

FREDERICO VASCONCELLOS COSTA

**EFEITO DO RECOZIMENTO NA FORMAÇÃO DE DOMÍNIOS
CRISTALOGRÁFICOS EM FILMES FINOS DE TELURETO DE CÁDMIO
SINTETIZADOS POR EPITAXIA DE PAREDES QUENTES**

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

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C8377e
2020
Costa, Frederico Vasconcellos, 1977-
Efeito do recozimento na formação de domínios
cristalográficos em filmes finos de telureto de cádmio
sintetizados por epitaxia de paredes quentes / Frederico
Vasconcellos Costa. – Viçosa, MG, 2020.
75 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 72-75.

1. Telureto de cádmio. 2. Microscopia eletrônica de
varredura. 3. Microscopia de força atômica. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de
Pós-Graduação em Física. II. Título.

CDD 22. ed. 502.825

FREDERICO VASCONCELLOS COSTA

**EFEITO DO RECOZIMENTO NA FORMAÇÃO DE DOMÍNIOS
CRISTALOGRÁFICOS EM FILMES FINOS DE TELURETO DE CÁDMIO
SINTETIZADOS POR EPITAXIA DE PAREDES QUENTES**

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

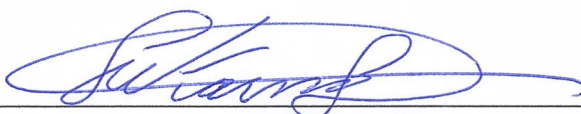
APROVADA: 05 de março de 2020.

Assentimento:



Frederico Vasconcellos Costa

Autor



Sukarno Olavo Ferreira

Orientador

aos meus filhos, Pedro e Isadora, e à minha esposa Carolina.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos à minha família, ao meu orientador professor Dr. Sukarno Olavo Ferreira, ao amigo Renan Lisboa, aos colegas do centro de microscopia da UFMG, em especial ao professor Dr. Wagner Nunes, à professora Dra. Karla Balzuweit e aos técnicos de laboratório Douglas Miquita, Breno Barbosa, Marcelo Cruz e Henrique Limborço. Todos vocês contribuíram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

RESUMO

COSTA, F. V., D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2020. **Efeito do recozimento na formação de domínios cristalográficos em filmes finos de telureto de cádmio sintetizados por epitaxia de paredes quentes.** Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.

O telureto de cádmio é um semicondutor utilizado na fabricação de células solares fotovoltaicas. A eficiência desses dispositivos é influenciada pela microestrutura do filme semicondutor que pode ser controlada por uma etapa de recozimento, um importante processo na fabricação das células solares. Neste trabalho, investigou-se o efeito do tempo de recozimento nas propriedades de filmes de CdTe depositados sobre silício (100) pela técnica de epitaxia de paredes quentes. Os filmes estudados foram crescidos utilizando temperatura da fonte de 520°C, temperatura do substrato de 250°C e tempo de crescimento de 4,0 horas. Após o crescimento, as amostras passaram por um processo de recozimento em vácuo, a uma temperatura de 350°C e o tempo de recozimento variando de 75 minutos a 120 horas. A morfologia e a estrutura cristalina dos filmes foram investigadas utilizando as técnicas de microscopia de força atômica, difração de raios X e difração de elétrons. Sem recozimento a amostra se apresenta como um filme policristalino com rugosidade superficial em torno de 20 nm e forte orientação preferencial na direção (111). O recozimento provoca o crescimento dos grãos e um aumento na rugosidade do filme. O comportamento da rugosidade em função do tempo de recozimento mostra que a dinâmica de crescimento dos grãos sofre uma transição abrupta entre 20 e 40 horas de recozimento. A difração de raios X mostra que apesar de continuar exibindo forte orientação preferencial (111), o recozimento provoca o crescimento de grãos com outras orientações, que passam a aparecer nos espectros de difração. A orientação preferencial na direção (111) na forma de textura de fibra e o aumento da presença de grãos com outras orientações cristalográficas, a partir da superfície do substrato de silício, são evidenciados pelas medidas de difração de elétrons retroespalhados e transmitidos. Os resultados trazem importantes informações sobre a dinâmica do processo de recozimento em filmes finos.

Palavras-chave: CdTe. Recozimento. AFM. EBSD. TKD. Microestrutura.

ABSTRACT

COSTA, F. V., D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2020. **Effect of annealing on the formation of crystallographic domains in cádmium telluride thin films synthesized by hot wall epitaxy.** Adviser: Sukarno Olavo Ferreira.

Cadmium telluride is an important semiconductor used for solar cells fabrication. The efficiency of these devices is affected by thin film microstructure which can be controlled by an annealing process, often present in solar cell production. In this work, the effect of annealing time on the properties of CdTe films grown on Si (100) by Hot Wall Epitaxy has been investigated. Growth parameters for all samples were source temperature of 520°C, substrate temperature of 250°C and growth time of 4.0 hours. After the growth, before removing from the growth system, the samples were annealed in vacuum, at 350°C, for times between 75 minutes and 120 hours. Atomic force microscopy, x-ray diffraction and electron diffraction were used to investigate the film surface morphology and crystalline structure. The as grown sample is polycrystalline with strong (111) preferential orientation and roughness around 20 nm. The annealing process produces grain growth and an increase in surface roughness, which grows algebraically with annealing time, and shows an abrupt transition for times between 20 and 40 hours. X ray diffraction indicates that, although maintaining the (111) preferential orientation, there is an increase in density of grains with other crystalline orientations. A (111) fiber texture and the growth of grains with other orientations, nucleated in the beginning of the growth process at the substrate surface is confirmed by backscattered and transmitted electron diffraction. These results bring important contributions about the annealing process dynamics of thin semiconductor films.

Keywords: CdTe. Annealing. AFM. EBSD. TKD. Microstructure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 Ilustração do sistema de crescimento epitaxial por paredes quentes utilizado no laboratório de epitaxia da UFV.	19
Figura 2.2 Esquema ilustrativo dos principais componentes de um AFM.	20
Figura 2.3 Ilustração de difração nos planos da rede cristalina, indicando a geometria que leva à formulação da Lei de Bragg.	24
Figura 2.4 Espectro de difração $\theta/2\theta$ para uma amostra de CdTe em pó, medido no laboratório de difração de raios X da UFV.	25
Figura 2.5 Relações entre os tipos de sistema de coordenadas XYZ, da amostra, e sistema de coordenadas do cristal, (100), (010), (001).	27
Figura 2.6 Matriz de rotação (ou orientação) que relaciona o sistema de coordenadas da amostra com o sistema de coordenadas do cristal.	28
Figura 2.7 Esquema de formação das (a) linhas de Kikuchi e (b) cones de Kossel, formados por elétrons retroespalhados em um MEV.	29
Figura 2.8 Imagem do padrão de Kikuchi de uma amostra de CdTe/Si (100) obtida no MEV do centro de microscopia da UFMG.	30
Figura 2.9 Esfera de referência com projeção estereográfica do polo P no plano equatorial, representada pelo ponto p	31
Figura 2.10 Diagrama ilustrando a avaliação de um padrão Kikuchi por difração de raios X num MET.....	32
Figura 2.11 Esquema da obtenção de ângulos de projeção de pólos sobre uma esfera unitária	33
Figura 2.12 Representação estereográfica {001} dos polos das famílias de planos {100}, {110} e {111} para um cristal cúbico	34
Figura 2.13 Representação estereográfica {011} dos polos {100}, {110} e {111} para um cristal cúbico	35
Figura 2.14 Comparativo entre as projeções {100} e {011}	35
Figura 2.15 Imagens do processo de preparação de lamelas para análise TKD, (a) local onde foi feito o corte da lamela, (b) fixação da lamela na grade e (c) imagem da lamela de CdTe recozido por 20h.....	39
Figura 2.16 Montagem do porta amostra para medida TKD em um MEV-FEG.....	40
Figura 2.17 Linhas de kikuchi obtidas pela variação manual da inclinação da câmara CCD..	42

Figura 3.1 Imagem de uma amostra e da região onde foi feita a medida de perfilometria	46
Figura 3.2 Imagens de AFM dos filmes de CdTe crescidos à temperatura de 250°C, com recozimento em 350°C e tempos de recozimento: (a) $t = 0h$, (b) $t = 1,25h$, (c) $t = 2,5h$, (d) $t = 5h$, (e) $t = 10h$, (f) $t = 20h$, (g) $t = 40h$ e (h) $t = 86h$	48
Figura 3.3 Gráfico de evolução da rugosidade superficial de grãos de CdTe em função do tempo de recozimento.....	50
Figura 3.4 Gráfico da evolução do tamanho médio dos grãos de CdTe em função do tempo de recozimento	51
Figura 3.5 Difração de raios X das amostras sem recozimento (a esquerda) e com 40 h de recozimento (a direita)	53
Figura 3.6 Mapa de distribuição de grãos do CdTe/Si recozido por 20 horas	55
Figura 3.7 Mapa de distribuição de grãos do CdTe/Si (100), medida 40h-1	57
Figura 3.8 Mapa de distribuição de grãos do CdTe/Si (100), medida 40h-6	57
Figura 3.9 Mapa de distribuição de grãos do CdTe/Si (100), medida 80h-1	59
Figura 3.10 Mapa de distribuição de grãos do CdTe/Si (100), medida 80h-5	59
Figura 3.11 Mapa de distribuição de grãos de CdTe/Si (100), medida 120h-1.....	60
Figura 3.12 Mapa de distribuição de grãos de CdTe/Si (100), medida 120h-7.....	61
Figura 3.13 Figura de polo (à esquerda) e figura de polo invertida (à direita) das medidas (a) 40h-5, (b) 80h-5 e (c) 120h-6 do CdTe/Si	63
Figura 3.14 Mapa de distribuição de orientação cristalográfica dos grãos de (a) CdTe 40h-2, (b) CdTe 80h-7, (c) CdTe 120h-7 orientados perpendicularmente à superfície e (d) esquema de cores para identificação de orientações cristalográficas.....	66
Figura 3.15 Lamela de CdTe/Si (100) da medida 0h-TKD, (a) fixada no suporte e (b) mostrando a interface CdTe/Si	67
Figura 3.16 (a) Mapa de grãos e (b) de misorientação da amostra sem recozimento de CdTe, obtido por TKD	68
Figura 3.17 (a) Mapa de grãos e (b) de misorientação da amostra de CdTe/Si 80h- TKD	69
Figura 3.18 - Figura de polo e de polo invertida obtidas nas medidas (a) 0h-TKD e (b) 80h-TKD	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Espessuras das amostras de CdTe com diferentes tempos de recozimento medidas por perfilometria óptica.....	47
Tabela 2 Tempo de recozimento, rugosidade superficial e desvio médio da rugosidade superficial dos grãos de CdTe analisados em 9 amostras.....	50
Tabela 3 Tempo de recozimento, tamanho médio e desvio médio do tamanho médio dos grãos de CdTe analisados em 9 amostras.....	52
Tabela 4 Parâmetros utilizados nas medidas de CdTe/Si com 40h de recozimento.....	56
Tabela 5 Parâmetros utilizados nas medidas de CdTe/Si com 80h de recozimento.....	58
Tabela 6 Parâmetros utilizados nas medidas de CdTe/Si com 120h de recozimento.....	60
Tabela 7 Tamanho médio dos grãos de CdTe levando em consideração apenas grãos com mais de 100 pixels em seu interior.....	62
Tabela 8 Distribuição percentual de orientações cristalográficas dos grãos de CdTe/Si nas amostras analisadas.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CdTe	Telureto de Cádmio
EBSD	Electron BackScattered Diffraction
AFM	Atomic Force Microscopy
CBD	Chemical Bath Deposition
CCD	Charged-coupled Device
CdCl ₂	Cloreto de Cádmio
CdS	Sulfeto de Cádmio
CSS	Closed Space Sublimation
DD	Detector Distance
FEG	Field Emission Gun
FTO	Fluorine Tin Oxide
HVE	High Vacuum Evaporation
HWE	Hot Wall Epitaxy
ITO	Indium Tin Oxide
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVD	Physical Vapor Deposition
STM	Scanning Tunneling Microscope
TCO	Transparent Conducting Oxides
TKD	Transmission Kikuchi Diffraction
WD	Work Distance

LISTA DE SÍMBOLOS

a_s	Parâmetro de rede do substrato
a_f	Parâmetro de rede do filme
F	Força
K	Constante de elasticidade
Δz	Deflexão vertical
λ	Comprimento de onda
h	Constante de Planck
m	Massa
v	Velocidade
d	Distância
θ	Ângulo
θ_B	Ângulo de Bragg
a	Parâmetro de rede
C_c	Sistema de coordenadas do cristal
C_a	Sistema de coordenadas da amostra
g	Aceleração da gravidade
α	Ângulo entre um eixo do sist. de coord. do cristal e o eixo X do sist. de coord. da amostra
β	Ângulo entre um eixo do sist. de coord. do cristal e o eixo Y do sist. de coord. da amostra
γ	Ângulo entre um eixo do sist. de coord. do cristal e o eixo Z do sist. de coord. da amostra
h, k, l	Índices de Miller
$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$	Vetores unitários
$[u \ v \ w]$	Eixos de zona de planos cristalinos
$h(\mathbf{r}, t)$	Altura
$h(\mathbf{r}^*, t)$	Altura mínima
$\mathbf{r}$	Vetor espacial
$w(t)$	Rugosidade
$\langle h \rangle_e$	Média espacial de altura
t_t	Tempo de transição
t	Tempo de recozimento
t_e	Tempo de exposição do feixe de elétrons em cada píxel
t_v	Tempo total de varredura do feixe de elétrons

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 BASES TEÓRICAS.....	18
2.1 Crescimento Epitaxial	18
2.2 Microscopia de Força Atômica.....	20
2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	21
2.4 Difração da radiação e a Lei de Bragg	22
2.5 Orientação cristalográfica e textura	25
2.5.1 Sistema de coordenadas	26
2.5.2 Padrão de Kikuchi	28
2.5.3 Projeção do padrão de kikuchi.....	29
2.5.4 Projeção Estereográfica	30
2.5.5 Princípios da determinação de orientação	32
2.5.6 Figuras de Polo e de Polo Invertida	33
2.5.7 Pós processamento de dados em EBSD	36
2.6 EBSD por transmissão, TKD.....	37
2.6.1 Preparação de lamelas para TKD.....	38
2.6.2 O sistema TKD.....	39
2.7 Componentes e parâmetros do sistema EBSD	40
2.8 Filmes finos de Telureto de Cádmio analisados por EBSD	42
3 RESULTADOS	46
3.1 Produção das amostras e espessuras dos filmes.....	46
3.2 Análise morfológica por AFM.....	47
3.3 Difração de raios X.....	52
3.4 Preparação de amostra	53
3.5 Análise do filme de CdTe/Si (100).....	54
3.5.1 CdTe/Si sem recozimento.....	54
3.5.2 CdTe/Si recozido por 20 horas	54
3.5.3 CdTe/Si recozido por 40 horas	56
3.5.4 CdTe/Si recozido por 80 horas	58
3.5.5 CdTe/Si recozido por 120 horas	60
3.6 Distribuição de tamanho de grãos.....	61
3.7 Figuras de polo e de polo invertida do CdTe	63

3.8 Orientação cristalográfica dos grãos de CdTe.....	64
3.9 Análise TKD dos filmes CdTe/Si (100)	66
3.9.1 TKD em CdTe/Si sem recozimento.....	67
3.9.2 TKD em CdTe/Si recozido por 80h.....	68
3.9.3 Figuras de polo e de polo invertida obtidas por TKD.....	69
4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	71

1 INTRODUÇÃO

O telureto de cádmio (CdTe) é um semicondutor que possui estrutura cristalina cúbica de face centrada, do tipo blenda de zinco, e possui parâmetro de rede igual a $0,64825\text{ nm}$, a 300 K . Este semicondutor apresenta uma estrutura de bandas com *gap* direto, ou seja, o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência. O CdTe é utilizado na fabricação de células solares fotovoltaicas onde atua como uma camada absorvedora e ativa [1].

Várias pesquisas são realizadas com o objetivo de investigar as propriedades óticas e elétricas do CdTe. Atualmente algumas destas pesquisas estão voltadas ao estudo da textura microestrutural deste material e um equipamento bastante utilizado neste tipo de investigação é o microscópio eletrônico. Este equipamento tem alto poder de resolução quando comparado ao microscópio ótico. O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico está na interação entre um feixe de elétrons e a estrutura a ser analisada. Em seu interior são utilizadas lentes magnéticas que atuam com o objetivo de focalizar o feixe de elétrons numa determinada região da amostra a ser analisada. A interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra resulta na emissão de elétrons secundários e retroespalhados. Estes elétrons são captados por detectores instalados no interior do microscópio e apropriados softwares computacionais permitem formar uma imagem da superfície da amostra e realizar análises qualitativas e quantitativas de sua composição e estrutura.

Dentre as várias possibilidades e estudos advindos da microscopia eletrônica, pode-se destacar a análise a partir da difração de elétrons retroespalhados que permite, através de padrões de difração, obter a orientação cristalográfica da região sob investigação e esta técnica pode ser aplicada a diversos sólidos cristalinos, tais como minerais, cerâmicas, semicondutores e metais. Geralmente estes materiais são policristalinos e constituídos por grãos cristalinos que estão distribuídos seguindo uma certa tendência de orientação, chamada de textura. O estudo desta textura é importante na tecnologia de materiais pois determinados comportamentos, como a densidade de transporte de carga e distribuição de tensão mecânica da amostra, podem estar relacionados à distribuição de grãos na superfície da amostra. O estudo da textura pode ser através da análise da difração de raios X, nêutrons ou elétrons. No entanto, para análise de microestruturas, o tamanho do feixe da radiação deve ser da ordem de grandeza da estrutura a ser analisada. Assim, os elétrons são mais adequados para tais análises e utiliza-se a difração de elétrons retroespalhados (EBSD, do Inglês, *electron backscattered diffraction*). O padrão de

difração resultante é capturado por um detector de elétrons e analisado por softwares computacionais para obter a microtextura da região analisada.

Embora já existam alguns estudos envolvendo a técnica de difração de elétrons retroespalhados para análises de filmes finos de telureto de cádmio [2, 3], estudos envolvendo esta técnica com o objetivo de verificar a distribuição de grãos, análise de textura e tamanho de grãos de filmes de CdTe crescidos em substratos de Silício (100) através da técnica de epitaxia por paredes quentes ainda não foram realizados. Desta forma, o presente trabalho objetiva realizar tais estudos.

O recozimento é um tratamento térmico pós-crescimento que pode otimizar os parâmetros fotovoltaicos do filme de CdTe em células solares uma vez que ocorrem mudanças na estrutura do filme que influenciam suas propriedades ópticas e elétricas. O conhecimento destas mudanças é importante no estudo do desempenho de dispositivos fotovoltaicos [4]. Um estudo sobre o efeito do recozimento pós-crescimento de filme de CdTe, que foi evaporado em alto vácuo sobre camada de sulfeto de cádmio (CdS), mostrou que os grãos aumentaram de tamanho devido ao efeito do recozimento [5]. Efeitos do tratamento com cloreto de cádmio (CdCl_2) na recristalização de CdTe e CdS foram estudados com difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudar a morfologia do CdTe quando crescido por deposição por banho químico (CBD, do Inglês, *chemical bath deposition*) e quando crescido por deposição sob alto vácuo (HVE, do Inglês, *high vacuum evaporation*), e a difração de raios X foi utilizada para verificar a textura do CdTe, ou seja, a distribuição da orientação cristalográfica preferencial nos grãos crescidos pelos dois métodos. Foram observados aumento no tamanho do grão de CdTe e redução de crescimento preferencial na orientação (111) nos dois tipos de crescimentos quando o substrato tem sua temperatura aumentada de 130°C a 300°C e passa por tratamento com CdCl_2 . Parece que o tratamento com CdCl_2 recristaliza as camadas de CdTe de tal forma que alguns dos pequenos grãos se aglutinam enquanto alguns dos grãos maiores se dividem em pequenos grãos e se reorientam. O substrato onde ocorre o crescimento também influencia a microestrutura dos grãos de CdTe sendo verificados grãos quase duas vezes maiores quando crescidos em substratos de vidro transparente condutivo (TCO, do Inglês, *transparent conducting oxides*) dopado com óxido de estanho-flúor (FTO, do Inglês, *fluorine tin oxide*) do que aqueles dopados com óxido de índio-estanho (ITO, do Inglês, *indium tin oxide*). As células solares obtidas têm eficiência de 11,2% quando crescidas por deposição sob alto vácuo, e de 2,3% quando crescidas

por deposição por banho químico, sem o tratamento com CdCl_2 (apenas recozimento por ar) [5].

Verificou-se que, além do recozimento, o tratamento térmico com CdCl_2 também influencia na mudança estrutural do CdTe [6]. Também foi observado que a estrutura cristalina do CdTe inicialmente deixa de seguir a orientação preferencial (111) e, devido a um tempo longo de recozimento, passa por um processo de recristalização que faz com que as estruturas cristalinas novamente se organizem preferencialmente ao longo da direção (111) [7].

Além dos trabalhos citados acima, existem trabalhos de caracterização de filmes de CdTe crescidos em vidro por epitaxia por paredes quentes (HWE, do Inglês, *hot wall epitaxy*). Em um destes trabalhos, as amostras de CdTe foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica (AFM, do Inglês, *atomic force microscopy*) e transmissão óptica. Os resultados obtidos pelo microscópio de varredura mostraram que os grãos de CdTe possuem forma piramidal, que é esperado para filmes de CdTe que se orientam preferencialmente na direção (111). A difração de raios X confirmou a orientação preferencial (111), sendo que as séries de amostras foram crescidas em temperaturas diferentes (temperaturas entre 150°C e 300°C) e isto não modificou a orientação preferencial observada em cada série [8]. Este tipo de comportamento só havia sido observado em amostras de CdTe crescidas em temperaturas maiores [9].

2 BASES TEÓRICAS

2.1 Crescimento Epitaxial

Royer definiu a epitaxia como sendo resultado de um processo de sobreposição de átomos ou moléculas envolvendo o paralelismo de redes cristalinas com parâmetros de rede idênticos ou quase idênticos [10]. Esta sobreposição, que pode ocorrer quando átomos ou moléculas são depositados sobre um substrato, o qual pode ser ou não constituído do mesmo material que é depositado, é chamada de *crescimento epitaxial*. Em termos dos parâmetros de rede, para que possa ocorrer epitaxia, a diferença de tais parâmetros deve ser pequena, de acordo com a equação $100(a_f - a_s)/a_s$, onde a_f e a_s são os parâmetros de rede do filme e do substrato, respectivamente [11, 12].

Diferenciam-se os tipos de crescimento epitaxial a partir da fase do material a ser crescido. Neste sentido, existe epitaxia a partir da fase sólida e a partir da fase de vapor. A epitaxia a partir da fase sólida é um processo de recristalização que ocorre em camadas amorfas metaestáveis que são cristalizadas na superfície de um substrato cristalino que serve como modelo para a cristalização dessa camada [13]. Durante o processo de epitaxia a partir da fase sólida podem surgir nucleações orientadas de maneira aleatória e, desta forma, resultam-se regiões com orientações cristalográficas diferentes entre si, levando à formação de defeitos no cristal.

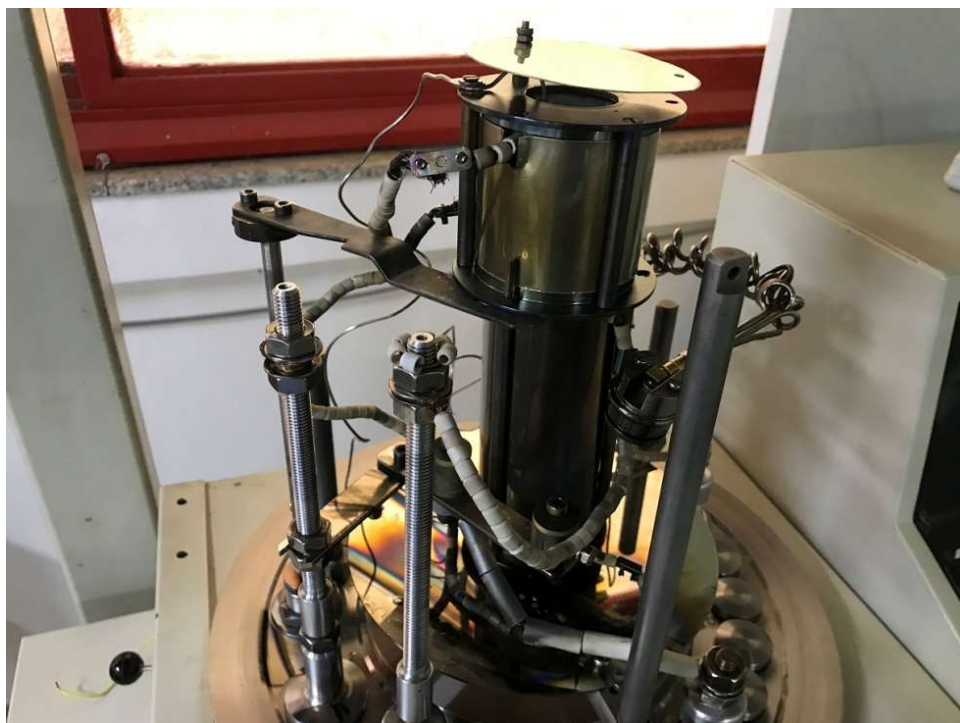
Na epitaxia a partir da fase de vapor um feixe na forma de vapor incide sobre o substrato que se encontra na forma de cristal. Esta técnica é dividida em duas categorias: deposição física de vapor, onde a espécie é evaporada a partir de um sólido cristalino ou amorfo e o vapor é depositado mecanicamente sobre o substrato, e deposição química de vapor, onde espécies voláteis são produzidas com os elementos que formarão a camada a ser crescida sendo que a camada é formada através de uma reação química na superfície do substrato. Uma técnica bastante comum na epitaxia a partir da fase de vapor é a epitaxia por feixe molecular (MBE, do Inglês, *molecular beam epitaxy*), onde células de efusão produzem os vapores que são dirigidos para o substrato. Este processo ocorre em um ambiente de ultra-alto vácuo, que significa que a pressão da câmara de crescimento é da ordem de 10^{-8} Torr.

Outra técnica de deposição a partir da fase de vapor é a epitaxia por paredes quentes (HWE), onde o crescimento epitaxial ocorre mais próximo do equilíbrio termodinâmico. Assim, há uma redução na diferença de temperatura entre a fonte e o substrato, além da produção de feixes moleculares mais convergentes [14]. Também pode-se destacar uma perda menor de material evaporado, devido à introdução de um tubo de quartzo com paredes aquecidas que colima o feixe molecular e conecta a fonte ao substrato. Nesta técnica, a pressão durante o crescimento é de, aproximadamente, 10^{-7} Torr, o que garante camadas com alta qualidade. A grande vantagem desta técnica, em relação à MBE, é que ela permite taxas de deposição bem maiores e utiliza equipamentos muito mais baratos.

Uma desvantagem da técnica HWE está no fato de seu sistema possuir apenas uma célula de efusão. Assim, se o material a ser depositado é um composto binário ou ternário, este deve ser composto por elementos que possuem pressões de vapor semelhantes, ou seja, possuir evaporação congruente. Desta forma, este processo se assemelha à evaporação de um único elemento [1].

A figura 2.1 ilustra o sistema de crescimento epitaxial por paredes quentes utilizado no laboratório da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Figura 2.1 - Sistema de crescimento epitaxial por paredes quentes utilizado no laboratório de epitaxia da UFV.



2.2 Microscopia de Força Atômica

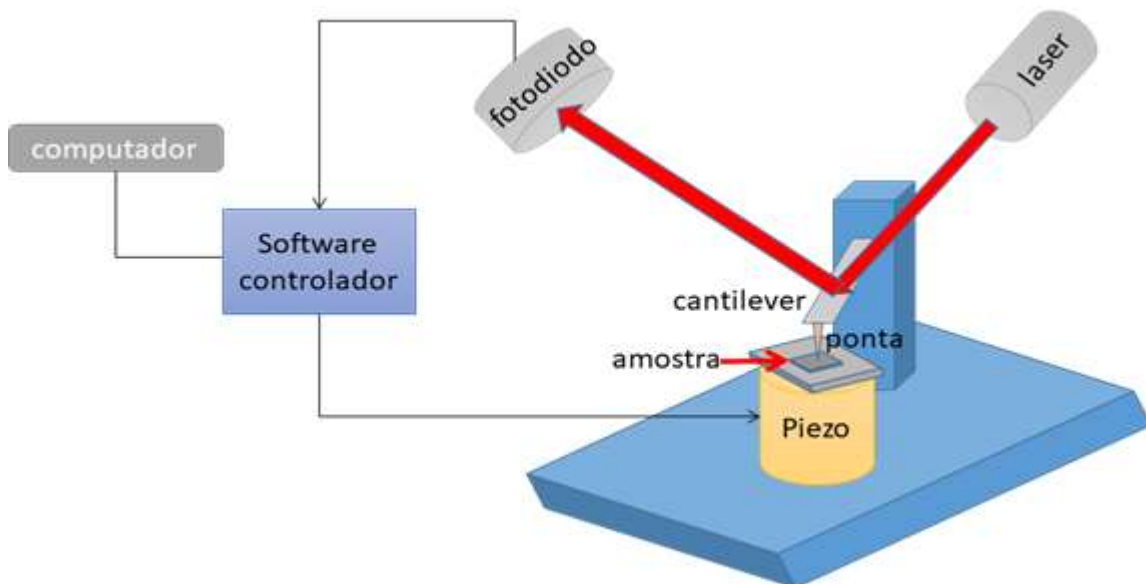
Em 1986 foi criado um novo conceito de microscópio por Binning, Quate e Gerber, o microscópio de força atômica (AFM), que permite analisar superfícies através de imagens geradas em escala manométrica nas três dimensões do espaço [15].

No AFM utiliza-se uma ponta muito fina, fixada na extremidade de um suporte (*cantilever*) que varre a superfície da amostra. Durante esta varredura, a amostra exerce uma força sobre esta ponta, que gera uma deflexão vertical Δz no *cantilever*. Medindo Δz e conhecendo-se a constante de elasticidade (k) do *cantilever*, pode-se relacionar essa força (F) pela conhecida lei de Hooke.

$$F = k\Delta z \quad (2.1)$$

O sistema AFM é composto por uma sonda (ponta e *cantilever*), sistema de deflexão do *cantilever*, scanner, circuito eletrônico de realimentação e um software controlador deste sistema, como ilustrado na figura 2.2.

Figura 2.2 - Esquema ilustrativo dos principais componentes de um AFM.



Um dos componentes mais importantes do AFM é o *cantilever*, suporte onde está fixada a ponta, que possui forma de haste ou V, caracterizado por sua constante de mola e frequência de ressonância. Os suportes mais encontrados possuem constante de mola entre 0,1 a 20N/m e frequência de ressonância entre 10 a 400 kHz [16]. Em relação aos scanners, um modelo de arquitetura muito difundido utiliza um tubo piezoelétrico envolvido por um eletrodo com quatro

secções de áreas idênticas e paralelas ao tubo e um segundo eletrodo que envolve totalmente a parte interna. Neste modelo, o movimento é gerado pela aplicação de uma diferença de potencial entre uma das secções do eletrodo interno e do eletrodo externo provocando deflexões no tubo.

As deflexões do suporte e o sistema de detecção dessas deflexões definem a resolução vertical do AFM; já a resolução lateral é definida também pelo raio de curvatura da ponta. Os detectores geralmente são do modelo quadridiodo, ou seja, formado por quatro fotodiodos como representado na figura 2.2. Os sinais captados pelos diodos, e depois emitidos ao controlador, mudam à medida que o feixe luminoso muda de posição e esta mudança está relacionada com deflexões do suporte.

No modo contato as medidas são realizadas com a ponta sob ação de forças repulsivas, no modo não contato as medidas são realizadas com a ponta na região de forças atrativas e no modo de contato intermitente a ponta passa a oscilar entre essas duas regiões de forças atrativas e repulsivas.

No modo contato a medida é iniciada pressionando a ponta contra a amostra, provocando uma deflexão no suporte. Durante a varredura, ocorre uma variação da deflexão do suporte em função da variação da topografia da superfície da amostra, resultando numa alteração no sinal gerado pelo sistema de detecção de deflexões. O sistema de realimentação do microscópio trabalha para manter a deflexão do suporte constante, ou seja, a distância entre a superfície e a ponta. A partir destas informações é possível gerar uma imagem de resolução tridimensional da área varrida pela ponta.

2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para análises microestruturais de materiais sólidos. A resolução das imagens obtidas (imagens em escala nanométrica), a relativa facilidade na preparação das amostras e a possibilidade de operação juntamente com outras técnicas de caracterização são vantagens deste tipo de microscopia. Além destas vantagens, destaca-se a sua profundidade de foco, que gera uma imagem com aparência tridimensional [17]. O microscópio eletrônico de varredura é composto por um canhão de elétrons, um sistema de demagnificação eletromagnético, uma unidade de varredura, uma

câmara para amostra, um sistema de detectores e um sistema de visualização da imagem. No canhão de elétrons são gerados elétrons primários que são colimados e focalizados pelo sistema de lentes e defletidos pelo sistema de varredura, cobrindo uma região da amostra. O sistema de lentes é composto por duas lentes condensadoras e uma lente objetiva. A lente objetiva varia a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo ótico, permitindo a focalização da imagem. A distância entre a parte inferior da lente objetiva e a superfície da amostra é chamada de distância de trabalho (*WD*, do Inglês, *work distance*). No microscópio eletrônico de varredura a distância de trabalho geralmente está entre 2 e 10 mm, podendo variar em função das dimensões da amostra a ser analisada [17].

Ao atingir a amostra, o feixe de elétrons interage com os átomos da amostra e esta interação pode fornecer informações como composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e arranjo cristalino. Alguns elétrons das camadas atômicas são liberados e/ou excitados durante a interação. Os elétrons das camadas mais superficiais podem ser removidos ou se mover pelo material e sofrer interações com outros elétrons da amostra. Os elétrons que são removidos devido a colisão com os elétrons do feixe possuem energia entre 50 eV e o valor de energia do elétron primário e são chamados de elétrons retroespalhados. Outra categoria de elétrons são os elétrons secundários que possuem energia entre 2 e 50 eV e saem de uma região de pouca profundidade [17].

2.4 Difração da radiação e a Lei de Bragg

A radiação eletromagnética, como a luz e os raios X ou raios γ , é difratada por espalhamento elástico das ondas incidentes nos átomos do material. Os feixes de elétrons podem ser considerados como ondas de radiação, com seu comprimento de onda (λ) dado pela relação de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.2)$$

onde m e v representam a massa e a velocidade do elétron, respectivamente, e h representa a constante de Planck.

Quando a radiação interage com a amostra, ocorre interferência das ondas espalhadas individualmente e forma-se uma onda secundária. Geralmente a maioria das ondas espalhadas

está fora de fase, o que leva a um cancelamento na intensidade da onda secundária. Existem alguns ângulos de difração para os quais as frentes de onda das ondas espalhadas estarão em fase.

Para que a difração ocorra, três condições devem ser preenchidas [18]:

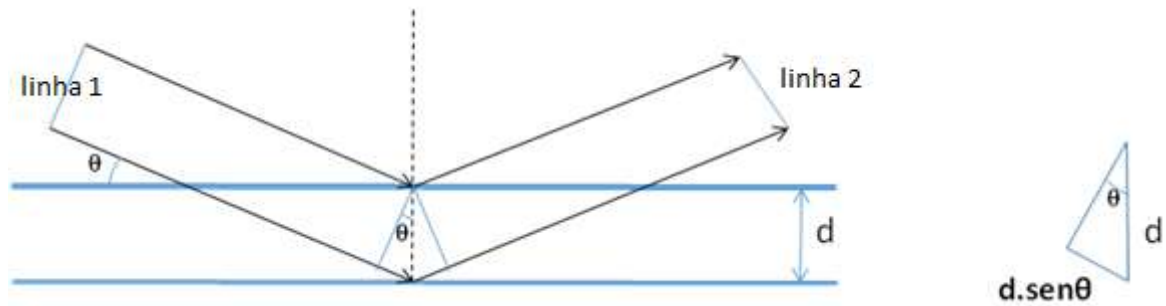
- O arranjo atômico da amostra deve ser ordenado;
- A radiação deve ser monocromática;
- O comprimento de onda deve ser da mesma ordem de grandeza ou menor que a estrutura onde ocorre a difração.

Os ângulos θ , em que ocorre difração, dependem do comprimento de onda λ e da distância entre planos cristalinos, d , dos átomos que geram o espalhamento. Essa dependência é verificada ao se considerar que a difração da radiação nos átomos do cristal ocorre da mesma forma que uma reflexão de radiação em um conjunto de espelhos semitransparentes, posicionados paralelamente. A figura 2.3 mostra uma seção através de uma rede com duas camadas de átomos (dois planos cristalinos).

Os raios incidem nesses planos sob um ângulo θ , uma parte da radiação incidente é refletida no primeiro plano sob um ângulo 2θ (em relação à radiação incidente), enquanto outra parte da radiação continua penetrando na rede cristalina até que seja refletida no próximo plano. Uma linha foi desenhada perpendicularmente ao feixe incidente (linha 1) para indicar a fase das cristas da onda incidente. Quando as ondas refletidas estiverem em fase ao longo da linha 2, obtêm-se uma sobreposição das ondas refletidas e o ângulo de difração θ , para o qual isto ocorre, é chamado *ângulo de Bragg*, θ_B . Isto acontece tanto para os dois planos cristalinos superficiais quanto para planos mais internos, separados por múltiplos da distância d na rede cristalina. É possível determinar a relação entre o ângulo de difração, θ_B , (quando as ondas espalhadas satisfazem a condição de interferência construtiva), a distância interplanar, d , e o comprimento de onda, λ , através da *Lei de Bragg*

$$\lambda = 2d \sin\theta_B \quad (2.3)$$

Figura 2.3 - Ilustração de difração nos planos da rede cristalina, indicando a geometria que leva à formulação da Lei de Bragg.

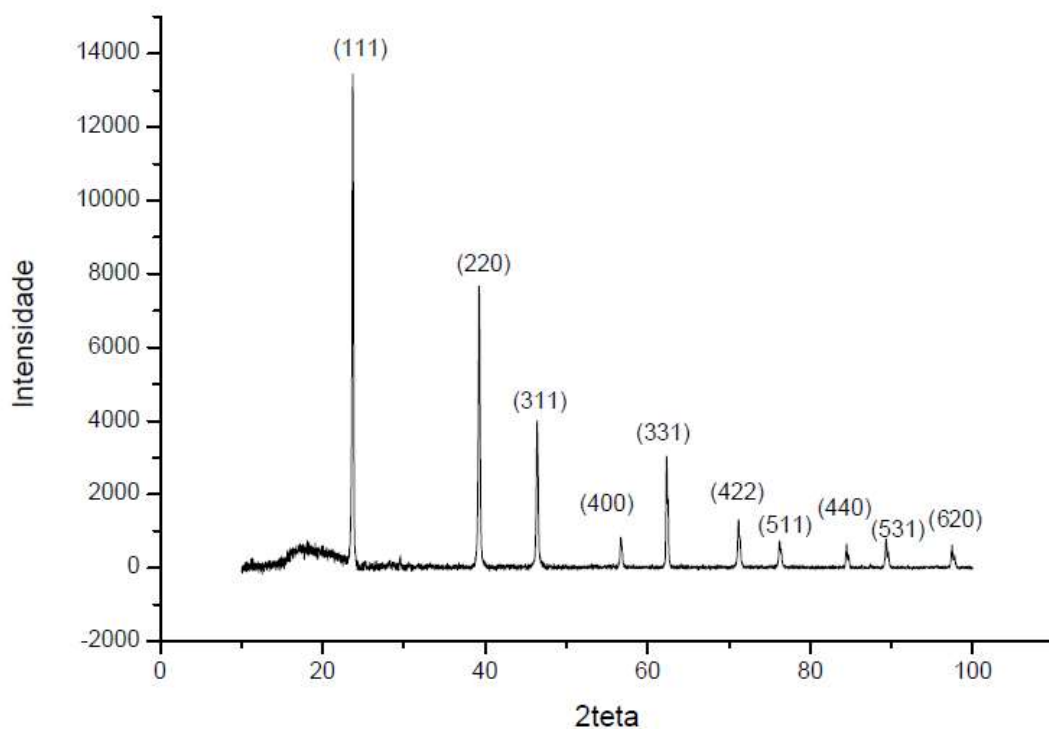


A lei de Bragg é fundamental para análise de textura, uma vez que, para um conhecido comprimento de onda da radiação, os planos de rede podem ser identificados a partir da medida dos ângulos de Bragg. Embora o fenômeno que ocorre é a difração e não a reflexão, os feixes difratados são frequentemente referidos como "feixes refletidos" e os planos da rede como "planos de reflexão". Para estruturas cúbicas, o espaçamento da rede d dos planos de rede caracterizados pelos índices de Miller $\{hkl\}$ está relacionado ao parâmetro de rede do material, a , através de

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.4)$$

A figura 2.4 mostra o espectro de difração de uma amostra de telureto de cádmio com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Conhecendo-se a constante de rede do material pode-se indexar os picos individuais (determinar os índices $\{h, k, l\}$) utilizando a lei de Bragg.

Figura 2.4 - Espectro de difração $\theta/2\theta$ para uma amostra de CdTe em pó, medido no laboratório de difração de raios X da UFV.



2.5 Orientação cristalográfica e textura

A orientação cristalográfica está relacionada à forma como os planos atômicos estão posicionados em relação a certo referencial fixo. Esta característica aplica-se a todos os sólidos cuja estrutura é cristalina, incluindo cerâmicas, semicondutores, supercondutores e metais. Na maioria destes sólidos há um padrão nas orientações presentes e uma tendência para a ocorrência de certas orientações causadas primeiramente durante o crescimento das amostras e, posteriormente, por processos termomecânicos. Esta tendência é conhecida como orientação preferencial ou, mais especificamente, *textura* [18].

Um exemplo da importância do estudo da textura em materiais está na obtenção de um valor crítico da densidade de corrente de transporte, pois tal densidade depende do grau de texturização dos materiais e do tipo de contorno de grãos que certas texturas produzem. Uma forma muito utilizada para medir a textura de materiais é a difração de raios X que fornece informações de uma determinada família de planos, num determinado volume da amostra e que estão orientados numa certa direção. Assim, a textura obtida através desta técnica é o valor médio para todo o volume da amostra e geralmente compreende milhares de grãos. Esta técnica pode fornecer dados quantitativos de textura em formatos de figuras de polos (que serão

discutidas posteriormente). Assim, a difração de raios X fornece uma visão geral da textura e este valor médio da textura obtida recebe o nome de macrotextura. Entretanto, ela não mostra como estes grãos estão distribuídos por todo o material. Uma abordagem que trata das estatísticas de orientação de uma população de grãos individuais e que geralmente engloba a localização espacial destes grãos, isto é, a topografia de orientação, recebe o nome de microtextura [19].

Para se obter informação em nível microestrutural é necessário que o tamanho da sonda formada pela radiação seja menor que o tamanho das próprias unidades microestruturais analisadas. Por este motivo os elétrons são ideais para estudos combinados de microestrutura/cristalografia. Uma técnica desenvolvida para o estudo de microtextura usando microscópio eletrônico de varredura é a *difração de elétrons retroespalhados* (EBSD). Uma vantagem desta técnica é a sua capacidade de executar, rápida e simultaneamente, uma análise de difração para dar dados cristalográficos e gerar imagens com uma resolução espacial na faixa nanométrica, combinada com as capacidades normais de um microscópio eletrônico de varredura, tais como capacidade de trabalhar com grandes amostras, realizar análise química simultaneamente e obter imagem de superfícies rugosas [20 - 22].

A técnica baseia-se no posicionamento da amostra que será analisada dentro de uma câmara do MEV de modo que resulte num ângulo de 70° entre o feixe de elétrons e a normal à superfície da amostra. Esta montagem aumenta a proporção de elétrons retroespalhados capaz de sofrer difração e escapar a partir da superfície da amostra. Isto acontece devido à geometria do volume de interação entre o feixe de elétrons primários e os átomos da amostra. O padrão de difração resultante é capturado durante a varredura do feixe e um software computacional analisa este padrão a partir de dados de figuras de difração, catalogadas em uma biblioteca. Uma microtextura é construída a partir dos resultados obtidos.

2.5.1 Sistema de coordenadas

Para descrever a orientação cristalográfica de um cristal são necessários dois sistemas de coordenadas: um relacionado a amostra e outro relacionado ao cristal. O sistema que está relacionado às direções dos planos cristalinos recebe o nome de sistema de coordenadas do cristal, $C_c = \{c_1, c_2, c_3\}$. Embora uma escolha de direções possa ser arbitrária, é conveniente

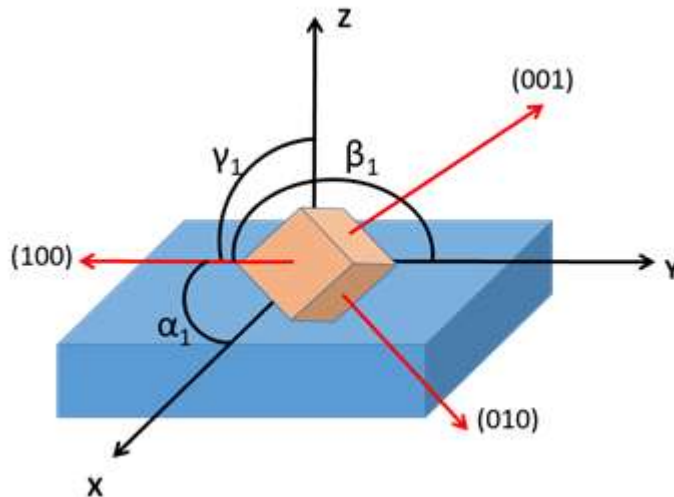
adaptá-la à simetria cristalográfica. Assim, para cristais do tipo ortogonal (cúbico, por exemplo), os eixos (100), (010), (001) são adotados como sistema de coordenadas do cristal.

A orientação é definida como a posição do sistema de coordenadas do cristal com relação ao sistema de coordenadas da amostra, isto é,

$$C_c = g \cdot C_a \quad (2.5)$$

onde C_c e C_a são os sistemas de coordenadas do cristal e da amostra, respectivamente, e g é a orientação. A orientação g pode ser expressa através de uma matriz de rotação ou orientação, que relaciona a rotação das coordenadas da amostra com as coordenadas do cristal. Nesta matriz, α representa o ângulo entre um determinado eixo do sistema de coordenadas do cristal (por exemplo, eixo (100)) e o eixo X do sistema de coordenadas da amostra, β representa o ângulo entre um determinado eixo do sistema de coordenadas do cristal e o eixo Y do sistema de coordenadas da amostra e γ representa o ângulo entre determinado eixo do sistema de coordenadas do cristal e o eixo Z do sistema de coordenadas da amostra. A figura 2.5 ilustra esta relação entre os sistemas de coordenadas do cristal e da amostra.

Figura 2.5 - Relações entre os tipos de sistema de coordenadas XYZ, da amostra, e sistema de coordenadas do cristal, (100), (010), (001).



A matriz de orientação é uma matriz quadrada de nove números e é obtida do seguinte modo: a primeira linha da matriz é dada pelos cossenos dos ângulos entre o primeiro eixo do cristal, (100), e cada um dos três eixos da amostra, X, Y, Z , mostrados na figura 2.5; a segunda linha é formada por cossenos dos ângulos $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$, entre (010) e X, Y, Z , respectivamente, e a terceira linha é formada pelos cossenos dos ângulos $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3$, entre (001) e X, Y, Z ,

respectivamente [18]. A figura 2.6 mostra a matriz de rotação (orientação), g , que relaciona o sistema de coordenadas da amostra com o sistema de coordenadas do cristal.

Figura 2.6 - Matriz de rotação (ou orientação) que relaciona o sistema de coordenadas da amostra com o sistema de coordenadas do cristal.

$$\begin{matrix} \cos\alpha_1 & \cos\beta_1 & \cos\gamma_1 \\ \cos\alpha_2 & \cos\beta_2 & \cos\gamma_2 \\ \cos\alpha_3 & \cos\beta_3 & \cos\gamma_3 \end{matrix}$$

Linhas e colunas da matriz são vetores unitários, isto é, a matriz é ortonormal e o inverso da matriz é igual a sua transposta. Outra propriedade desta matriz é que o produto cruzado de quaisquer duas filas (ou colunas) dá a terceira linha (ou coluna) e para qualquer linha ou coluna a soma dos quadrados de três elementos é igual à unidade [18].

Esta adequação do sistema de coordenadas do cristal em relação à sua simetria cristalográfica tem a vantagem de destacar planos e direções que são paralelas a alguns eixos do sistema de coordenadas da amostra. Isto é importante para a análise de textura.

2.5.2 Padrão de Kikuchi

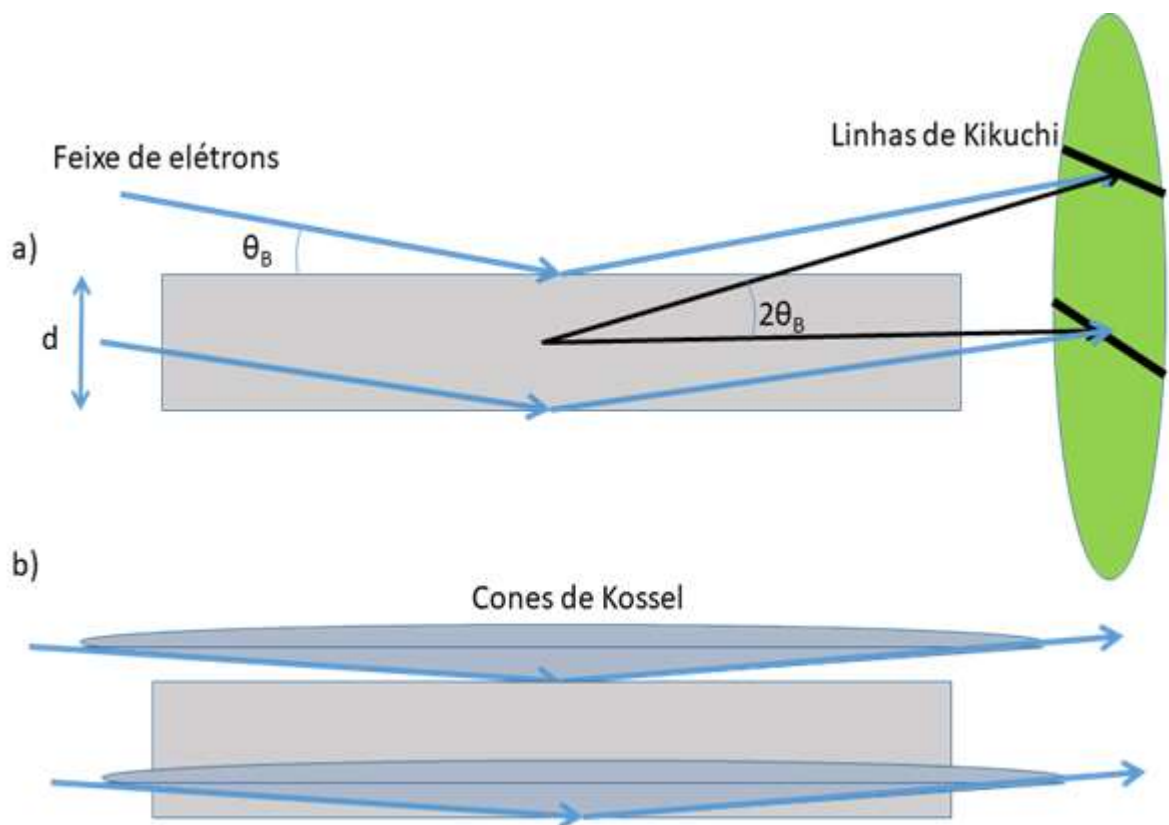
Ao penetrar no sólido cristalino, o feixe de elétrons retroespalhados é difusamente espalhado para todas as direções. Isto significa que alguns elétrons incidem sob o ângulo θ_B de Bragg em cada conjunto de planos da rede cristalina e sofrem espalhamento elástico. A radiação difratada se estende por um cone, chamado de cone Kossel, que se estende perpendicularmente à normal dos planos atômicos refletidos.

Ao substituir o comprimento de onda dos elétrons ($\lambda = 2,43 \times 10^{-12} m$) e o valor do espaçamento de rede para as primeiras camadas interplanares de uma amostra de silício ($d = 5,43 \times 10^{-9} m$) na equação 2.3 (lei de Bragg), obtém-se o ângulo de Bragg, $\theta_B = 0,013$ e, desta forma, conclui-se que os cones são praticamente planos e paralelos ao plano cristalino que os gerou. Assim, uma câmera CCD (do Inglês, *charged-coupled device*) pode se posicionar de modo a interceptar, em sua tela, os cones de difração que estão com suas linhas praticamente paralelas. Estas são as linhas de Kikuchi e o seu espaçamento é uma distância angular de $2\theta_B$, que é proporcional ao espaçamento entre os dois planos que as gerou. Desta forma, o padrão de Kikuchi consiste em pares de linhas paralelas e cada par, ou "banda", tem uma largura diferente que corresponde a um plano cristalino particular. O cruzamento das bandas corresponde a um

eixo de zona (ou polo) e os principais eixos de zona são reconhecidos pela intersecção de várias bandas [18].

Na câmara de análise de um microscópio eletrônico de varredura, a inclinação da amostra em ângulos de 60° a 70° permite que mais elétrons sejam difratados e capturados pelo detector de elétrons do sistema de análise EBSD. A figura 2.7 mostra um diagrama para a formação de um par de linhas de Kikuchi para uma amostra inclinada em uma geometria utilizada para análises EBSD. Esta geometria, utilizada num MEV, é diferente daquela utilizada em difração de raios X num microscópio eletrônico de transmissão, MET.

Figura 2.7 - Esquema da formação das (a) linhas de Kikuchi e (b) cones de Kossel, formados por elétrons retroespalhados em um MEV.

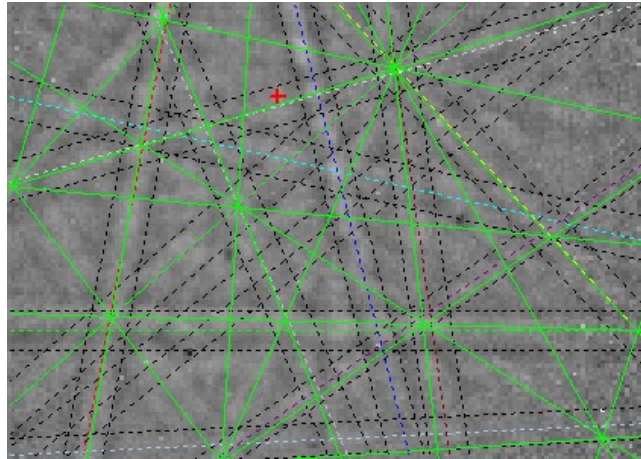


2.5.3 Projeção do padrão de kikuchi

O padrão de difração Kikuchi é uma projeção sobre uma superfície plana (bidimensional), de uma projeção esférica (tridimensional) das relações angulares no cristal, conforme ilustrado pela figura 2.8. Esta figura mostra a obtenção de padrão de Kikuchi de uma

amostra de CdTe/Si (100) obtida no MEV do centro de microscopia da UFMG. Cada linha verde representa o centro de um par de linhas de Kikuchi que são fornecidas pelo software através de uma biblioteca e as linhas tracejadas representam as linhas de Kikuchi detectadas pela câmera CCD do MEV.

Figura 2.8 - Imagem do padrão de Kikuchi de uma amostra de CdTe/Si (100) obtida no MEV do centro de microscopia da UFMG



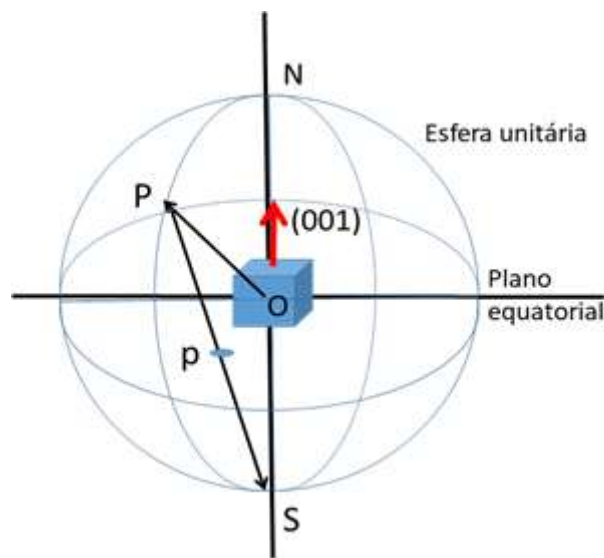
Este padrão deve ser interpretado quantitativamente para se obter uma orientação exata. No entanto pode-se dizer que contornos de grão podem ser identificados a partir da mudança do padrão de difração durante a varredura da sonda sobre a superfície da amostra. Pois uma mudança no padrão de difração indica mudança na direção cristalográfica da região onde está ocorrendo a varredura e isso pode ocorrer na fronteira entre dois grãos (regiões de diferentes direções cristalográficas).

2.5.4 Projeção Estereográfica

Um cristal pode ser representado por um conjunto de retas normais, uma para cada plano cristalográfico. Desta forma, relações angulares entre os planos são equivalentes as relações angulares entre suas respectivas retas normais. Se uma esfera tem a mesma origem que o cristal, isto é, se esta esfera é circunscrita ao cristal, as interseções das retas normais com a superfície da esfera, conhecidas como polos, formam uma projeção esférica. Assim a direção de qualquer vetor tridimensional em um cristal - uma direção cristalográfica ou a normal a um plano do cristal - pode ser descrita como um ponto sobre uma esfera unitária, isto é, uma esfera com raio 1 projetada ficticiamente em torno do cristal, conforme mostrado na figura 2.9. O ponto de interseção da normal de determinado plano cristalográfico com essa esfera de referência, isto é,

o polo P, é uma medida do arranjo cristalino deste cristal. Uma vez que a esfera unitária está ligada à estrutura externa da amostra, a posição do polo P sobre esta esfera fornece informações sobre a orientação cristalográfica do cristal. No entanto, para estruturas cúbicas, o cristal ainda tem um grau de liberdade por rotação em torno de um eixo particular. Na figura 2.9, este eixo é representado pela direção (001), ou seja, o eixo Z do sistema de coordenadas da esfera unitária. Nesta figura também estão representados os polos norte (N) e sul (S) da esfera unitária.

Figura 2.9 - Esfera de referência com projeção estereográfica do polo P no plano equatorial, representada pelo ponto p.

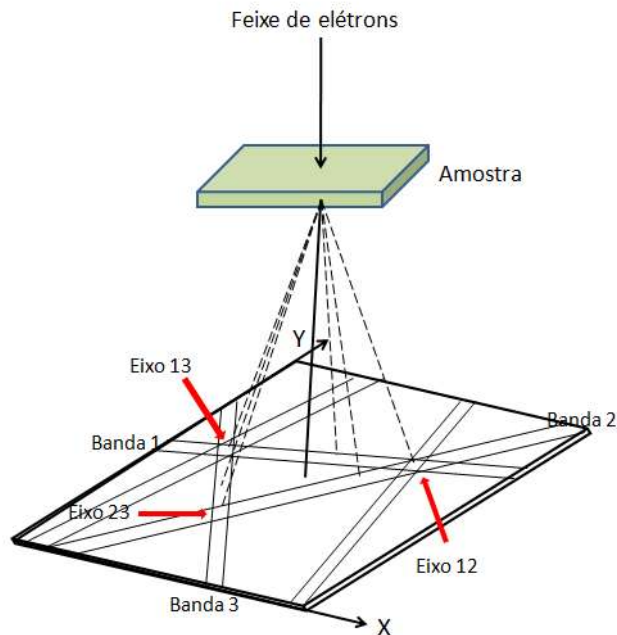


O plano equatorial é utilizado em analogia ao sistema geográfico. Assim, uma projeção estereográfica é uma projeção dos polos no plano equatorial. Esta projeção é obtida por uma linha imaginária que tem origem no polo sul e intercepta a esfera no local onde se encontra o polo em consideração. Por exemplo, na figura 2.9, está representado o polo produzido pelo plano cristalino de orientação (101) (abordado com mais detalhe na próxima seção). Pode-se notar que polos no hemisfério norte se projetam no plano equatorial enquanto que os polos no hemisfério sul se projetam fora do plano equatorial. Desta forma, é mais conveniente projetar polos que surgem do hemisfério sul utilizando um eixo que tem origem no polo norte de modo que tal projeção ocorra dentro do equador. Estes polos são denotados na categoria de projeção estereográfica por círculos abertos para distingui-los de polos que surgem do hemisfério norte, que são designados por círculos menores e cheios.

2.5.5 Princípios da determinação de orientação

Em estruturas cristalinas cúbicas os índices de duas bandas que se cruzam são $(h_1\hat{x}, k_1\hat{y}, l_1\hat{z})$ e $(h_2\hat{x}, k_2\hat{y}, l_2\hat{z})$, onde $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$ representam os vetores unitários dos planos cristalinos. O eixo de zona correspondente $[uvw]$ pode ser obtido a partir do produto vetorial $(h_1\hat{x}, k_1\hat{y}, l_1\hat{z}) \times (h_2\hat{x}, k_2\hat{y}, l_2\hat{z})$. A figura 2.10 exemplifica um padrão de difração obtido num microscópio eletrônico de transmissão a partir de uma determinada amostra. Neste exemplo, o produto vetorial da banda 1 e da banda 2, $(2\bar{2}0)$ e $(\bar{3}11)$ respectivamente, permite calcular eixo de zona $[112]$ [18].

Figura 2.10 - Diagrama ilustrando a avaliação de um padrão Kikuchi por difração de raios X num MET (adaptado de [18]).



A geometria no MET facilita o cálculo destes eixos de zona e das bandas (ou polos indexados) porque o feixe de elétrons primários incide perpendicularmente à superfície da amostra e, ao ser espalhado, atinge uma câmera CCD que está paralela ao plano da amostra. Porém, numa geometria EBSD, em um MEV, a amostra encontra-se inclinada em relação ao feixe normal e os elétrons retroespalhados atingem a câmera CCD sob diferentes ângulos e isto faz com que as linhas de Kikuchi tenham intensidades diferentes. Esta dificuldade de detecção das linhas de Kikuchi pode ser minimizada pela variação da inclinação da câmera CCD em relação ao feixe de elétrons retroespalhados. Esta correção é feita durante o processo de calibração do sistema de obtenção de padrão de difração e será abordada posteriormente. O software utilizado para aquisição das linhas Kikuchi e, desta forma, determinação da orientação

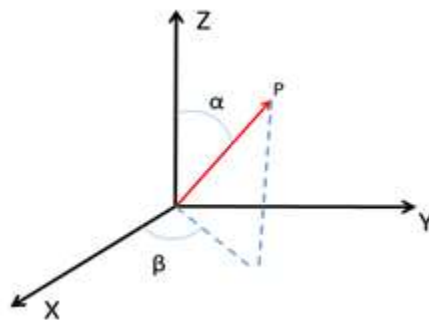
a partir de tais padrões de difração utiliza um banco de dados de padrões de difração que é comparado com aqueles obtidos pela câmera CCD. Em seguida, o software calcula a razão entre o número de bandas indexadas e o número de bandas simuladas para cada região analisada na superfície da amostra gerando um índice que serve de parâmetro durante o processo de calibração do sistema EBSD.

Essas considerações com relação ao sistema EBSD significam que as distâncias no padrão não podem ser transformadas em ângulos por uma relação simples, como no caso da difração de raios X em um MET. Portanto, os padrões EBSD geralmente são avaliados por softwares computacionais.

2.5.6 Figuras de Polo e de Polo Invertida

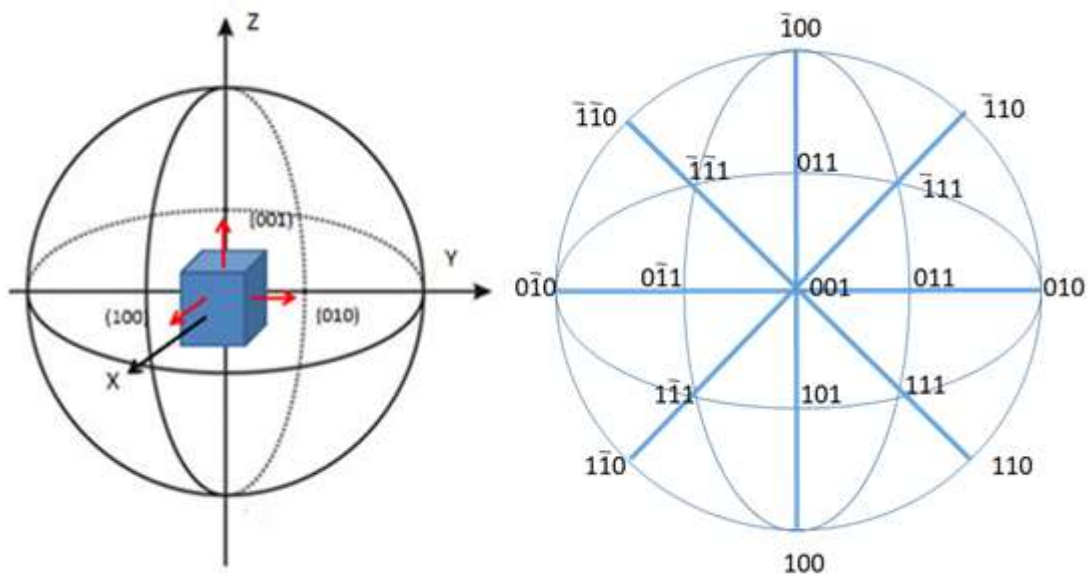
A posição de um determinado polo sobre a esfera unitária é caracterizada em termos de dois ângulos: o ângulo α que descreve o azimuth do polo, onde $\alpha = 0^\circ$ é o polo norte da esfera unitária, e o ângulo β que caracteriza a rotação do polo em torno do eixo polar, a partir de uma direção de referência especificada. Para caracterizar a orientação cristalográfica, o arranjo espacial dos correspondentes polos em termos dos ângulos α e β tem de ser determinado em relação a uma estrutura de referência externa, ou seja, o sistema de coordenadas da amostra C_a . Uma vez que este sistema de coordenadas é escolhido de maneira que alguns de seus eixos principais coincidam com algumas direções cristalográficas, conforme discutido anteriormente, o eixo de rotação geralmente é o eixo paralelo a uma das direções cristalográficas (geralmente é o eixo Z). A figura 2.11 mostra a relação entre o sistema de referência da amostra e os ângulos α e β .

Figura 2.11 - Ângulos de projeção de pólos sobre a esfera unitária.



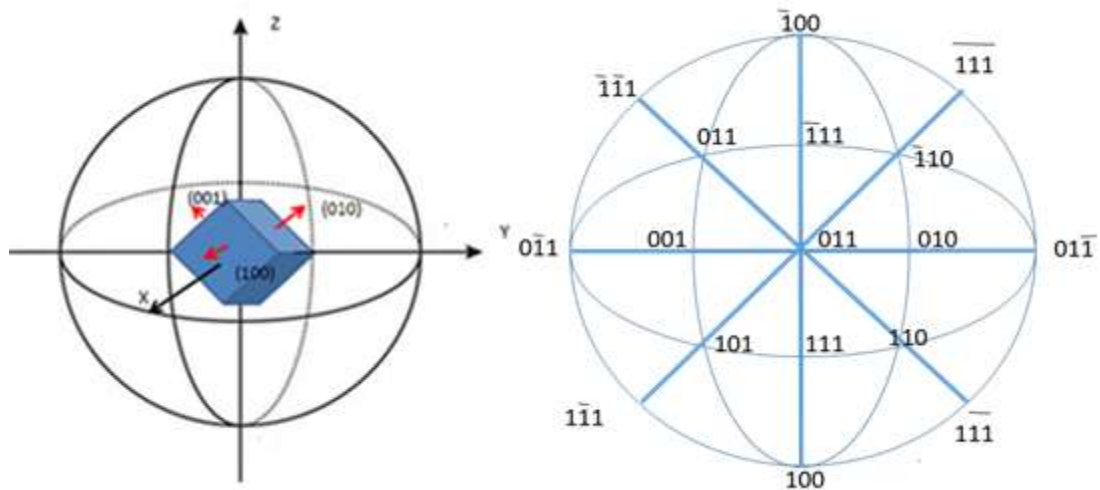
A representação estereográfica $\{001\}$ dos polos das famílias de planos $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$ para um cristal cúbico é mostrada na figura 2.12. Nesta representação o sistema de coordenadas do cristal tem 3 direções cristalográficas paralelas aos eixos do sistema de coordenadas da amostra, ou seja, direções (100) , (010) e (001) .

Figura 2.12 - Representação estereográfica $\{001\}$ dos polos das famílias de planos $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$ para um cristal cúbico.



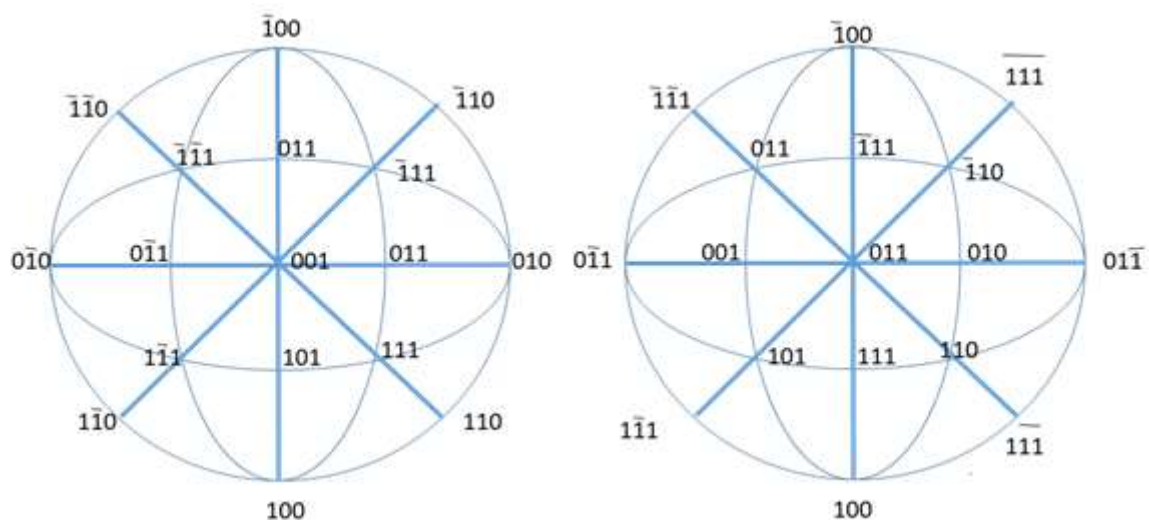
Na figura 2.12 o eixo Z do sistema de coordenadas da amostra está paralelo à direção (001) do sistema de coordenadas do cristal. A figura 2.13 mostra a representação estereográfica dos mesmos polos da figura 2.12, porém nesta representação o eixo Z é paralelo à direção (011) do sistema de coordenadas do cristal.

Figura 2.13 - Representação estereográfica $\{011\}$ dos polos $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$ para um cristal cúbico.



A representação da figura 2.12 (b) é chamada representação estereográfica $\{001\}$ pois o eixo de rotação (eixo Z) é paralelo à direção (001) do sistema de coordenadas do cristal. A figura 2.13 (b) representa a projeção estereográfica $\{011\}$ pois o eixo de rotação é paralelo à direção (011) do sistema de coordenadas do cristal. Observe que a figura 2.13 é resultado de uma rotação, do cubo cristalino, de 45° ao longo do eixo X, ou seja, $\alpha = 45^\circ$, conforme mostra a figura 2.14.

Figura 2.14: Comparativo entre as projeções estereográficas $\{100\}$ e $\{011\}$



A representação através de figuras de polo faz uso do eixo Z do sistema de coordenadas da amostra como eixo de rotação. Assim, esta representação projeta o sistema de coordenadas do cristal (composto por orientações cristalográficas) no sistema de coordenadas da amostra. Outra representação, chamada figura de polo invertida, projeta o sistema de coordenadas da amostra (composto pelos eixos XYZ) no sistema de coordenadas do cristal. Enquanto que na

figura de polo o sistema de referência é o sistema de coordenadas da amostra C_a , na figura de polo invertida, o sistema de referência é o sistema de coordenadas do cristal C_c . Assim, neste tipo de representação a “orientação” passa a ser definida pelos eixos do sistema de coordenadas da amostra, por exemplo, (100), (010) e (001) [18].

2.5.7 Pós processamento de dados em EBSD

Algumas amostras podem apresentar dificuldade de indexação de padrões de difração durante a análise EBSD. Isso pode levar a mapas ruidosos construídos a partir dos dados gerados por estes padrões ruidosos durante a varredura do feixe de elétrons. Para melhorar estes dados foram desenvolvidas metodologias de pós-processamento que geralmente são baseadas na correlação de pontos não indexados ou mal indexados com as orientações obtidas em pontos vizinhos aos analisados. Mapas ruidosos geralmente surgem quando os padrões são muito ruidosos para que os algoritmos automatizados de detecção e indexação de banda funcionem de maneira confiável. Padrões ruidosos podem surgir por várias razões como, por exemplo, materiais deformados e materiais com limitações de resolução relacionadas ao tamanho do volume de interação. Outra fonte de ruído é a própria câmera CCD do EBSD, pois embora seja desejada uma coleta de dados com alta velocidade, as configurações da câmera geralmente necessárias para obter tais velocidades podem levar à perda da qualidade do padrão e da detecção de banda [23 - 24].

A fidelidade da indexação pode ser melhorada ajustando alguns parâmetros durante uma varredura *off-line* usando dados de padrões EBSD registrados durante a varredura original. Por exemplo, um novo processamento de imagem pode ser aplicado aos padrões salvos com o objetivo de melhorar a indexação. Assim podem ser corrigidos os erros cometidos na definição dos parâmetros da estrutura cristalográfica usados na indexação e a calibração do centro de padrões pode ser melhorada. Estes ajustes permitem que os padrões sejam re-indexados com o objetivo de melhorar os resultados originais. Muitos problemas de indexação geralmente acontecem em regiões de contornos de grãos. Estes problemas estão relacionados ao volume de interação do feixe de elétrons com a amostra pois na vizinhança de um contorno de grão o volume de interação contém átomos das redes cristalinas dos dois grãos que estão em ambos os lados do contorno. Isto leva a um padrão de difração que é resultado de uma mistura dos dois

padrões de difração, obtidos pelas duas redes cristalinas. Se o tamanho do pixel utilizado na varredura for aumentado, a quantidade de pontos indexados que estão nos contornos de grão também aumentará e, desta forma, haverá mais mistura de padrões de difração levando a uma redução na resolução de um contorno de grão [25].

2.6 EBSD por transmissão, TKD

Uma das desvantagens do EBSD é que a amostra fica inclinada com relação à superfície do detector de elétrons retroespalhados e, desta forma, perde-se resolução nos mapas de grãos durante a varredura do feixe de elétrons. Esta técnica geralmente tem sido utilizada para caracterizar materiais com grãos cujo tamanho está na ordem de micrometros [26, 27], com uma resolução espacial limitada a 20 nm para materiais densos e de até 50 nm para materiais mais leves, como o alumínio, por exemplo [26], [28 - 29]. Com o objetivo de caracterizar materiais cujos tamanho de grãos são menores, foi desenvolvido um tipo de EBSD por transmissão (TKD, do Inglês, *transmission kikuchi diffraction*). Enquanto no EBSD a amostra fica inclinada em relação à superfície do detector, no TKD esta inclinação é bastante reduzida e em alguns casos o plano da amostra é paralelo à superfície do detector. Esta geometria do sistema de análise TKD permite melhorar a resolução espacial para até 2 nm, como na análise de níquel [30]. Esta técnica está em desenvolvimento e o resultado é um aumento da resolução espacial nas medidas, permitindo medir tamanhos de grãos na ordem nanométrica [30 - 31].

Na análise TKD a amostra deve possuir espessura fina o suficiente para que o feixe de elétrons seja transmitido e captado pela câmera CCD. As distâncias de trabalho e do detector utilizadas são geralmente menores que as utilizadas numa análise EBSD convencional, ou seja, menores que 10 mm. A tensão de aceleração de elétrons utilizada é geralmente maior que a utilizada em EBSD (15 ou 20 kV) pois é preciso que o feixe de elétrons consiga atravessar a amostra em direção à câmera CCD. Mas, existem casos de medidas TKD com tensões relativamente baixas como, por exemplo, 15 kV [30 - 31].

Tanto TKD quanto EBSD são utilizadas para estudar as orientações de grãos. No entanto, enquanto o EBSD é utilizado para estudar grãos de ordem micrométrica, o TKD é utilizado para estudar grãos nanométricos. Além disso, as duas técnicas tem sua resolução espacial dependente do número atômico da amostra, sendo que no EBSD a resolução aumenta

com o aumento do número atômico e no TKD ocorre o inverso. Isto está relacionado ao aumento de interação entre o feixe e o material para materiais com número atômicos mais elevados. Assim, no caso do EBSD esta interação elevada reduz a penetração do feixe na amostra, reduzindo o volume de interação, enquanto que no TKD este aumento de interação alarga o feixe de elétrons e, desta forma, aumenta o volume de interação [32].

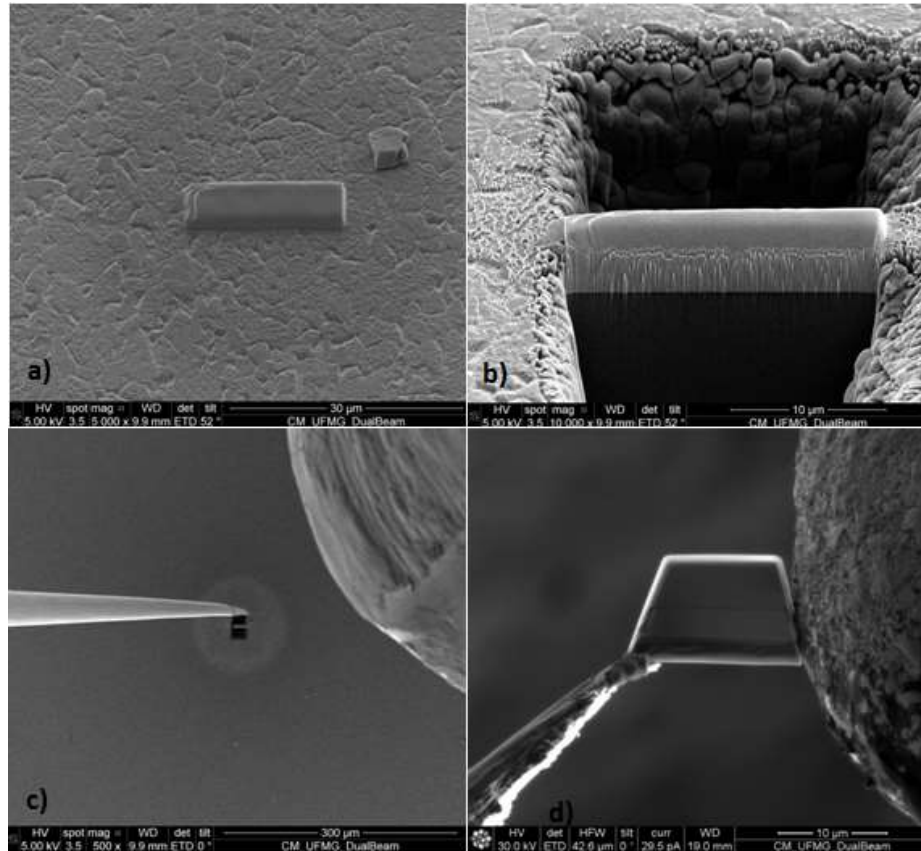
A seguir são mostrados o processo típico de preparação de uma amostra cristalina e o processo de obtenção de padrões de difração desta amostra utilizando a técnica TKD.

2.6.1 Preparação de lamelas para TKD

A amostra cristalina a ser analisada precisa passar por um processo de afinamento da região que será analisada com o objetivo de permitir que o feixe de elétrons consiga atravessar a amostra. Assim, uma lamela perpendicular à superfície da amostra deve ser cortada e afinada. Este processo pode ser executado no próprio microscópio eletrônico onde é realizado o EBSD se o equipamento possuir um sistema de afinamento de películas por feixe de íons, mais especificamente, um *feixe de íons focalizado* (FIB, do inglês, *focused ion beam*).

A lamela é obtida a partir de um corte feito perpendicularmente à superfície da amostra e tem espessura de, aproximadamente, 100 nm. Inicialmente é feito um recobrimento com platina sobre a área onde será cortada a lamela. Em seguida inicia-se o corte com um feixe de íons de gálio que incide nas laterais da lamela. Este processo permite a retirada da lamela através de uma ponta que é inserida na câmara e colada na amostra através de um feixe de platina. Após a retirada da lamela, inicia-se o processo de afinamento de suas laterais utilizando um feixe de íons de gálio com menor intensidade que aquele utilizado para cortar a lamela. A figura 2.15 mostra as etapas do processo de retirada de uma lamela de CdTe para análise TKD.

Figura 2.15 - Imagens do processo de preparação de lamelas para análise TKD, (a) recobrimento da superfície com platina, (b) corte nas laterais com íons de gálio, (c) retirada da lamela e (d) fixação da lamela no suporte de análise.



2.6.2 O sistema TKD

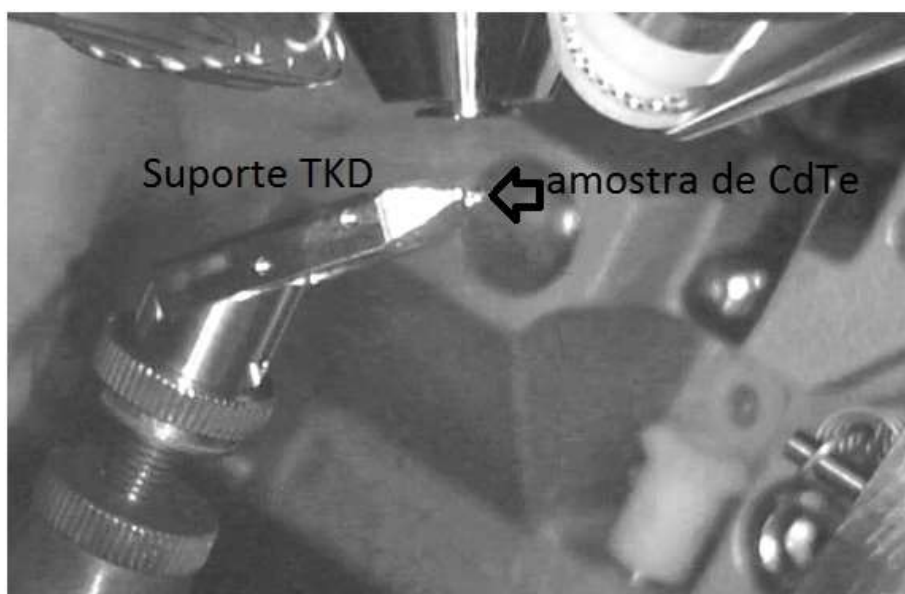
Uma desvantagem da técnica EBSD está relacionada à necessidade de polimento da superfície a ser analisada, ou seja, a rugosidade sobre a superfície a ser analisada pode comprometer a detecção de padrões de difração. Outra dificuldade na detecção de padrões de difração está nas regiões de contornos de grãos. O processo de afinamento da lamela permite a eliminação de tais rugosidades e artefatos.

A lamela a ser analisada é fixada numa grade própria para análise de transmissão e colocada num suporte próprio para a análise de TKD. A montagem deste suporte na câmara do microscópio é mostrada na figura 2.16.

Durante o processo de obtenção de padrões de difração, o estágio onde o suporte da lamela está montado está inclinado 30° em relação à superfície da câmara do microscópio. Esta geometria permite que o feixe de elétrons transmitidos atinja a câmera CCD quase perpendicularmente. O ângulo entre o feixe de elétrons e a câmera pode ser alterado

manualmente com o objetivo de melhorar a obtenção dos padrões de difração. Como informado nas seções anteriores, as distâncias de trabalho (WD) e do detector (DD, do Inglês, *detector distance*) num sistema TKD geralmente são menores que as utilizadas em sistemas EBSD tradicionais, ou seja, menores que 10 mm.

Figura 2.16 - Montagem do porta amostra para medida TKD em um MEV-FEG.



2.7 Componentes e parâmetros do sistema EBSD

O microscópio eletrônico de varredura utilizado nas análises foi um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo, MEV-FEG (FEG, do Inglês, *field emission gun*). Este microscópio possui um sistema de análise EBSD acoplado à câmara de análise.

Quanto ao sistema EBSD, um componente importante é a câmera que vai captar os padrões de difração. Utiliza-se uma câmera CCD para registrar tais padrões e este dispositivo é geralmente arrefecido para reduzir a acumulação de carga gerada termicamente durante a operação. A posição desta câmera na coluna é geralmente determinada pelo espaço disponível para a amostra na câmara do microscópio.

No que diz respeito ao manuseio do software responsável pela aquisição do padrão de difração, de mapas de fase e de grãos cristalinos, pode-se citar três etapas: configuração de

parâmetros, calibração do sistema EBSD e aquisição de mapas. Durante a configuração de parâmetros essenciais para que o sistema consiga realizar a captura de padrões de difração e gerar os referidos mapas, é preciso que se verifiquem alguns parâmetros como tamanho do pixel (tamanho da sonda que varre a amostra) e tempo de exposição da amostra durante a varredura (que está relacionado à resolução do mapa, ou seja, quanto maior o tempo de exposição, maior será a resolução do mapa). A câmera possui uma inclinação de aproximadamente 9° em relação ao plano da câmara onde se encontra a amostra no microscópio. Tal inclinação pode ser variada com o objetivo de melhor obtenção das linhas de Kikuchi, ou seja, obtenção dos padrões de difração.

A profundidade a partir da superfície que dá origem a padrões EBSD é uma função tanto da tensão de aceleração do feixe de elétrons quanto do número atômico da amostra. Tensões de aceleração mais elevadas permitem uma penetração mais profunda do feixe de elétrons, enquanto que números atômicos mais altos estão associados a menores caminhos livres médios de elétrons e a uma penetração mais rasa. A tensão de aceleração utilizada nas análises TKD geralmente é de 15 kV, mas devido à espessura na lamela e ao material analisado pode-se fazer análises TKD com tensões mais elevadas.

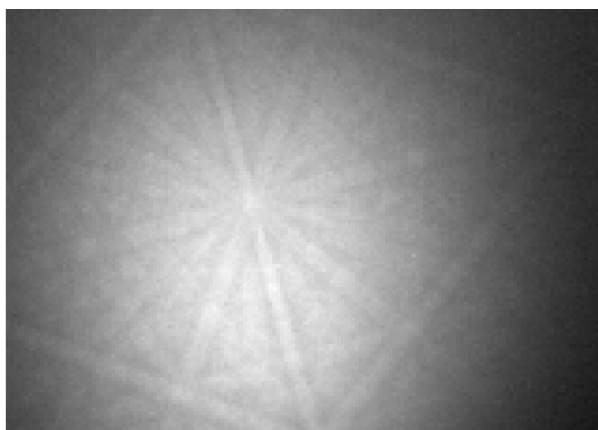
Após o ajuste de parâmetros, deve-se realizar uma rotina de calibração do sistema EBSD. Durante esta rotina, a sonda percorre a amostra analisando 30 pontos homogeneamente espalhados por toda a área que será analisada durante a obtenção do mapa de fase e de grãos. Os padrões capturados são indexados e comparados com padrões simulados por algoritmos computacionais e construídos a partir de um banco de dados. Esta comparação resulta na chamada taxa de aceitação e padrões não resolvidos durante a análise resultam tanto do posicionamento da sonda em uma região onde o padrão de difração está corrompido (tipicamente em limite de grão ou uma rugosidade na superfície) quanto do número de bandas Kikuchi indexáveis ser insuficiente. Assim, deve-se selecionar cuidadosamente o nível de aceitação para a indexação correta, pois isto terá impacto não só na velocidade de geração de mapas, mas também na sua resolução.

A última etapa consiste na geração do mapa de fase, mapa de orientação de grãos, figuras de polo e de polo inversa.

Como mencionado anteriormente, o padrão de difração, obtido a partir da amostra, é tipicamente cheio de ruído, manchado, desigual, borrado ou fraco. A falta de nitidez pode ser causada por propriedades do material que compõe a amostra (por exemplo, tensão de rede) ou por resíduos deixados na superfície da amostra durante o processo de preparação. Para melhorar

esta nitidez pode-se variar a inclinação da câmera CCD em relação ao feixe de elétrons retroespalhados, conforme mencionado anteriormente. Durante a variação manual desta inclinação é possível ver o surgimento das linhas de Kikuchi e, desta forma, melhorar a captura dos padrões de difração. A figura 2.17 mostra um exemplo dos padrões de difração obtidos após o ajuste manual desta inclinação.

Figura 2.17 - Linhas de Kikuchi obtidas pela variação manual da inclinação da câmera CCD.



2.8 Filmes finos de Telureto de Cádmio analisados por EBSD

Os parágrafos seguintes apresentam estudos recentes que tratam das formas de limpeza de filmes de CdTe que são adequadas antes de análise por EBSD, das dificuldades encontradas durante o processo de limpeza e quais medidas devem ser tomadas para obter melhores resultados. Também são apresentados alguns resultados obtidos tais como o tamanho médio dos grãos de CdTe e qual a influência da pressão no interior da câmara de crescimento para o valor deste tamanho médio.

Verificou-se que grãos de filmes de CdTe, depositados pela técnica de sublimação em espaço fechado (CSS, do Inglês, *closed space sublimation*) com espessura de $2\ \mu\text{m}$, são maiores do que aqueles formados por outras técnicas de crescimento. Observou-se a presença da fase cúbica do CdTe através de espectros de difração de raios X, também de alguns óxidos, e uma textura bem definida na direção (111). Após um polimento iônico (do inglês, *ion-beam milling*) com período de 1 hora para remoção de óxidos, tais filmes apresentaram padrões de difração de elétrons retroespalhados. O tamanho do pixel utilizado durante a obtenção de padrões de difração foi de $0,5\ \mu\text{m}$ e pôde-se observar que a maioria dos grãos analisada está orientada com planos (111) paralelos à superfície do filme, mostrando assim uma forte textura nesta direção [33].

Outro estudo aborda os procedimentos para preparar a superfície de filmes finos de CdTe necessários para melhorar a indexação de padrões de difração de elétrons retroespalhados. Neste estudo utilizou-se um tratamento térmico com $CdCl_2$, uma combinação de polimento por feixe de íons e limpeza da superfície para estudar a estrutura cristalina do CdTe em diferentes profundidades. Filmes de $8\ \mu m$ de espessura foram depositados por CSS, enquanto outros filmes com espessura de $3\ \mu m$ foram depositados por deposição física por vapor (PVD, do Inglês, *physical vapor deposition*). O motivo do uso das duas técnicas se dá ao fato de filmes de CdTe depositados por CSS não recrystalizarem após tratamento térmico com $CdCl_2$, enquanto que tal recrystalização ocorre com filmes de CdTe depositados por PVD e tratados com $CdCl_2$. Os filmes depositados por CSS apresentaram rugosidade e, por este motivo, passaram por polimento mecânico, polimento por feixe de íons e limpeza. A conclusão deste estudo é que o polimento por feixe de íons reduziu a rugosidade média na superfície do filme de CdTe e permitiu a obtenção de padrões de difração de alta qualidade. As amostras analisadas também passaram por dois tipos de limpeza, por bromo/metanol e por ácido fosfórico. A limpeza por bromo/metanol apresentou padrões de difração de boa qualidade mostrando que conseguiu retirar camadas amorfas depositadas sobre o filme após o polimento por feixe de íons. O tratamento com vapor de $CdCl_2$ a $400^\circ C$ para este tipo de filme resultou numa concentração de novos grãos recrystalizados e menores que aqueles detectados em amostras que não passaram pelo tratamento. Os grãos maiores continuaram com a orientação original (111) enquanto que os novos grãos recrystalizados, além de menores, possuem orientação cristalográfica aleatória, com parâmetro de rede diferente daquele dos grãos maiores. Estes resultados também foram confirmados através do mapa de orientação cristalográfica gerado pela difração de elétrons retroespalhados, EBSD. Assim, este estudo mostra que para filmes finos de CdTe depositados por CSS, o tratamento com polimento por feixe de íons é um método de preparação da superfície adequado para análise EBSD. Para análises em diferentes profundidades no filme, sugere-se também um processo de limpeza com bromo/metanol [34].

Em outro estudo observou-se uma diminuição do número de grãos com o aumento da pressão em filmes finos de CdTe evaporados por CSS em ambientes com diferentes valores de pressões (5 mTorr, 18 mTorr e 30 mTorr). Verificou-se que a pressão de evaporação interfere no tamanho médio do grão e que grãos crescidos no centro da amostra sofrem maior variação de tamanho que aqueles crescidos na borda. A explicação disto pode ser pelo fato de a taxa de crescimento do filme nas bordas da amostra ser menor que na região central, verificado pela espessura do filme ser 15% menor nas bordas, indicando que o alto fluxo atômico no centro (resultado do aumento da pressão) contribui para a nucleação e/ou crescimento de grão [35].

Ainda sobre o estudo comentado anteriormente, os valores dos máximos das figuras de polo permitem analisar a textura dos filmes de CdTe crescidos sob os 3 valores de pressão de evaporação. Estes filmes apresentam textura de fibra, característica de uma grande concentração de polos no centro da figura de polo rodeado por uma circunferência de polos. Este tipo de textura ocorre quando os filmes são evaporados a 5 mTorr (textura de fibra na direção (111)) e quando são evaporados a 18 e 30 mTorr (textura de fibra na direção (101)), sendo que a textura de fibra na direção (111) é maior que na direção (101) [35].

Vários estudos mostraram que o tratamento com CdCl_2 melhora o desempenho de células solares de CdTe [36 - 37]. Neste tratamento ocorrem recristalização e coalescência de grãos de CdTe [38 - 39] e concentração de cloro nos contornos destes grãos [40 - 41]. Uma análise 3D de camadas de CdTe mostrou que o tratamento com CdCl_2 melhora a vida dos transportadores de carga tanto no interior quanto nos contornos dos grãos. As medições são feitas através de fótons de baixa energia que excitam os portadores de carga do filme de CdTe através de uma absorção óptica. Utiliza-se um microscópico confocal para limitar a excitação dos fótons a um volume limitado da amostra e formar mapas 3D da vida dos transportadores de carga, tanto no interior quanto nos contornos de grãos. Foram feitas medidas nas amostras de CdTe como depositadas e após o tratamento com CdCl_2 . Nas amostras sem tratamento observou-se que a vida dos transportadores de carga nos contornos de grãos é reduzida em comparação às suas vizinhanças. Já nas amostras tratadas com CdCl_2 esta diferença é quase imperceptível, tornando a amostra mais homogênea. Esta distribuição da vida útil dos transportadores de carga também foi analisada ao longo da espessura do filme de CdTe como depositado e verificou-se que ela é menor na superfície do CdTe e aumenta com a profundidade, atingindo o máximo aproximadamente 5 μm abaixo da superfície. O recozimento com CdCl_2 aumenta o tempo de vida em todas as regiões ao longo da espessura do filme quando comparado ao filme não tratado [42].

Uma maneira de avaliar a influência dos contornos de grãos no desempenho das células solares do CdTe é através de uma análise deste desempenho em função do tamanho do grão de CdTe. Alguns estudos utilizaram a técnica EBSD para caracterizar o tamanho do grão de CdTe ao longo da amostra e verificaram uma relação entre o tamanho do grão e o desempenho da célula solar, sendo que o desempenho é melhorado após tratamento com CdCl_2 [43 - 45]. Alguns estudos verificaram que o efeito de recristalização e as condições de deposição estão relacionados ao desempenho das células solares [46] e outros fatores que também melhoram este desempenho estão relacionados ao tipo de crescimento e ao tratamento realizado como, por

exemplo, a inclusão de oxigênio durante uma deposição de CdTe por CSS, cujo efeito é a redução do tamanho do grão [47 - 48]. Assim, embora exista uma evidência que a redução dos contornos de grãos, devido ao aumento do tamanho dos grãos, tenha como resultado um aumento no desempenho das células solares, esta evidência ainda não é conclusiva pois esta melhoria também pode estar relacionada à incorporação de cloro, oxigênio ou até mesmo enxofre [49 - 50].

O presente trabalho contribui no sentido de estudar o efeito do recozimento no tamanho médio e na orientação de grãos em filmes de CdTe depositados por HWE. Assim, são analisados filmes de CdTe/Si crescidos por epitaxia por paredes quentes e os parâmetros que supostamente afetam no tamanho médio dos grãos são o tempo de recozimento do filme de CdTe após o crescimento e a temperatura do substrato durante tal recozimento. A microscopia de força atômica é usada para caracterização da morfologia da superfície e a difração de raios X e de elétrons retroespalhados é utilizada para analisar a distribuição de orientação cristalográfica dos grãos de CdTe ao longo da superfície do filme e o tipo de textura predominante. Estas técnicas serão usadas para determinação da evolução do tamanho médio dos grãos.

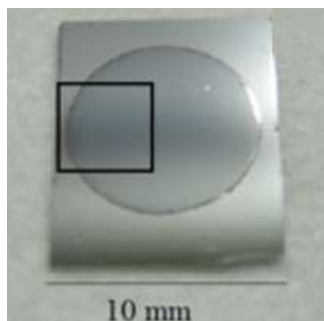
3 RESULTADOS

3.1 Produção das amostras e espessuras dos filmes

As amostras foram crescidas utilizando a técnica de epitaxia de paredes quentes (HWE) sobre substratos de Si (100) utilizando uma fonte de CdTe, de pureza 99,999%. Imediatamente antes da introdução no sistema de vácuo, os substratos passaram por um processo de limpeza em solução de 2% $HF:H_2O$ para remoção do óxido nativo e passivação da superfície. A temperatura da fonte e do substrato utilizadas foram de 520°C e 250°C, respectivamente, e o tempo de crescimento foi de 4,0 h. Logo após o crescimento, a temperatura do substrato foi elevada para 350°C, com a amostra ainda no sistema de vácuo. Após 15 minutos a temperatura da amostra foi estabilizada e foi iniciada a contagem do tempo de recozimento. O tempo de recozimento variou de 75 minutos a 120 horas. A caracterização das amostras foi feita através da medida de espessura por perfilometria ótica, de morfologia por microscopia de força atômica e estrutura cristalina por difração de raios X e difração de elétrons retroespalhados.

As espessuras dos filmes foram aferidas através de perfilometria ótica, utilizando o perfilômetro óptico (3D Contour-GTK, Bruker, USA), do laboratório de nanoscopia do departamento de física da UFV. Cada filme foi medido em quatro regiões de suas bordas, como indicado na figura 3.1.

Figura 3.1 - Imagem de uma amostra e de uma das regiões onde foi feita a medida de perfilometria.



A tabela 1 apresenta a espessura média de cada amostra de filme fino de CdTe, para os diferentes tempos de recozimento.

Tabela 1 - Espessuras das amostras de CdTe com diferentes tempos de recozimento medidas por perfilometria óptica.

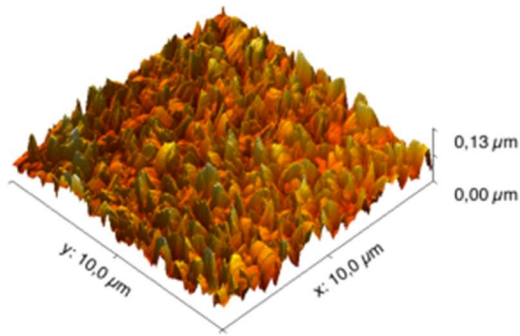
Tempo de Recozimento	Espessura Média (nm)	Desvio (nm)
0 h	3470	40
1,25 h	3800	10
2,5 h	3900	20
5 h	3600	20
10 h	3690	90
20 h	3680	90
40 h	3540	80
86 h	3400	20

Todas as amostras deveriam ter a mesmas espessuras após o término do crescimento, pois o tempo de crescimento foi o mesmo. No entanto, após o período de recozimento, esta espessura pode variar em função do processo de difusão que ocorre durante o recozimento e o aparecimento de vales profundos entre os grãos. Portanto, observa-se uma tendência à redução da espessura para tempos de recozimento mais longos. A espessura média das amostras após o crescimento é de $3,64 \pm 0,40 \mu\text{m}$.

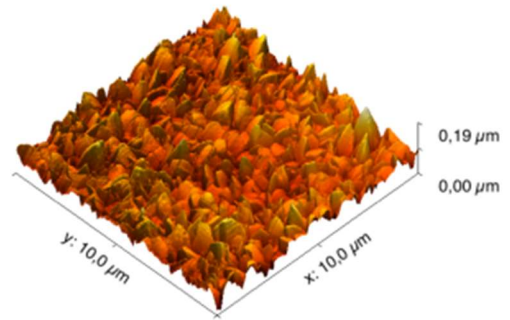
3.2 Análise morfológica por AFM

Para as medidas de AFM utilizou-se o microscópio de varredura por sonda (NT-MDT, NtegraPrima, Rússia), operando no modo de contato, utilizando sondas padrão Si, com raio de curvatura menor que 10 nm e constante de mola entre 0,2 e 1,0 N/m. Este microscópio possui resolução lateral de 0,5 nm e vertical de 0,1 nm, possibilitando varreduras de até 100 micrômetros de tamanho e as medidas realizadas inicialmente possuem dimensões de varredura de $10\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. A figura 3.2 mostra imagens tridimensionais da superfície dos filmes de CdTe com recozimentos de 0h; 1,25h; 2,5h; 5h; 10h; 20h; 40h; 86h, obtidas com o AFM, onde é possível observar o comportamento típico em todas as regiões analisadas.

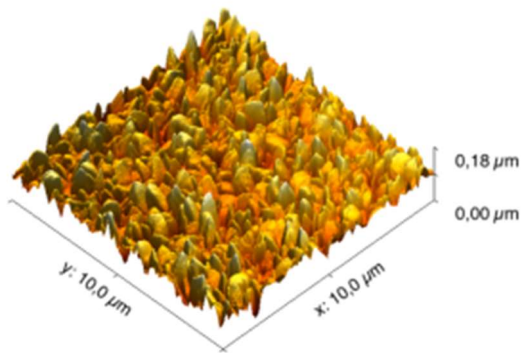
Figura 3.2 - Imagens de AFM dos filmes de CdTe crescidos à temperatura de 250°C, com recozimento em 350°C e tempos de recozimento: (a) $t = 0\text{h}$, (b) $t = 1,25\text{h}$, (c) $t = 2,5\text{h}$, (d) $t = 5\text{h}$, (e) $t = 10\text{h}$, (f) $t = 20\text{h}$, (g) $t = 40\text{h}$ e (h) $t = 86\text{h}$.



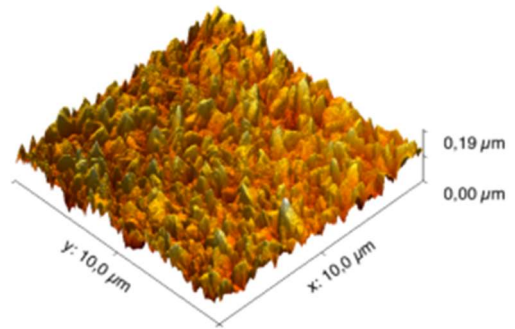
(a)



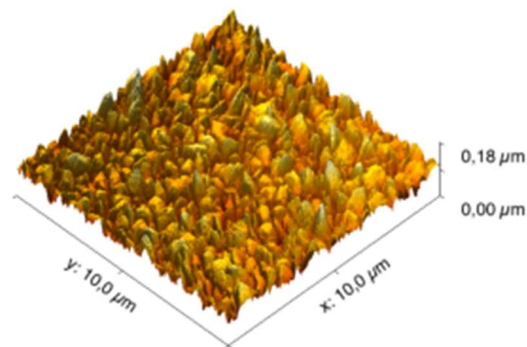
(b)



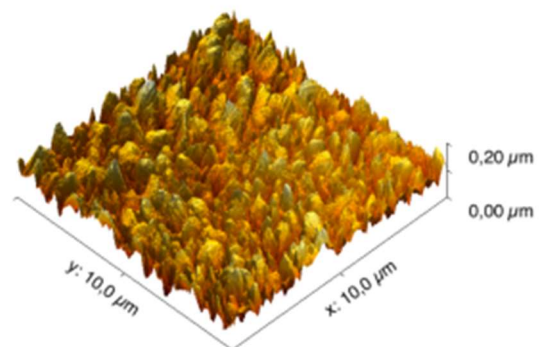
(c)



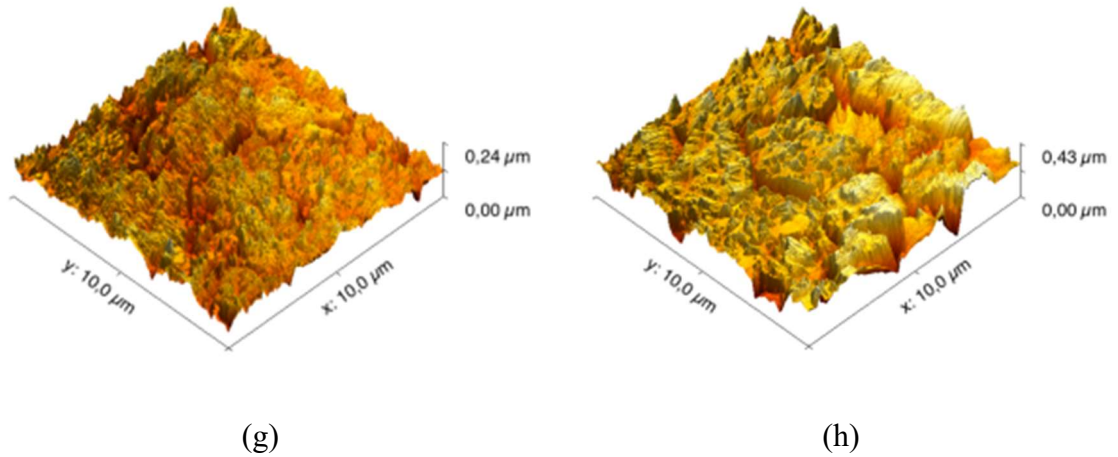
(d)



(e)



(f)



Para os menores tempos de recozimento observa-se uma superfície dominada por um grande número de grãos, com forma mais pontiaguda e com área de base muito pequena; já para as amostras que receberam maior tempo de recozimento, pode-se ver uma superfície com um número muito menor de grãos, com área da base muito maior e topo mais liso. Estas imagens mostram que existe uma transição abrupta na morfologia da superfície do filme entre 20h a 40h de recozimento.

Cada imagem de AFM pode ser interpretada como um campo de alturas $h(\mathbf{r}, t)$ medido em referencia a uma altura mínima $h(\mathbf{r}^*, t) \equiv 0$, presente na imagem. O vetor espacial $\mathbf{r}$ é paralelo ao plano do substrato e possui origem ($\mathbf{r} = \mathbf{0}$) no vértice superior esquerdo de cada imagem, de tal modo que pode ser decomposto em direções mutualmente ortogonais $\mathbf{x}$ e $\mathbf{y}$ tais que $\mathbf{r} = r_x \mathbf{x} + r_y \mathbf{y}$, com $r_x, r_y = 1a, 2a, \dots, 1024a$ onde a é o tamanho do pixel da referente imagem de AFM. Nas imagens obtidas foi usado $L = 10 \mu m$ e $a \equiv L/1024$.

Uma análise quantitativa da superfície das imagens obtidas por AFM se dá através da análise da dinâmica de sua rugosidade $w(t)$ que é definida como

$$w(t) = \langle [\langle h^2(\mathbf{r}, t) \rangle_e - \langle h \rangle_e^2]^{\frac{1}{2}} \rangle_i \quad (3.1)$$

onde $\langle h \rangle_e$ refere-se à média espacial de h em cada imagem e $\langle (\dots) \rangle_i$ refere-se à média sobre as diferentes imagens de AFM disponíveis para a mesma superfície.

A figura 3.3 mostra a evolução de $w(t)$. Como na análise visual da figura 3.2, diferentes regimes de escala são também capturados pela rugosidade para $t \lesssim t_t$ e $t \gtrsim t_t$, onde o tempo de transição é $t_t = 2000$ min. O crescimento inicial, compatível com $w(t) \sim \ln(t)$, dá lugar ao crescimento linear $w(t) \sim t$ a partir de t_t . Os dados experimentais utilizados para plotar o gráfico apresentado na figura 3.3 estão na tabela 2.

Figura 3.3 - Gráfico de evolução da rugosidade superficial de grãos de CdTe em função do tempo de recozimento.

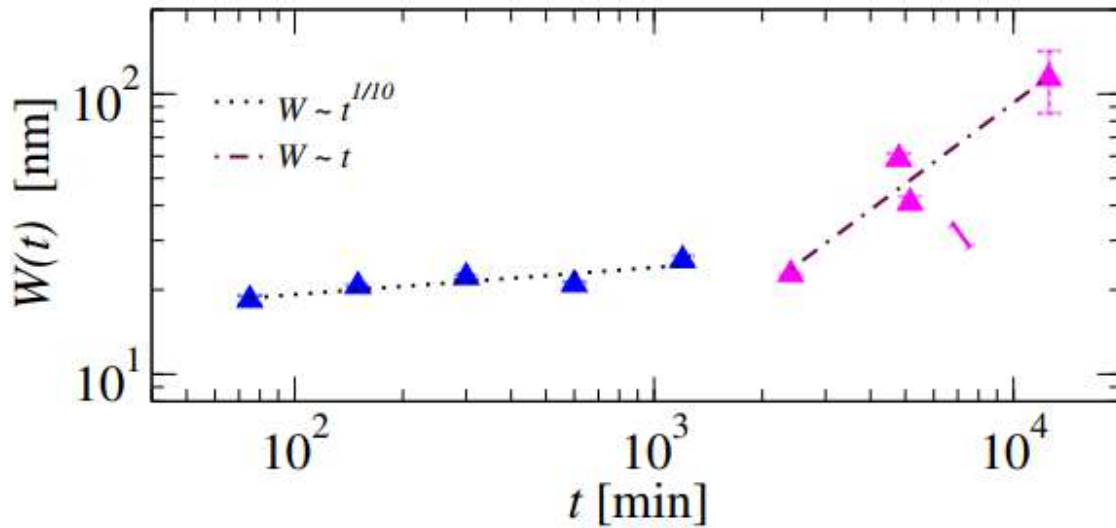


Tabela 2 - Tempo de recozimento, rugosidade superficial e desvio médio da rugosidade superficial dos grãos de CdTe analisados em 9 amostras.

$t \text{ (min.)}$	$w(t)(\mu\text{m})$	Desvio (μm)
75	18.4	0.6
150	20.6	0.3
300	22.2	0.5
600	20.9	0.5
1200	25.5	0.9
2400	22.7	0.3
4800	58.7	2.5
5160	40.9	2.0
12540	113.7	28.5

Modelos contínuos [51, 52] para superfícies flutuantes mostram que $w(t) \sim \ln(t)$ emerge em dinâmicas dominadas por difusão superficial na ausência da deposição de partículas. Esse cenário é parcialmente consistente com o cenário experimental pois a temperatura de recozimento é relativamente baixa para que taxas de dessorção sejam relevantes em comparação com as de difusão e para que as taxas de difusão no *bulk* sejam comparadas com às da superfície. Por outro lado, enquanto os modelos são idealizações para a descrição de sistemas uniformes e não cristalinos, o experimento só pode ser descrito levando-se em conta as orientações cristalinas e as tensões superficiais que compõem a superfície do CdTe.

Crescimentos lineares da rugosidade em função do tempo são esperados para dinâmicas competitivas nas quais algumas partes da superfície crescem mais rapidamente que as demais [53, 54]. No experimento, o crescimento linear é razoável porque correntes assimétricas de

partículas devem ocorrer entre grãos vizinhos com diferentes tensões superficiais. Deve-se destacar que essa difusão assimétrica deve necessariamente levar ao engrossamento de grãos que recebem maior fluxo de partículas.

O tamanho médio, $l(t)$, dos grãos de CdTe foi estimado através das imagens de AFM da figura 3.2. Este tamanho médio de grão está relacionado ao raio médio de cada grão analisado e foi obtido através de uma função de correlação estatística. A evolução temporal do tamanho médio destes grãos é mostrada na figura 3.4. Uma análise desta figura revela que há uma transição para um regime de engrossamento no tempo de transição, t_t . Além disso, o engrossamento ocorre seguindo a famosa lei de Allen Cahn [55], $l(t) \sim t^{1/2}$. Esta observação sugere que a competição entre os grãos é puramente governada pela curvatura dos contornos de grãos, ou seja, grãos com menores raios médios são desmontados em favor do crescimento de grãos maiores. É importante observar que essa competição é consistente com o comportamento linear da rugosidade, $w(t) \sim t$. Para tempos iniciais ($t \lesssim t_t$), $l(t) \approx 0,25 \mu\text{m}$ sugere que os efeitos da difusão superficial são confinados às escalas intragranulares; possivelmente restritos à suavização das facetas cristalinas na superfície que não estão, geralmente, orientadas paralelamente ao substrato [56, 57]. Os dados experimentais utilizados para plotar o gráfico apresentado na figura 3.4 estão na tabela 3.

Figura 3.4 - Gráfico da evolução do tamanho médio dos grãos de CdTe em função do tempo de recozimento.

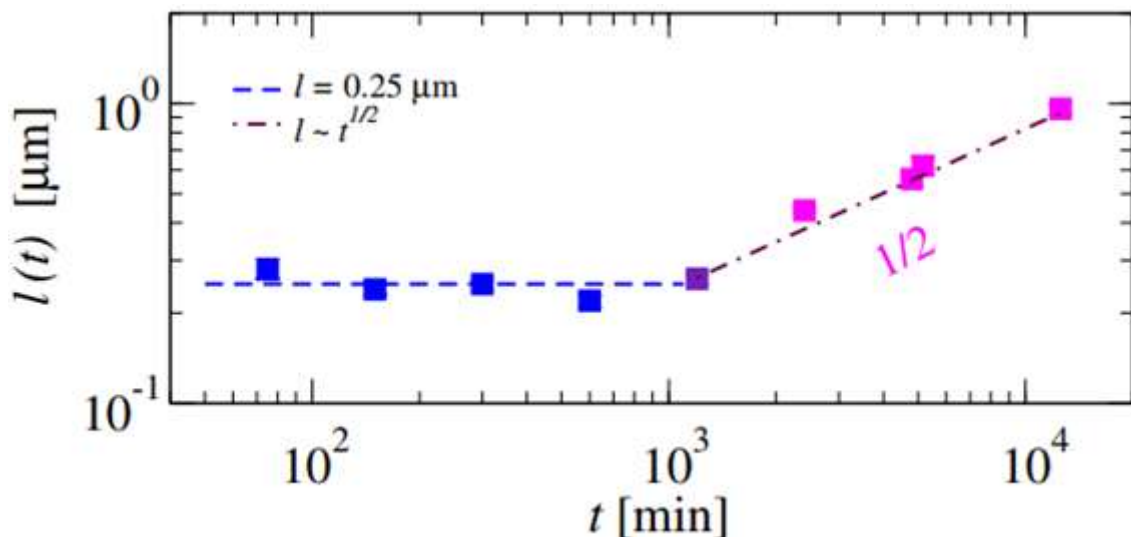


Tabela 3 - Tempo de recozimento, tamanho médio e desvio médio do tamanho médio dos grãos de CdTe analisados em 9 amostras.

t (min.)	$l(t)(\mu m)$	Desvio (μm)
75	0.28	0.02
150	0.24	0.01
300	0.25	0.01
600	0.22	0.01
1200	0.26	0.01
2400	0.44	0.01
4800	0.56	0.03
5160	0.62	0.04
12540	0.96	0.04

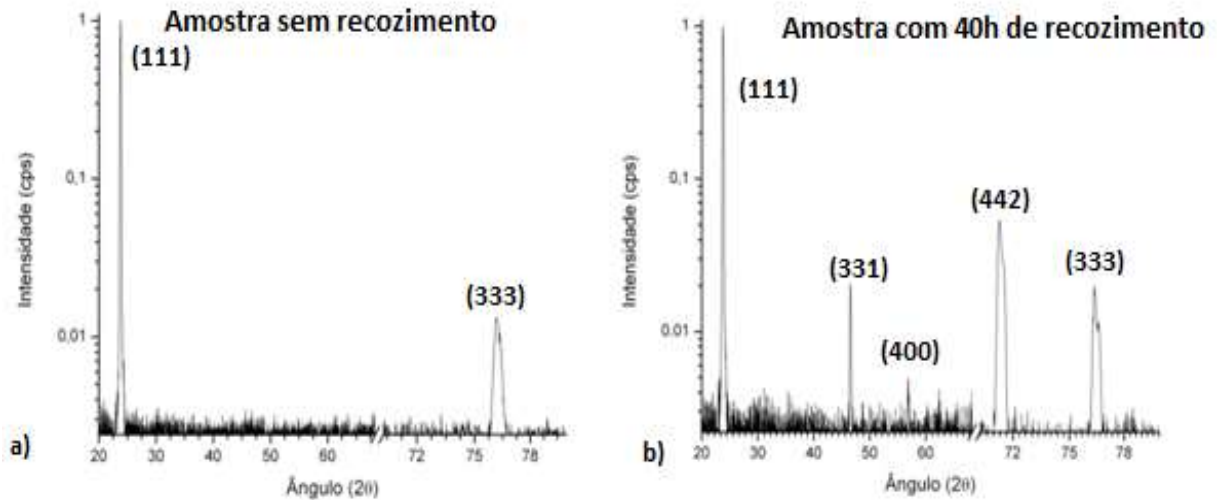
Em resumo, as escalas $w(t)$ e $l(t)$ mostram que os efeitos da difusão superficial são confinados às escalas intragranulares para $t \lesssim t_t$, o que resulta no pequeno crescimento da rugosidade em $w(t) \sim \ln(t)$. O tempo de transição, $t_t = 2000 \text{ min}$, demarca a transição para o regime de engrossamento, no qual grãos vizinhos competem por adátomos em uma dinâmica governada pela curvatura dos contornos de grãos. Isto tem resultado a observação da lei de Allen-Cahn em $l(t) \sim t^{1/2}$ e o crescimento linear da rugosidade em $w(t) \sim t$.

3.3 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram feitas em um sistema D8-Discover (Bruker, USA), equipado com tubo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), utilizando varreduras $\theta - 2\theta$ que permite que a amostra gire com velocidade angular constante enquanto o detector gira com o dobro desta velocidade. Este tipo de varredura é indicado para a caracterização de materiais na forma de pó ou filmes policristalinos. Como pode ser observado na figura 3.5a, a amostra sem tratamento térmico apresenta apenas 2 picos de difração para valores de 2θ igual a $23,7^\circ$ e $76,8^\circ$, que podem ser indexados como os planos (111) e (333), respectivamente. Isto indica que a amostra apresenta um alto grau de orientação preferencial. Este resultado já foi observado anteriormente para filmes de CdTe crescidos sobre vidro e mostrou que, após um período inicial, no qual grãos com várias orientações cristalinas formam o filme, a maior taxa de crescimento dos grãos com orientação (111) faz com que filmes com espessura maior que $2 \mu m$ apresentem apenas a direção (111) [58]. Este comportamento também é observado para as amostras com tempo de recozimento menor que 20h. Para filmes com tempo de recozimento mais longo como o de 40h, mostrado na figura 3.5b, o difratograma também apresenta picos de

difração em $46,8^\circ$ e $71,6^\circ$, indexados como (331) e (442), respectivamente, e outro menos intenso em $56,8^\circ$ relacionado ao plano (400).

Figura 3.5 - Difração de raios X das amostras sem recozimento (a esquerda) e com 40 h de recozimento (a direita).



Esses resultados mostram que, embora ainda prevaleça a orientação preferencial na direção (111), o processo de recozimento promove um crescimento dos grãos com outras orientações que se formaram durante o processo de nucleação e estavam enterrados nas primeiras camadas do filme sem nenhum tratamento térmico. Assim, pode-se dizer que a amostra de CdTe analisada é policristalina.

A informação da estrutura cristalina da amostra, obtida pela medida de difração de raios X, é uma média ao longo de todo o filme. Mais informações sobre as transformações estruturais, que ocorrem durante o processo de recozimento e seu efeito na superfície, podem ser obtidas utilizando a técnica de difração de elétrons retroespalhados.

3.4 Preparação de amostra

As amostras analisadas passaram por um processo de limpeza com o objetivo de retirada de camada de carbono amorfo que geralmente é depositado na superfície da amostra devido à sua exposição ao ar. Além desta camada, também há deposição de oxigênio na superfície da amostra. Este processo de limpeza consiste em introduzir a amostra em uma câmara contendo

plasma, com concentração de 75% de argônio e 25% de oxigênio. A pressão típica de limpeza na câmara onde a amostra é colocada é de aproximadamente 10^{-1} Torr e o tempo de limpeza foi variado em função das condições da superfície da amostra. Este tempo de limpeza variou de 10 s a 60 s nas amostras que passaram por processo de recozimento após o crescimento. Nas amostras com tempo de recozimento menor que 20 h, a limpeza no plasma não apresentou resultados satisfatórios para obtenção de padrão de difração necessários para o EBSD. Portanto, a seguir são apresentados os resultados de EBSD para as amostras com 20, 40, 80 e 120 h de recozimento. Nas imagens a seguir, as diferentes cores no mapa de grãos indicam rotações no plano xy .

3.5 Análise do filme de CdTe/Si (100).

Todas as amostras analisadas foram fixadas num *stub* (suporte de alumínio circular utilizado para montagem e análise de amostras para microscopia eletrônica de varredura) através de uma tinta de carbono e passaram por um processo de limpeza no plasma antes de serem inseridas no microscópio. A seguir são apresentados os resultados para amostras de CdTe sem recozimento e com recozimentos de 20, 40, 80 e 120 h.

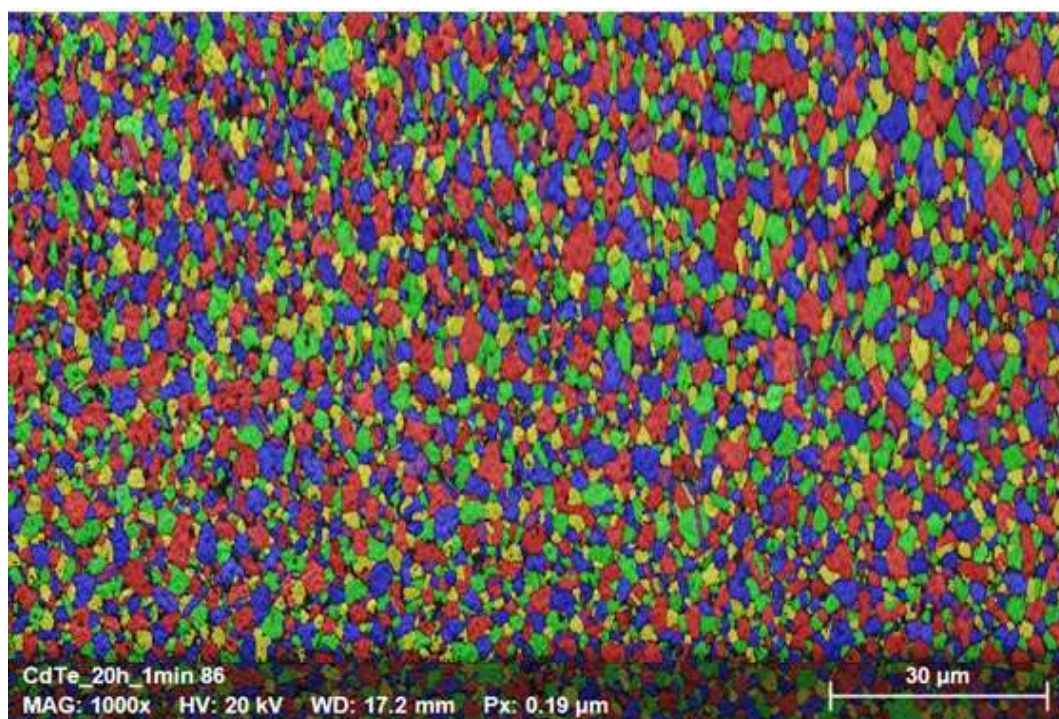
3.5.1 CdTe/Si sem recozimento

De todos os filmes analisados, o filme de CdTe/Si sem recozimento foi o que apresentou maior dificuldade para obtenção de padrões de difração com boa qualidade. Foram alterados parâmetros como tempo de exposição e resolução do mapa, o tamanho do pixel utilizado na varredura e o tamanho da área analisada. A tensão de aceleração variou de 15 a 30 kV e o tempo de exposição variou de 10 a 50 ms. Em todas as tentativas de análise EBSD a área gerada após a varredura apresentou mais de 50% de zero soluções, ou seja, em mais da metade da área não foi possível detectar padrões de difração. Por este motivo não apresentamos dados e análises para este filme. Este filme também passou por vários processos de limpeza no plasma.

3.5.2 CdTe/Si recozido por 20 horas

Esta amostra passou por um processo de limpeza com plasma por 10 s numa câmara onde a pressão interna era de aproximadamente $1,0 \times 10^{-1} \text{ Torr}$. Os mapas obtidos apresentaram um percentual de zero soluções, ou seja, área analisada onde não foi possível obtenção de padrões de difração, superior a 50%. Após 5 tentativas onde se alterava parâmetros como tensão de aceleração, tempo de exposição do feixe e corrente elétrica na amostra, obteve-se um mapa razoável com magnificação de 1000 vezes. Neste mapa o tempo de exposição do feixe foi de 50 ms e o local analisado foi próximo à borda do filme. Nesta análise a amostra também passou por limpeza no plasma, porém com um tempo de 60 s. Usando uma tensão de 20 kV e corrente de 1,3 nA, que na amostra oscilava entre 0,08 e 0,2 nA, com uma contagem de fótons de 2,5 kcps, o processo de calibração resultou num sucesso de indexação de 90,6%. Após a calibração, gerou-se um mapa de grãos que apresentou 11,9% de zero soluções indicando uma melhor qualidade. A figura 3.6 mostra o mapa de distribuição de grãos obtido com esta análise do filme.

Figura 3.6 - Mapa de distribuição de grãos do CdTe/Si recozido por 20 horas.



O tamanho médio de grão obtido nesta medida foi de $2,82 \mu\text{m}$ e foram detectados 6176 grãos de CdTe.

As cores nos grãos de CdTe representam rotações dos grãos na superfície do filme. Assim, grãos com cores diferentes estão rotacionados entre si na superfície do filme.

3.5.3 CdTe/Si recozido por 40 horas

Nas amostras recozidas por 40 h foram feitas medidas EBSD com magnificações de 1.000 e 5.000 vezes em algumas regiões. Os parâmetros utilizados tanto para o microscópio quanto para a câmera CCD são mostrados na tabela 4. Nesta tabela pode-se verificar o tamanho de pixel utilizado durante a construção do mapa EBSD, a tensão de aceleração, as distâncias de trabalho e do detector, o percentual de área em que foi possível detectar padrões de difração, o tempo de exposição do feixe de elétrons em cada píxel (t_e) e o tempo total de varredura do feixe de elétrons (t_v). Foram realizadas 6 medidas EBSD nesta amostra.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados nas medidas de filmes de CdTe/Si com 40h de recozimento.

Medida	Magn.	Tensão (kV)	W. D. (mm)	D. D. (mm)	Pixel (nm)	Área (%)	t_e (ms)	t_v
40h-1	1.000	15	17,6	15,95	190	95,7	20	3 h
40h-2	5.002	15	17,0	18,03	48,9	82,9	50	4 h 20 min
40h-3	4999	15	16,9	17,95	48,9	81,8	50	4 h 20 min
40h-4	4.981	15	17,0	18,01	49,1	77,9	50	4 h 20 min
40h-5	4.999	15	17,2	18,15	48,9	87,3	50	4 h 20 min
40h-6	5.000	15	17,5	18,00	48,9	84,6	50	4 h 20 min

As distâncias médias de trabalho e ao detector para estas 6 medidas foram 17,2 e 17,68 mm, respectivamente. A medida 40h-1 possui maior valor no píxel porque esta medida tem maior magnificação que as demais. As figuras 3.7 e 3.8 mostram os mapas de distribuição de grãos obtidos nas medidas 40h-1 e 40h-6.

Figura 3.7 - Mapa de distribuição de grãos do CdTe/Si (100), medida 40h-1.

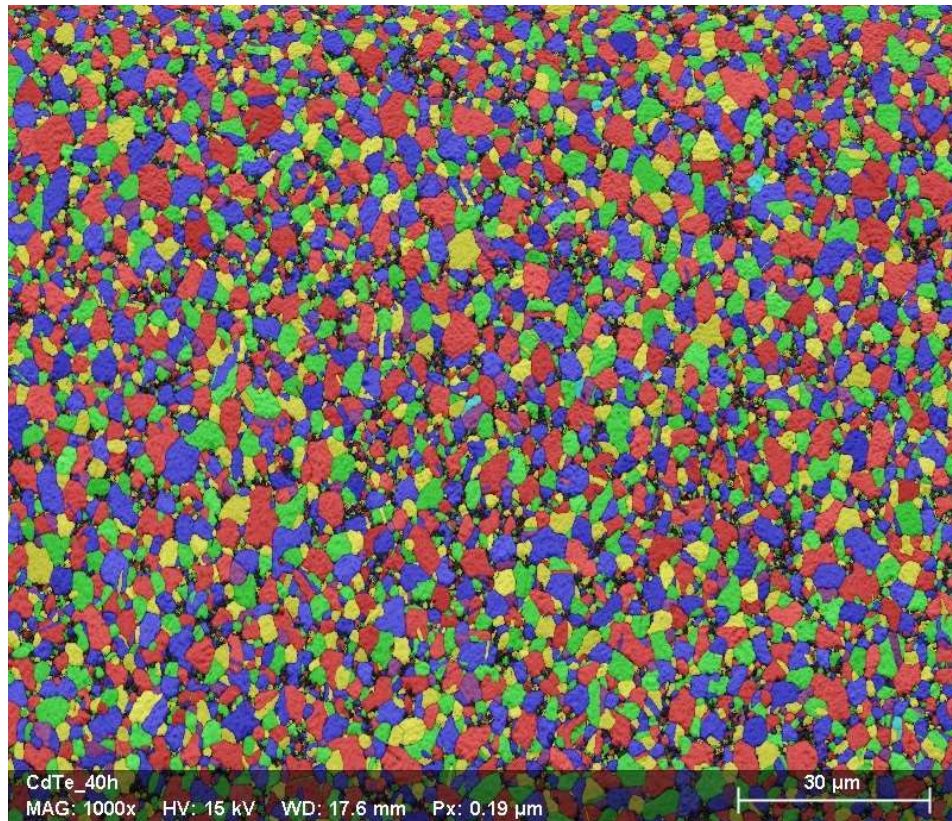
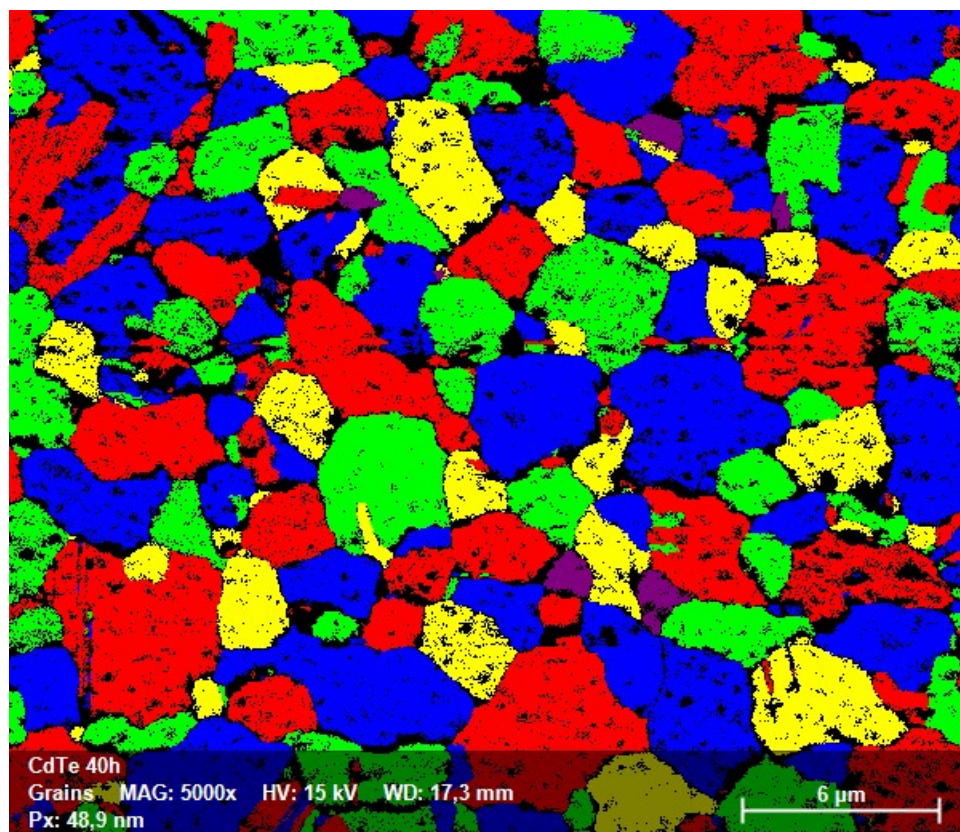


Figura 3.8 - Mapa de distribuição de grãos do CdTe/Si (100), medida 40h-6.



3.5.4 CdTe/Si recozido por 80 horas

Na amostra que passou por 80h de recozimento após o crescimento, foram feitas medidas EBSD com magnificações de 1.000, 2.000 e 5.000 vezes, em algumas regiões da amostra. Os parâmetros utilizados tanto para o microscópio quanto para a câmera CCD são mostrados na tabela 5. As distâncias médias de trabalho e ao detector para as 7 medidas realizadas foram 16,7 e 17,91 *mm*, respectivamente.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados nas medidas de CdTe/Si com 80h de recozimento.

Medida	Magn.	Tensão (kV)	W. D. (mm)	D. D. (mm)	Pixel (nm)	Área (%)	t_e ms	t_v
80h-1	1.000	20	17,6	16,96	190,0	95,5	20	3 h
80h-2	2.000	15	16,4	18,29	180,0	89,5	20	2 h
80h-3	2.000	15	16,3	18,00	180,0	86,4	20	2 h
80h-4	4.984	15	15,1	18,58	70,9	62,5	85,7	3h 22min
80h-5	5.000	30	17,0	18,09	150,0	91,3	50	30min
80h-6	4.993	30	17,1	17,90	150,0	91,6	50	30min
80h-7	4.985	15	17,4	17,58	54,8	62,8	50	4h 20min

Fonte: Centro de microscopia da UFMG.

A diferença no tempo de aquisição do mapa de grãos das medidas 80h-2 e 80h-3, com relação à medida 80h-1, está relacionada a resolução utilizada durante a varredura. Na primeira medida foram analisados 800x600 pixels e na segunda e terceira medida foram analisados 400x345 pixels, embora o tempo de exposição do feixe sobre cada pixel tenha sido o mesmo. Os diferentes valores de tempo de varredura estão relacionados ao tempo de exposição do feixe e à resolução do mapa, ou seja, a quantidade de pixels varrida. Na medida 80h-4 são analisados 400x345 pixels, nas medidas 80h-5 e 80h-6 são analisados 200x172 pixels e na medida 80h-7 são analisados 600x517 pixels.

As figuras 3.9 e 3.10 mostram os mapas de grãos obtidos nas análises das amostras 80h-1 e 80h-5.

Figura 3.9 - Mapa de distribuição de grãos do CdTe/Si (100), medida 80h-1.

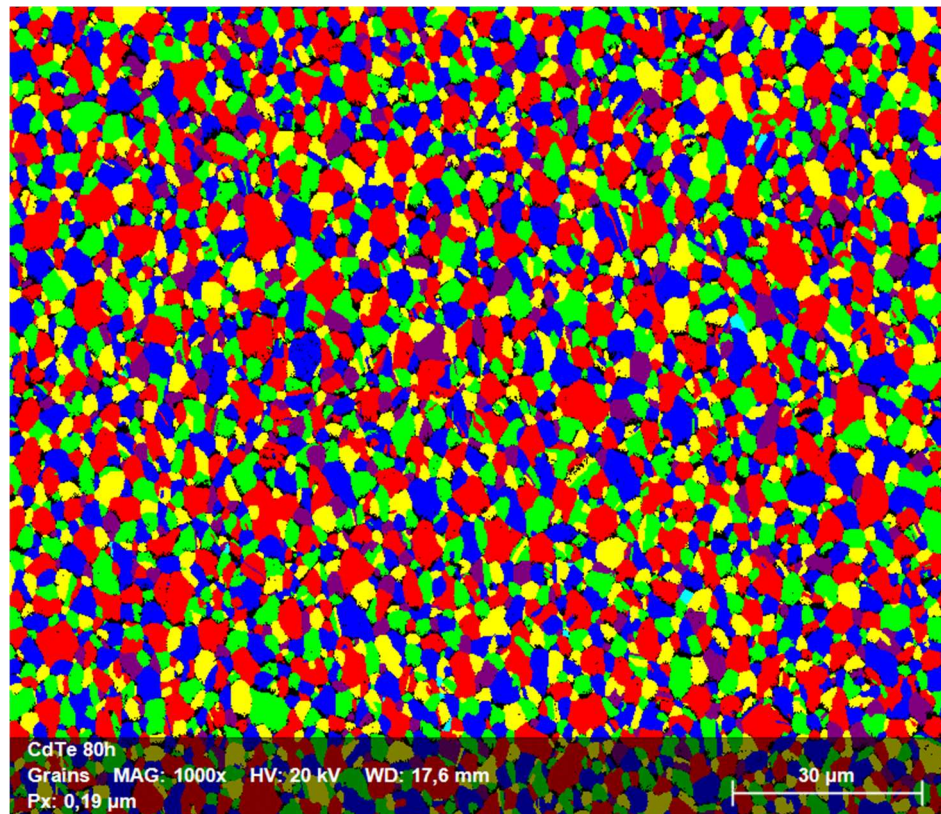
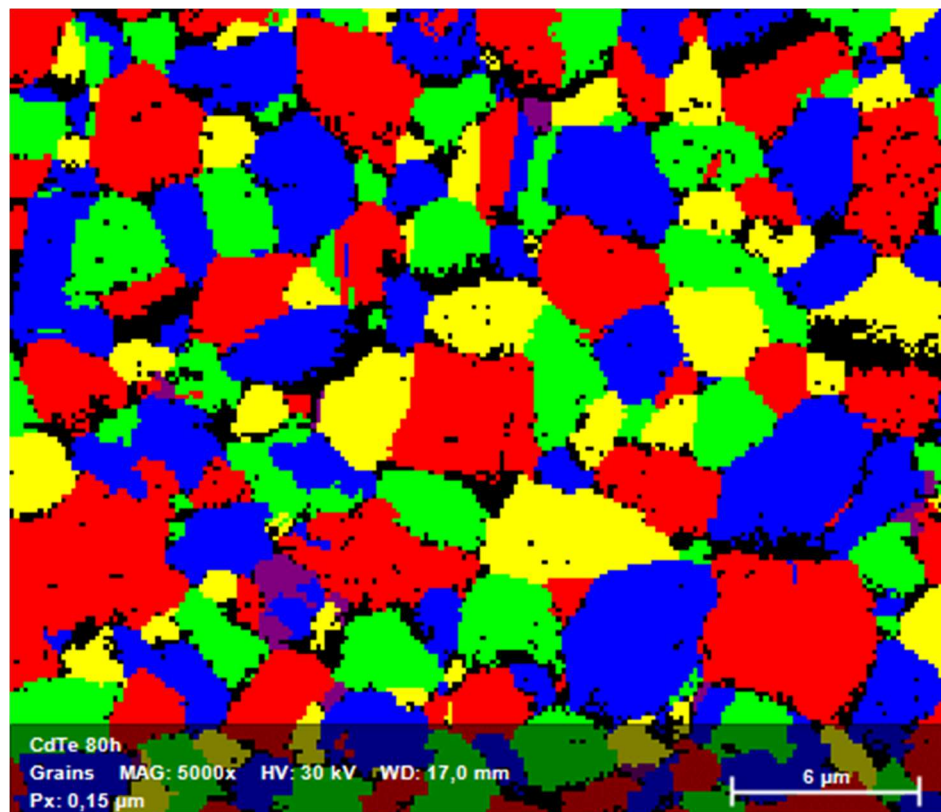


Figura 3.10 - Mapa de distribuição de grãos do CdTe/Si (100), medida 80h-5.



3.5.5 CdTe/Si recozido por 120 horas

A amostra recozida por 120 horas passou pelo mesmo tratamento de limpeza da camada amorfa que as anteriores. Nesta amostra também foram feitas 7 medidas EBSD e as distâncias médias de trabalho e ao detector para estas 7 medidas foram 17,6 e 17,95 mm, respectivamente. Os parâmetros utilizados são mostrados na tabela 6. As figuras 3.11 e 3.12 mostram os mapas de grãos de CdTe obtidos nas medidas 120h-1 e 120h-7

Tabela 6 - Parâmetros utilizados nas medidas de CdTe/Si com 120h de recozimento.

Medida	Magn.	Tensão (kV)	W. D. (mm)	D. D. (mm)	Pixel (nm)	Área (%)	t_e ms	t_v
120h-1	1.000	15	18,6	18,14	350,0	91,7	20	47 min
120h-2	2.002	15	18,6	17,95	180,0	78,6	20	47 min
120h-3	4.997	15	18,6	17,98	70,7	80,3	20	47 min
120h-4	4.997	15	17,1	18,03	49,0	70,5	20	4h 20min
120h-5	4.996	15	16,9	17,98	49,0	56,4	50	4h 20min
120h-6	5.001	15	16,5	17,93	110,0	80,3	100	2h 10 min
120h-7	4.998	15	16,6	17,65	54,6	66,4	50	2h 10 min

Figura 3.11 - Mapa de distribuição de grãos de CdTe/Si (100), medida 120h-1.

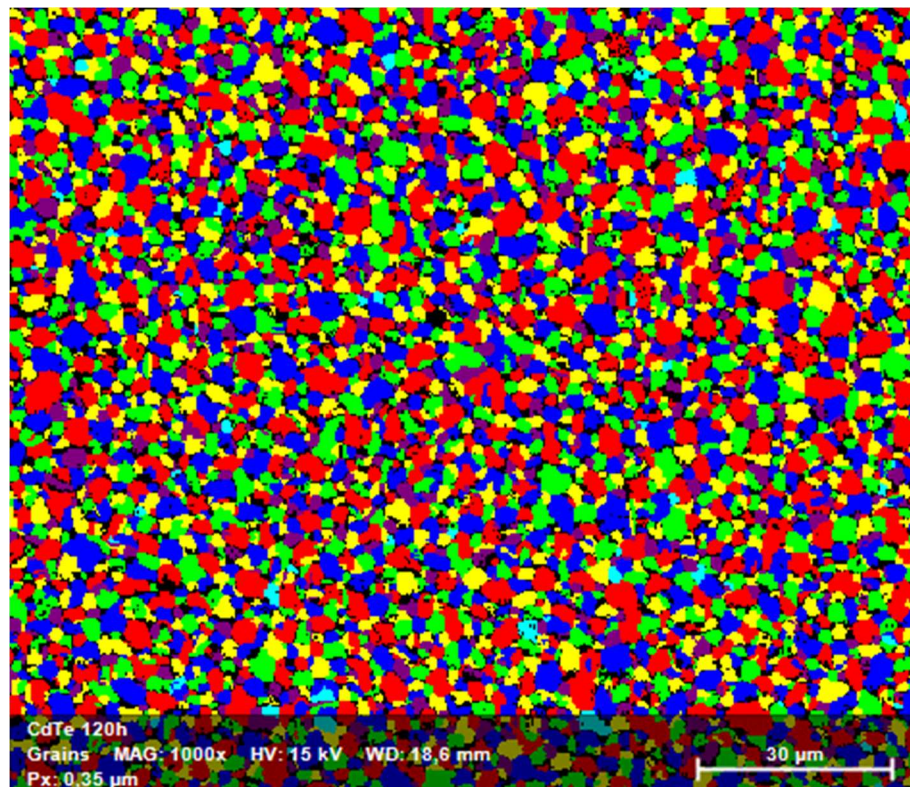
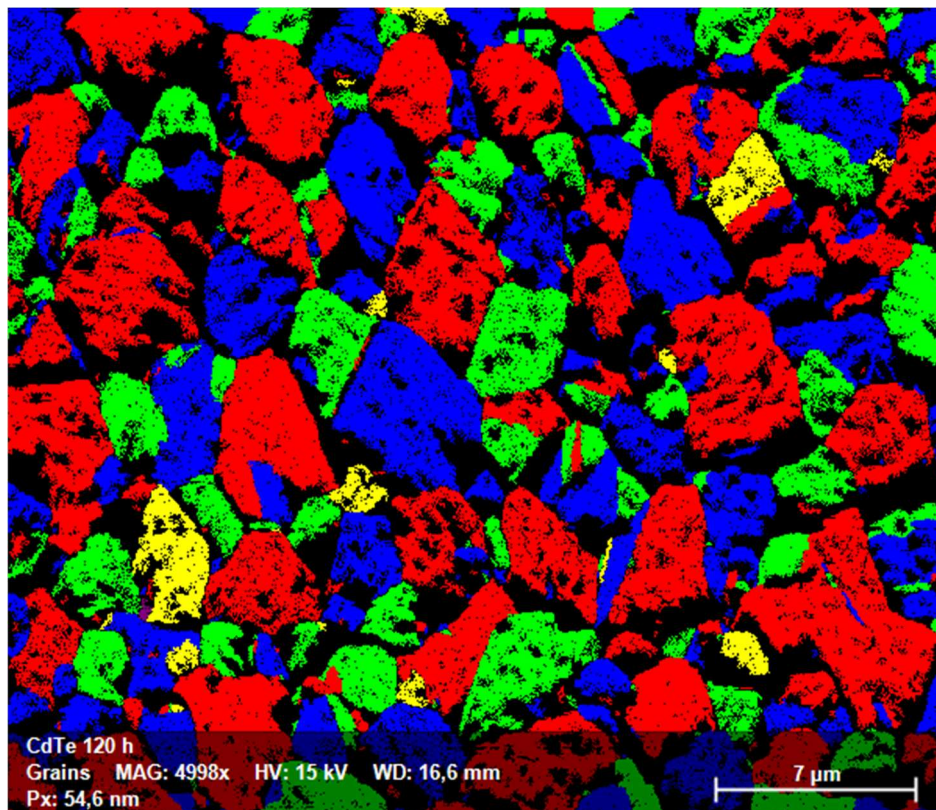


Figura 3.12 - Mapa de distribuição de grãos de CdTe/Si (100), medida 120h-7.



3.6 Distribuição de tamanho de grãos

Embora alguns dos mapas gerados tenham valores de zero soluções superiores a 30%, evidenciando certa rugosidade do filme, foi possível realizar a medida do tamanho médio dos grãos para todas as amostras analisadas. O tamanho do grão é calculado através do número de pixels que está no perímetro que define um contorno de grão. Assim, a partir do número de pixels em um dado perímetro e do tamanho de cada pixel, pode-se medir o tamanho de um grão. Também é possível medir a área de um determinado grão a partir do número de pixels que estão contidos dentro do contorno deste grão. A incerteza nesta medida está relacionada à incerteza na medida de cada pixel.

O software utilizado na análise dos dados EBSD fornece valores de tamanho médio de grãos e desvio padrão do tamanho médio a partir de medidas de grãos que contenham mais que 100 pixels em seu interior. De acordo com as tabelas 1, 2 e 3, o maior valor de pixel utilizado foi de $350\mu m$ para a medida 120h-1, com magnificação de 1000 vezes, e as demais medidas tiveram tamanhos de pixel na ordem de 100 nm. A tabela 7 mostra os resultados obtidos.

Tabela 7 - Tamanho médio dos grãos de CdTe levando em consideração apenas grãos com mais de 100 pixels em seu interior.

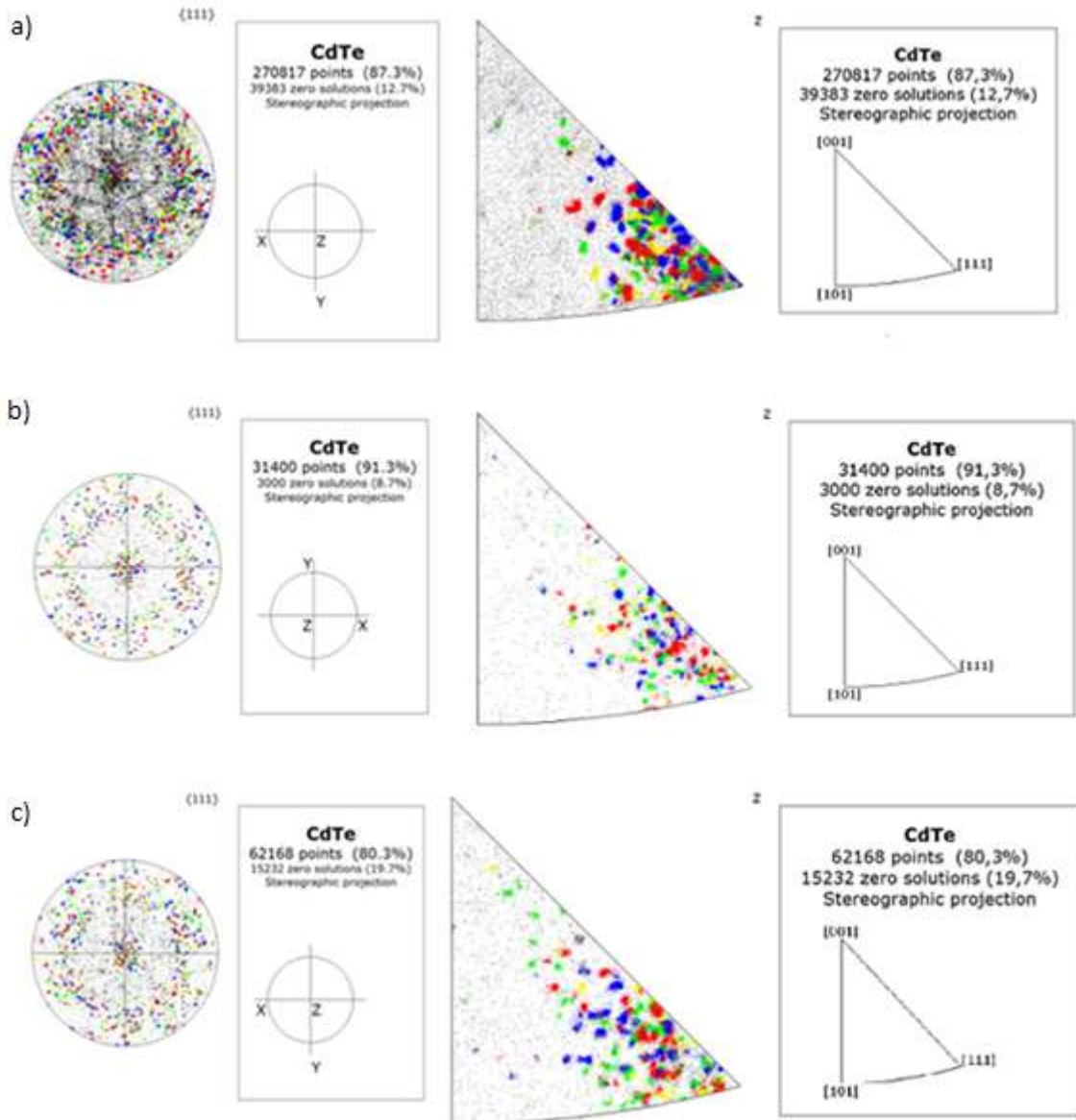
CdTe	tamanho médio (μm)	desvio padrão (nm)
40h - 1	2,76	0,04
40h - 2	1,63	0,04
40h-3	1,83	0,04
40h-4	1,82	0,04
40h-5	1,93	0,05
40h-6	2,07	0,05
média	2,01	0,04
80h-1	3,37	0,18
80h-2	2,89	0,13
80h-3	2,93	0,12
80h-4	1,76	0,06
80h-5	2,9	0,12
80h-6	2,81	0,11
80h-7	1,63	0,04
média	2,28	0,11
120h-1	4,62	0,18
120h-2	3,14	0,15
120h-3	2,34	0,08
120h-4	1,72	0,04
120h-5	1,59	0,04
120h-6	2,41	0,09
120h-7	1,88	0,05
média	2,53	0,09

Os dados da tabela 6 mostram um aumento do tamanho médio dos grãos de CdTe em função do aumento do tempo de recozimento da amostra após finalizado o crescimento epitaxial. Assim, de acordo com esta tabela, grãos de CdTe recozidos por 20h possuem tamanho médio de $2,01 \pm 0,04 \mu\text{m}$, os grãos recozidos por 80h possuem tamanho médio de $2,28 \pm 0,11 \mu\text{m}$ e os recozidos por 120h possuem tamanho médio de $2,53 \pm 0,09 \mu\text{m}$. Grãos recozidos por 20h foram retirados desta estatística pois apenas um mapa de magnificação de 1000x foi gerado para esta amostra e neste mapa não foram excluídos grãos com menos de 100 pixels em seu interior.

3.7 Figuras de polo e de polo invertida do CdTe

A figura 3.13 mostra as figuras de polo e de polo invertida das medidas 40h-5, 80h-5 e 120h-6, todas com magnificação de 5000 vezes.

Figura 3.13 - Figura de polo (a esquerda) e figura de polo invertida (a direita) das medidas (a) 40h-5, (b) 80h-5 e (c) 120h-6 de CdTe/Si(100).



Nesta figura é mostrada a representação estereográfica $\{111\}$ dos polos da família de plano $\{111\}$. Nesta representação o sistema de coordenadas do cristal tem a direção cristalográfica (111) paralela ao eixo Z do sistema de coordenadas da amostra. Pode-se verificar uma predominância de grãos orientados na direção (111) formando uma textura conhecida como *textura de fibra*. Esta observação também é confirmada pela figura de polo invertida. Esta

figura de polo invertida fornece a distribuição de grãos de CdTe tomando como referencial o plano da amostra (neste caso, toma-se o eixo Z como referencial). Assim, numa figura de polo invertida pode-se observar a distribuição da orientação dos grãos de CdTe em cada um dos eixos do sistema de coordenadas da amostra. Uma análise da figura de polo invertida mostra que há uma predominância de grãos com orientação (111) vista a partir do eixo Z, do sistema de coordenadas da amostra, ou seja, esta orientação cristalográfica está perpendicular ao plano da amostra.

3.8 Orientação cristalográfica dos grãos de CdTe

O software utilizado na identificação da orientação cristalográfica de cada grão de CdTe permite verificar a densidade de grãos da família {111}, da família {100}, da família {001} e demais orientações na superfície da amostra. A tabela 8 mostra o percentual individual para cada medida e o percentual médio para todas as medidas de grãos da família {111}, {110}, {001} e de outras famílias para cada amostra analisada.

Tabela 8 - Distribuição percentual de orientações cristalográficas dos grãos de CdTe/Si nas amostras analisadas.

CdTe	{111}	{110}	{001}	{210}	{211}	{221}	Outros
Medida 40h-1	95,2	1,8	0,6	0,4	0,1	0,2	1,7
Medida 40h-2	94,8	1,5	0,4	0,4	0,1	1,3	1,5
Medida 40h-3	92,0	1,0	5,7	0,2	0,1	0,2	1,8
Medida 40h-4	95,5	2,0	0,0	0,0	0,5	0,6	1,4
Medida 40h-5	96,0	1,2	1,2	0,2	0,3	0,4	0,7
Medida 40h-6	96,4	0,9	0,9	0,4	0,3	0,3	0,8
Média	95,0	1,4	1,5	0,3	0,2	0,5	1,3
Medida 80h-1	87,5	4,9	0,8	0,8	1,1	2,1	1,7
Medida 80h-2	88,6	5,4	0,7	0,5	0,7	1,2	3,9
Medida 80h-3	89,3	3,9	1,1	0,9	0,7	1,9	2,2
Medida 80h-4	87,2	2,2	8,7	0,0	0,3	0,6	1,0
Medida 80h-5	87,8	4,3	0,6	1,2	0,0	1,4	4,7
Medida 80h-6	84,3	6,8	1,1	1,7	2,1	1,5	2,5

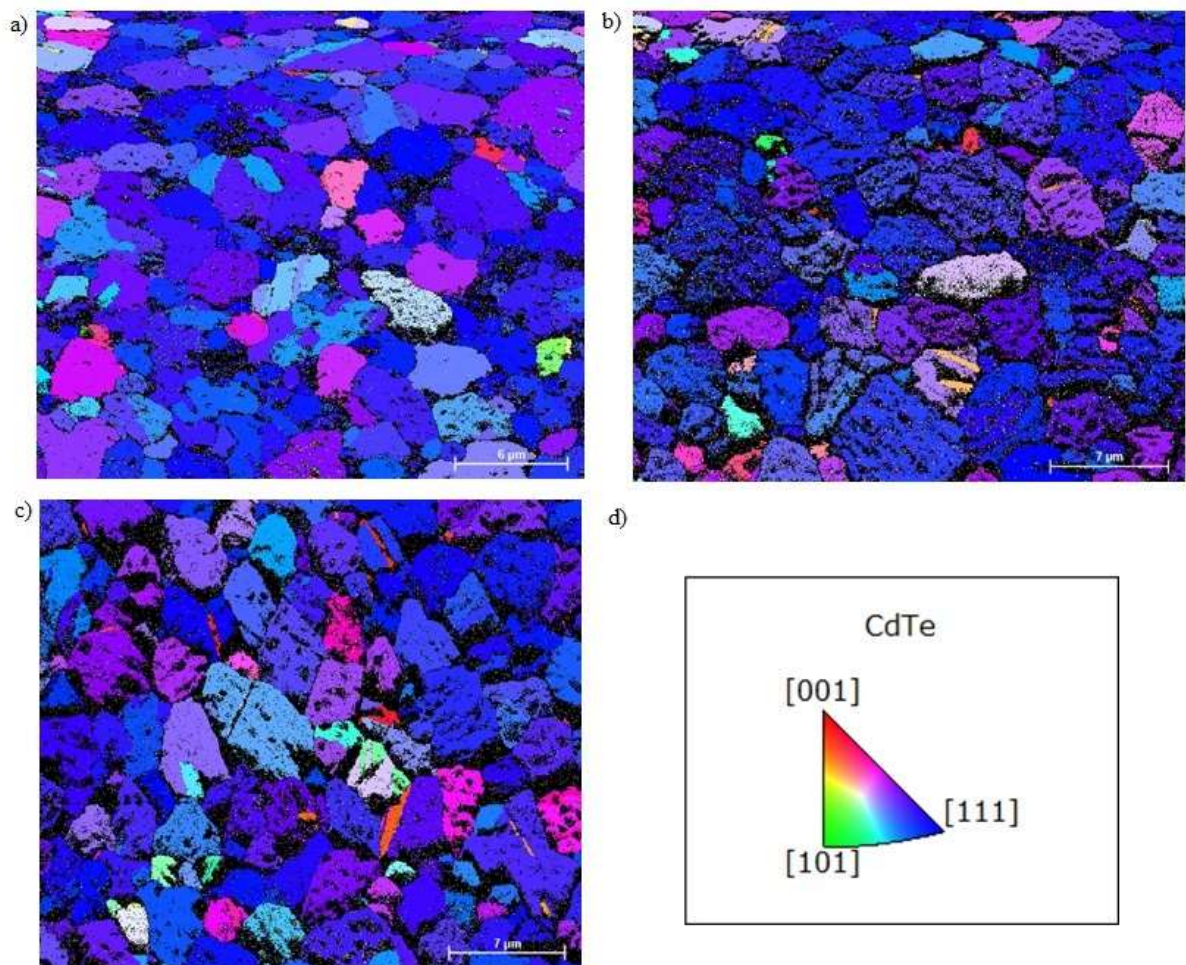
Medida 80h-7	97,4	1,4	0,0	0,7	0,6	0,0	0,0
Média	88,9	4,1	1,9	0,8	0,8	1,2	2,3
Medida 120h-1	83,9	5,5	1,0	1,5	1,6	2,6	3,5
Medida 120h-2	87,7	2,8	2,8	1,0	0,3	3,3	2,1
Medida 120h-3	85,6	10,3	0,0	0,0	2,5	0,6	1,0
Medida 120h-4	98,3	0,9	0,0	0,1	0,1	0,1	0,5
Medida 120h-5	97,1	1,4	0,7	0,0	0,3	0,2	0,3
Medida 120h-6	93,9	4,0	0,2	0,4	0,2	0,2	1,1
Medida 120h-7	98,4	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8
Média	92,1	3,7	0,7	0,4	0,7	1,0	1,3

Os dados da tabela 8 permitem concluir que em todas as análises a maioria dos grãos de CdTe pertencem à família {111}. Também é possível verificar um aumento do número de grãos da família {110} com o aumento do tempo de recozimento da amostra.

Estes resultados confirmam as medidas de difração e mostram que o processo de recozimento, apesar de manter a orientação preferencial para família {111}, produz um aumento no número de grãos com outras orientações cristalográficas.

Também é possível verificar a preferência pela orientação cristalográfica da família {111} através da análise dos mapas de orientação em relação ao eixo Z do sistema de coordenadas da amostra, ou seja, perpendicular à superfície da amostra. A figura 3.14 mostra estes mapas para as amostras CdTe 40h-2, CdTe 80h-7 e CdTe 120h-7, todos com magnificação de 5000 vezes. A figura 3.14 (d) mostra o esquema de cores que permite verificar que a orientação (111) é a orientação preferencial para a maioria dos grãos de CdTe analisados.

Figura 3.14 - Mapa de distribuição de orientação cristalográfica dos grãos de (a) CdTe 40h-2, (b) CdTe 80h-7, (c) CdTe 120h-7 orientados perpendicularmente à superfície e (d) esquema de cores para identificação de orientações cristalográficas.



3.9 Análise TKD dos filmes CdTe/Si (100)

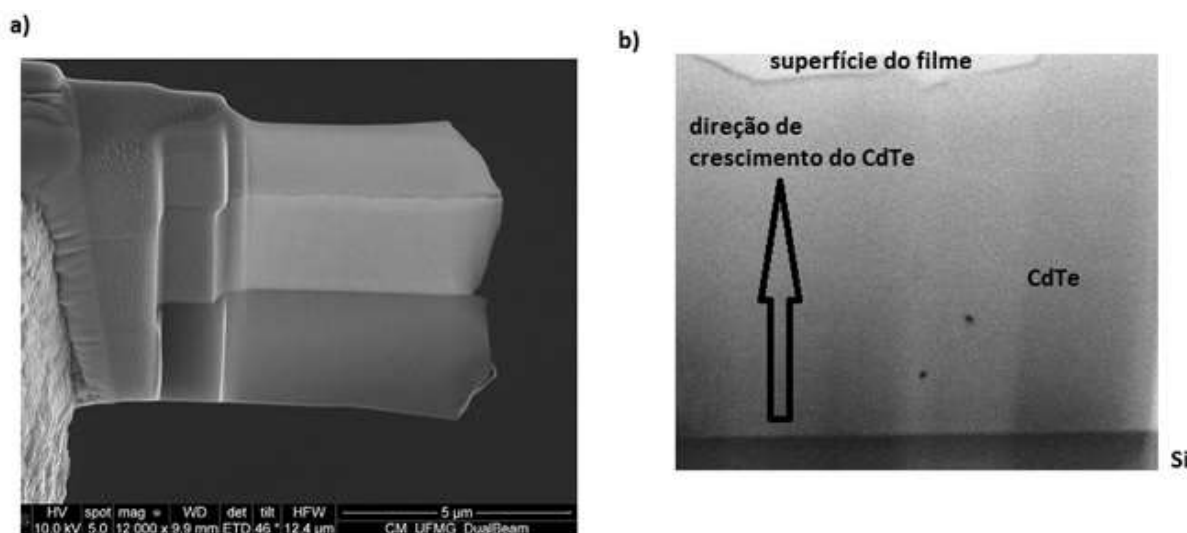
Após as medidas de EBSD tradicional, foi retirada uma lamela perpendicular à superfície de 2 amostras e foram realizadas medidas de TKD. Conforme descrito no capítulo anterior, o feixe de elétrons é difratado ao atravessar a lamela e atinge a câmera CCD quase perpendicularmente. A área analisada é bem menor que aquelas analisadas por EBSD, pois as magnificações são de 25.000 e 35.000 vezes. Desta forma, a resolução do mapa de grãos é muito superior, permitindo verificar a evolução no crescimento de grãos de CdTe durante o processo de recozimento. Além disto, como a lamela é retirada perpendicularmente à superfície, é possível analisar a estrutura cristalina ao longo da direção de crescimento. Será feita uma comparação entre a amostra CdTe/Si (100) sem recozimento (medida 0h-TKD) e a amostra recozida por 80h (medida 80h-TKD).

3.9.1 TKD em CdTe/Si sem recozimento

A amostra de CdTe/Si (100) que não passou por recozimento foi submetida a análises de EBSD e não foi possível obter padrões de difração devido ao pequeno tamanho de grão e à rugosidade na superfície do filme. O processo de produção da lamela para análise TKD utiliza feixe de íons de gálio que produz uma superfície com baixa rugosidade na seção lateral da lamela, o que facilita a indexação dos padrões de difração.

A figura 3.15 mostra uma imagem de elétrons secundários, da região onde será feita a medida de TKD. A figura 3.15 (a) mostra a lamela de CdTe fixada no suporte de análise. Nesta figura é possível ver a camada de platina depositada na superfície da amostra, a camada de CdTe e a camada de Si. Na figura 3.15 (b), de maior magnificação, pode-se identificar a superfície do filme de telureto de cádmio (parte superior da imagem) e a interface de separação entre o CdTe e o Si (parte inferior).

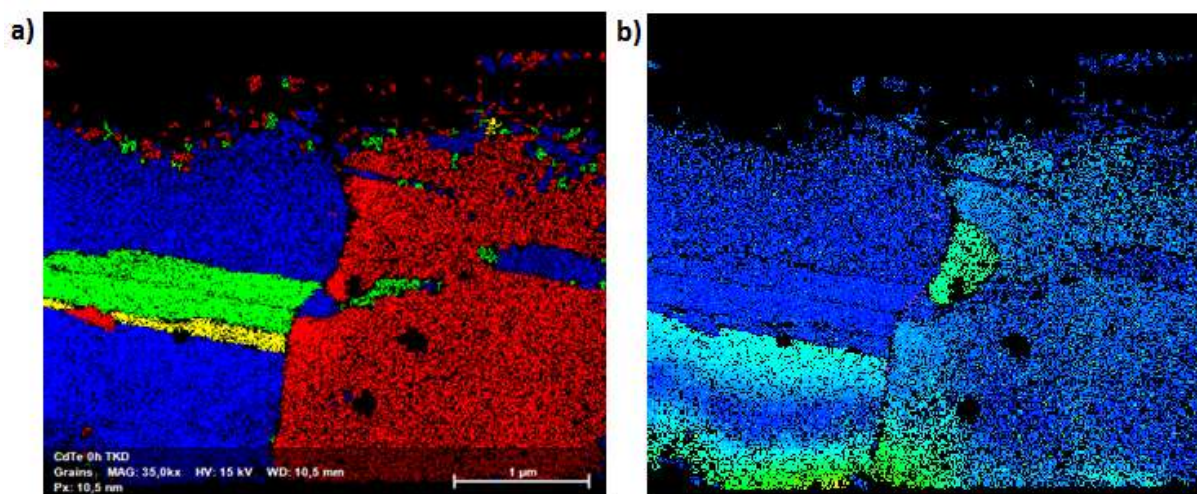
Figura 3.15 - Lamela de CdTe/Si (100) medida 0h-TKD, (a) fixada no suporte e (b) mostrando a interface CdTe/Si.



Na medida 0h-TKD, a distância de trabalho e a distância ao detector foram de 10,5 e 14,4 mm, respectivamente, enquanto que a tensão de aceleração de elétrons utilizada foi de 15kV e a magnificação foi de 35.000 vezes. O tamanho de pixel utilizado durante a detecção de padrões de difração foi de 10,5 nm. A resolução do mapa de grãos foi de 400x345 pixels, ou seja, uma área de $15,17\mu m^2$. O tempo de exposição do feixe de elétrons foi de 80 ms e o tempo total de análise foi de aproximadamente 3 h.

A figura 3.16 (a) mostra o mapa de grãos obtido. O percentual de área analisada que obteve satisfatória detecção de padrões de difração foi de apenas 53,6 %. Este valor provavelmente está relacionado ao fato de que próximo à superfície do filme a espessura da amostra é inferior a 50 nm e, por este motivo, a quantidade de elétrons transmitidos que sofrem difração é insuficiente para gerar padrões de difração capazes de serem detectados pela câmera CCD. No entanto, uma análise qualitativa da imagem permite verificar a existência de cerca de 5 grãos de CdTe. A figura 3.16 (b) mostra a distribuição de misorientações e indica que, apesar da presença majoritária da direção (111), existe uma concentração de misorientações diferentes na interface de separação entre substrato de Si e filme de CdTe.

Figura 3.16 - (a) mapa de grãos e (b) de misorientação para a amostra de CdTe sem recozimento, obtido por TKD.



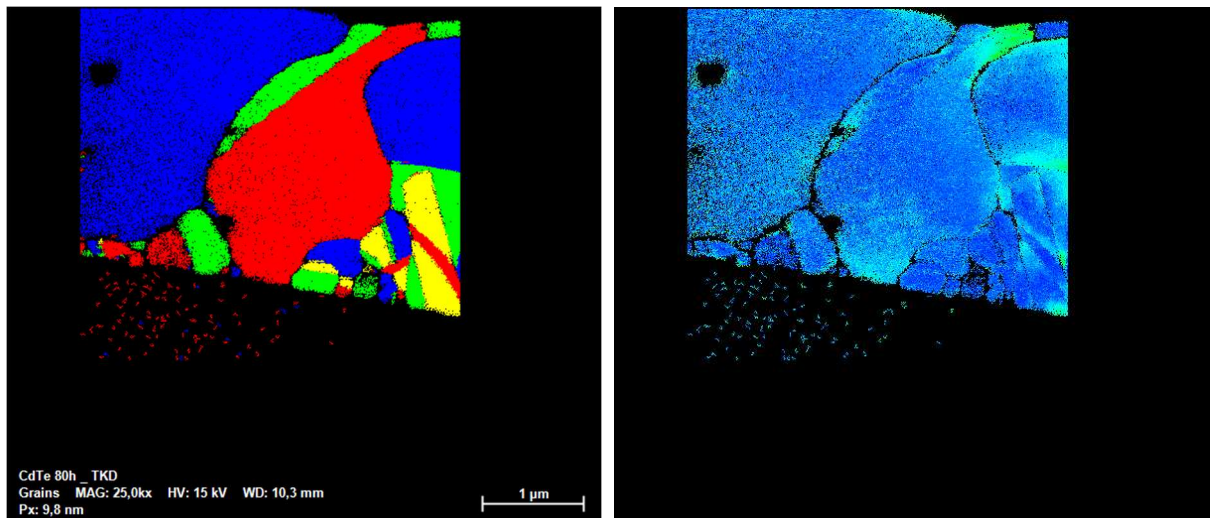
Como mencionado anteriormente, isto indica que, durante o processo de crescimento, a presença de grãos com orientações cristalográficas diferentes da (111) aparecem principalmente durante a nucleação, se concentrando na interface CdTe/Si (100), numa espessura de 100 a 200 nm.

3.9.2 TKD em CdTe/Si recozido por 80h.

Na medida 80h-TKD, a distância de trabalho e a distância ao detector foram de 10,3 e 14,3 mm, respectivamente, enquanto que a tensão de aceleração de elétrons utilizada foi de 25 kV e a magnificação foi de 25.000 vezes. O tamanho de pixel utilizado durante a detecção de padrões de difração foi de 9,8 nm. A resolução do mapa de grãos foi de 600x517 pixels, ou

seja, uma área de $29,78 \mu m^2$. O tempo de exposição do feixe de elétrons foi de 40ms e o tempo total de análise foi de aproximadamente 1h e 30 minutos. O percentual de área analisada que obteve satisfatória detecção de padrões de difração foi de 74,5 %. A figura 3.17 mostra os mapas de grãos e de misorientação obtidos.

Figura 3.17 - (a) mapa de grãos e (b) de misorientação para a amostra CdTe/Si 80h-TKD.

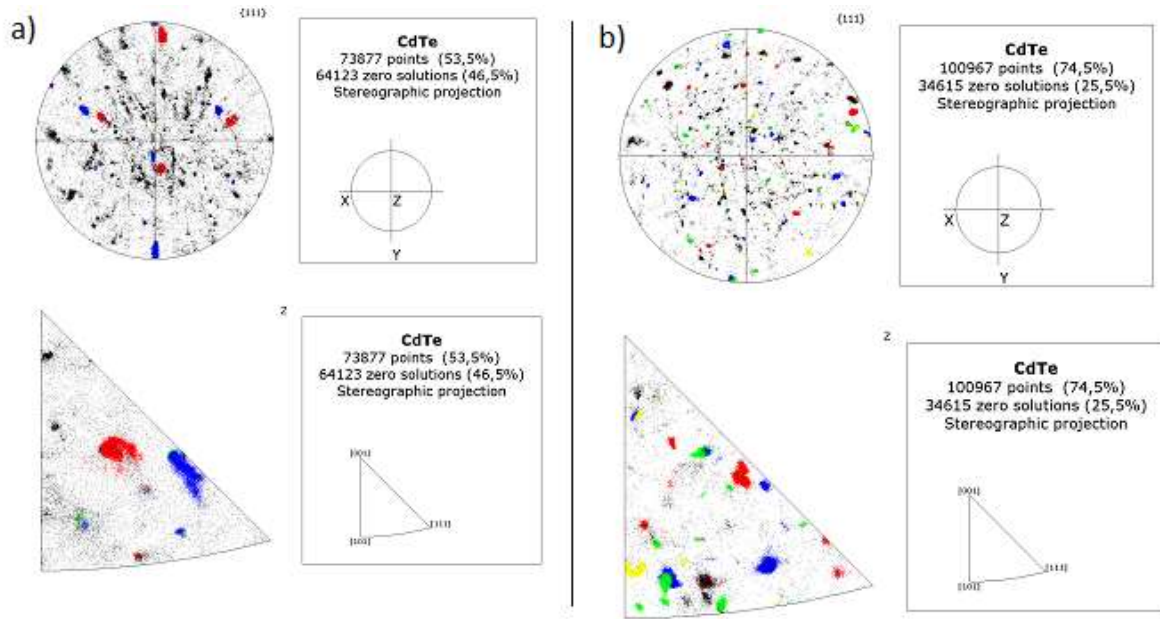


O processo de recozimento provoca o aumento do tamanho dos grãos ao longo da direção de crescimento do filme, evidenciando a existência de grão com orientações diferentes na interface, alguns deles crescendo até a superfície do filme.

3.9.3 Figuras de polo e de polo invertida obtidas por TKD

A figura 3.18 mostra as figuras de polo e de polo invertida obtidas para amostras 0h-TKD e 80h-TKD.

Figura 3.18 - Figura de polo e de polo invertida obtidas nas medidas (a) 0h-TKD e (b) 80h-TKD.



Apesar de não ser possível uma comparação direta entre estas medidas, uma vez que o aumento não é o mesmo (35.000x para amostra 0h-TKD e 25.000x para amostra 80h-TKD), observa-se através das figuras de polo invertida que a maioria dos grãos analisados na amostra sem recozimento possui direção cristalográfica (111). Na amostra com 80h de recozimento, embora ainda exista predominância da orientação (111), é possível observar alguns grãos de CdTe com outras orientações.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho estudou-se o efeito do tempo de recozimento em filmes de CdTe crescidos sobre substratos de Si (100) utilizando a técnica de epitaxia de paredes quentes. Todas as amostras foram produzidas utilizando os mesmos parâmetros: temperatura de crescimento de 250°C e tempo de crescimento de 4h, resultando em filmes com espessura média de 3,6 μm . O recozimento foi feito em vácuo a uma temperatura fixa de 350°C, sem retirar a amostra do sistema de crescimento, com tempo variando entre 75min e 120h.

As amostras foram caracterizadas por microscopia de força atômica, difração de raios X e difração de elétrons (EBSD e TKD), permitindo a investigação da morfologia da superfície e a estrutura cristalina. As medidas de difração de raios X mostram que todas as amostras investigadas podem ser descritas como um filme policristalino com forte orientação preferencial na direção (111). Longos tempos de recozimento provocam o aparecimento de picos de difração característicos de outras direções cristalográficas, embora com intensidade ainda muito pequena.

As imagens de AFM revelam que os filmes são formados por grãos cujo tamanho aumenta com o tempo de recozimento. Da mesma forma, a rugosidade das amostras aumenta, seguindo uma lei de potência ($w(t) \sim t^\tau$) caracterizada por um expoente de crescimento τ , cujo valor apresenta uma mudança abrupta de 0,1 para aproximadamente 1 para tempos de recozimento entre 20 e 40h. Esta variação no expoente τ , indica uma transição na dinâmica do processo de recozimento, dominado inicialmente por difusão superficial e depois por uma competição na qual algumas partes da superfície crescem mais rapidamente que as demais.

Não foi possível fazer as medidas de EBSD para as amostras com tempo de recozimento menor que 20h devido ao pequeno tamanho dos grãos e a rugosidade da superfície. Para as outras amostras, o aparecimento de grãos maiores, com superfícies mais planas, conforme observado por AFM, permitiu a realização das medidas de EBSD, que mostraram que os filmes apresentam textura do tipo fibra, com orientação preferencial (111), e confirmam que os grãos aumentam de tamanho com o tempo de recozimento. Para tempos longos o tamanho do grão atinge 2,5 μm . Tanto o EBSD quanto o TKD mostram que apesar da predominância da orientação (111), existe um aumento na densidade de grãos com outras orientações e o TKD mostra que este aumento ocorre a partir da interface entre o filme e o substrato de silício, devido ao crescimento dos grãos originados no processo de nucleação do filme.

Os resultados deste trabalho fornecem importantes informações sobre a dinâmica do processo de recozimento. Entretanto, indica também a necessidade de novas investigações. A espessura do filme, antes de iniciar o recozimento, e a temperatura de recozimento são parâmetros cuja influência na transição de fase, observada na dinâmica do processo de recozimento, deve ser estudada em detalhes. Além disso, o comportamento da morfologia da superfície em função do tempo e da temperatura de recozimento deveria ser investigado com mais cuidado em relação à possibilidade de seguir algum comportamento universal, como é comumente observado durante processos de deposição e corrosão de superfícies.

REFERÊNCIAS

- [1] LEAL, F. F.; **Estudo da rugosidade de filmes finos de CdTe crescidos sobre vidro e Si (111) por epitaxia de paredes quentes (HWE)**. 2005. Tese (Doutorado em Física Aplicada), Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2005.
- [2] MAJOR, J. D. *et al.* Control of grain size in sublimation-grown CdTe, and the improvement in performance of devices with systematically increased grain size. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 94, n.6, p. 1107–1112, jun. 2010.
- [3] YAN, Y. *et al.* Observation and first-principles calculations of buried wurtzite phases in zinc-blende CdTe thin films. **Applied Physics Letters**, vol. 77, n. 10, p. 1461–1463, set. 2000.
- [4] ENRÍQUEZ, J. P.; MATHEW, X. The effect of annealing on the structure of CdTe films electro-deposited on metallic substrates. **Journal of Crystal Growth**, vol. 259, n.3, p. 215-222, dec. 2003.
- [5] ROMEO, A. *et al.* Recrystallization in CdTe/CdS. **Thin Solid Films**, vol. 361-362, p. 420-425, fev. 2000.
- [6] ROGERS, K. D. *et al.* The structural changes in CdS-CdTe thin films due to annealing. **Journal of Electronic Materials**, vol. 28, p. 112-117, fev. 1999.
- [7] QI, B. *et al.* Effects of post deposition heat-treatment on morphology and microstructure of CdTe grown by electrodeposition. **Journal Electrochemical Society**, vol. 143, n.2, p. 517-523, fev. 1996.
- [8] FERREIRA, S. O. *et al.* Characterization of CdTe thin films grown on glass by hot wall epitaxy. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, vol. 36, n.2, p. 317-319, jun. 2006.
- [9] SAUCEDO, E. *et al.* CdTe polycrystalline films for x-ray digital imaging applications. **Thin Solids Films**, vol. 471, n. 1-2, p. 304-309, jan. 2005.
- [10] ROYER, L. **Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle des cristaux d'espèces différentes**. 1928. Tese. Faculté des Sciences, Université de Strasbourg, France.
- [11] BECHSTEDT, F.; ENDERLEIN, R. **Semiconductor surfaces and interfaces: their atomic and electronic structures**. Berlim: Akademie Verlag, 1988. 441 p.
- [12] HOWER, J. M. **Interfaces in materials: Atomic Structure, Thermodynamics and Kinetics of Solid–Vapor, Solid–Liquid and Solid–Solid Interfaces**. 1 ed. Nova York: Wiley-Blackwell, 1997. 544 p.
- [13] HERMAN, M. A.; SITTER, H. **Molecular beam epitaxy: Fundamental and current status**. 2 ed. Berlim: Springer, 1996. 453 p.
- [14] HERMAN, M. A.; RITCHER W.; SITTER, H. **Epitaxy: physical principles and technical implementation**. Springer, 2004. 525 p.
- [15] BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. **Atomic force microscope**. 1986, Physical Review Letters, vol. 56. 930 p.
- [16] ZANETTE, S. I. **Introdução à microscopia de força atômica**. 2010, Editora livraria da física. Coleção CBPF, vol. 8, 112 p.

- [17] MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. UFSC. Disponível em http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf, acesso em agosto de 2015.
- [18] ENGLER, O.; RANDLE, V. **Introduction to texture analysis: microtexture, microtexture, and orientation mapping**. 2 ed. Nova York: CRC Press. 490 p.
- [19] BARRET, C. S.; MASSALSKI, T. B. **Structure of metals: crystallographic methods, principles and data**. 3 ed. Nova York, McGraw-Hill, 1980. 650 p.
- [20] VENABLES, J. A.; HARLAND, C. J. Electron back-scattering patterns - A new technique for obtaining crystallographic information in the scanning electron microscope. **Philosophical Magazine**. vol. 27, p. 1193-1200, 1973.
- [21] REIMER, L. **Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis**. 2 ed.. Chicago: Springer, 2010. 544 p.
- [22] RANDLE, V. **Microtexture determination and its applications**. 2 ed. Londres: Institute of Materials, Minerals and Mining, 2003. 138 p.
- [23] WRIGHT, S. I.; ADAMS, B. I. Automatic-analysis of electron backscatter diffraction patterns. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 23. p. 759 - 767, 1992.
- [24] KUNZE, K. *et al.* Advances in automatic EBSD single orientation measurements. **Texture and Microstructure**, vol. 20, p. 41 - 54, 1993.
- [25] WRIGHT, S. I. *et al.* Introduction and comparison of new EBSD post-processing methodologies. **Ultramicroscopy**, vol. 159, p. 81 - 94, 2015.
- [26] DINGLEY, D. Progressive steps in the development of electron backscatter diffraction and orientation imaging microscopy. **Journal of microscopy**, v. 213, p. 212 - 224, 2004.
- [27] SCHWARTZ, A.J. *et al.* **Electron backscatter diffraction in materials science**. 2 ed. Springer Science e Business Media, 2009. 403 p.
- [28] CHEN, D.; KUO, J. C.; WU, W. T. Effect of microscopic parameters on EBSD spatial resolution. **Ultramicroscopy**, vol. 111, n. 9-10, p. 1488-1494, out. 2011.
- [29] HUMPHREYS, F. J. Characterization of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD). **Scripta materialia**, vol. 51, n.8, p. 771-776, out. 2004.
- [30] TRIMBY, P. W. Orientation mapping of nanostructured materials using transmission Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope. **Ultramicroscopy**, vol. 120, p. 16-24, set. 2012.
- [31] TRIMBY, P. W. *et al.* Characterizing deformed ultrafine-grained and nanocrystalline materials using transmission Kikuchi diffraction in a scanning electron microscope. **Acta materialia**, vol. 62, p. 69-80, jan. 2014.
- [32] SNEDDON, G. C.; TRIMBY, P. W. e CAIMEY, J. M. Transmission Kikuchi diffraction in a scanning electron microscope: a review. **Materials science and engineering: R**, vol. 110, p. 1-12, dez. 2016.
- [33] SOUZA, M. S. *et al.* Determinação da microtextura de filmes finos e fotovoltaicos de CdTe em um microscópio eletrônico de varredura usando EBSD. **Revista Materia**, vol. 5, n. 2, 2001.
- [34] MOUTINHO, H. R. *et al.* Electron backscatter diffraction of CdTe thin films: effects of CdCl₂ treatment. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, vol. 26, p. 1068-1073, jan. 2008.

- [35] NOWELL M. M., *et al.* Characterization of sputtered CdTe thin films with electron backscatter diffraction and correlation with device performance. **Microscopy and Microanalysis**, vol. 21, n.4, p. 927–935, ag. 2015.
- [36] BASOL, B. M. Processing high efficiency CdTe solar cells. **International Journal of Solar Energy**. vol. 12, p. 2 - 4, jan. 1992.
- [37] DHARMADASA, I. M. Review of the CdCl₂ treatment used in CdS/CdTe thin film solar cell development and new evidence towards improved understanding. **Coatings**, vol. 4, p. 282-307, abril 2014.
- [38] McCANDLESS, B. E.; MOULTON, L. V.; BIRKMIRE, R. W. Recrystallization and sulfur diffusion in CdCl₂ treated CdTe/CdS thin films. **Progress in Photovoltaics**, vol. 5, n. 4, p. 249-260, 1997.
- [39] MOUTINHO, H. R. *et al.* Studies of recrystallization of CdTe thin films after CdCl₂ treatment. *In Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997, Anaheim, C.A., U.S.A., 1997, p. 431-434.
- [40] C. LI, Y. WU, *et al.* Grain-boundary-enhanced carrier collection in CdTe solar cells. **Physical Review Letters**, n. 112, n. 15, abril 2014.
- [41] MOSELEY, J. *et al.* Cathodoluminescence analysis of grain boundaries and grain interiors in thin-film CdTe. **IEEE Journal Photovoltaic**, vol. 4, n. 6, p. 1671 - 1679, nov. 2014.
- [42] BARNARD, E. S. *et al.* 3D lifetime tomography reveals how CdCl₂ improves recombination throughout CdTe solar cells. **Advanced Materials**, vol. 29, n. 3, jan. 2017.
- [43] NOWELL, M. M., *et al.* The correlation of performance in CdTe photovoltaics with grain boundaries. *In 19th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits*, 2012, Singapore, 2012, p. 1-7.
- [44] LI, X. *et al.* Enhanced performance of CdS/CdTe thin-film devices through temperature profiling techniques applied to close-spaced sublimation deposition. *In Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1996, Washington, DC, USA, 1996, p. 933-936.
- [45] MAJOR J. D., *et al.* Control of grain size in sublimation-grown CdTe, and the improvement in performance of devices with systematically increased grain size. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 94, n. 6, p. 1107–1112, jan. 2010.
- [46] LUSCHITZ J., *et al.* CdTe thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance. **Thin Solid Films**, vol.517, n. 7, p. 2125–2131, fev. 2009.
- [47] ROSE, D. H., *et al.* The role of oxygen in CdS/CdTe solar cells deposited by close-spaced sublimation. *In Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1996, Washington, DC, USA, 1996, p. 777-780.
- [48] KOREVAAR, B. A., *et al.* Role of oxygen during CdTe growth for CdTe photovoltaic devices. **Progress in Photovoltaics**, vol. 22, n. 10, p. 1040–1049, out. 2014.
- [49] GESSERT, T. A., *et al.* Research strategies toward improving thin-film CdTe photovoltaic devices beyond 20% conversion efficiency. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 119, p. 149–155, dez. 2013.
- [50] MAJOR, J. D.. Grain boundaries in CdTe thin film solar cells: a review. **Semiconductor Science and Technology**, vol. 31, n. 9, set. 2016.

- [51] BARABASI, A. -L., STANLEY, H. E. **Fractal concepts in surface growth**. Cambridge university press, 2002. 388 p.
- [52] SUN, T., GUO, H., GRANT, H.. Dynamics of driven interfaces with a conservation law. **Physical Review A**, vol. 40, n. 11, p. 6763-6766, dez. 1989.
- [53] DROTAR, J. T., ZHAO, Y. P., LU, T. M. WANG, G. C.. Surface roughening in shadowing growth and etching in 2+1 dimensions. **Physical Review B**, vol. 62, n. 3, p. 2118-2125, jul. 2000.
- [54] DURR, A. C., *et al.* Rapid roughening in thin film growth of an organic semiconductor (diindenoperylene). **Physical Review Letters**, vol. 90, n. 1, jan. 2003.
- [55] ALLEN, S. M., CAHN, J. W.. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening. **Acta Metallurgica**, vol. 27, n. 6, p. 1085-1095, jun. 1979.
- [56] van der DRIFT, A.. Evolutionary selection: a principle governing growth orientation in vapour deposited layers. **Philips Research Reports**, vol. 22, p. 267-288, 1967.
- [57] THIJSSSEN, J. M.. Simulations of polycrystalline growth in 2+1 dimensions. **Physical Review B**, vol. 51, n. 3, p. 1985-1988, jan. 1995.
- [58] RIBEIRO, I. R. B., *et al.* Low temperature growth of high quality CdTe polycrystalline layers. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 40, n. 15, p.4610-4613, ag. 2010.