

TATIANA ESTORANI DE FARIA

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO CRESCIMENTO
EPITAXIAL DE CDTE SOBRE SI(111)

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2008

TATIANA ESTORANI DE FARIA

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO CRESCIMENTO EPITAXIAL DE CdTe
sobre Si (111)**

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

APROVADA: 31 de julho de 2008.

Prof. Sukarno Olavo Ferreira
(Co-orientador)

Prof. Maximiliano Luis Munford

Prof^ª Sidiney Geraldo Alves

Prof. Nemésio Matos de Oliveira Matos

Prof. Silvio da Costa Ferreira Junior
(Orientador)

Ao meu orientador,
Silvio da Costa Ferreira Jr.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a vida.

Aos meus pais, Altamir e Maria Elena, pelo amor, carinho e apoio e por estarem sempre presentes.

Às minhas irmãs e amigas, Laís e Monise, por todos os momentos alegres e tristes divididos.

Aos familiares, pela torcida, em especial tio Táta, tia Dayse, Fernanda, Luciana e Nete.

Ao Júlio, meu amor, por sempre me alegrar quando estou triste, por me amar tanto e fazer minha vida mais feliz.

Ao Prof. Silvio, meu orientador, por toda a ajuda, atenção e paciência.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física, especialmente Prof. Sukarno, Sueli e Luiza, pela boa-vontade em ajudar.

A Vanessa, Acácia, Marina e Paula, amigas de todas as horas.

Ao Coral da UFV, por todos os momentos de descontração, amizade e alegria.

A CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro, através de bolsa e financiamento de projetos e computadores e à Universidade Federal de Viçosa.

BIOGRAFIA

TATIANA ESTORANI DE FARIA, filha de Maria Elena Tassar Estorani de Faria e Altamir Vidal de Faria, nasceu em Varginha, Minas Gerais, em 06 de setembro de 1983. Mudou-se para Viçosa em 1998, onde cursou o ensino médio no Colégio Universitário - COLUNI. Ingressou em 2001 no curso de Física na Universidade Federal de Viçosa, onde formou-se bacharel em Julho de 2005 e iniciou o mestrado em Física Computacional, concluído em Julho de 2008. Atualmente cursa Medicina na Universidade Federal de Minas Gerais, em Belo Horizonte.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO	1
1 Conceitos fundamentais no crescimento de filmes finos	4
1.1 Métodos de crescimento	6
1.1.1 O crescimento por HWE	8
1.2 Processos cinéticos na dinâmica de crescimento epitaxial	9
1.3 Superfícies auto-afins	12
1.4 Exemplos de crescimento e caracterização de filmes finos	15
2 Modelos teóricos	20
2.1 Modelo de Ferreira e Ferreira	26
3 Modelo e resultados em $1 + 1d$	31
3.1 Análise de escala	31

3.2 Modelo modificado	36
4 Modelo e resultados em $2 + 1d$	38
5 Conclusões	47
Bibliografia	49

LISTA DE FIGURAS

1.1	Diferentes planos numa rede cúbica	5
1.2	Esboço do sistema de crescimento para HWE	9
1.3	Processos envolvidos na dinâmica de crescimento	10
1.4	Modos de crescimento	11
1.5	Exemplo de função auto-afim	13
1.6	Gráfico $W \times t$	14
1.7	Resultados experimentais para o expoente de Hurst	16
1.8	Variação da morfologia de pontos quânticos em função da temperatura	18
1.9	Resultados experimentais para distribuição de pontos	18
2.1	Morfologias geradas por diferentes modelos	23
2.2	Processos envolvidos - Modelo de Ferreira e Ferreira	28
2.3	Perfis obtidos - Modelo de Ferreira e Ferreira	29
2.4	Distribuição de alturas no modelo de Ferreira e Ferreira	30
2.5	Distribuição de diâmetros no modelo de Ferreira e Ferreira	30
3.1	Janelas de diferentes tamanhos	31
3.2	Perfis para tempos longos	33

3.3	Evolução da rugosidade com o tempo	34
3.4	Evolução da rugosidade para diferentes tamanhos	34
3.5	Evolução das rugosidades baixas	35
3.6	Evolução das rugosidades altas	35
3.7	Varição de β com a temperatura - modelo modificado	36
3.8	Varição de W com o tempo - modelo modificado	37
4.1	Rede triangular	39
4.2	Distribuição de alturas e tamanhos	39
4.3	Comparação entre diferentes tamanhos de rede	40
4.4	Distribuição de alturas incluindo monômeros	41
4.5	Distribuição de alturas excluindo monômeros	41
4.6	Distribuição de tamanhos	42
4.7	Morfologias obtidas	43
4.8	Morfologias obtidas com barreira $ \Delta h $	43
4.9	Distribuição de tamanhos com barreira $ \Delta h $	44
4.10	Tamanho e número médio em função da temperatura	44
4.11	Tamanho e número médio de ilhas com barreira $ \Delta h $	45
4.12	Crescimento sobre substrato de CdTe	45

RESUMO

FARIA, Tatiana Estorani de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2008.
Simulação computacional do crescimento epitaxial de CdTe sobre Si(111).
Orientador: Silvio da Costa Ferreira Junior. Co-Orientadores: Sukarno Olavo Ferreira e Ismael Lima Menezes-Sobrinho

Muitas aplicações para o CdTe têm sido propostas no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de baixo custo e alta eficiência, como células solares e detectores de raios X e raios gama. Particularmente a técnica Epitaxia de Paredes Quentes (*Hot Wall Epitaxy* - HWE) de crescimento de filmes finos tem sido usada no departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa em vários experimentos [1,2]. Recentemente foi proposto por Ferreira e Ferreira [3] um modelo para este crescimento que inclui a difusão e evaporação governadas por configurações microscópicas locais. Este modelo descreve a formação de pontos quânticos de CdTe sobre Si por HWE, processo que segue o modo de crescimento Volmer-Weber. Neste trabalho, estudamos o comportamento do modelo citado para tempos longos, o que não foi apresentado no trabalho original; propomos uma modificação para tornar a difusão simétrica, e estendemos o modelo para duas dimensões, utilizando uma rede triangular para representar o substrato de Si(111).

Os resultados apresentados mostram que o modelo proposto, com pequenas modificações, descreve qualitativamente os experimentos de crescimento de CdTe sobre Si(111). Observou-se em uma dimensão que os expoentes dependem da temperatura, em concordância com Ferreira, Ribeiro, *et al.* [4]. Em duas dimensões, observou-se a formação de ilhas mesmo para apenas uma monocamada depositada, de acordo com o modo de Volmer-Weber observado experimentalmente. Para o número de ilhas em função da temperatura, observou-se dois regimes diferentes, um deles compatível com os resultados experimentais de Ferreira, Paiva, *et al.* [1].

ABSTRACT

FARIA, Tatiana Estorani de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2008.

Computer simulations of CdTe on Si(111) epitaxial growth. Adviser: Silvio da Costa Ferreira Junior. Co-advisers: Sukarno Olavo Ferreira and Ismael Lima Menezes-Sobrinho

Several applications of CdTe have been proposed in the development of low cost and high-efficient electronic devices such as solar cells, gamma and X-ray nuclear detectors. Particularly, the Hot Wall Epitaxy (HWE) method for thin films growth has been used in several experiments at Universidade Federal de Viçosa [1, 2]. Recently, a model was proposed by Ferreira and Ferreira [3] to study this kind of growth, including diffusion and desorption governed by local microscopic configurations. This model describes the formation of CdTe quantum dots on Si substrates using HWE, which obeys the Volmer-Weber growth mode. In this work, we analyze the scaling behavior of such model for long deposition time, not previously considered; we propose a change in the model in order to achieve the diffusion between terraces symmetry. Finally, we extended the model to 2+1 dimensions, using a triangular lattice that represents the Si(111) substrate.

The presented results show that this proposed model, with some changes, can qualitatively describe the experiments of CdTe epitaxial growth on Si(111). In one dimension we observed a dependence of the growth exponent with temperature, in agreement with Ferreira, Ribeiro, *et al.* [4]. In two dimensions, island formation was observed, even for just one monolayer of deposited material, following the Volmer-Weber growth mode experimentally observed. Examining the number of islands as a function of the temperature, we found two different growth regimes, one of them compatible with the experimental results of Ferreira, Paiva, *et al.* [1].

INTRODUÇÃO

Filmes finos semicondutores têm um vasto campo de utilizações, como células solares, detectores de raios-X, raios-gama e infravermelho, além de dispositivos eletrônicos como chips e transistores. Vários materiais são utilizados na fabricação desses filmes, entre eles podemos citar GaAs, InAs, InP, GaN, Si, Ge, ZnSe, CdSe, ZnTe, PbTe, PbSe [5]. O grupo de Ciências de Materiais da Universidade Federal de Viçosa tem no CdTe o principal componente de estudo, devido a sua fácil obtenção, evaporação congruente e produção de filmes de boa qualidade. Existem várias técnicas disponíveis para obtenção desses filmes, como *Closed Space Sublimation* - CSS, *Liquid Phase Epitaxy* - LPE, *Molecular Beam Epitaxy* - MBE e *Hot Wall Epitaxy* - HWE, cada uma com suas vantagens e desvantagens, de acordo com o tipo de substrato utilizado, o tipo de camada pretendido e as características a serem estudadas. Em particular, a técnica HWE tem sido usada em vários experimentos realizados no Departamento de Física desta universidade [1, 2].

A técnica HWE consiste em um processo de evaporação onde um colimador aquecido dirige o vapor da fonte para o substrato. Esta técnica tem muitas vantagens, como reduzir o desperdício de material, baixo custo, facilidade de operação, boa qualidade das camadas crescidas e taxas de crescimento relativamente altas. Sua

principal desvantagem é que ela só pode ser aplicada usando como fonte compostos que evaporam congruentemente, ou seja, a molécula não sofre dissociação ao evaporar. Este é o caso do CdTe na faixa de temperatura e pressão utilizadas.

Modelos computacionais são muito usados para entender melhor a dinâmica do processo de crescimento e as características da camada obtida [6–9]. Tais modelos incorporam os fatores que influenciam o crescimento, como por exemplo o tipo de substrato, a temperatura e pressão durante o crescimento, a taxa de deposição, a difusão e reevaporação de partículas do substrato, o tamanho do sistema e o tempo de crescimento.

Esses modelos permitem a análise estatística de um grande número de amostras e de longos tempos de crescimento, muitas vezes não praticáveis em laboratório. Permitem também a observação imediata dos efeitos causados pela alteração de parâmetros cujo controle não é permitido experimentalmente.

Nessa dissertação estudamos modelos computacionais para o crescimento de filmes de CdTe em substratos de Si com orientação (111), propondo uma extensão do modelo proposto por Ferreira e Ferreira [3]. Além das simulações de tempos longos que não foram apresentadas no trabalho original, apresentamos simulações do modelo em 2+1 dimensões, em redes triangulares que simulam a superfície *fcc* do substrato de Si(111). Os expoentes de crescimento e de rugosidade e o tamanho e o número de ilhas de CdTe são os aspectos utilizados para caracterização do crescimento.

Incluimos uma pequena, porém essencial, modificação nesse modelo: a barreira de potencial para a difusão entre diferentes camadas é, agora, simétrica em contraste com o modelo original que considera apenas barreiras para partículas que sobem

terraços.

A estrutura do texto é a seguinte: no capítulo 1 apresentamos os conceitos fundamentais no crescimento de filmes finos, na seção 1.1 são citados varios métodos de crescimento, dando ênfase à deposição de CdTe por HWE na seção 1.1.1, na seção 1.3 apresentamos as relações utilizadas para caracterização, exemplificando na seção 1.4 com experimentos de medida de rugosidade e de investigação de pontos quânticos encontrados na literatura. O capítulo 2 apresenta alguns modelos teóricos tradicionais e o modelo de Ferreira e Ferreira, no qual uma expressão de Arrhenius é usada para determinar a taxa de evaporação e de difusão como funções da temperatura, como originalmente publicado. No capítulo 3 descrevemos as modificações e os resultados obtidos em 1+1d e no capítulo 4 o modelo e os resultados em 2+1d.

Capítulo 1

Conceitos fundamentais no crescimento de filmes finos

Semicondutores são materiais com condutividade elétrica intermediária entre os condutores (metais) e os isolantes. A diferença entre um material isolante e um condutor é que no estado fundamental de um isolante não existem níveis de energia parcialmente preenchidos e existe um *gap* de energia entre o último nível completamente ocupado e o próximo nível. Em um metal, níveis parcialmente preenchidos estão sempre presentes.

Todo sólido com *gap* de energia é isolante a temperatura nula, contudo, para $T > 0$ excitações térmicas podem promover elétrons do último nível ocupado (banda de valência) para o primeiro nível vazio (banda de condução), o que torna tanto a banda de valência quanto a banda de condução parcialmente preenchidas e, consequentemente, o material comporta-se como um condutor, e, por isso, sua condutividade aumenta com a temperatura. Geralmente os materiais semicondutores tem *gap*

de energia menor que 2 eV [10].

Os semicondutores podem ser elementos puros, como silício e germânio, ou compostos, como AlAs, GaAs, CdTe. Os mais estudados são cristais, ou seja, seus átomos seguem um arranjo cristalino altamente ordenado, formando uma rede, na qual a distância média entre os átomos, o parâmetro de rede, é a mesma em todo o cristal. Célula primária é a menor unidade que pode ser repetida para formar a rede. Numa rede cúbica, planos diferentes podem ser considerados, formando arranjos triangulares, hexagonais, entre outros. Um plano pode ser descrito por um conjunto de três números, os índices de Miller. Para encontrá-los, define-se eixos com origem num dos vértices do cubo e toma-se os pontos em que o plano intercepta os eixos (a, b, c) ; os índices de Miller são dados pelo inverso desses valores, $(\frac{1}{a}, \frac{1}{b}, \frac{1}{c})$, multiplicados por um fator comum se necessário para obter-se números inteiros, como exemplificado na figura 1.1 [14].

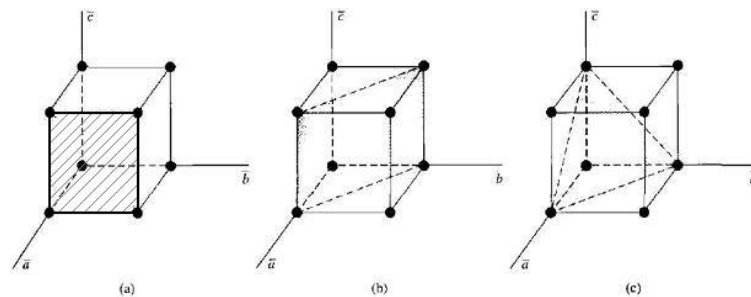


Figura 1.1: Diferentes planos numa rede cúbica. (a) intercessão com os eixos: $(1, \infty, \infty)$, plano $\{1,0,0\}$ (b) intercessão: $(1, 1, \infty)$, plano $\{1,1,0\}$ (c) intercessão $(1,1,1)$, plano $\{1,1,1\}$

1.1 Métodos de crescimento

Os semicondutores são muito utilizados em aplicações optoeletrônicas, como lasers e detectores, transistores e LED's. O método de crescimento influencia as propriedades do semicondutor obtido; alguns métodos facilitam a obtenção de camadas mais homogêneas, de alta qualidade e pureza; outros permitem a dopagem com outros compostos, alterando propriedades elétricas. Hoje há técnicas com precisão para depositar apenas uma camada atômica, permitindo a obtenção de pontos quânticos.

O ponto inicial do estudo de dispositivos semicondutores foi o crescimento de *bulks*, peça bruta de grande volume que precisa ser fatiada. Essas técnicas permitem grande pureza, porém não possuem a flexibilidade necessária para permitir variação na composição ou heterogeneidade de estruturas, por isso são muito utilizados como substratos para a epitaxia, que consiste em realizar o crescimento de uma camada sobre um substrato, obtendo-se filmes finos.

A epitaxia pode ser do tipo homoepitaxia ou heteroepitaxia. Na homoepitaxia, o material a ser depositado é o mesmo do substrato, já na heteroepitaxia têm-se materiais diferentes; nesse caso, para crescer cristais é necessário utilizar materiais cujos parâmetros de rede sejam próximos, pois as camadas crescidas acompanham o arranjo cristalino do substrato e a diferença no parâmetro de rede e no coeficiente de dilatação cria uma tensão na camada crescida que pode levar a defeitos.

Várias técnicas de crescimento epitaxial foram desenvolvidas. Uma delas é a Epitaxia de Fase Líquida (*Liquid Phase Epitaxy* - LPE), que consiste no resfriamento de uma solução super-saturada, em contato com um substrato. O resfriamento abaixa

a solubilidade e provoca a deposição. Suas vantagens são o baixo custo, altas taxas de deposição e simplicidade do sistema. Ainda é utilizada mas vem perdendo espaço devido a pouca uniformidade, impossibilidade de crescer camadas com poucos átomos de espessura e alta rugosidade da interface.

Podemos citar também a Epitaxia de Fase Vapor (*Vapour Phase Epitaxy* - VPE), na qual os metais são evaporados e o fluxo de gás é resfriado pelo gradiente de temperatura entre a fonte e o substrato sobre o qual ocorre a solidificação. Uma das vantagens é a possibilidade de crescer várias amostras ao mesmo tempo, outra é a facilidade de se introduzir um composto para dopagem. As desvantagens são a falta de regularidade das camadas crescidas, dificultando o crescimento de estruturas como poços quânticos e super-redes.

Outra técnica muito importante é a Epitaxia por Feixe Molecular (*Molecular Beam Epitaxy* - MBE), na qual um feixe de átomos ou moléculas é dirigido para o substrato. A deposição ocorre em um ambiente de alto vácuo e resfriado, para que outros gases como CO₂ e H₂O não interfiram. Esta técnica é extremamente versátil, pois podem ser usados vários feixes, cada um com um obturador, permitindo facilmente controlar a espessura da camada, alternar de um material para outro ou utilizar um composto para dopagem. O crescimento é lento, mas isso permite maior precisão no controle do crescimento. O substrato geralmente sofre rotação contínua para que o crescimento seja uniforme. Nessas condições, o crescimento ocorre longe do equilíbrio termodinâmico e é governado por processos cinéticos locais como difusão na superfície e evaporação. A principal vantagem da técnica MBE é permitir o acompanhamento do crescimento *in situ*. Várias técnicas de caracterização das amostras crescidas podem

ser utilizadas, como métodos de difração de elétrons e espectroscopia. A desvantagem é o alto custo devido ao sistema de vácuo exigido.

Destacamos também a Epitaxia de Paredes Quentes (*Hot Wall Epitaxy* - HWE), a técnica usada nos experimentos que pretendemos modelar e que, por isso, será descrita com mais detalhes na subseção seguinte.

1.1.1 O crescimento por HWE

A técnica HWE consiste em um processo de evaporação onde um colimador aquecido dirige o vapor da fonte para o substrato. Esta técnica tem muitas vantagens, como reduzir o desperdício de material, baixo custo, facilidade de operação, boa qualidade das camadas crescidas e taxas de crescimento relativamente altas. Sua principal desvantagem é que ela só pode ser aplicada usando como fonte compostos que evaporam congruentemente, ou seja, a molécula não sofre dissociação ao evaporar. Este é o caso do CdTe na faixa de temperatura e pressão utilizadas.

O sistema de crescimento consiste em dois fornos com controladores de temperatura independentes, um para o substrato e um para a fonte, como ilustrado na figura 1.2. A temperatura da fonte controla a taxa de evaporação e a do substrato interfere na qualidade das camadas crescidas.

O material a ser evaporado é colocado numa ampola de quartzo dentro do forno da fonte. O sistema é completado por um obturador, que protege o substrato até que os fornos atinjam as temperaturas ideais, que, para o equipamento disponível na UFV, podem ser escolhidas na faixa de 150 a 500°C para o substrato e 400 a 600°C para a fonte, o que proporciona uma boa taxa de evaporação de CdTe. Antes

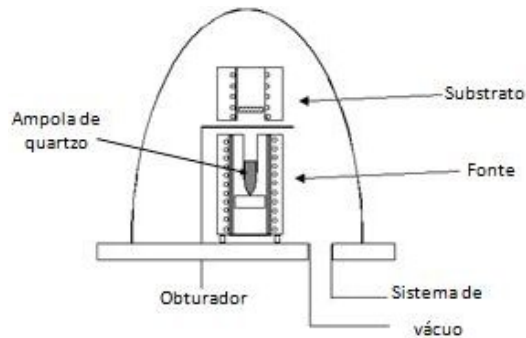


Figura 1.2: Esquema do sistema de crescimento para HWE, mostrando os dois fornos independentes para o substrato e a fonte, o obturador para controle do tempo de deposição e a ampola que contém o material a ser evaporado. O sistema de crescimento deve estar acoplado a um sistema de vácuo.

do crescimento, o substrato sofre um pré-aquecimento, a uma temperatura mais alta que aquela escolhida para o crescimento, retirando assim impurezas que podem estar depositadas no substrato ou no sistema. Após o pré-aquecimento, a temperatura do substrato deve baixar até o valor escolhido. Quando as temperaturas se estabilizam, o obturador é aberto, espera-se o tempo de crescimento desejado e fecha-se o obturador. Todo esse processo ocorre no vácuo, de 5×10^{-6} a 2×10^{-7} Torr, isto evita que impurezas do ambiente se depositem na camada durante o crescimento [11, 12].

1.2 Processos cinéticos na dinâmica de crescimento epitaxial

Para técnicas como MBE e HWE, o crescimento ocorre longe do equilíbrio termodinâmico e é governado por processos dinâmicos que ocorrem principalmente na interface material/vapor.

A figura 1.3 mostra os principais processos envolvidos na dinâmica de cresci-

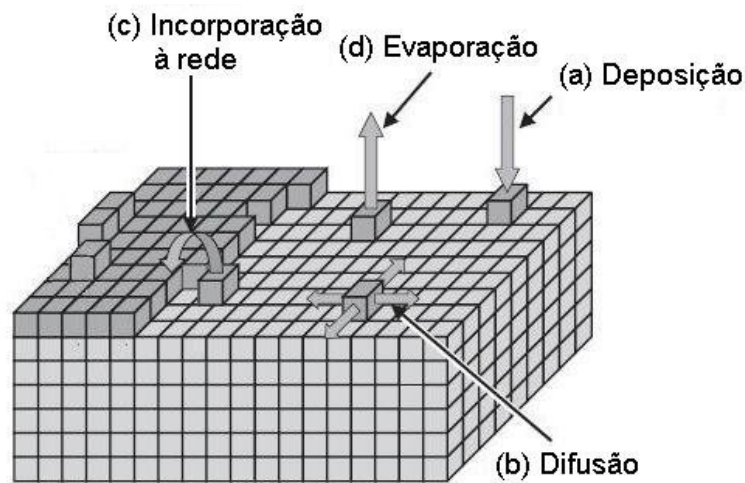


Figura 1.3: Principais processos envolvidos na dinâmica de crescimento epitaxial, adaptada de [5].

mento epitaxial: (a) a adesão de uma partícula do feixe que colide com a superfície; (b) a difusão de uma partícula da superfície para um sítio vizinho, que pode estar no mesmo plano ou num plano com altura diferente; (c) a incorporação de uma partícula a uma camada, num sítio com um número de ligações suficiente; (d) a evaporação de uma partícula da superfície. A ocorrência da difusão e da evaporação requer uma energia de ativação e por isso dependem da temperatura do sistema, da energia de ligação e do número de ligações entre as partículas, entre outros fatores. Podem ocorrer também processos como interdifusão (troca de partículas entre diferentes camadas), que são irrelevantes para as simulações estudadas nessa dissertação.

Estes processos influenciam a qualidade das camadas crescidas e podem levar à formação de ilhas ao invés de monocamadas lisas. Em geral, o crescimento pode ser classificado em três modos, ilustrados na figura 1.4. O modo de Franck Van de Merwe é o crescimento sem formação de ilhas, também chamado de camada após camada; é mais facilmente obtido na homoepitaxia, quando não há diferença nos parâmetros

de rede do substrato e do material depositado. No modo de Stranski-Krastanov, se formam uma ou mais camadas completas que acumulam energia, geralmente devido à deformação elástica. A liberação desta energia pode levar à formação das ilhas; a camada formada antes das ilhas é chamada *wetting layer*. Finalmente, no modo de Volmer-Weber, as ilhas se formam diretamente sobre o substrato, sem a formação da *wetting layer* [8,9].

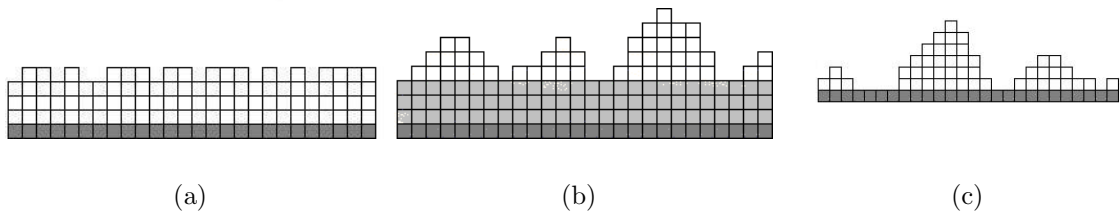


Figura 1.4: Ilustração dos modos de crescimento (a) Modo de Franck Van der Merwe (b) Modo de Stranski-Krastanov e (c) Modo de Volmer-Weber, a camada cinza representa o substrato e a cinza-claro, a *wetting layer*

Estes modos de crescimento foram originalmente definidos para processos ocorrendo próximos do equilíbrio termodinâmico, como LPE e VPE. Essa classificação, porém, tem sido utilizada para descrever morfologias encontradas em processos longe do equilíbrio, nos quais não é possível distinguir totalmente entre as contribuições locais e os fatores dinâmicos, como a difusão.

Após o crescimento dos filmes, é necessário caracterizá-los em vários aspectos. Experimentos têm sido feitos para determinação da resistência elétrica, espectro de transmissão e absorção, morfologia da superfície e mais recentemente a investigação do crescimento de pontos quânticos. Na próxima seção descrevemos algumas das

medidas usadas nos experimentos de crescimento de CdTe e na seção 1.4 mostramos alguns resultados experimentais encontrados.

1.3 Superfícies auto-afins

Conceitos de geometria fractal têm sido usados para caracterizar as estruturas originadas pelo crescimento longe do equilíbrio, que é o caso dos métodos de crescimento anteriormente apresentados. Uma superfície auto-afim é aquela que permanece estatisticamente invariante sob transformações de escala que envolvem fatores de escala diferentes na direção paralela à superfície e na perpendicular a ela. No caso unidimensional, com a altura descrita por $h(x)$, a transformação de escala de uma função auto-afim tem a forma

$$h(x) \Rightarrow b^{-H}h(bx) \quad (1.1)$$

em que b é o fator de escala e H é o expoente de Hurst ou de rugosidade local que caracteriza a superfície. Em outras palavras, se a coordenada x for reescalada por um fator arbitrário b , a reescala da altura h por um fator b^H levará a um perfil com as mesmas propriedades estatísticas da superfície original. Quando $H = 1$ o fator de escala é o mesmo nas duas direções e a superfície é chamada *auto-similar*. Na figura 1.5 é mostrado um exemplo de uma função auto-afim. Usamos um passeio aleatório unidimensional com passos unitários de igual chance para a direita e esquerda. Esse sistema possui solução exata com expoente $H = \frac{1}{2}$ [6].

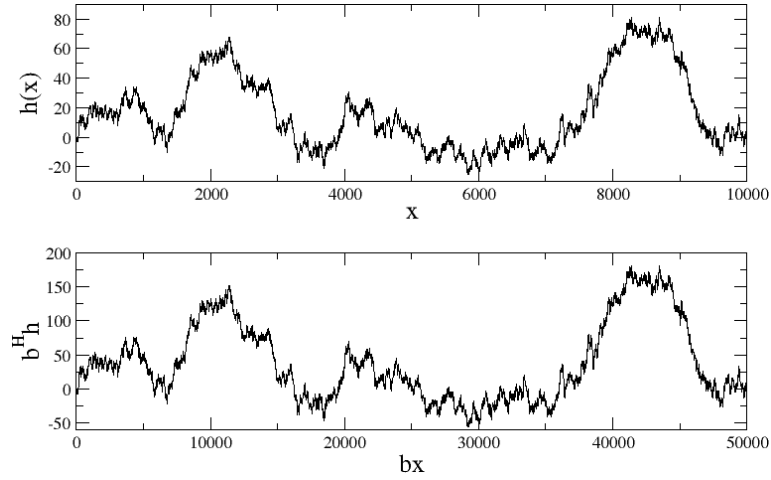


Figura 1.5: Perfil gerado para um passeio aleatório 1d para o qual o expoente de Hurst é $H = \frac{1}{2}$. Nessa figura foi usado $b = 5$.

Esta transformação pode ser estendida para incluir a dependência temporal na dinâmica de crescimento de superfícies auto-afins, tornando-se

$$h(x, t) \rightarrow b^{-H} h(bx, b^z t) \quad (1.2)$$

que define o expoente dinâmico z . Aqui, t é o tempo de deposição, normalmente proporcional à espessura do filme.

Para estudar a morfologia da superfície, uma das medidas utilizadas é a rugosidade, ou espessura da interface, que é definida como o desvio padrão em relação à altura média. Para sistemas discretos, com L sítios, temos:

$$W(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2} \quad (1.3)$$

em que h é a altura do sítio, i representa cada sítio e t é o tempo.

Para superfícies auto-afins, as características medidas obedecem a leis de es-

cala simples, que permitem relacionar quantidades e expoentes aparentemente independentes. Para tempos suficientemente curtos ou sistemas suficientemente grandes, a rugosidade aumenta com o tempo seguindo uma lei de potência:

$$W(t) \sim t^\beta \quad (1.4)$$

na qual β é o expoente de crescimento. Após um tempo suficientemente longo, a rugosidade satura, caso exista correlação lateral no sistema e seu tamanho seja finito, tornando-se aproximadamente constante, como exemplificado no gráfico 1.6 [6].

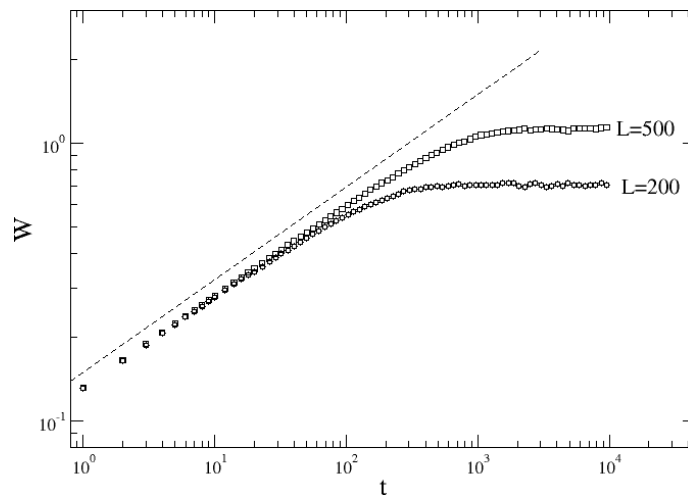


Figura 1.6: Gráfico $W \times t$ apresentando saturação devido à correlação lateral, gerado para o modelo de deposição com restrição de altura (KK), em 1+1d, e mostrando dois diferentes tamanhos de rede L

A rugosidade de saturação cresce com o tamanho do sistema, também obedecendo uma lei de potência:

$$W_{sat}(L) \sim L^\alpha \quad (1.5)$$

na qual α é o expoente de crescimento. Analisando os gráficos $W \times t$ e $W_{sat} \times L$ pode-se determinar esses expoentes.

O tempo característico para o sistema atingir a saturação é chamado “tempo de *crossover*” e também depende do tamanho do sistema: $t_x \sim L^z$.

As relações 1.4 e 1.5 estão incluídas na relação de escala de Family e Vicsek:

$$W(L, t) \sim L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (1.6)$$

O expoente z pode ser determinado pela relação de escala $z = \alpha/\beta$, desde que o comprimento de correlação ξ , que representa a distância máxima que uma partícula é capaz de influenciar, cresça com o tempo de acordo com $\xi_{||} \sim t^{\frac{1}{z}}$ [6].

O estudo das leis de escala permite definir classes de universalidade. O conceito de classes de universalidade vem do fato de que poucos fatores têm realmente relevância no comportamento de escala. Sistemas diferentes governados pelos mesmos fatores dominantes em geral apresentam expoentes semelhantes, dentro das limitações numéricas e experimentais [6]. A determinação desses expoentes é usada para identificar os principais mecanismos envolvidos no crescimento e ajuda a entender o processo de deposição.

1.4 Exemplos de crescimento e caracterização de filmes finos

Recentemente, Leal *et al* [2] realizaram medidas dos expoentes de escala para filmes de CdTe crescidos sobre vidro. Neste caso, o filme obtido é policristalino, porém altamente orientado na direção (111). As leis de escala, equações 1.4 e 1.5,

foram obedecidas, indicando que a superfície tem um caráter auto-afim.

Os valores encontrados foram $H = 0.69$, independente do tempo de crescimento, e $\beta = 0.38$ para uma temperatura de 530°C na fonte e 150°C para o substrato. Estes valores, considerando-se a margem de erro, estão de acordo com resultados encontrados na literatura para deposição de CdTe através de *metal-organic chemical vapour deposition* [13], apesar do substrato usado ser diferente, indicando que a dinâmica do crescimento é a mesma nos dois casos. Isso seria um sinal de universalidade no crescimento, mas estudos de Ferreira, Ribeiro *et al.*, posteriores ao de Leal *et al.*, mostraram que o crescimento de CdTe sobre vidro com uma fina camada de óxido de estanho exibe expoentes de escala não-universais que dependem dos parâmetros de crescimento como a temperatura [4]. A comparação dos resultados é mostrada na figura 1.7.

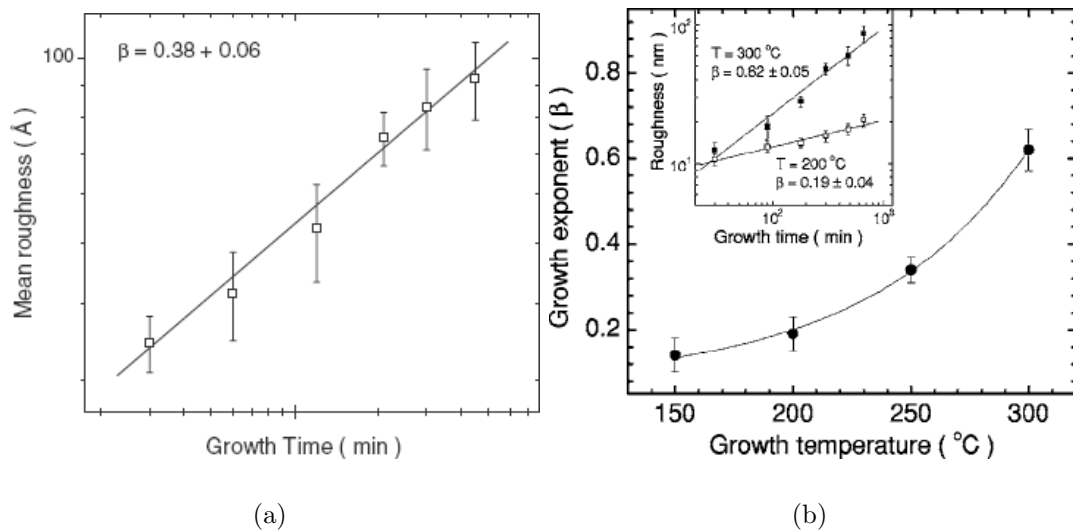


Figura 1.7: Expoente de crescimento, β , para filmes de CdTe obtidos por (a) Leal *et al.* [2] e (b) Ferreira, Ribeiro *et al.* [4].

Outro fenômeno interessante é a formação de pontos quânticos, QD's (quantum

dots). Pontos quânticos são nanoestruturas, como uma pequena ilha onde os elétrons ficam confinados nas três direções espaciais e os estados de energia possíveis para o elétron são discretizados [15]. Os semicondutores na forma de pontos quânticos possuem propriedades eletrônicas interessantes e podem ser aplicados em lasers e fotodetectores com novas propriedades e com alta eficiência e larga faixa de frequências de operação. Além disso, eles permitem reduzir o tamanho dos dispositivos eletrônicos [5].

Tradicionalmente, os QD's são obtidos explorando-se a transição entre o regime bidimensional e o tridimensional que ocorre no modo de Stranski-Krastanov. Isso acontece quando há uma diferença no parâmetro de rede entre o substrato e o material depositado, acumulando energia elástica na camada, até que a energia seja suficiente para deslocar as partículas e provocar a formação de ilhas. Este é o processo observado para o sistema GaAs/InAs, por exemplo. Foi mostrado, porém, que o sistema CdTe/Si segue o modo de Volmer-Weber [16]. Neste modo, a formação das ilhas ocorre antes mesmo da deposição de uma monocamada, é diretamente tridimensional.

Ferreira, Paiva *et al.* [1] estudaram a deposição de CdTe sobre Si(111) por HWE, medindo a porcentagem de cobertura do substrato, a densidade e tamanho das ilhas em função do tempo de crescimento e da temperatura do substrato. As amostras foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM), conforme mostradas algumas imagens na figura 1.8.

Devido à diferença entre os parâmetros de rede do substrato e do material depositado, $\Delta a/a = 19\%$ e no coeficiente de dilatação, $\Delta\alpha/\alpha = 46.9\%$, é esperado que o crescimento siga o modo de Volmer-Weber. Os resultados mostram que a densidade

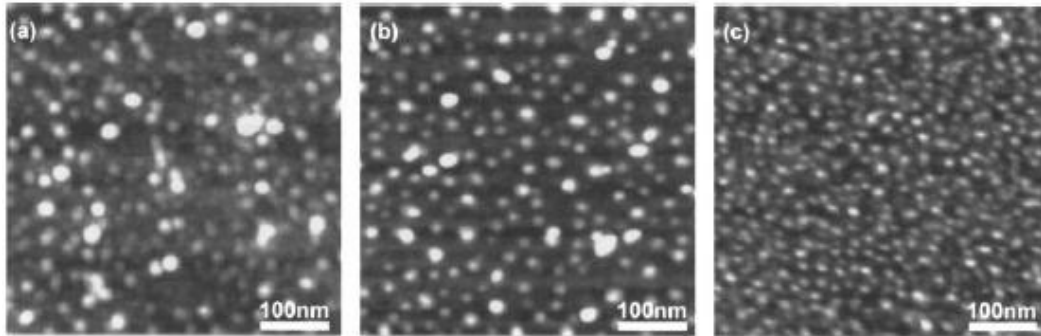


Figura 1.8: Variação da morfologia de pontos quânticos em função da temperatura, (a)200°C, (b)250°C, (c)300°C, imagens obtidas por AFM. Figura retirada da referência [1].

de pontos quânticos aumenta com a temperatura do substrato e seu diâmetro diminui, como mostrado na figura 1.9(a), esse comportamento é oposto ao encontrado para o modo SK.

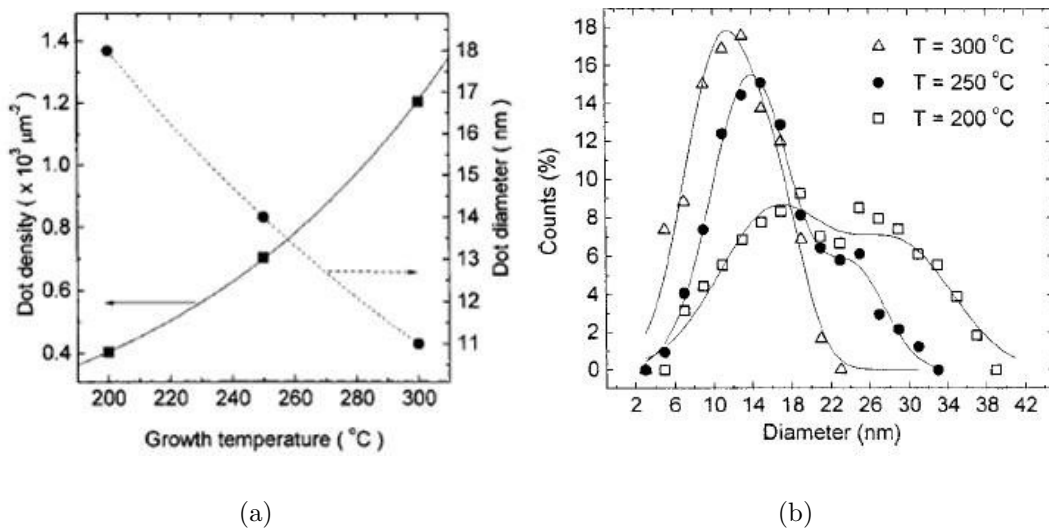


Figura 1.9: (a) Densidade e diâmetro dos pontos em função da temperatura, as linhas são “fits” mostrando um comportamento exponencial. (b) Distribuição de tamanho dos pontos. Figuras retiradas da referência [1].

Para a distribuição de tamanho dos pontos, encontrou-se uma curva do tipo bimodal, figura 1.9(b). Esse tipo de distribuição é um aspecto comum, observado em muitos sistemas, mesmo no modo SK. Este trabalho mostra que o modo de Volmer-

Weber pode ser usado para produzir pontos quânticos de CdTe, porém a dinâmica do crescimento é bem diferente da observada para SK, provavelmente devido a ausência da *wetting layer* no modo VW.

Os modelos teóricos existentes não conseguem prever a dinâmica de crescimento observada nestes experimentos, o que demonstra a necessidade de desenvolver-se um modelo que permita reproduzir este comportamento.

Capítulo 2

Modelos teóricos

Entre as abordagens possíveis na busca de modelos teóricos para o crescimento de superfícies, destacam-se as equações diferenciais estocásticas e os modelos discretos. Nos modelos discretos utiliza-se, em geral, uma rede regular para representar o substrato e implementa-se uma regra de crescimento. Alguns dos modelos tradicionais estão resumidos abaixo para exemplificar os conceitos que serão discutidos ao longo dessa dissertação.

Deposição aleatória - DA: O modelo de deposição aleatória é extremamente simples, mas fornece a base para a construção de outros modelos mais realísticos. Neste modelo, um sítio da rede é escolhido aleatoriamente e uma partícula é adicionada ao topo da coluna. Essa regra de deposição define a restrição sólido sobre sólido (*solid on solid* - SOS) que não permite espaços vazios dentro do material depositado. A altura do sítio escolhido não dependerá de seus vizinhos de acordo com a regra desse modelo, e por isso não há correlação lateral e não ocorre saturação, ou seja, a rugosidade cresce indefinidamente com o tempo. Uma interface típica é mostrada

na figura 2.1(a). O expoente α não é definido para esse modelo, pois a interface não satura, o expoente β é conhecido exatamente e vale $\frac{1}{2}$ [6].

Uma generalização do modelo DA é o modelo de deposição aleatória com relaxação, proposto por Family e Vicsek [6]. Nele, após a deposição, a partícula pode mover-se pela superfície por uma distância finita, até uma posição de altura mais baixa. A superfície torna-se mais suave, como mostrado na figura 2.1(b). Nesse modelo existe correlação lateral, e portanto, o modelo apresenta saturação da rugosidade. Simulações unidimensionais fornecem os expoentes $\beta = 0.24$ e $\alpha = 0.48$. Esse modelo pertence à classe de universalidade de Edwards-Wilkinson [20], EW, que será discutida adiante.

Um modelo similar a esses foi proposto por Kim e Kosterlitz (KK), o modelo sólido sobre sólido restrito (*restricted solid on solid* - RSOS), que incorpora um mecanismo de recusa: um sítio é sorteado para que a deposição ocorra, porém ela só poderá ocorrer se a diferença de altura entre o sítio e seus primeiros vizinhos após a deposição for no máximo Δh , caso contrário, a deposição não é implementada. Esse modelo pertence à classe de universalidade KPZ(Kadar-Parisi-Zhang) discutida a seguir, com expoentes $\alpha = \frac{1}{2}$, $\beta = \frac{1}{3}$, e $z = \frac{3}{2}$ [6]. Outro modelo da classe KPZ muito estudado é o modelo de deposição balística, DB. Neste modelo, uma partícula segue uma trajetória vertical em direção ao substrato numa posição escolhida aleatoriamente. Essa partícula adere irreversivelmente ao agregado quando encontra um primeiro vizinho ocupado. Assim a nova altura do sítio é sempre igual ou maior que a de seus vizinhos [7]. Esse modelo leva a um agregado poroso com um padrão muito particular. Os expoentes encontrados numericamente são $\alpha = 0.47$ e $\beta = 0.33$ [6].

Dois modelos simples desenvolvidos para modelar o processo de deposição por MBE incluem a possibilidade de uma partícula depositada mover-se para um vizinho mais próximo se isso for energeticamente favorável: no modelo de Wolf-Villain [17], a partícula irá escolher o sítio que oferece uma ligação mais forte com a superfície, ou seja, o maior número de vizinhos; no de Das Sarma-Tamborenea [18], a partícula se move para qualquer um dos vizinhos, desde que aumente seu número de ligações. Os dois modelos pertencem à classe de universalidade de Mullins-Herring quando tempos curtos e redes pequenas são usados [6]. Para tempos longos, esses modelos sofrem um *crossover* para outras classes de universalidade; a definição dessas classes ainda gera controvérsias [19].

A comparação entre as morfologias obtidas por cada um desses modelos está mostrada na figura 2.1.

Os modelos descritos até o momento são *modelos irreversíveis*, pois uma partícula não pode deixar a superfície ou voltar a se mover após a deposição. Eles não incluem a possibilidade de ativação térmica, que seria mais realista, mas por sua simplicidade permitem a análise de sistemas maiores e longos tempos de crescimento, permitindo a observação do comportamento assintótico.

Outra abordagem utilizada para acompanhar a dinâmica do crescimento de superfícies são as equações estocásticas. Nelas, a superfície é considerada uma função contínua no limite hidrodinâmico: longos tempos e tamanhos grandes, ou seja, descrevem a superfície vista em grande escala, preterindo detalhes atomísticos da morfologia para concentrar-se no comportamento geral. Para atender a princípios de simetria, a equação deve ser formada por combinações de potências de $\nabla^n h$ [6, 7]. Cada termo

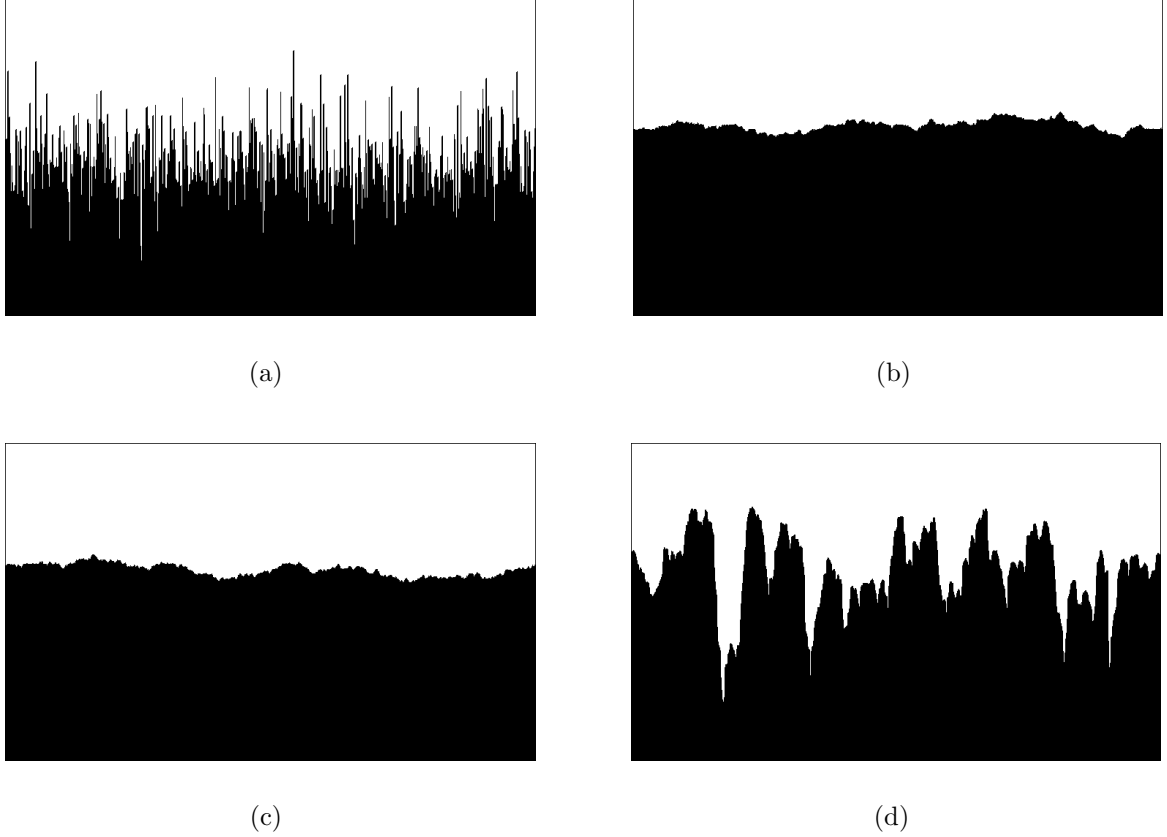


Figura 2.1: Padrões de crescimento para: (a) Deposição aleatória (b) Deposição aleatória com relaxação (c) Modelo KK (d) Modelo de Wolf-Villain.

representa um mecanismo físico que deve estar presente no sistema, e elimina-se aqueles que violam alguma simetria do sistema, por exemplo, termos de ordem ímpar não aparecem por violar a simetria translacional. O termo $\eta(x, t)$ representa um ruído não correlacionado. Com essas considerações temos a equação geral

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h - \kappa \nabla^4 h + \lambda (\nabla h)^2 + \gamma \nabla^2 (\nabla h)^2 + \dots + \eta(x, t) \quad (2.1)$$

onde $\nu, \kappa, \lambda, \gamma$ e η são parâmetros que dependem do sistema estudado.

Em cada regime de crescimento alguns desses termos serão dominantes e outros serão desprezíveis. A partir da equação pode-se prever os expoentes e funções

de escala. Em alguns casos a equação pode ser resolvida exatamente, porém muitas vezes isso não é possível e aproximações tornam-se necessárias para observar o comportamento do sistema. Dentre as principais equações conhecidas estão a de Edwards e Wilkinson, EW, e a de Kadar-Parisi-Zhang, KPZ, que representam classes de universalidade bem estudadas.

A equação de EW é a mais simples que descreve uma interface cujo crescimento é governado por tensão superficial. A sua forma é:

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = F + \nu \nabla^2 h + \eta(x, t) \quad (2.2)$$

em que F é a taxa de deposição assumida constante, $\nabla^2 h$ a contribuição devido à tensão superficial e η um ruído aleatório que representa as flutuações térmicas.

Essa equação pode ser resolvida exatamente e leva aos expoentes $\beta = \frac{1}{4}$ e $\alpha = \frac{1}{2}$ para uma dimensão. São os mesmos expoentes encontrados para o modelo de deposição aleatória com relaxação da superfície, mostrando que a tensão superficial é o processo dominante no modelo.

A equação de KPZ foi a primeira extensão da de EW a incorporar termos não lineares. A variação da altura com o tempo é descrita por

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = F + \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x, t) \quad (2.3)$$

O termo $\frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2$ representa o crescimento na direção normal. Devido a estes termos não-lineares, resultados exatos são encontrados apenas em uma dimensão, utilizando-

se grupo de renormalização [6]; para dimensões maiores, a solução é feita por métodos numéricos. O termo não-linear quebra a simetria *up-down*, de reflexão $h \rightarrow -h$, e explica o crescimento lateral observado no modelo BD. A superfície não é invariante sob a transformação citada, como ocorre com equações lineares.

As propriedades de escala do modelo DB em 1d são descritas pela equação KPZ. Os expoentes obtidos são $\alpha = \frac{1}{2}$, $\beta = \frac{1}{3}$ e $z = \frac{3}{2}$, muito próximos daqueles obtidos por simulações para o modelo DB, sugerindo que ambos pertencem a mesma classe de universalidade em $d = 1$.

Até aqui discutimos a presença de termos como a tensão na superfície e o crescimento na direção normal, porém o mecanismo que distingue a MBE de outros processos é a difusão das partículas depositadas na superfície. Mullins e Herring propuseram uma equação onde a difusão é o termo dominante:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h \quad (2.4)$$

A difusão se deve a uma corrente de partículas na superfície $j(x, t) \propto -\nabla\mu(x, t)$, que por sua vez depende do potencial químico local $\mu(x, t)$, que varia com a curvatura local da superfície: $\mu(x, t) \propto -\nabla^2 h(x, t)$ no limite de curvaturas baixas. Incluindo o termo de deposição e o ruído temos a variante proposta independentemente por Wolf e Villain, e Das Sarma e Tamborenea:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + F + \eta(x, t) \quad (2.5)$$

que representa seus respectivos modelos para tempos curtos e redes pequenas; para longos tempos, o termo de tensão na superfície volta a dominar. Os expoentes encontrados para esta classe de universalidade são: $\alpha = \frac{4-d}{2}$, $\beta = \frac{4-d}{8}$, e $z = 4$, em que d é a dimensão do substrato.

2.1 Modelo de Ferreira e Ferreira

Outros modelos têm sido desenvolvidos de acordo com as técnicas experimentais que os motivam, incorporando parâmetros para reproduzir processos como MBE e HWE.

Ferreira e Ferreira [3] propuseram recentemente um modelo unidimensional para reproduzir a distribuição de pontos quânticos de CdTe sobre Si(111) observada experimentalmente por Ferreira, Paiva *et al.* [1]. Este modelo inclui processos que dependem de ativação térmica.

O substrato é representado por uma linha de tamanho L com condições de contorno periódicas. Os átomos de silício são considerados inertes, ou seja, não sofrem difusão ou evaporação. Como usual, a altura de cada sítio j é dada pelo número de partículas de CdTe sobre este sítio e é representada por h_j . Três processos estão incluídos no modelo para a dinâmica do CdTe: a deposição, a difusão e a evaporação.

A deposição ocorre a uma taxa constante R_1 . Como no modelo de deposição aleatória, $h_j \rightarrow h_j + 1$.

A difusão é tentada, mas não necessariamente implementada, a uma taxa dada

por uma Lei de Arrhenius:

$$R_2 = \frac{d^* k_B T}{\hbar} \exp(-E_{0d}/k_B T) \quad (2.6)$$

em que d^* é a dimensão do substrato, k_B é a constante de Boltzmann, \hbar é a constante de Planck, T é a temperatura em Kelvin e E_{0d} é interpretado como a energia de ativação para difusão. Após escolhida a difusão, um sítio j e um dos vizinhos, j' , são sorteados aleatoriamente. A difusão acontecerá ou não com uma probabilidade que depende do número de ligações CdTe-CdTe e da altura do sítio vizinho: $p_d = p^n$ se $\Delta h \leq 0$ e $p_d = p^{n+\Delta h}$ se $\Delta h > 0$, aqui, Δh é dado por $h(j') - h(j)$, n é o número de vizinhos; a ligação CdTe-Si não conta como um vizinho, pois sua energia de ligação é menor que a da ligação CdTe-CdTe, e p é dado por: $p = \exp(-\frac{E_{1d}}{k_B T})$, em que E_{1d} representa a diferença de energia de ativação entre Si-CdTe e CdTe-CdTe. Se a altura do sitio for zero, ou seja, nenhum CdTe foi depositado ali, a regra não é implementada.

A difusão para cima é permitida, mas uma barreira de Ehrlich-Schwoebel [8] para $\Delta h > 0$ é incluída sem parâmetros adicionais. A barreira para baixo não foi considerada para incluir um mecanismo de incorporação aos degraus mais baixos. É importante notar que, exceto pela barreira de Schwoebel, o regime de difusão para longos tempos, quando o substrato de Si está totalmente coberto pelo CdTe, é o mesmo do modelo de Das Sarma e Tamborenea para MBE [18].

Nesse modelo também foi incluída a possibilidade de evaporação, que consiste na exclusão do átomo mais alto de uma coluna escolhida aleatoriamente, $h_j \rightarrow h_j - 1$. A evaporação tem uma energia de ativação E_{0v} . A taxa de evaporação também segue

uma expressão de Arrhenius:

$$R_3 = \frac{d^* k_B T}{\hbar} \exp(-E_{0v}/k_B T) \quad (2.7)$$

Após escolhida, a evaporação tem uma probabilidade q^n de acontecer, onde $q = \exp(-\frac{E_{1v}}{k_B T})$. A figura 2.2 ilustra estes três processos.

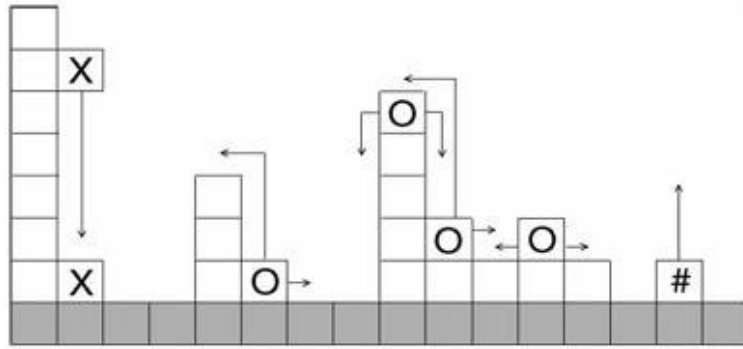


Figura 2.2: Os três processos envolvidos na dinâmica do crescimento: deposição - sítio X, difusão - sítios O, evaporação - sítio #

A cada passo de tempo, um dos processos anteriormente mencionados é escolhido com uma probabilidade normalizada e proporcional à taxa: $p_i = R_i/(R_1 + R_2 + R_3)$, $i = 1, 2, 3$; e o passo de tempo aumenta $\Delta t = \frac{1}{L}$.

Nas simulações de Ferreira e Ferreira [3] foram usados parâmetros fornecidos pelos experimentos, $T=200-400^\circ\text{C}$, $R_1 = 0.32$ monocamada/min; os parâmetros relacionados à energia de ativação não são experimentalmente conhecidos, e foram estimados a partir das ligações CdTe-CdTe e CdTe-Si em $E_{0v} = 1.6$ e $E_{1v} = 0.1$, e espera-se que $E_{0d} < E_{0v}$.

Os pontos quânticos são encontrados experimentalmente apenas para poucas camadas de material depositado [1], assim foi possível simular cadeias grandes, com

até 10^4 sítios, e um grande número de amostras, até 10^3 , num tempo computacional razoável.

Os resultados obtidos reproduzem qualitativamente as observações experimentais. O crescimento segue o modo de Volmer-Weber, com formação de ilhas com menos de uma monocamada depositada, perfis obtidos são mostrados na figura 2.3.

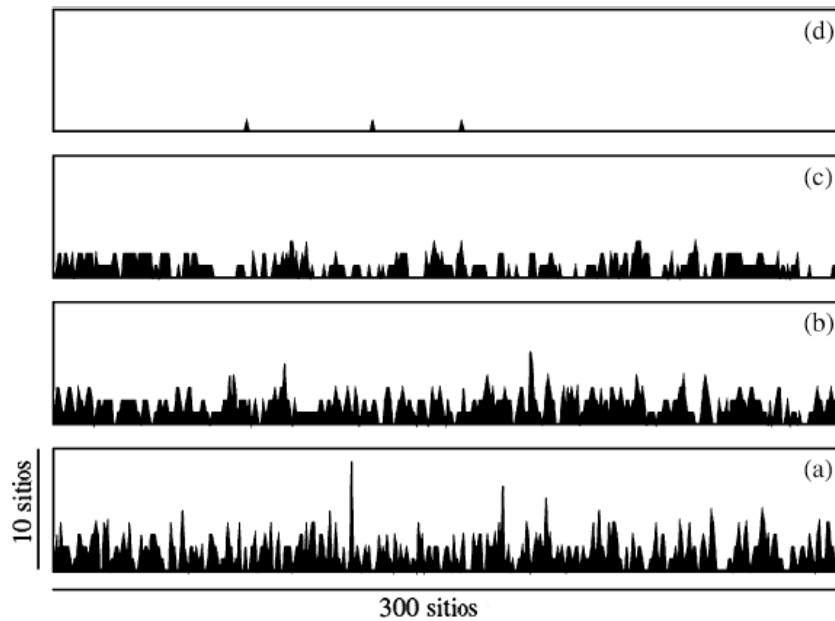


Figura 2.3: Efeitos da temperatura sobre a superfície, com 1.6 monocamada depositada, para (a)200°C, (b)250°C, (c)300°C e (d)380°C. Aqui, $E_{1v} = E_{1d} = 0.09\text{eV}$, $E_{0v} = 1.60\text{eV}$ e $E_{0d} = 1.40\text{eV}$. Figura retirada da referência [3]

A distribuição de alturas segue uma curva de dois picos, o que é comumente observado em muitos sistemas, tanto para o modo VW quanto para SK, figura 2.4. A distribuição de diâmetros sofre uma inversão: de 200°C para 250°C o diâmetro aumenta com a temperatura, mas de 250°C a 300°C, o diâmetro diminui com o aumento da temperatura, conforme os resultados exibidos no gráfico da figura 2.5.

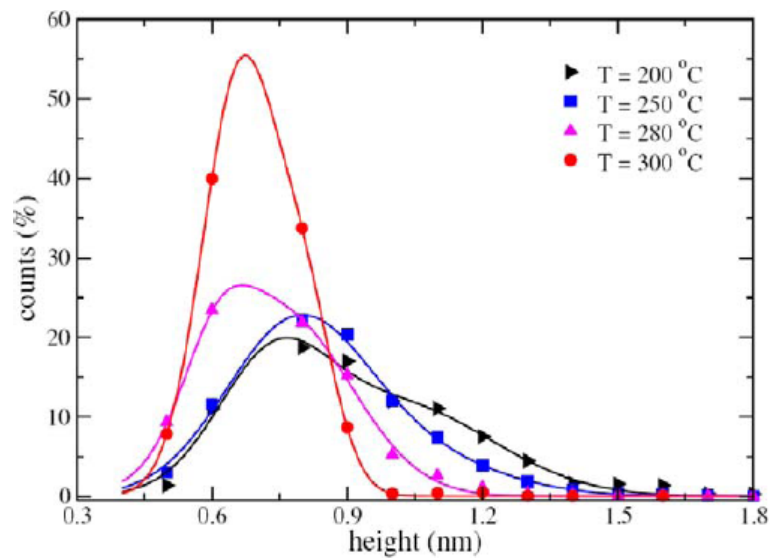


Figura 2.4: Distribuição de alturas para várias temperaturas

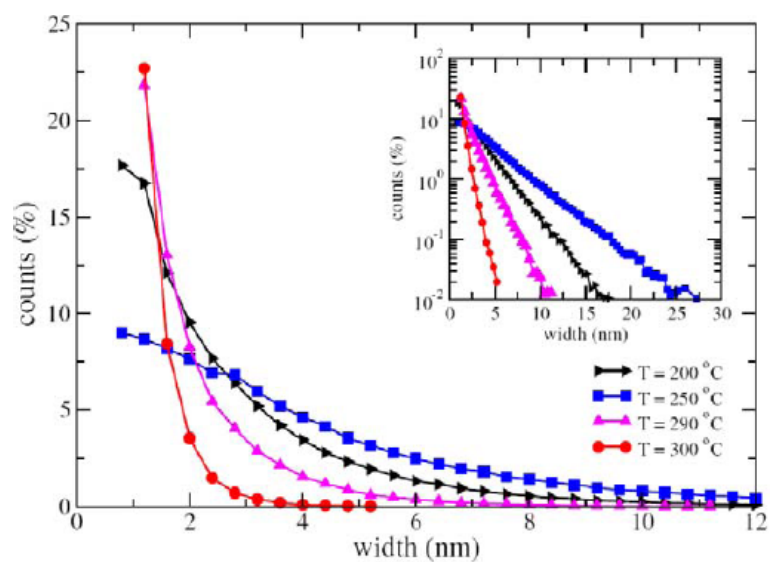


Figura 2.5: Distribuição de diâmetros para várias temperaturas

Capítulo 3

Modelo e resultados em $1 + 1d$

Inicialmente, usamos o modelo desenvolvido por Ferreira e Ferreira, para simular o crescimento de CdTe sobre Si(111), exatamente como foi proposto. Estudamos o comportamento desse modelo para longos tempos de crescimento. Analisamos os expoentes de crescimento e rugosidade e fizemos uma análise em diferentes escalas, varrendo a superfície com janelas de tamanhos diferentes e observando o comportamento da rugosidade dentro das janelas.

3.1 Análise de escala

Calculamos a espessura da interface, W , para janelas de diferentes tamanhos ε , como ilustrado na figura 3.1.

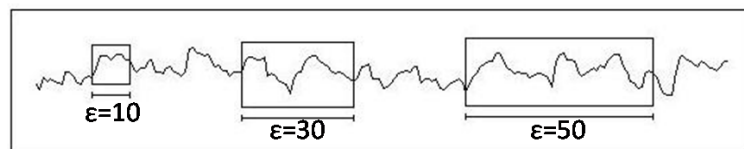


Figura 3.1: Diferentes tamanhos de janelas ε

O valor de W dentro da janela é definido analogamente à equação 1.3 como:

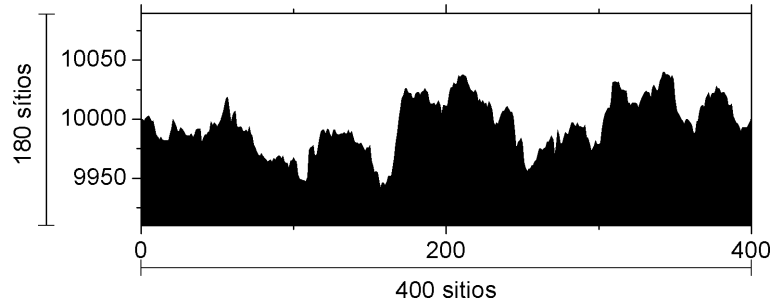
$$W_i(\varepsilon, t) = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon} \sum_{j=i}^{i+\varepsilon} [h(j, t) - \bar{h}_i(t)]^2} \quad (3.1)$$

onde $h(j, t)$ é a altura do sítio j e \bar{h}_i é a altura média da janela i no instante t , $W(\varepsilon, t)$ é a média sobre várias janelas de tamanho ε . Para $\varepsilon = L$, encontramos a rugosidade global. Aplicamos uma extensão do método proposto por Alves e Moreira [19]: para cada ε , a amostra é varrida, medindo W em todas as possíveis janelas. Então os valores máximo (W_{max}) e mínimo (W_{min}) para W na amostra são determinados. A média sobre o conjunto $W < 3W_{min}$ determina o valor $W_{<}$, que chamamos rugosidade baixa e a média sobre $W > 0.8W_{max}$ determina $W_{>}$, a rugosidade alta.

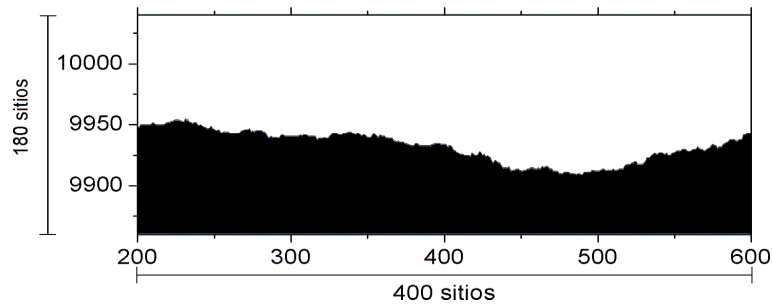
Nós observamos como as rugosidades baixas e as altas se comportam em função do tempo para vários tamanhos de janelas ε para distinguir as propriedades de escala gerais da superfície das flutuações locais, que podem estar relacionadas à presença de terraços, uma morfologia esperada em alguns modelos com difusão termicamente ativada. Vale ressaltar que a diferença entre o método usado nessa dissertação e o proposto por Alves e Moreira é que varremos vários tamanhos de caixa enquanto no trabalho original o tamanho da caixa era ajustado para identificar *crossovers* entre diferentes regimes de escala.

Os parâmetros utilizados são: $E_{0d} = 1,4\text{eV}$ e $E_{0v} = 1,65\text{eV}$, variamos o tamanho de $L = 10^2$ até $L = 10^4$ sítios e o tempo de crescimento de 10^3 até 10^6 monocamadas. A figura 3.2 mostra dois dos perfis simulados, para temperatura $T=250^\circ\text{C}$, com pouca evaporação e difusão, e para 300°C , com altas taxas de evaporação e

difusão. É clara a influência da temperatura, suavizando a superfície.



(a)



(b)

Figura 3.2: Perfis de crescimento para $t = 10^4$ monocamadas. As temperaturas usadas foram (a) $T=250^\circ\text{C}$ e (b) $T=300^\circ\text{C}$

Os seguintes gráficos mostram a evolução da rugosidade com o tempo e o expoente β para as temperaturas simuladas. Devido ao tamanho do sistema, $L = 10^4$, para este tempo de crescimento não foi possível observar a saturação.

Como observado em outros modelos de ativação térmica, o expoente de crescimento relacionado à rugosidade global diminui com a temperatura, como mostrado na figura 3.3. A saturação é observada somente para tamanhos pequenos, como mostrado na figura 3.4:

As figuras a seguir mostram a variação da rugosidade em diferentes escalas, para $T = 250^\circ\text{C}$. Um comportamento similar foi observado para $T = 280$ e 300°C .

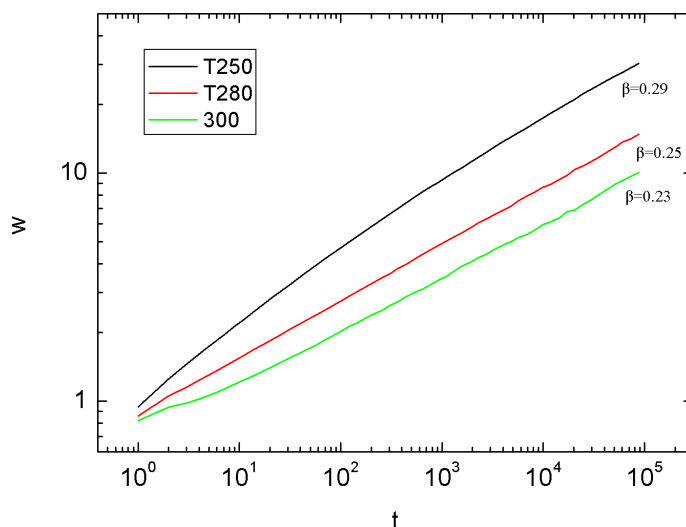


Figura 3.3: Evolução da rugosidade com o tempo para temperaturas $T=250, 280$ e 300°C

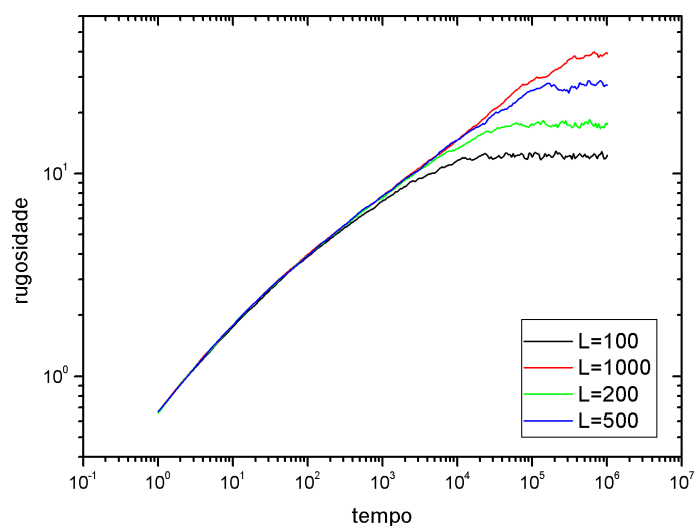


Figura 3.4: Evolução da rugosidade global para diferentes tamanhos L

O gráfico 3.5(a) se refere às rugosidades baixas, $W_{<}$. Essas curvas podem ser colapsadas usando a hipótese de escala de Family-Vicsek, equação 1.6. O colapso desses dados é mostrado na figura 3.5(b). Como se vê, a saturação é nítida para as janelas menores e a rugosidade de saturação aumenta com o aumento de ε . Os expoentes usados no colapso foram $\beta = 0.32$ e $\alpha = 0.75$, indicando que a relação de escala de Family-Vicsek foi obedecida.

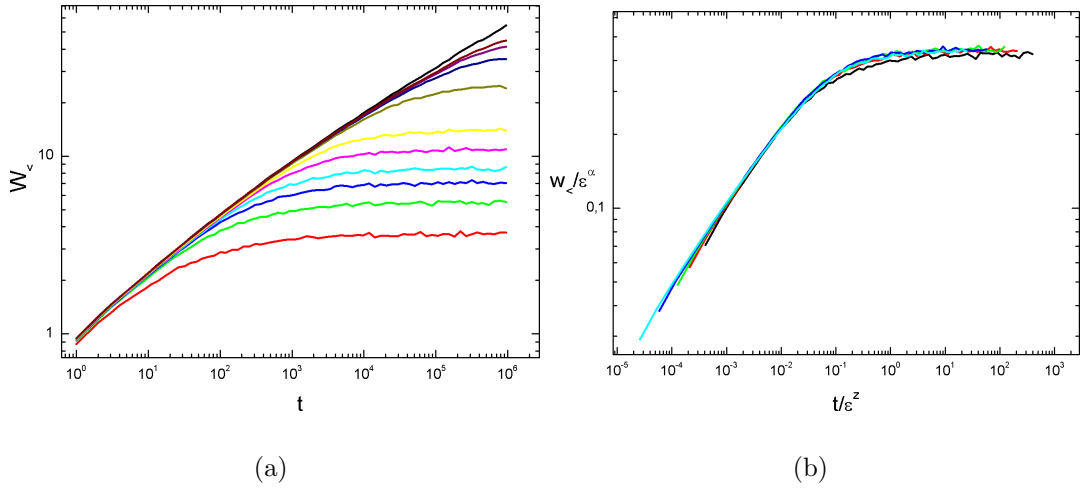


Figura 3.5: (a)Evolução das rugosidades baixas em diferentes janelas, ε varia de 5 a 1000 sítios (b)Colapso das curvas de (a) com $\beta = 0.32$ e $\alpha = 0.75$

A figura 3.6 refere-se às rugosidades altas, $W_>$. Neste caso, os expoentes não

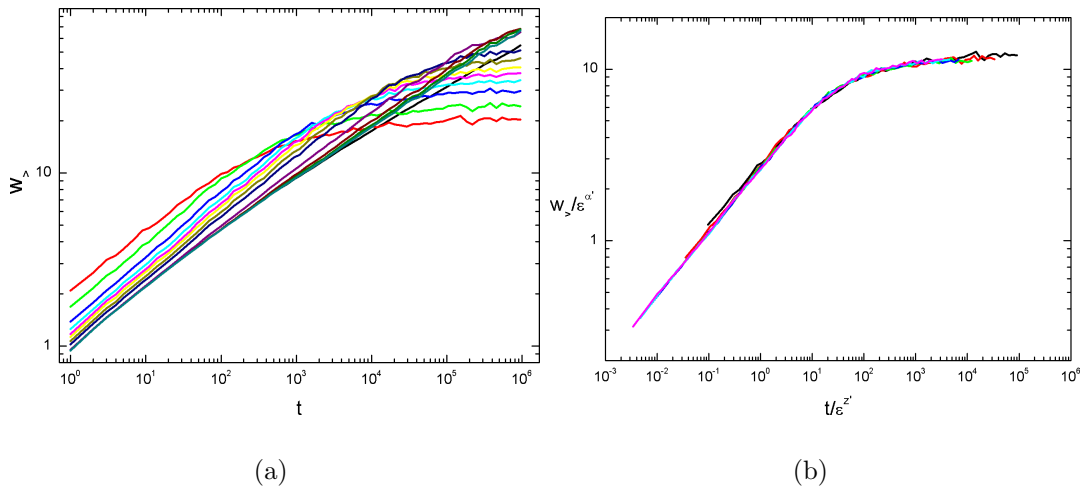


Figura 3.6: (a) Evolução das rugosidades altas em diferentes janelas ε (b) Colapso das curvas de (a) com $\beta' \approx 0.31$, $\alpha' \approx 0.68$ e $z' \approx 1.47$

seguem a relação de Family-Vicsek, mas bons colapsos foram obtidos usando a função de escala $W_>(\varepsilon, t) \sim \varepsilon^{\alpha'} G(\frac{t}{\varepsilon^{z'}})$, em que $G(x) = x^{\beta'}$ e $z' = (\alpha' + h)/\beta'$ para $\varepsilon \ll \xi$ e $z' = \alpha'/\beta'$ para $\varepsilon \gg \xi$.

As rugosidades altas e baixas apresentam expoentes de escala diferentes para

os modelos estudados. Esse método também foi aplicado ao modelo EW, para comparação, e os expoentes encontrados para as rugosidades baixas foram os mesmos da superfície total: $\alpha = 1/2$, $\beta = 1/4$ e $z = 2$, porém para as rugosidades altas, outro conjunto foi observado: $\alpha' \approx 0.38$, $\beta' \approx 0.32$ e $z' \approx 1.75$ e $H \approx 0.2$. O valor $H \approx 0.2$ apareceu em todos os modelos estudados sugerindo que esse expoente está relacionado com o método. No entanto, α' e β' dependem do modelo e podem estar relacionados com a classe de universalidade do modelo.

3.2 Modelo modificado

Nesta seção, mostramos os resultados obtidos após a seguinte modificação: a barreira relacionada à diferença de altura na difusão, Δh , foi retirada, permitindo que a partícula se mova para um sítio vizinho acima ou abaixo com igual probabilidade.

Os expoentes de crescimento encontrados foram mais altos que os do modelo original, e diminuem com o aumento da temperatura, como mostrado na figura 3.7.

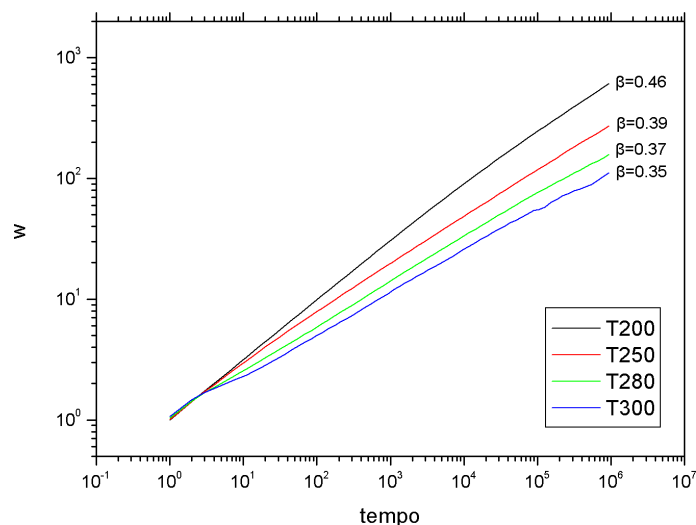


Figura 3.7: Variação de β com a temperatura para o modelo modificado. Resultados mostrados para $L = 5000$ e deposição de 10^6 monocamadas

Os resultados para rugosidades baixas foram análogos aos encontrados para o modelo original, porém para as rugosidades altas não foi observada saturação, como mostra a figura 3.8. A razão disso é que o crescimento “tridimensional” no modelo modificado é muito mais destacado que na primeira versão. Isso leva à formação de morros e terraços com crescimento aproximadamente independente.

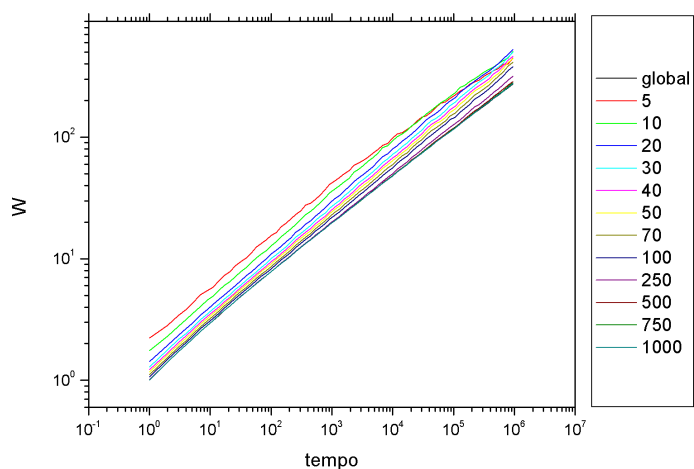


Figura 3.8: Variação de W com o tempo para diferentes tamanhos de janelas ϵ . Resultados mostrados para $L=5000$ e deposição de 10^6 monocamadas

Capítulo 4

Modelo e resultados em $2 + 1d$

Nesse capítulo, mostramos os resultados para o modelo de Ferreira e Ferreira em duas dimensões, bem como as modificações impostas sobre a barreira de potencial. Utilizamos uma rede triangular para reproduzir a estrutura do CdTe sobre Si(111), pois nos experimentos o filme crescido acompanha a estrutura do substrato [2]. Essa rede é representada por um vetor de comprimento L^2 , com condições de contorno helicoidais, formando uma rede com $L \times L$ sítios; na qual cada sítio da rede tem seis vizinhos mais próximos. Os vizinhos de um dado sítio na rede são dados por $i + 1$, $i - 1$, $i - L$, $i - L + 1$, $i + L - 1$, e $i + L$, como ilustrado na figura 4.1.

No modelo bidimensional, estudamos a formação de ilhas para pouco material depositado. A área da ilha é determinada pelo número de partículas da base, e a partir da área determina-se o raio usando $A = \pi R^2$; a altura média é a média das alturas de todos os sítios. Estudamos a distribuição das ilhas: número de ilhas em função do tamanho e número de ilhas em função da altura, e também o número total e o tamanho médio das ilhas, em função da temperatura de crescimento.

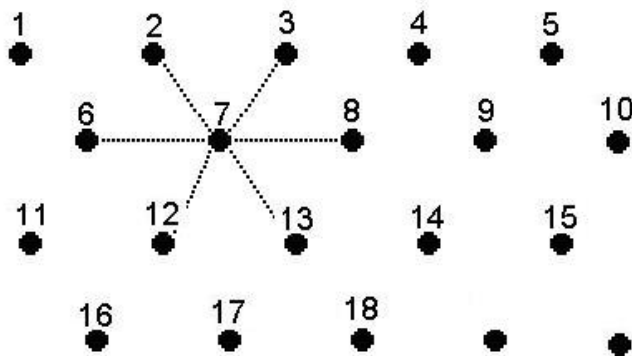


Figura 4.1: Representação de uma rede triangular e os 6 primeiros vizinhos de um sítio

Os primeiros estudos foram feitos reproduzindo o modelo original, com a barreira para $\Delta h > 0$ e as energias $E_{0d} = 1,4$ e $E_{0v} = 1,65$. Foi utilizada uma rede com $L=100$ e a quantidade de material depositado variou de 0,6 a 1,2 monocamadas. Os resultados obtidos, mostrados no gráfico 4.2, indicam que para estes parâmetros, a formação de ilhas tridimensionais observadas experimentalmente não ocorre. Observa-se que a quase totalidade das ilhas têm altura menor que 2 ML(monocamadas) ao passo que várias monocamadas são observadas experimentalmente.

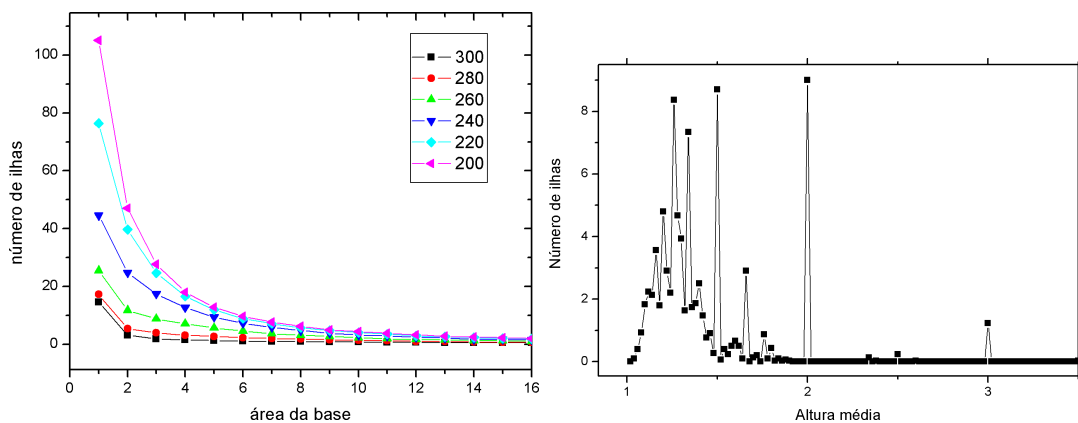


Figura 4.2: Número de ilhas em função (a) da área da base e (b) da altura média das ilhas

Após esses resultados foi feita a modificação já citada na seção 3.2: a barreira

relacionada a δh foi retirada; além disso diminuimos a energia de ativação da difusão, E_{0d} , para permitir que esta ocorra com maior probabilidade, facilitando a observação de seus efeitos, pois no caso bidimensional, o maior número de vizinhos dificulta sua ocorrência. No restante do capítulo foi usado $E_{0d} = 0.9$ eV e variou-se a temperatura de 200°C a 300°C.

As redes usadas nas simulações foram $L = 100$ e $L = 200$; para essa diferença, o tamanho da rede não influencia os resultados obtidos. Uma comparação é mostrada na figura 4.3 e apenas os resultados para $L=200$ serão mostrados desse ponto em diante, pois a rede maior permite médias com menos flutuações.

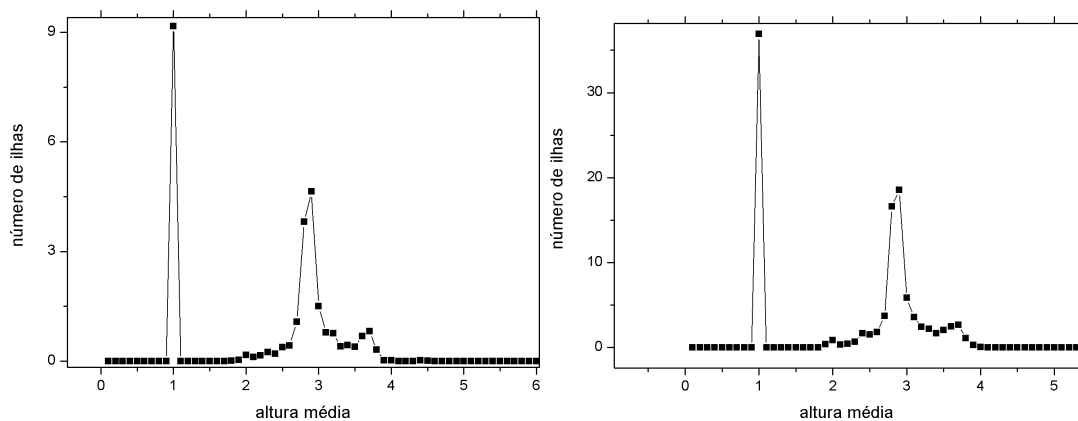


Figura 4.3: Comparação da distribuição de alturas para $L = 100$ e $L = 200$, a uma temperatura $T = 250^\circ\text{C}$. Isso mostra que o tamanho da rede não influencia esses resultados.

Os gráficos a seguir mostram as distribuições de altura e da área da base das ilhas para as temperaturas estudadas. O primeiro gráfico, figura 4.4, mostra uma distribuição completa, incluindo monômeros(átomos isolados, sem vizinhos ocupados). Os gráficos seguintes, figuras 4.5 e 4.6, serão mostrados sem o primeiro ponto que representa os monômeros para facilitar a visualização. De fato, a técnica usada experimentalmente para medir as ilhas, microscopia de força atômica, não permite a

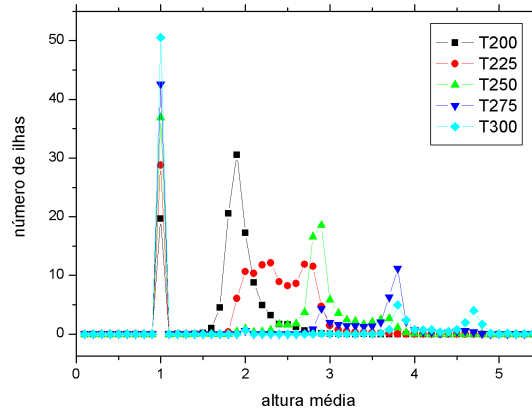


Figura 4.4: Distribuição de alturas incluindo monômeros para a deposição de uma monocamada.

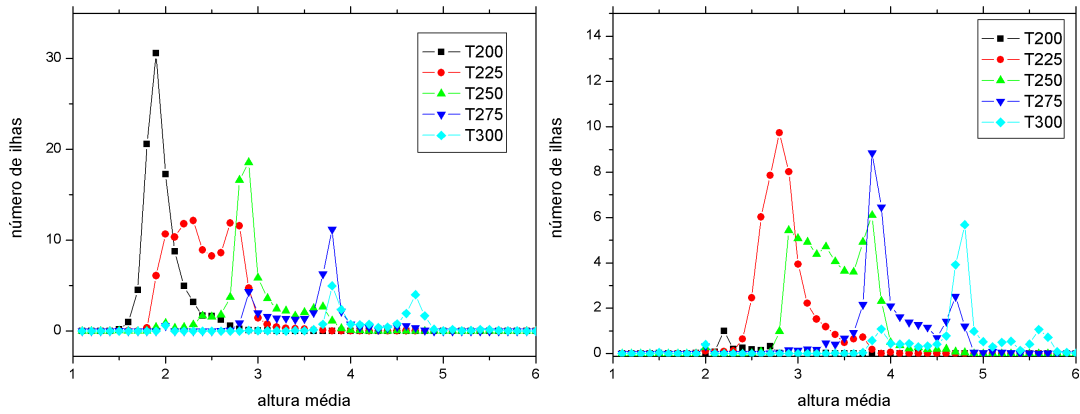


Figura 4.5: Distribuição de alturas para (a) uma monocamada, e (b) 1.6 monocamada.

resolução de átomos individuais e de ilhas com centenas de átomos simultaneamente.

Estas distribuições foram feitas para 1 monocamada e para 1.6 monocamada.

Note que para a temperatura 200°C , ao aumentar a quantidade de material depositado, deixa-se de observar a formação das ilhas, a difusão não é suficiente para evitar que as ilhas coalesçam e tende a se formar uma camada inteira. Para as outras temperaturas nota-se um aumento da altura média com o aumento do material depositado (deslocamento dos picos para a direita), e a diminuição do número de ilhas, pois ilhas antes independentes podem se unir, formando uma única ilha; nota-

se também a presença de dois picos, assim como encontrado experimentalmente por Ferreira, Paiva, *et al.* [1] e em simulações por Ferreira e Ferreira [3].

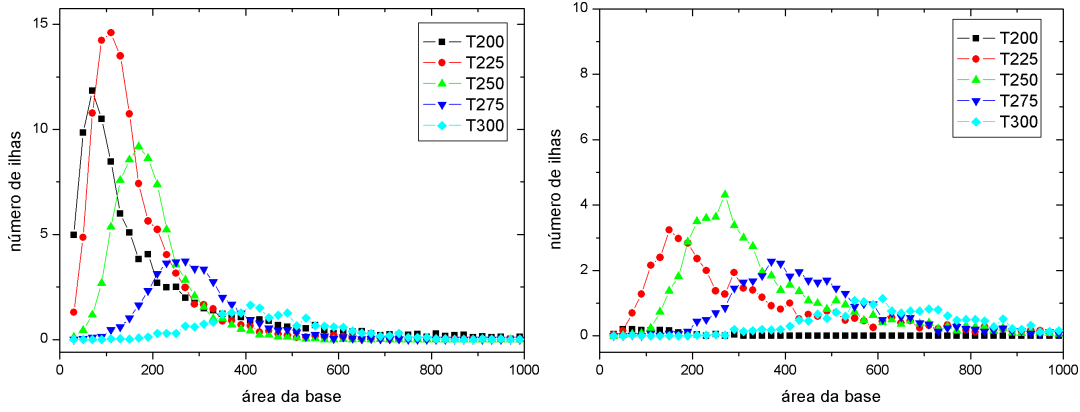


Figura 4.6: Distribuição de áreas para (a) uma monocamada, (b) 1.6 monocamada.

Para a distribuição de áreas (e indiretamente de tamanhos), o aumento do tamanho com o aumento da quantidade de material depositado também é observado para todas as temperaturas, exceto 200°C. A figura 4.7 mostra as morfologias encontradas para uma monocamada e sua variação com a temperatura.

Uma segunda modificação foi feita, a barreira dependente de Δh , que no modelo original existe apenas para partículas que sobem terraços, foi incluída para os dois casos, tanto a subida quanto a descida passam a depender da diferença de altura: $p_d = p^{n+|\Delta h|}$. A figura 4.8 mostra as morfologias encontradas para $T = 250^\circ\text{C}$ e $T = 300^\circ\text{C}$, as ilhas apresentam um formato aproximadamente cônico.

A distribuição de alturas e tamanhos para deposição de uma monocamada está mostrada na figura 4.9, note que as temperaturas utilizadas são um pouco mais altas para que a nucleação de ilhas ocorra. O comportamento qualitativo da altura média com a temperatura é análogo ao modelo em que a barreira é descartada. Comparando

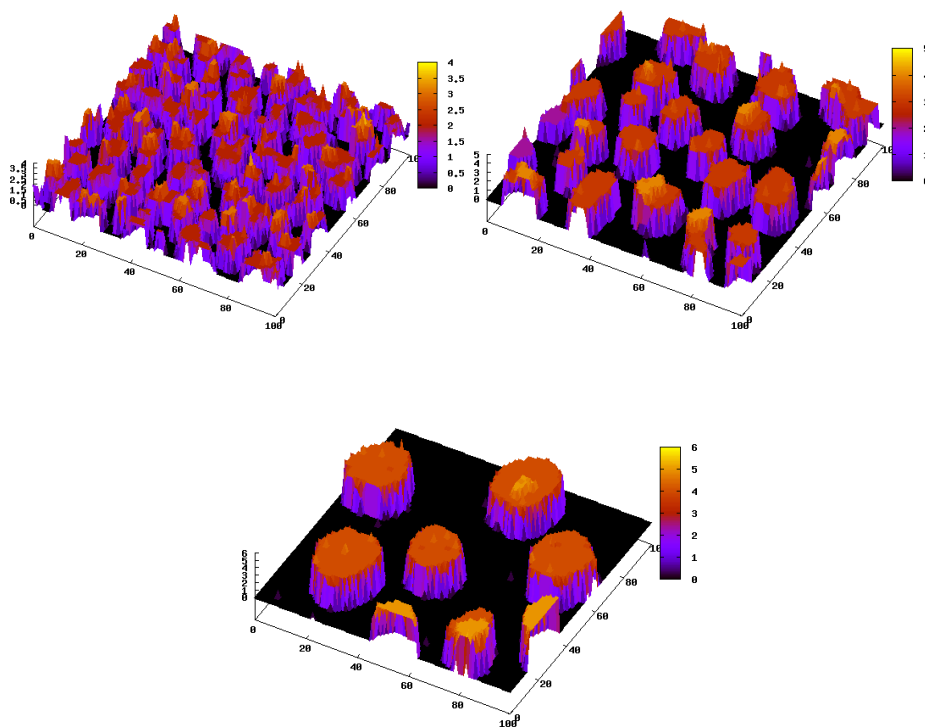


Figura 4.7: Morfologias obtidas para (a) $T=200^{\circ}\text{C}$, (b) $T=250^{\circ}\text{C}$ e (c) $T=300^{\circ}\text{C}$.

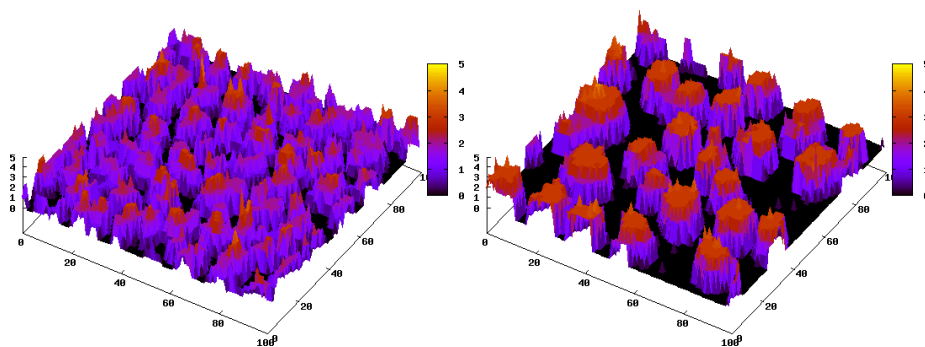


Figura 4.8: Morfologias obtidas após a inclusão da barreira dependente de $|\Delta h|$ para (a) $T=250^{\circ}\text{C}$, 1 camada, e (b) $T=300^{\circ}\text{C}$, 1 camada.

com a figura 4.5 vemos que a altura média diminui; como a altura média depende de todos os sítios da ilha, isso pode ser um reflexo do formato cônico; a área da base é aproximadamente a mesma com e sem essa barreira. Foi observado também um aumento no número de monômeros, pois a barreira dificulta que a partícula na borda

da base da ilha suba, aumentando a chance da partícula desgrudar da ilha.

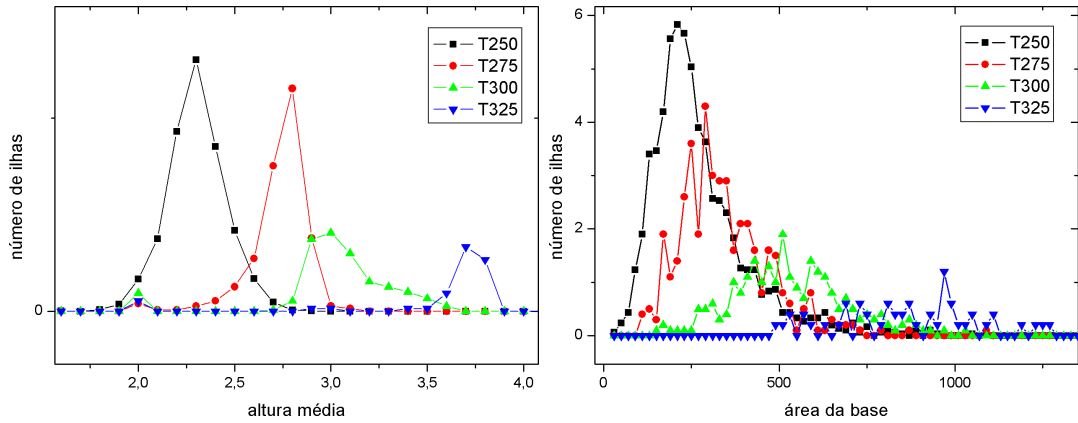


Figura 4.9: (a) Distribuição de alturas, e (b) distribuição de áreas, para 1 monocamada depositada com a barreira $|\Delta h|$.

Na figura 4.10 vemos a variação do tamanho e número médio de ilhas em função da temperatura para o caso sem barreira Δh e na figura 4.11 para o caso com barreira, aqui novamente não foram incluídos os monômeros.

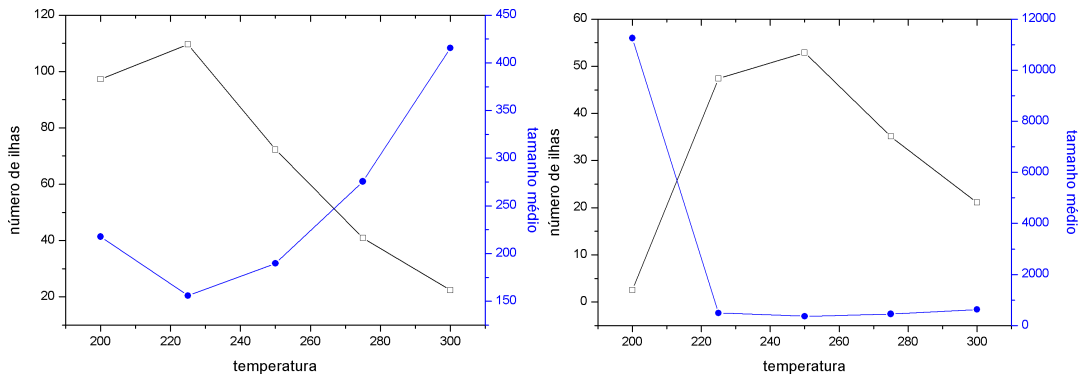


Figura 4.10: Tamanho médio e número médio de ilhas em função da temperatura para (a) uma monocamada e (b) 1.6 monocamada.

Observa-se para o caso sem barreira a presença de dois regimes: de 200°C a 250°C, o número de ilhas aumenta com a temperatura, enquanto de 250°C a 300°C este número diminui, isso indica que na primeira fase o aumento da difusão torna possível a

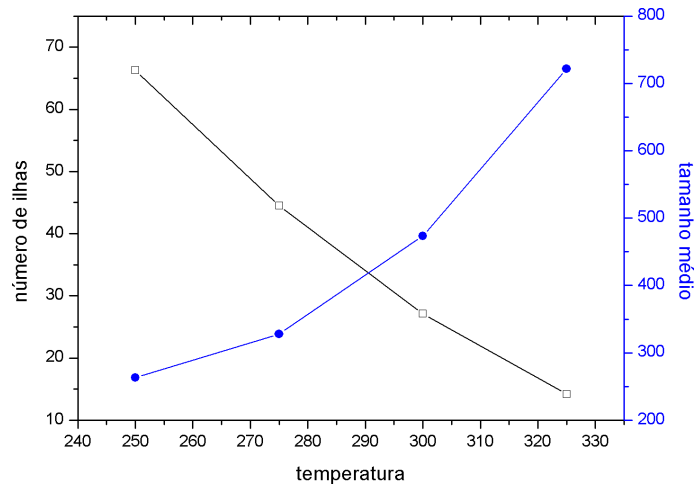


Figura 4.11: Tamanho e número médio de ilhas com a barreira $|\Delta h|$ para uma monocamada.

formação das ilhas, mas a partir da temperatura $T=250^{\circ}\text{C}$ a difusão é suficiente para permitir que a partícula encontre ilhas já existentes, diminuindo o número de ilhas. Experimentalmente, Ferreira, Paiva *et al.* [1] observaram o aumento do número de ilhas com a temperatura; acreditamos que os parâmetros do modelo podem ser ajustados para que os regimes semelhantes ocorram para temperaturas próximas; além disso acreditamos que experimentos realizados em temperaturas mais altas apresentariam o segundo regime observado. No caso com barreira este comportamento não é observado para as temperaturas simuladas.

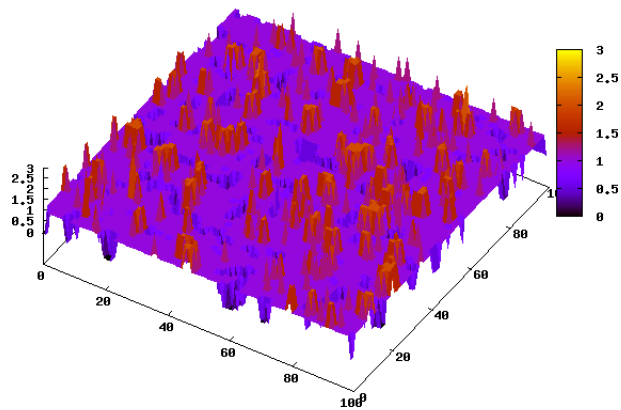


Figura 4.12: Crescimento de CdTe sobre CdTe.

Por fim, para mostrar a influência do tipo de substrato sobre o crescimento, é mostrada na figura 4.12 uma simulação onde não há distinção entre a ligação CdTe-Si e CdTe-CdTe, isso representa um crescimento sobre um substrato de CdTe. Observe que a formação de ilhas não ocorre, devido a esta ligação ser mais forte e mais difícil de ser quebrada, dificultando a difusão das partículas.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, fizemos uma pequena revisão sobre leis de escala e modelos de crescimento. O modelo de Ferreira e Ferreira [3] é descrito, e estendemos as simulações deste modelo em uma dimensão para longos tempos de crescimento. Os expoentes de crescimento dependem da temperatura, em concordância com Ferreira, Ribeiro, *et al.* [4].

Em seguida foram feitas modificações neste modelo, pois no modelo original uma barreira assimétrica dependente da diferença de altura atua, dificultando que as partículas subam para a camada seguinte. A primeira mudança foi a retirada da barreira e a segunda foi a inclusão de uma barreira tanto para a subida quanto para descida, as duas mudanças tornam o modelo simétrico.

Em duas dimensões, utilizando uma rede triangular para representar o substrato de Si(111), observou-se a formação de ilhas mesmo para apenas uma monocamada depositada, de acordo com o modo de Volmer-Weber. Esta formação não ocorre no modelo original. Para o número de ilhas em função da temperatura, observou-se

dois regimes diferentes: para temperaturas mais baixas o número de ilhas aumenta com o aumento da temperatura, enquanto numa faixa de temperaturas mais alta o contrário ocorre. O regime de temperaturas mais baixas é compatível com os resultados experimentais de Ferreira, Paiva, *et al.*. Para a morfologia das ilhas, os resultados sem barreira mostram ilhas de formato cilíndrico, os resultados encontrados com a inclusão da barreira sugerem o aparecimento de ilhas de formato cônico. Além disso foi mostrado também que a composição do substrato tem importância fundamental no processo de nucleação.

Os resultados apresentados mostram que o modelo proposto, com pequenas modificações, descreve qualitativamente os experimentos de crescimento de CdTe sobre Si(111). Simulações em outras faixas de temperatura são necessárias para maior precisão e determinação dos parâmetros corretos que refletem o experimento.

Referências Bibliográficas

- [1] Ferreira, S. O.; Paiva, E. C.; Fontes, G. N.; Neves, B. R. A. Characterization of CdTe quantum dots grown on Si(111) by hot wall epitaxy. *J. Applied Physics* **93** (2003) 1195
- [2] Leal, F. F.; Ferreira, S. O.; Sobrinho, I. L.; Faria, T. E. Roughness of CdTe thin films grown on glass by hot wall epitaxy. *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 2732
- [3] Ferreira Jr., S. C.; Ferreira, S. O. A one-dimensional model for the growth of CdTe quantum dots on Si substrates. *Physics Letters A* **352** (2006) 216
- [4] Ferreira, S. O.; Ribeiro, I. R. B.; Suela, J.; Menezes-Sobrinho, I. L.; Ferreira Jr.; S. C.; Alves, S. G. Effect of temperature on the Hurst and growth exponents of CdTe polycrystalline films. *Applied Physics Letters* **88**, 244102 (2006)
- [5] Steiner, T. *Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*. Artech House, 2004. 424p
- [6] Barabási, A. L.; Stanley, H. E. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, 1995. 366p

- [7] Meakin, P. *Fractals, scaling and growth far from equilibrium*. Cambridge University Press, 1998. 674p
- [8] Michely, T.; Krug, J. *Islands, Mounds and Atoms: patterns and processes in crystal growth far from equilibrium*. Springer, 2004. 313p
- [9] Pimpinelli, A.; Villain, J. *Physics of crystal growth* Cambridge University Press, 1998. 377p
- [10] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1^aed. 1976. 848p
- [11] Faria, T. E. *Crescimento de CdTe: experimentos e simulações*. 2005. 25f. Trabalho de Graduação (Graduação em Física) - Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa, 2005.
- [12] Paiva, E. C. *Estudo do processo de nucleação de CdTe crescido sobre Si(111) por epitaxia de paredes quentes (HWE)*. 2003. 66f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa, 2003.
- [13] Mora-Seró, I.; Polop, C.; Ocal, C.; Aguiló, M.; Muñoz-SanJosé, V. 2003. *J. Cryst. Growth* **275** 60
- [14] Neamen, D. A. *Semiconductor physics and devices: basic principles*. 3^a ed. McGrall-Hill, 2003. 188p
- [15] Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 8^a ed. 2004. 704p

- [16] Ferreira, S. O.; Neves, B. R. A.; Magalhães-Paniago, R.; Malachias, A.; Rappl, P. H. O.; Ueta, A. Y.; Abramof, E.; Andrade, M. S. *J. Cryst. Growth* **231**, 121 (2001)
- [17] Wolf, D. E.; Villain, J. Growth with surface diffusion. *Europhys. Lett.* **13**, 389 (1990)
- [18] Das Sarma, S.; Tamborenea, P. A new universality class for kinetic growth: one-dimensional molecular-beam epitaxy. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 325 (1991)
- [19] Alves, S. G. *Leis de escala e crossovers em modelos de crescimento*. 2006. 136f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2006.
- [20] Edwards, S. F.; Wilkinson, D. R. The surface statistics of a granular aggregate. *Proc. R. Soc. London.* **A381**, 17 (1982)