AA}$  e vertical menos que 1  $\text{\AA}$  [31]. O sistema de um AFM é ilustrado na Figura 3.3.

A medida de força é feita a partir da medida da deflexão de um *cantilever* onde está situada a ponta. A deflexão é percebida pelo desvio de um feixe de laser (normalmente de HeNe, que evita o aquecimento), que após refletir na superfície superior do *cantilever* (refletora) é captado por um sensor de luz devidamente posicionado (ver Figura 3.3). A força sobre a sonda é calculada através da deflexão do *cantilever* utilizando a lei de Hooke. Sabendo-se que a frequência de vibração natural de um objeto qualquer depende de sua massa, o *cantilever* necessariamente deve possuir uma pequena massa (aproximadamente de  $10^{-10}$  Kg) para que sua frequência de ressonância seja alta (entre 10 e 100 KHz) para que vibrações mecânicas externas, incluindo as provocadas pela própria varredura, não interfiram em suas

medidas. Para se minimizar a ação dessas vibrações externas, utiliza-se ainda um isolador de vibrações mecânicas que pode ser constituído de um sistema de molas, colchões de ar ou um sistema de amortecimento eletromagnético [31].

Os sistemas de coleta de dados e formação de imagens do AFM é monitorado por um software que leva em conta os variados problemas inerentes ao sistema, que podem causar má formação de imagens, tais como: histerese, tempo de uso e deformações nas imagens causadas pelo acoplamento das cerâmicas [31].

As imagens são construídas pela medida da deflexão da ponta durante sucessivas varreduras paralelas e, portanto, a imagem da superfície é obtida na forma de uma matriz cujos elementos estão relacionados com a altura da amostra.

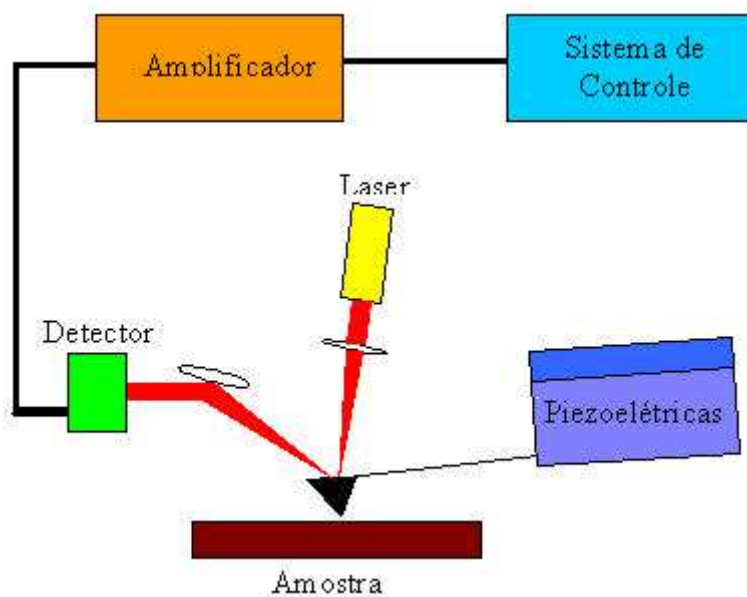


Figura 3. 3: Esquema de um AFM

As principais limitações do AFM são o pequeno número de pontos em cada uma das varreduras (em geral no máximo 1024), a amplitude relativamente pequena de cada varredura (alguns microns) e a amplitude máxima de diferença de altura entre pontos na superfície (dezenas de microns), todas elas relacionadas com as cerâmicas piezoelétricas utilizadas no sistema.

Atualmente tornou-se comum a utilização do AFM para estudo de superfícies [32], entretanto a pequena quantidade de pontos, resulta em uma pobre análise estatística quando se deseja determinar a rugosidade ao longo de um perfil, como se pretende neste trabalho.

### 3.3 O Telureto de Cádmio (CdTe)

O CdTe é um composto semiconductor do grupo II-VI que possui estrutura do tipo cúbica de face centrada (fcc) com base de dois átomos. Esta estrutura é denominada *zincblend*, a mesma do diamante [33]. Seu parâmetro de rede  $a$  é de  $6,418 \text{ \AA}$ . A estrutura do CdTe está representada na Figura 3. 4.

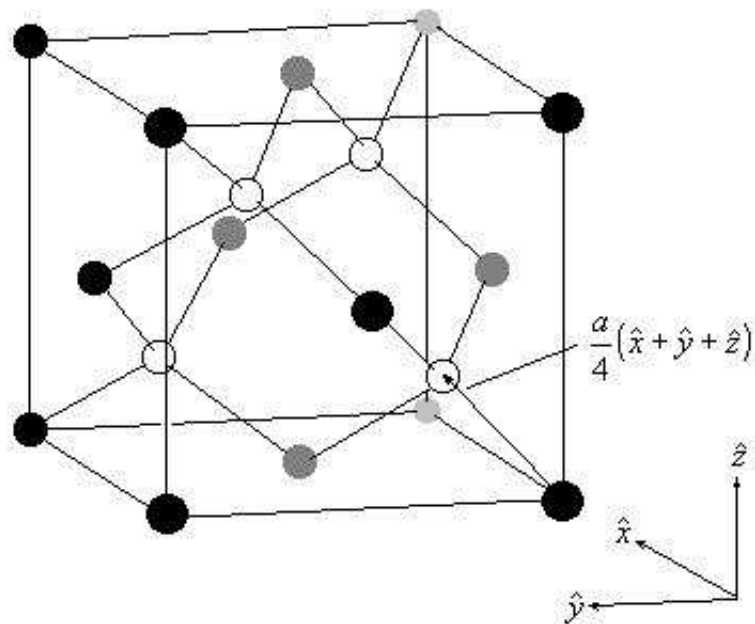


Figura 3. 4: Uma típica célula cristalina primitiva cúbica de face centrada com base de dois átomos (*zincblend*)

O CdTe apresenta uma estrutura de bandas com *gap* direto, ou seja, o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência, por isso é um material que pode ser utilizado para produção de eficientes dispositivos emissores de luz [33].

Uma outra importante propriedade desse material que é de fundamental importância para nosso trabalho, está em sua larga faixa de evaporação congruente sob determinadas pressões (vácuo). A Figura 3. 5 é um diagrama P-T do CdTe.

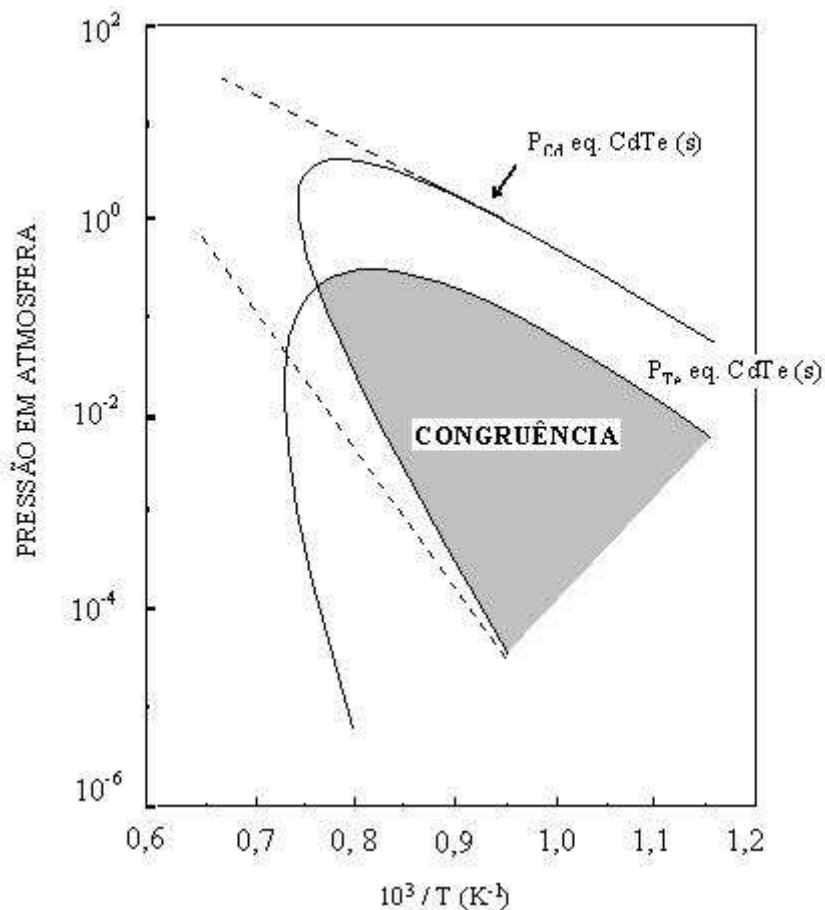


Figura 3. 5: Diagrama de fase P-T para a liga de CdTe. A região escura indica a região de evaporação congruente

A curva superior indica a pressão parcial do Cd em equilíbrio com o CdTe sólido, em função da temperatura, e a inferior indica a pressão do Te<sub>2</sub> em equilíbrio com o CdTe sólido. Essas linhas são denominadas linhas de três fases e correspondem as linhas de coexistência de

sólido, líquido e vapor. Podemos observar duas regiões separadas por essas linhas: regiões interior e exterior. Para região interior existe apenas a coexistência de sólido e vapor. Para a região exterior, líquido e vapor. As duas linhas tracejadas determinam os limites superior e inferior da região de pressão parcial do vapor de cádmio em equilíbrio com o CdTe sólido. A linha superior refere-se a pressão parcial de vapor de cádmio em equilíbrio com o cádmio puro condensado. Neste gráfico podemos observar a larga região de evaporação (sublimação) congruente para as moléculas de CdTe, além disso, ambos componentes têm suficiente alta pressão de vapor, sugerindo que esse composto são em princípio adequado para crescimento em fase de vapor [19].

### **3.4 Preparação das amostras**

Foram analisadas duas séries de amostras de filmes finos de CdTe. Na primeira, os filmes são crescidos sobre substratos de vidro (material amorfo), e a segunda, sobre Si (111).

#### ***Série 1***

Nesta série, os substratos são lâminas de vidro com espessura de 1 mm. São cortados em quadrados de aproximadamente 8 mm de lado. Essas dimensões são impostas pelo sistema, devido o tamanho do porta-amostras. Para nosso sistema de crescimento, esse é o tamanho máximo que uma amostra pode possuir. Isso implica que se desejarmos produzir amostras de diferentes tamanhos, somente poderemos obtê-las com tamanho menores.

Os substratos utilizados foram submetidos a um tratamento de limpeza, onde passam por alguns processos antes de serem inseridos no sistema de crescimento. O primeiro processo consiste em retirar as camadas de óleos e gorduras da superfície com detergente neutro em água fervente por alguns minutos, seguido de um banho em acetona e água deionizada. No segundo, a amostra é mergulhada em uma solução de ácido fluorídrico (HF) a 2%, onde

permanece durante 2 minutos, sendo depois mergulhada em água deionizada para remoção do ácido da sua superfície.

Esses substratos passaram ainda por tratamento térmico, por quinze minutos, antes do início do crescimento permanecendo a uma temperatura de 500 °C. Todo o tratamento térmico é apenas realizado imediatamente antes do início da deposição de CdTe, de forma que a amostra permanece na câmara de vácuo até que esteja terminado o crescimento.

### ***Série 2***

Nesta série, os substratos são obtidos de discos de Si tipo p, cortados em quadrados de 7 mm de lado.

Os substratos de silício passaram pelo mesmo tratamento de limpeza utilizado nas amostras da série 1, ou seja, desengordurados com detergente e acetona, logo após, mergulhados em solução de HF (2%). Este último procedimento garante que toda a camada de óxido existente no substrato de Si seja removida, e que em sua superfície tenha apenas ligações com hidrogênio. É mostrado que esse processo causa proteção da superfície contra uma nova oxidação [19].

Esta série também foi tratada termicamente imediatamente antes de serem inseridas no sistema de crescimento. A temperatura utilizada foi de 350 °C por quinze minutos.

## **3.5 Detalhes experimentais**

As amostras foram depositadas em substratos de vidro e silício usando a técnica de HWE. Essa técnica se destaca por ser simples e de baixo custo, com capacidade de produção de excelentes filmes de compostos que se caracterizam por possuir evaporação congruente [19]. Já tem sido mostrado que HWE é capaz de produzir camadas epitaxiais de CdTe em substratos de diferentes materiais [34,2]. Nosso sistema é mantido a uma pressão menor que

$1 \times 10^{-6}$  Torr e permite controle da taxa de crescimento de 0,01 a  $5 \mu\text{s}^{-1}$ . Para a primeira série, o forno da fonte, contendo CdTe policristalino (99,999% puro), foi mantido em  $530^\circ\text{C}$  e a temperatura do substrato em  $150^\circ\text{C}$ , resultando em uma taxa de crescimento igual a  $1,4 \mu\text{s}^{-1}$ . Os tempos de deposição variam de 30 a 450 min, resultando em espessuras entre 0,4 e  $6 \mu\text{m}$ .

A taxa de crescimento foi determinada *ex situ* a partir da medida das espessuras de filmes espessos, com diferentes tempos de crescimento, mantendo-se fixos todos os outros parâmetros de crescimento. A Tabela 1 mostra as séries de amostras com seus respectivos tempos de crescimento e espessuras dos filmes obtidos foram medidas por meio do perfilômetro.

AMOSTRA	Tempo (horas)	Espessura
CdTe05	0,5	0,387
CdTe07	1,0	0,830
CdTe03	2,0	1,473
CdTe29	3,5	2,670
CdTe04	5,0	3,580,
CdTe31	7,5	6,173

Tabela 1: Amostras da série 1 com seus respectivos tempos de crescimento e espessuras do filmes obtidos

As alturas dos perfis  $h(x)$  foram medidas usando um perfilômetro (XP1-Ambios). O comprimento de varredura usado em todas as medidas foi de  $300 \mu\text{m}$  com força de  $1 \times 10^{-2}$  N. Cada amostra foi medida em quatro diferentes regiões da amostra e em cada uma três vezes.

Para os filmes da segunda série, as temperaturas utilizadas foram iguais a  $300^\circ\text{C}$  para o substrato e  $450^\circ\text{C}$  para a fonte, resultando em uma taxa de crescimento de  $0,02 \mu\text{s}^{-1}$ . Seus tempos de crescimento foram de 15 a 180 minutos. A Tabela 2 mostra as amostras da série 2, contendo seus respectivos tempos de crescimento.

Estas amostras já haviam sido crescidas para um trabalho anterior, que visava estudar o início do processo de nucleação do CdTe sobre Si (111) [33], por isso os valores pequenos para a taxa e os tempos de crescimento.

AMOSTRA	Tempo (horas)
CdTe/Si07	0,25
CdTe/Si06	0,5
CdTe/Si05	1,0
CdTe/Si04	1,5
CdTe/Si03	2,0
CdTe/Si08	3,0

Tabela 2: Amostras da série 2 com seus respectivos tempos de crescimento dos filmes obtidos

Este fato impediu a utilização do perfilômetro para a medida dos perfis de altura destas amostras, uma vez que a dimensão das estruturas observadas nas mesmas eram muito pequenas comparadas ao tamanho da ponta do perfilômetro. Desta forma, neste caso, o perfil de rugosidade foi obtido a partir de cortes em imagens de  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ , medidas por meio de um AFM.

Em ambas séries foram mantidos todos os parâmetros, variando-se apenas os tempos de crescimento.

## Capítulo 4

### Resultados e Conclusão

#### 4.1 Resultados

##### *Série 1*

As amostras de CdTe sobre vidro (série 1) foram analisadas por difração de raio-x para determinação da estrutura dos filmes crescidos. Apesar de se tratar de um crescimento sobre substrato de vidro, os filmes mostraram-se altamente orientados. A Figura 4. 1 mostra uma medida da amostra CdTe03, feita por radiação de Cu K $\alpha$ . Como pode ser visto, apenas as reflexões da família {111} são observadas. Todas as amostras, independente do tempo de crescimento, mostraram comportamento similar.

Foram feitas medidas com um microscópio de varredura eletrônica para determinação do tamanho dos grãos formados durante o crescimento. A

Figura 4. 2 mostra o resultado de medida feita na mesma amostra (CdTe03) revelando um tamanho médio de grãos de aproximadamente 0,2  $\mu$ m.

Medidas feitas nas outras amostras mostram que o tamanho médio dos grãos variam de 0,1 a 0,5  $\mu$ m, do menor para o maior tempo de crescimento. Com a deposição, o tamanho médio dos grãos cresce, fazendo com que a morfologia do filme se torne cada vez mais acidentada, com variações abruptas de altura em diferentes pontos da superfície.

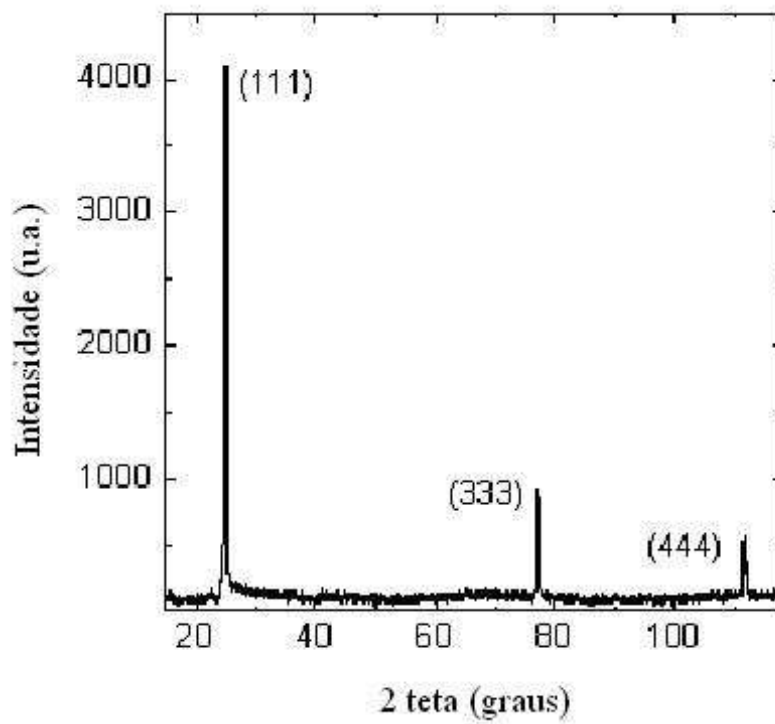


Figura 4. 1: Medida de difração de raio-x da amostra CdTe03, mostrando apenas reflexões {111}

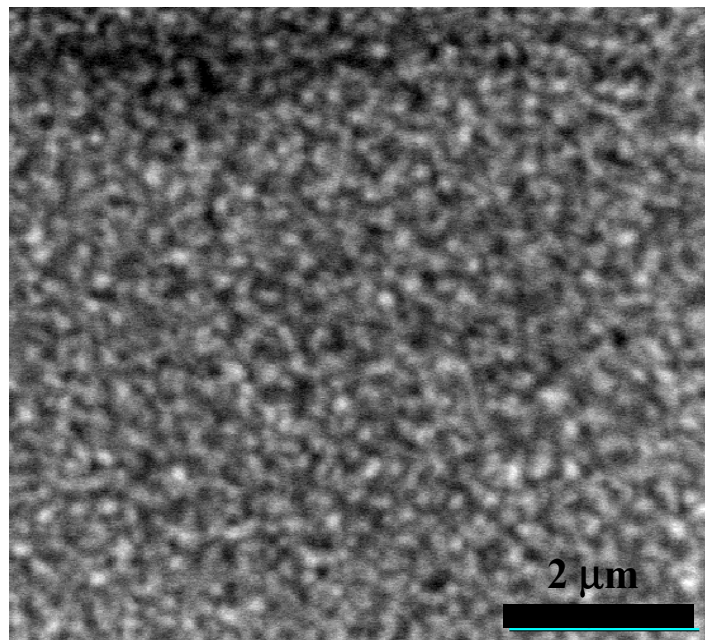


Figura 4. 2: Imagem da amostra CdTe03 (com 1,47 μm de espessura) obtida por microscopia de varredura eletrônica

As variações de altura da superfície dos filmes (da série 1) foram tomadas utilizando-se um perfilômetro que fornece como resultado um perfil de alturas  $h(x)$ . Cada amostra foi medida em quatro diferentes regiões e em cada região foram retirados três perfis. Um típico perfil é mostrado na Figura 4. 3.

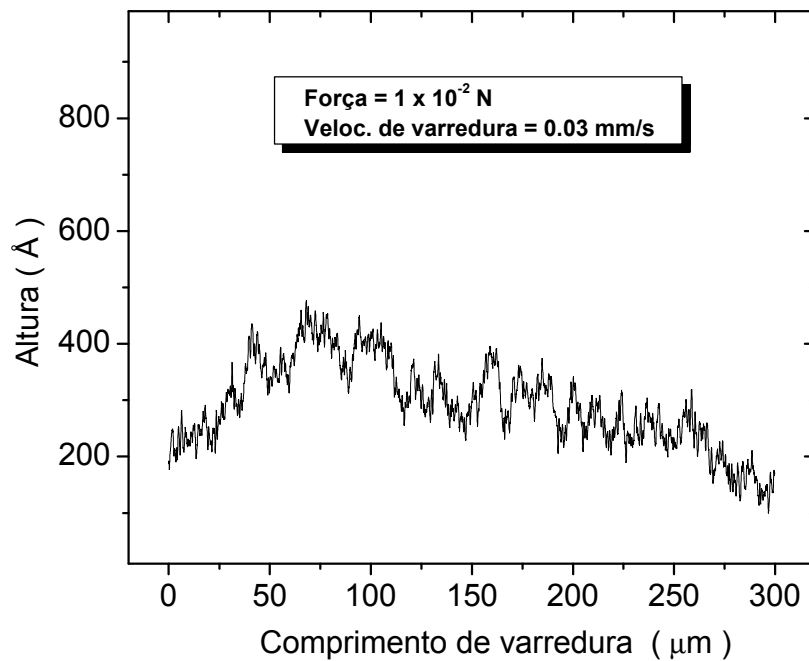


Figura 4. 3: Um típico perfil obtido da amostra CdTe04 (com tempo de crescimento de 300 min.)

Medidas realizadas anteriormente (neste trabalho) mostraram que a rugosidade, de diferentes regiões de uma amostra, possui valores bem próximos da média com desvio padrão em torno de 20%.

Apesar do perfilômetro ser capaz de fazer grandes varreduras, o comprimento de varredura foi de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ . O perfil obtido para varreduras cada vez maiores é cada vez mais influenciado pela não uniformidade do substrato, pela presença de resíduos provenientes do ambiente do laboratório e também do processo de limpeza. A Figura 4. 4 mostra um perfil da superfície do substrato após uma limpeza malfeita resultando em grandes variações bruscas da altura.

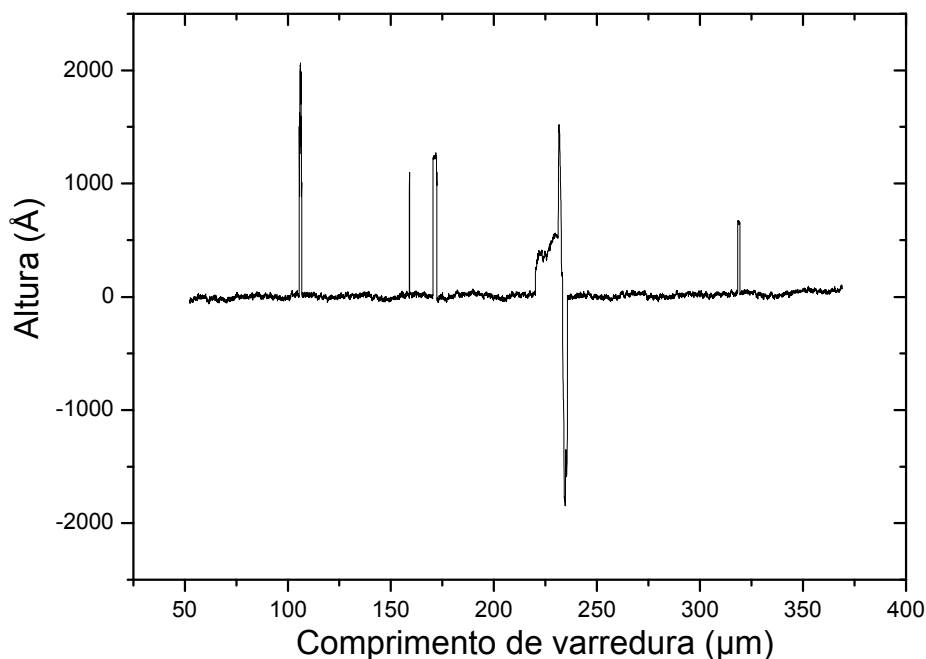


Figura 4. 4: Perfil de uma varredura feita sobre um substrato de vidro após tratamento (malfeito) com HF

Além disso, a diferença de coeficientes de dilatação entre o CdTe e o vidro e a pequena espessura dos substratos utilizado provocaram um encurvamento das amostras, que dificulta o cálculo da rugosidade para varreduras longas (ver Figura 4. 5).

A valor da força utilizada na varredura foi de  $1 \times 10^{-2}$  N, que corresponde a máxima força para que não seja causada “deformação” da superfície original do filme. Para forças a partir de  $1 \times 10^{-1}$  N, a ponta causou destruição nos filmes, para qualquer espessura. Forças maiores que  $1 \times 10^{-2}$  N causam um encravamento da ponteira no filme, no ponto de partida da varredura (ver Figura 4. 6).

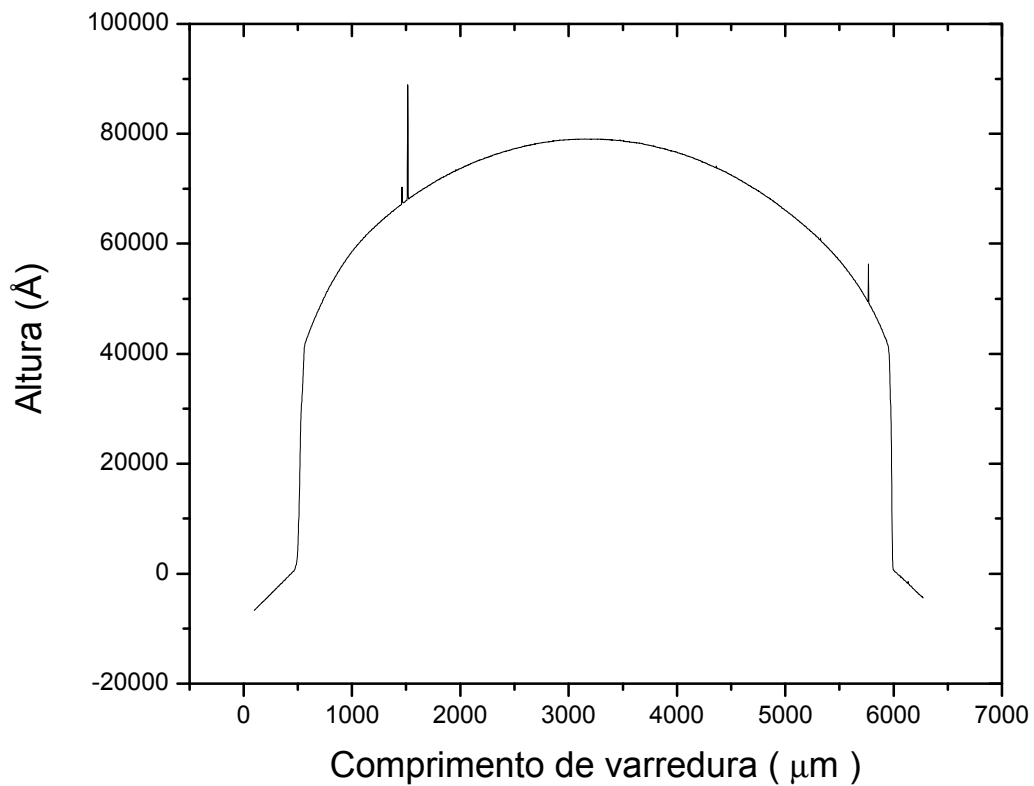


Figura 4. 5: Varredura feita por toda extensão de uma amostra com espessura grande

Nas primeiras varreduras, os perfis apresentaram algumas oscilações que revelaram a presença de vibrações mecânicas externas causadas pela instabilidade do apoio do perfilômetro. A Figura 4. 7 mostra um perfil com influência dessa vibração, que possuía frequência de aproximadamente 1 Hz. Esses problemas foram eliminados por mudanças na base de apoio (com maior massa) juntamente com um sistema de amortecimento.

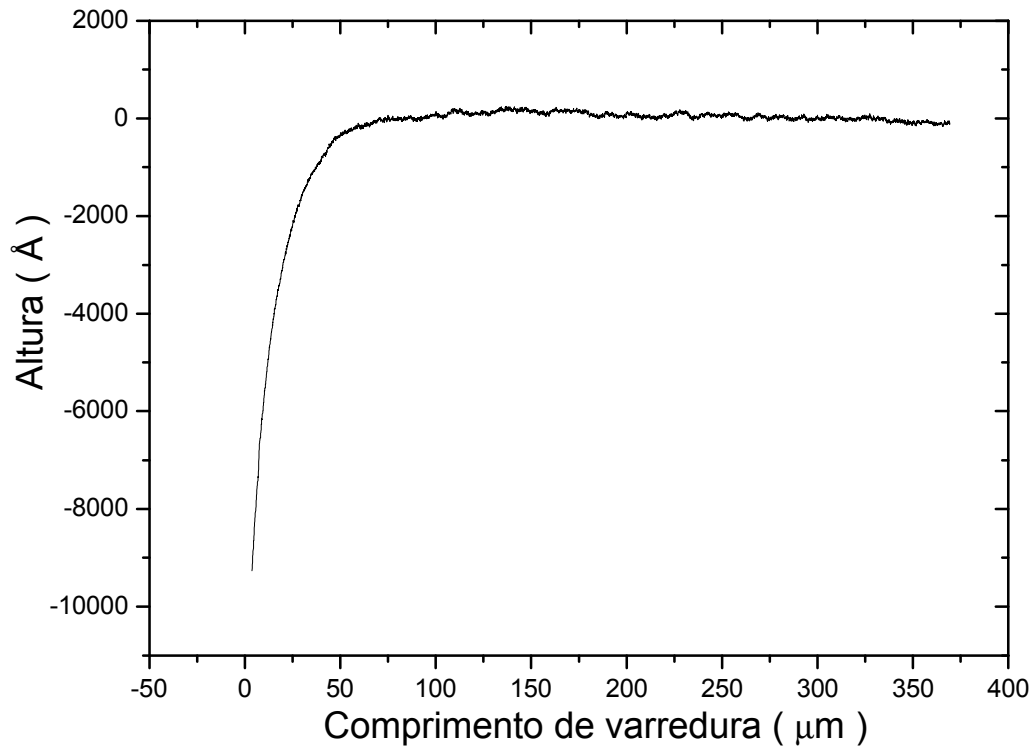


Figura 4. 6: Exemplo de varredura com evidência de encravamento de quase  $1 \mu\text{m}$  da ponteira no filme com espessura de  $1,47 \mu\text{m}$  para uma força de  $8 \times 10^{-2} \text{ N}$

Partindo do perfil de alturas  $h(x)$  medido, a rugosidade  $W$  foi calculada para todas as amostras. A fim de reduzir a influencia da curvatura da amostra na medida da rugosidade foi utilizado o processo do melhor ajuste linear para cada janela  $\square$ , desenvolvido por J. G. Moreira e colaboradores [35]. Segundo a equação (2.10), devemos observar uma lei de potência, na qual o expoente é o expoente de Hurst (H). Um gráfico em escala logarítmica,  $W(\square)$  versus  $\square$ , deve mostrar uma ampla região de inclinação se estendendo por, pelo menos, uma década. A inclinação de um *fit* linear nessa região nos permite calcular H. Esses resultados, ou seja, o fato de se determinar H indica que a morfologia da superfície de CdTe tem caráter auto-afim [1].

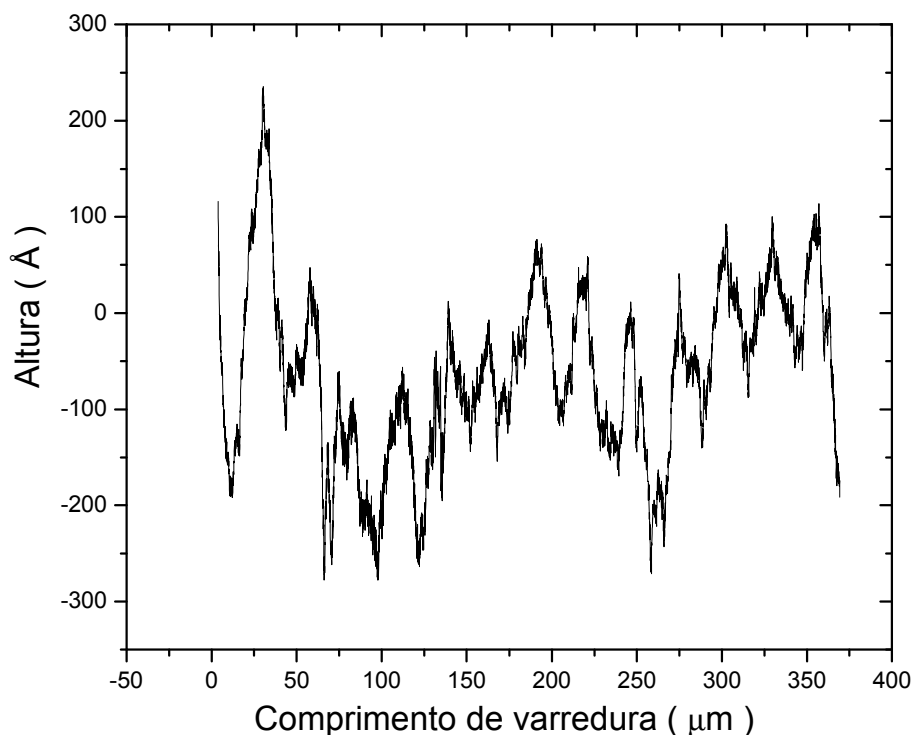


Figura 4. 7: Exemplo de perfil contendo oscilação causada por vibração mecânica externa

A Figura 4. 8 mostra um gráfico da rugosidade em função da escala para as amostras CdTe03 e CdTe05 (com diferentes tempos de crescimento). Todos os perfis foram obtidos sob mesmas condições (comprimento e velocidade de varredura), e  $\square$  é dado aqui em número de pontos. Com as limitações impostas pelo comprimento de varredura e velocidade de varredura foi possível obter perfis com um número de pontos maior que 6000, proporcionando uma boa estatística para o cálculo da rugosidade.

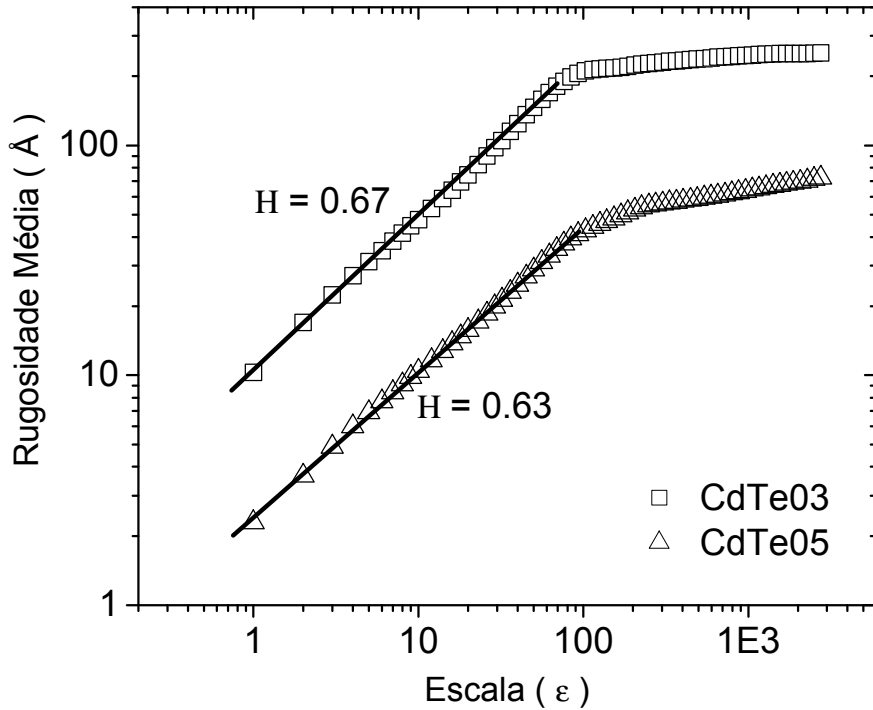


Figura 4. 8: Rugosidade como função de diferentes tamanhos de janela das amostras CdTe05 e CdTe03. Os expoentes de Hurst, determinados por esses gráficos, são 0.67 e 0.63, respectivamente

O valor final do expoente  $H$  para cada amostra, é obtido fazendo-se uma média dos valores determinados dos doze diferentes perfis para cada amostra. Na Figura 4. 9 mostramos o efeito do tempo de crescimento no valor médio de  $H$  para todas as amostras da série 1. Como pode ser visto, dentro da certeza experimental, o expoente de Hurst é independente do tempo de crescimento tendo um valor médio de  $H = 0,69 \pm 0,03$ . Esse resultado indica que o caráter auto-afim da morfologia da superfície do CdTe não depende do tempo de crescimento.

É interessante observar que esse valor é, aproximadamente, o mesmo medido previamente para camadas de CdTe (111) crescidas sobre substrato de GaAs (100) por MOCVD, depois da transição para um regime de crescimento tridimensional [36], apesar das diferenças entre as técnicas e as temperaturas de crescimento, e os substratos utilizados.

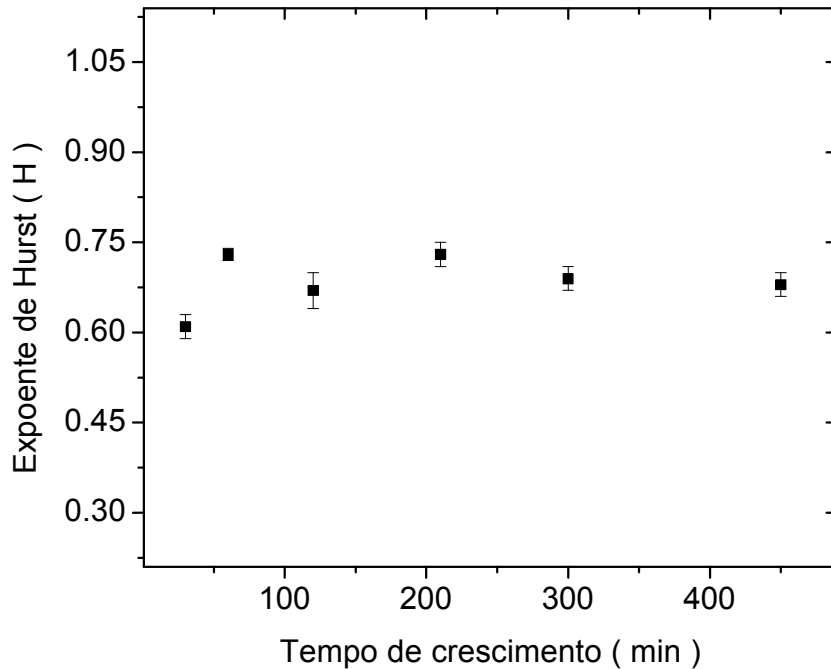


Figura 4. 9: Exponente de Hurst como função do tempo de crescimento para todas as amostras da série 1. O valor de H é aproximadamente independente do tempo de crescimento

A rugosidade de um filme, em processo de crescimento, aumenta com o tempo desde que apresente caráter auto-afim, como visto no capítulo 2. Esse crescimento segue uma lei de potência, cujo o expoente é o expoente de crescimento  $\alpha$  (eq. 2.4). Para determinação de  $\alpha$ , usamos dois diferentes métodos. No primeiro, calculamos a rugosidade global das amostras,  $W(L)$ , usando a equação (2.3), onde  $L$  é o tamanho total do perfil. No segundo método, a rugosidade de uma dada amostra, foi obtida do gráfico de rugosidade como função do tamanho de uma janela, descrita previamente, escolhendo-se um tamanho fixo para ela. A janela selecionada foi a mesma para todos os perfis e igual a 1000 pontos. Em ambos métodos, o valor final de  $\alpha$  para uma dada amostra foi, mais uma vez, obtido fazendo-se uma média de todos os perfis.

Obviamente, a rugosidade absoluta,  $W$ , medida usando esses procedimentos não foram as mesmas, mas o valor de  $\alpha$  é o mesmo dentro da margens de erros. Isso pode ser visto na

Figura 4. 10, que mostra os gráficos da rugosidade como função do tempo de crescimento, determinados usando ambos processos.

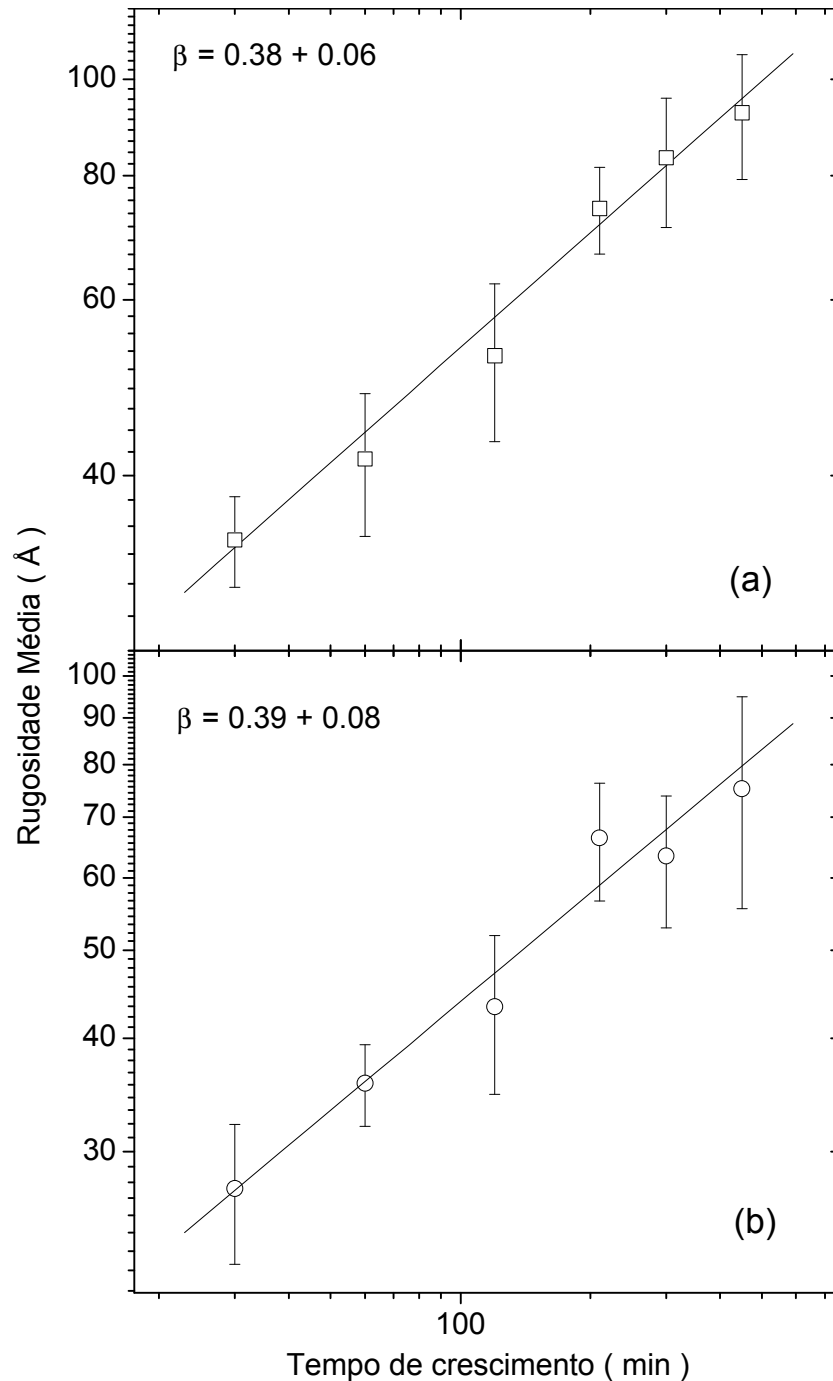


Figura 4. 10: Rugosidade para uma janela de 1000 pontos de tamanho (a) e rugosidade global (b) como função do tempo de crescimento. O expoente de crescimento é o mesmo em ambos os casos

Os expoentes de crescimento são de 0,38 e 0,39, determinados usando a rugosidade em uma janela de tamanho fixo e a rugosidade global do perfil, respectivamente, sendo a última apresentando um maior erro. Mais uma vez, o valor de  $\alpha$  é o mesmo, dentro do erro experimental, daquele encontrado para CdTe sobre GaAs [36].

Apesar de ser prematuro afirmar, comparando apenas dois processos, os valores iguais observados neste trabalho e no trabalho de V. Muñoz-Sanjosé *et al* [36] parece indicar que a dinâmica de crescimento nos dois casos é a mesma, apesar dos modos de crescimento observados nos dois casos serem diferentes. Enquanto no nosso caso o sistema segue o modo Volmer-Weber, o modo reportado por V. Muñoz-Sanjosé é o Stranski-Krastanov.

É esperado também, que haja um valor de saturação da rugosidade para tempos maiores que um tempo de *crossover*  $t_x$  (seção 2.2), porém obter uma variação temporal em várias ordens de grandeza nem sempre é possível em qualquer sistema experimental. Além da influência nos resultados da rugosidade, esse fato tornou-se um limitante do nosso estudo, pois para grandes tempos de crescimento (a partir de 10 horas), os filmes crescidos se desprendiam do substrato ou até mesmo destruíam-se completamente durante o resfriamento na câmara de crescimento. Isso explica o fato da impossibilidade de observação da saturação da rugosidade.

## *Série 2*

A tentativa de estudar essas amostras teve como objetivo estender os resultados obtidos para o crescimento de CdTe sobre vidro, que coincidiram com os reportados para o crescimento de CdTe sobre GaAs. Essas mostras já haviam sido crescidas anteriormente para estudos de nucleação de CdTe sobre Si. [37].

Medidas de AFM mostram, logo no início do crescimento (nucleação), a formação ilhas tridimensionais indicando o modo de crescimento Volmer-Weber. Em seguida as ilhas crescem até se juntarem formando uma camada contínua. Medidas de raio-x mostram que as camadas seguem a orientação do substrato de Si e tendem a possuir na superfície estrutura piramidal, como mostra a Figura 4. 11, obtida para uma camada de CdTe sobre Si com aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  de espessura, que não foi analisada neste trabalho por não fazer parte da série 2.

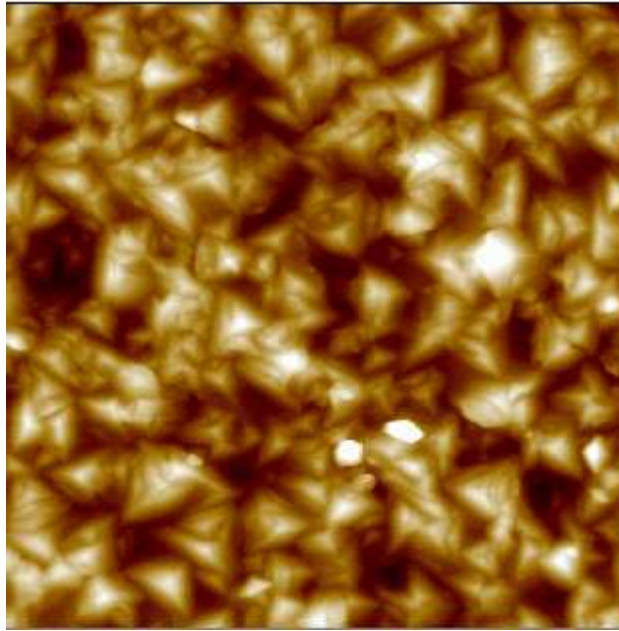


Figura 4. 11: Imagem de AFM de uma amostra de CdTe/Si com 4  $\mu\text{m}$  de espessura. Área de 3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$

A Figura 4. 12 mostra imagens de AFM para duas das amostras da série 2. Na amostra CdTe/Si07, da esquerda, pode-se observar as ilhas ainda isoladas, enquanto que para a amostra CdTe/Si08 (direita), as ilhas já coalesceram.

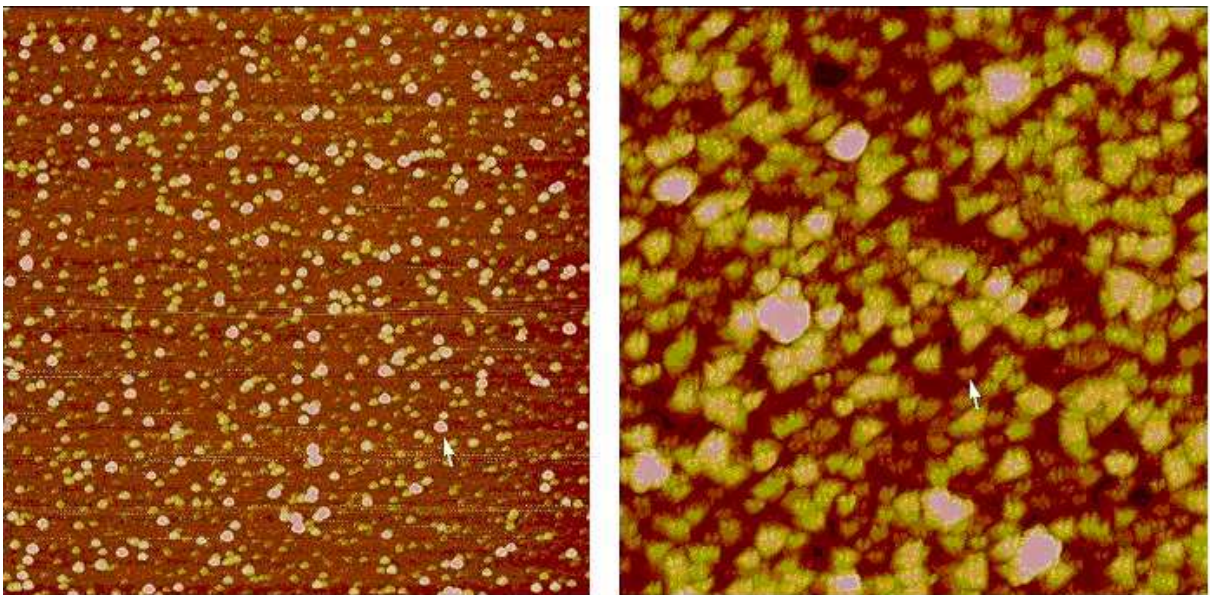


Figura 4. 12: Imagem de AFM para as amostras CdTe/Si07 (esquerda) CdTe/Si08 (direita)

Os perfis de altura para todas as amostras desta série foram obtidos através de um corte nestas imagens, contêm um total de 512 pontos, devido à limitação do AFM. Um típico perfil é mostrado na Figura 4. 13.

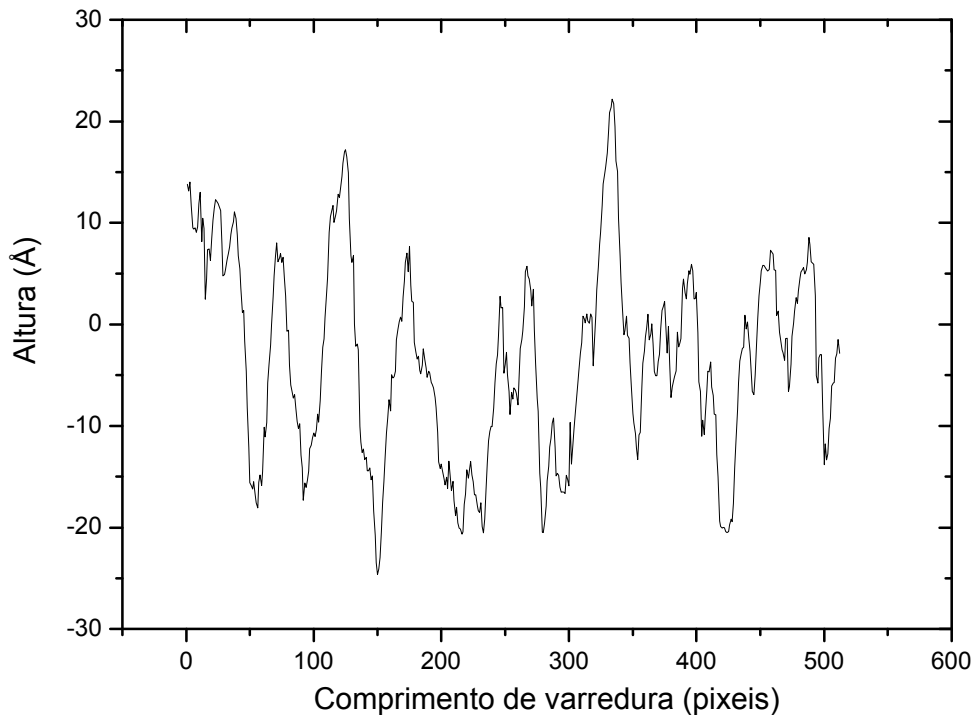


Figura 4. 13: Um típico perfil da série 2

Do perfil de alturas  $h(x)$  calculamos a rugosidade  $W$  do perfil, conforme procedimento adotado para série 1. A Figura 4. 14 mostra o gráfico da rugosidade como função do tamanho da escala para a amostra CdTe/Si08. Observa-se que a rugosidade apresenta o comportamento esperado para uma superfície com caráter auto-afim, no entanto, a região linear necessária para a determinação do expoente de Hurst se estende por menos de uma década, o que impede a sua determinação com precisão suficiente. Desta forma, não foi possível obter os valores dos expoentes críticos para esta segunda série de amostras.

Este fato poderia estar relacionado ao pequeno número de pontos disponíveis para o cálculo da rugosidade. Tentou-se aumentar o número de pontos disponíveis através da união dos perfis de vários cortes da imagem. Entretanto, o resultado foi o mesmo. Aparentemente,

este procedimento parece ser equivalente a calcular várias curvas de rugosidade em função da escala e obter uma média de todas elas.

Conforme discutido na seção 2.1.6, no início do crescimento a superfície é descorrelacionada e, conforme são acrescentadas mais partículas a correlação cresce até que  $\xi_{||}$  atinge o tamanho  $L$  do sistema. Como nesta série a taxa de deposição e os tempos de crescimento são relativamente pequenos, os comprimentos de correlação são pequenos o suficiente para que não pudéssemos obter uma razoável região de escala [1]. O comprimento de correlação pode ser extraído da região de mudança de comportamento do gráfico  $W$  versus  $\square$ .

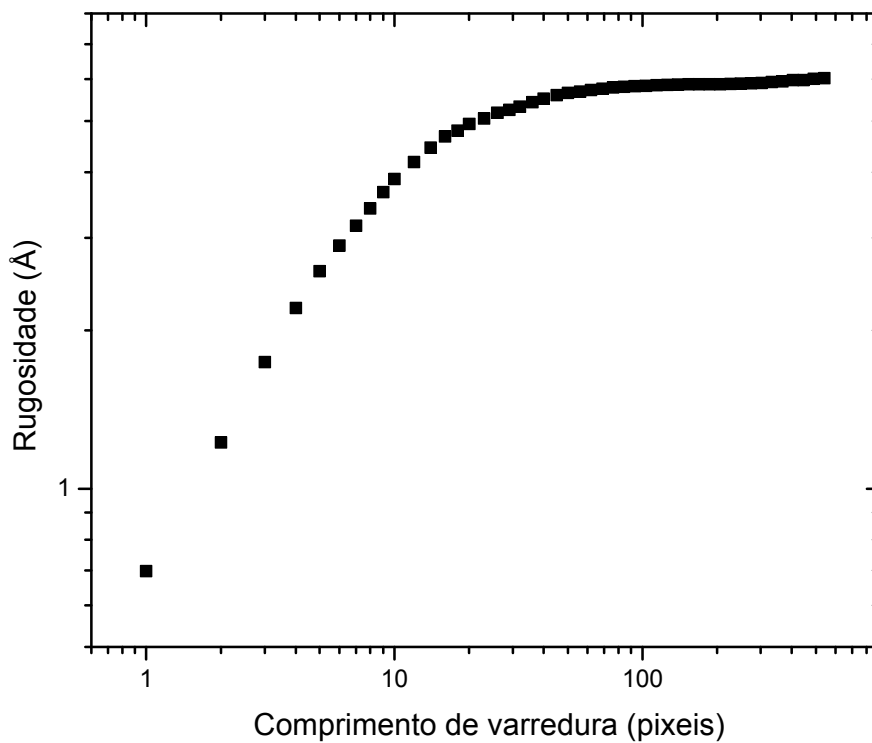


Figura 4. 14: Rugosidade como função de diferentes tamanhos de janela da amostra CdTe/Si08

## 4.2 Conclusão

Neste trabalho investigamos a morfologia da superfície de filmes de CdTe crescidos sobre substratos de vidro e de Si usando HWE. Usamos o formalismo de teoria de escala dinâmica para caracterizar o processo de crescimento.

Nossos resultados mostram o caráter auto-afim do crescimento da superfície com valor médio de  $H$  igual a  $0,69 \pm 0,03$  para os substratos de vidro. Para as amostras crescidas sobre Si não pudemos obter esse expoente devido a pequena região linear (região de escala) da curva  $\log(W)$  versus  $\log(\square)$  obtida. Além disso, mostramos que, para a faixa investigada o expoente  $H$  não depende do tempo de crescimento. Calculamos também o expoente de crescimento  $\square$  e seu valor obtido foi de  $0,38 \pm 0,06$ , quando consideramos o procedimento que oferece o menor erro.

Esses valores de  $H$  e  $\square$  são muito próximos, dentro do erro experimental, daqueles relatados em [36], para CdTe crescido sobre GaAs por MOCVD. Apesar de ser muito prematuro chegar a uma conclusão final, os valores semelhantes entre os expoentes críticos medidos neste trabalho e o observado na literatura [36], apesar do uso de diferentes substratos, em diferentes temperaturas e a utilização de outra técnica de crescimento, pode indicar que a dinâmica de crescimento é a mesma em ambos casos, e provavelmente isso é uma característica do CdTe. Infelizmente, não foi possível comprovar esta hipótese também para o crescimento de CdTe sobre Si, devido à impossibilidade de se obter, com precisão suficiente, os expoentes críticos utilizando perfis obtidos a partir de imagens de AFM.

Apesar de não citarmos anteriormente, nossos esforços posteriores à obtenção dos expoentes  $H$  e  $\square$ , se concentraram na obtenção do expoente dinâmico  $z$ . A partir da eq. 2.17 tentamos estimar o valor correspondente do comprimento de correlação lateral,  $\xi_{\parallel}$ , e obter  $z$  para verificar, inclusive, a suposta igualdade  $\square = H$ . Isso não foi possível pois o ponto de mudança de comportamento da região de escala para a região de saturação da rugosidade em função da escala, não é bem definida para nossos sistemas. Talvez, o próximo passo devesse ser a utilização de outras técnicas para o cálculo ou a estimativa de  $\xi_{\parallel}$  para essa verificação.

# **Anexo**

Trabalho publicado.

## Roughness of CdTe thin films grown on glass by hot wall epitaxy

F F Leal, S O Ferreira, I L Menezes-Sobrinho and T E Faria

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

Received 6 September 2004, in final form 14 October 2004

Published 10 December 2004

Online at [stacks.iop.org/JPhysCM/17/27](http://stacks.iop.org/JPhysCM/17/27)

### Abstract

Cadmium telluride films were grown on glass substrates using the hot wall epitaxy (HWE) technique. The samples were polycrystalline with a preferential (111) orientation. Scanning electron micrographs reveal a grain size between 0.1 and 0.5  $\mu\text{m}$ . The surface morphology of the samples was studied by measuring the roughness profile using a stylus profiler. The roughness as a function of growth time and scale size were investigated to determine the growth and roughness exponents,  $\beta$  and  $\alpha$ , respectively. From the results we can conclude that the growth surface has a self-affine character with a roughness exponent  $\alpha$  equal to  $0.69 \pm 0.03$  and almost independent of growth time. The growth exponent  $\beta$  was equal to  $0.38 \pm 0.06$ . These values agree with that determined previously for CdTe(111) films grown on GaAs(100).

### 1. Introduction

CdTe is recognized as a very attractive material for the fabrication of low cost and highly efficient electronic devices such as solar cells, gamma and x-ray room-temperature nuclear detectors and electro-optic modulators [1–3]. As an example, polycrystalline CdTe/CdS solar cells have achieved a very high conversion efficiency of 16% [4]. The growth techniques most used to produce CdTe thin films have been metal-organic vapour phase epitaxy, electrodeposition and closed space sublimation [5–7]. Independent of growth procedure, it has been shown that grain size and surface morphology are one of the most important aspects affecting the efficiency of these devices [8]. Therefore, understanding the growth dynamics and the process of surface morphology evolution is a key factor to further develop the applications of these materials.

Investigation of surface morphology in conjunction with dynamic scaling theory is an important tool for addressing the growth properties of thin films [9]. A parameter of easy physical interpretation used to characterize the surface morphology of a sample is its roughness, which can be considered as an inheritance of the growth process. It is defined as the root mean square value of the fluctuations of surface height  $h(x_i)$  over a length scale  $\varepsilon$  long the  $x$  direction.

More explicitly, the roughness  $w(\varepsilon)$  can be calculated by equation (1):

$$w(\varepsilon) = \left\langle \frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{\varepsilon} h(x_i)^2 - \left( \frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{\varepsilon} h(x_i) \right)^2 \right\rangle_j^{1/2}, \quad (1)$$

where the brackets  $\langle \dots \rangle_j$  denote an average over the window position  $j$  [10].

For a self-affine surface, the roughness  $w$  over a range  $\varepsilon$  satisfies the scaling law  $w \sim \varepsilon^\alpha$ , where  $\alpha$  is known as the roughness (Hurst) exponent, and provides a quantitative measurement of the roughness of the growing surface. It is also assumed that the roughness  $w$  changes with growth time ( $t$ ) as  $w \sim t^\beta$ , where  $\beta$  is known as the growth exponent that characterizes the time-dependent dynamics of the roughening process. The determination of these exponents can be used to identify the main growth mechanisms involved in the film growth and help to better understand the deposition process [9].

Usually, the critical exponents,  $\alpha$  and  $\beta$ , are obtained from surface images measured by atomic force microscopy (AFM) [11], which is very precise but is limited to areas of a few microns and has a limited number of points (512 or 1024). In this work we have used a stylus profiler with vertical resolution of 10 Å and lateral resolution of 10 nm to measure the rough profile. Such an instrument is cheaper than an AFM, can scan profiles with up to 25 mm and up to 50 000 points and can, therefore, be used to investigate larger samples with much higher roughness, which are not accessible to an AFM, but can also be used with our samples.

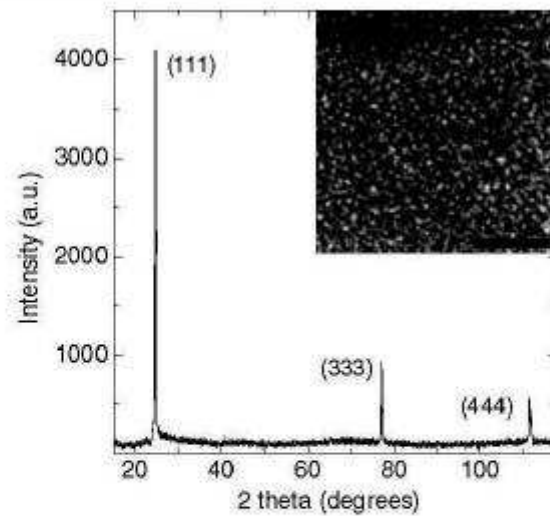
We have investigated a series of CdTe films deposited on glass substrates by hot wall epitaxy (HWE) with varying growth times. The samples were further characterized using x-ray diffraction, scanning electron microscopy, AFM and optical transmission. Details of the sample structural and optical properties will be published elsewhere.

## 2. Experimental details

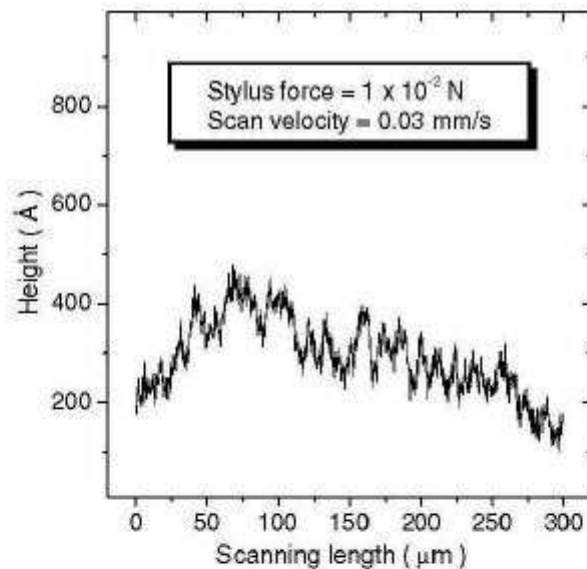
The samples were deposited on glass substrates using the HWE technique. HWE is a very simple growth technique, used for the growth of compounds which evaporate congruently [12]. It has already proved to produce very high quality CdTe epitaxial layers in different substrate materials [13, 14]. The growth system used, which has been described previously [15], is maintained at a pressure of less than  $1 \times 10^{-6}$  Torr during the growth and can control the growth rate from 0.01 to 5 Å s<sup>-1</sup>. In this work, the source furnace, containing polycrystalline CdTe (99.999% pure), was maintained at 530 °C and the substrate temperature was 150 °C, resulting in a growth rate equal to 1.4 Å s<sup>-1</sup>. The glass substrates were degreased, dipped in a 2% HF solution for 2 min, and thoroughly rinsed in deionized water just before their introduction in the growth system. The deposition times used varied from 30 to 450 min, resulting in film thickness between 0.4 and 6 μm, as determined by the stylus profiler.

Figure 1 shows key features of the structural characterization of the grown layers. Figure 1 shows the x-ray diffraction pattern of sample CdTe03 with 1.7 μm, measured using Cu Kα radiation. Although grown on glass substrates, the films obtained were highly oriented. As can be seen, only the {111} reflections are observed. All samples, independent of growth time, showed a similar pattern. In the inset one can see a scanning electron micrograph of the same sample, which reveals a mean grain size of about 0.2 μm. Optical transmission measurements, not shown here, showed the typical absorption of bulk CdTe, with an energy gap of about 1.5 eV at room temperature.

The height profiles  $h(x)$  were measured using a stylus profiler (XP1—Ambios). The scanning length used in all measurements was 300 μm with a stylus force of  $1 \times 10^{-2}$  N. Each



**Figure 1.** Diffraction pattern of sample CdTe03 (1.7  $\mu\text{m}$  thick, growth time of 120 min), showing only {111} reflections. The inset shows a scanning electron micrograph, which reveals a mean grain size of about 0.2  $\mu\text{m}$ .

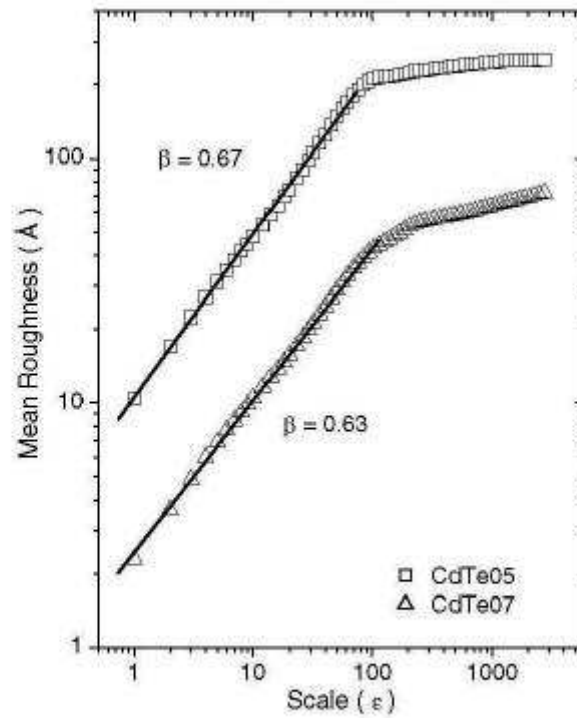


**Figure 2.** A typical scan profile obtained for sample CdTe04 (growth time of 300 min).

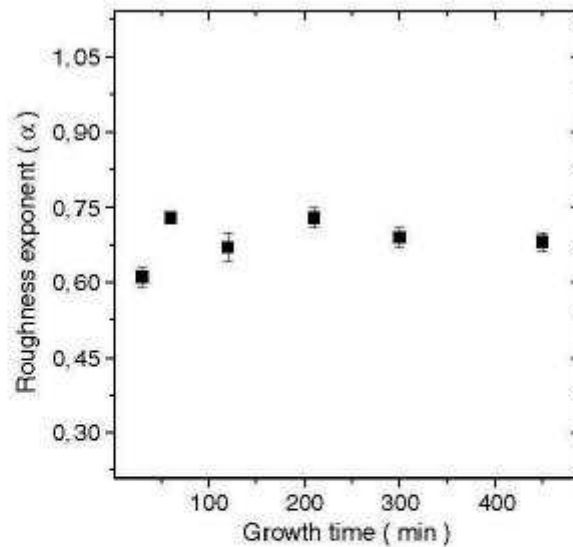
sample was measured in four different locations and each location was measured at least three times. A typical profile is shown in figure 2.

### 3. Results and discussion

From the height profile  $h(x)$  we evaluated the roughness  $w$  of the profile using equation (1). The  $\log(w)$  versus  $\log(s)$  plot shows a broad straight part extending over at least one decade. The slope of the line fitted to this straight part allows us to evaluate the roughness exponent. These results indicate that the CdTe surface morphology has a self-affine character.

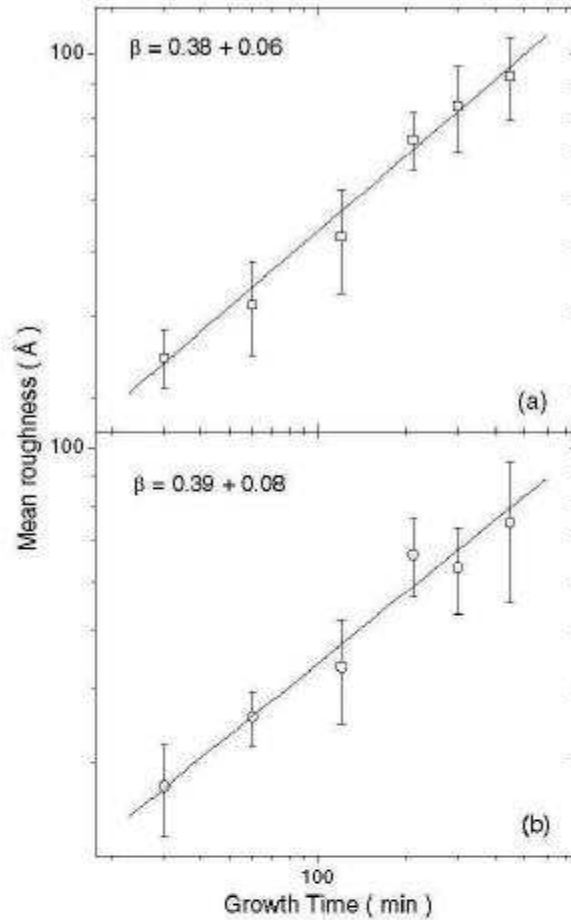


**Figure 3.** Roughness as a function of window length for samples CdTe05 (growth time of 30 min) and CdTe03 (growth time of 120 min). The roughness exponents, determined from these plots, are 0.67 and 0.63, respectively.



**Figure 4.** Roughness exponent as a function of growth time for all samples studied. The value of  $\alpha$  is approximately independent of growth time.

Figure 3 shows the scaling plot of the roughness as a function of scale length for samples with two different growth times. Since all profiles were taken in the same conditions (scan length and velocity),  $\varepsilon$  is given here in number of pixels of the digitalized image.



**Figure 5.** Roughness for a 1000 points window length (a) and global roughness (b) as a function of growth time. The growth exponent is the same in both cases, but the error is smaller when using the first procedure.

The final value of the exponent  $\alpha$  for each sample is obtained taking the average of the values determined from the twelve different profiles for that sample. In figure 4 we show the effect of growth time in the mean value of  $\alpha$ . As can be seen, within the experimental uncertainty, the roughness exponent is independent of the growth time, yielding an average value of  $\alpha = 0.69 \pm 0.03$ . This result indicates that the self-affine character of the CdTe surface morphology does not depend on the growth time. This value is approximately the same as has been measured previously for CdTe(111) layers grown on GaAs(100) by metal-organic chemical vapour deposition after the transition to a 3D growth regime [16].

For the determination of the growth exponent  $\beta$ , we have used two different methods. In the first one, we calculated the sample's global roughness,  $w(L)$ , using equation (1) with  $s$  equal to  $L$ , the total scanning length. In the second, the roughness of a given sample was taken from the graph of the roughness as a function of length window, described previously, at a fixed window. The window selected was the same for all profiles and equal to 1000 points. In both methods, the final value of  $\beta$  for a given sample was again calculated taking the average for all profiles. Of course, the absolute roughness,  $w$ , measured using these procedures were not the same, but the value of  $\beta$  is almost the same. This can be seen in figure 5, which shows the plots of the roughness as a function of growth time, determined using both processes. The

growth exponents are 0.38 and 0.39, determined using the roughness at a fixed window and the global roughness procedure, respectively, but the last yields a larger error. Again, this value of  $\beta$  is the same, within the experimental error, as the one that has been reported for CdTe on GaAs [16].

#### 4. Conclusions

In this work we have investigated the surface morphology of CdTe films grown on glass by HWE, using the formalism of the dynamic scaling theory to characterize the growth process. Our results show the self-affine character of the growth surface with an average value of  $\alpha$  equal to  $0.69 \pm 0.03$ . Furthermore, we have shown that, for the range investigated, the roughness exponent does not depend on growth time. We have also calculated the growth exponent  $\beta$  and the value obtained was  $0.38 \pm 0.06$ , when considering the procedure that gives the smaller error.

These values of  $\alpha$  and  $\beta$  are very close to, and within the experimental error of, those reported in [16], for CdTe grown on GaAs by metal-organic chemical vapour epitaxy. Although it is probably too premature to get a final conclusion, one should notice that the same critical exponents despite the use of a different substrate, at a different temperature and another growth technique, could indicate that the growth dynamic is the same in both cases, and is probably a characteristic of CdTe. If true, this would be very important when comparing the properties of thin films produced by different techniques.

It is also important to notice that all these results were obtained using a stylus profilometer, and although our results do not permit us to say that it gives the same results as an AFM, we have certainly shown that valuable information can be obtained by this not so glamorous technique.

#### Acknowledgments

This work has been supported by 'Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)', 'Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)', and 'Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)' through projects and undergraduate scholarships.

#### References

- [1] Aramoto T, Kumazawa S, Higuchi H, Arita T, Shibutani S, Nishio T, Nakagima J, Hanafusa A, Hibino T, Okamura K and Murozono M 1997 *Japan. J. Appl. Phys.* **36** 6304
- [2] Butter J F 1994 *Properties of Narrow-Gap Cadmium-Based Compounds* (London: INSPEC-IEE) p 587
- [3] Rams J, Sochinskii N V, Munoz V and Cabrera J M 2000 *Appl. Phys. A* **71** 277
- [4] Meyers P V and Albright S P 2000 *Prog. Photovolt., Res. Appl.* **8** 161
- [5] Irvine S J C, Stafford A, Ahmed M U, Prete P and Berrigan R 1997 *Prog. Cryst. Growth* **35** 177
- [6] Henríquez J P and Mathew X 2003 *J. Cryst. Growth* **259** 215
- [7] Okamoto T, Yamada A and Konagai M 2000 *J. Cryst. Growth* **214/215** 1148
- [8] Contreras-Puente G, Vigil-Galán O, Vidal-Varamendi J, Cruz-Gandarilla F, Hesiquio-Garduño M, Aguilar-Hernández J and Cruz-Orea A 2001 *Thin Solid Films* **387** 50
- [9] Barabási A L and Stanley H E 1995 *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [10] Morel S, Schmittbuhl J, López J M and Valentin G 1998 *Phys. Rev. E* **58** 6999
- [11] Silva L L G, Ferreira N G, Dotto M E R and Kleinke M U 2001 *Appl. Surf. Sci.* **181** 327
- [12] Otero L 1978 *Thin Solid Films* **49** 3
- [13] Seto S, Yamada S and Suzuki K 2000 *J. Cryst. Growth* **214/215** 5
- [14] Lalev G M, Wang J, Abe S, Masumoto K and Isshiki M 2003 *J. Cryst. Growth* **256** 20
- [15] Ferreira S O, Paiva E C, Fontes G N and Neves B R A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1195
- [16] Mora-Seró I, Polop C, Ocal C, Aguiló M and Muñoz-SanJosé V 2003 *J. Cryst. Growth* **275** 60

# Referências

---

- [1] A. L. Barabasi, H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [2] G. M. Lalev, J. Wang, S. Abe, K. Masumoto and M. Isshiki, *J. Crystal Growth*, 256, (2003) 20.
- [3] T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakagima, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Okamura, M. Murozomo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997).
- [4] J. F. Butter, in: *Properties of Narrow-gap Cadmium-based Compounds*, INSPEC IEE, London, (1994) 587.
- [5] J. Rams, N. V. Sochinskii, V. Munoz, J. M. Cabrera, *Appl. Phys. A*, 71 (2000) 277.
- [6] P. V. Meyers, S. P. Albright, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 8 (2000) 161.
- [7] G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán, J. Vidal-Varramendi, F. Cruz-Gandarilla, M. Hesiquio-Garduño, J. Aguilar-Hernandéz, A. Cruz-Orea, *Thin Solid Films*, 387 (2001) 50.
- [8] M. U. Kleinke, J. Davalos, C. Polo da Fonseca and A. Gorenstein, *Appl. Phys. Letters*, 74, (1999), 1683.
- [9] M. E. R. Dotto, M. U. Kleinke, *Phys. Rev. B*, 65, (2002), 245323.
- [10] T. G. Souza Cruz, M. U. Kleinke and A. Gorenstein, *Appl. Phys. Letters*, 81, (2002), 4922.
- [11] P. Finnie and Y. Homma, *Surface Science*, 500, (2002), 437.
- [12] G. B. Stringfellow, *J. of Crystal Growth*, 264, (2004), 620.
- [13] T. R. Scott, G. King, J.M. Wilson, UK Patent 778, 383.8.
- [14] J. A. Venables, 2000, *Introduction to surface and Thin Film Processes* (Cambridge: Cambridge University Press).

- 
- [15] P.G. Karlsson, J.H. Richter, M.P. Andersson, J. Blomquist, H. Siegbahn, P. Uvdal and A. Sandell, *Surface Science*, 580, (2005), 207, issues, 1-3.
- [16] B. A. Joyce and T. B. Joyce, *J. of Crystal Growth*, 264, (2004), 605.
- [17] B. A. Joyce, R. R. Bradley, *Philos. Mag.*, 14, (1966), 289.
- [18] R. Bis, J. Dixon, G. Lowney, *Vacuum Sci. Technol.*, 9, (1972), 226.
- [19] L. Otero, *Thin Solid Films*, 49, (1978), 3.
- [20] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, volume 7 of *Springer Series In Materials science*. Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, 1989.
- [21] S. Morel, J. Schmittbuhl, J. M. López, G. Valentin, *Phys. Rev. E*, 58 (1998) 6999.
- [22] J. Johansson and W. Seifert, *Journal Crystal Growth*, 214, (2001), 132.
- [23] S. C. F Júnior, *Modelos de Crescimento em Física Aplicados ao Estudo do Crescimento de Tumores*, monografia parte 1, 2000.
- [24] J. A. Sales, M. L. Martins e J. G. Moreira, *J. Phys. Ver. E*, 66, (2002), Art. 016113.
- [25] P. Meakin, *Fractals, scaling and growth far from equilibrium*, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [26] F. F. Leal, S. O. Ferreira, I. L. Menezes-Sobrinho and T. E. Faria, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 17, (2005), 27.
- [27] Ambios Technology, XP Series Stylus Profiler (XP1), User's Manual.
- [28] G. Binnig and Heinrich Rohrer, *Reviews of Modern Physics*, vol. 59, nuber 3, Part I, July 1987.
- [29] G. Binnig, *Ultramicroscopy*, 42-44 (1992) 7-15
- [30] J. Pethica, *STM Worshop*, Oberlech, Áustria, 1985.
- [31] Apostila sobre *Scanning Tuneling Microscopy*, Rj, Brasil.
- [32] S. Morel, J. Schmittbuhl, J. M. López, G. Valentin, *Phys. Rev. E*, 58 (1998) 6999.

- 
- [33] E. C. Paiva, *Estudo do processo de nucleação de CdTe crescido sobre Si (111) por Epitaxia de Paredes Quentes (HWE)*, Tese de Mestrado, 2003.
- [34] S. Seto, S. Yamada, K. Suzuki, *Journal of Crystal Growth*, 214/215 (2000) 5.
- [35] J. G. Moreira, J. Kamphorst Leal da Silva, S. Oliffson Kamphorst, *J. Phys. A*, 27, (1994), 8079.
- [36] I. Mora-Seró, C. Polop, C. Ocal, M. Aguiló, V. Muñoz-Sanjosé, *J. Crystal Growth*, vol. 257, (2003), 60.
- [37] S. O. Ferreira, E. C. Paiva, G. N. Fontes, and B. R. A. Neves, *Physica Status Solidi (b)*, volume 232, Issue 1, PP 173-176, 2002.