

GILBERTO RODRIGUES DA SILVA JUNIOR

**MAPAS DO ESPAÇO RECÍPROCO DE CAMADAS EPITAXIAIS DE
CdTe**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S586m Junior, Gilberto Rodrigues da Silva, 1991-
2017 Mapas do espaço recíproco de camadas epitaxiais de CdTe.
/ Gilberto Rodrigues da Silva Junior. – Viçosa, MG, 2017.
xi,91f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.88-91.

1. Mapas do espaço recíproco. 2. Difração de raios-x de alta
resolução. 3. CdTe. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Física. Mestrado em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 539.1

GILBERTO RODRIGUES DA SILVA JÚNIOR

MAPAS DO ESPAÇO RECÍPROCO DE CAMADAS EPITAXIAIS DE CdTe.

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: 20 de julho de 2017.



Eduardo Nery Duarte de Araujo



Joaquim Bonfim Santos Mendes



Sukarno Olavo Ferreira
(Orientador)

Agradecimentos

- Primeiramente quero agradecer aos meus pais, Kele e Gilberto, por ter me dado o apoio necessário para chegar até essa fase da minha vida e por me permitir dedicação exclusiva aos estudos, sem eles essa etapa não seria concluída. A minha irmã, Yasmim, pela ajuda na conclusão dessa dissertação.
- A Karine Paiva Pacheco Leles, minha amiga, companheira e namorada que esteve e estará sempre ao meu lado e se tornou uma pessoa essencial para minha vida, sem ela nada disso faria sentido.
- Agradecimento especial ao professor Sukarno Olavo Ferreira que sempre me orientou em todos os momentos que precisei, contribuindo de diversas formas para minha formação acadêmica. Um eterno muito obrigado pela confiança e paciência durante a realização deste trabalho.
- A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho, com destaque para o Gustavo pela ajuda nas etapas iniciais deste trabalho e para a Tati (cunhada) pela ajuda no texto.
- Finalmente agradeço a agência de pesquisa CAPES pela ajuda financeira.

Sumário

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	ix
Resumo	x
Abstract	xi
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Revisão bibliográfica	3
2.1 Estrutura cristalina	3
2.1.1 Planos cristalinos	6
2.1.2 Rede Recíproca	8
2.2 Introdução a difração de raios-X	11
2.2.1 Lei de Bragg e condição de difração no espaço recíproco	11
2.3 Telureto de cádmio	16
2.4 Epitaxia por Feixe Molecular	20
2.5 Crescimento de heteroestruturas semicondutoras	25
2.6 Caracterização por difração de raios-X de alta resolução.....	31
2.6.1 Tipos de varreduras	34
2.6.2 Mapas do Espaço Recíproco	37
Capítulo 3: Materiais e métodos	42
3.1 Preparação do Substrato	42
3.2 Crescimento epitaxial de CdTe sobre Si (111).....	44
3.3 Caracterização das amostras por difração de raios-X de alta resolução	47
Capítulo 4: Resultados e discussões.....	53
4.1 Medidas $2\theta - \omega$ e <i>Rocking Curve</i> (ω).....	53
4.2 Mapas do espaço recíproco	58
4.2.1 Mapas do espaço recíproco simétricos.....	58
4.2.2 Mapas do espaço recíproco assimétricos	74
Capítulo 5: Conclusões.....	87
Referências bibliográficas	88

Lista de Figuras

Figura 2.1- Descrição da estrutura cristalina.....	3
Figura 2.2- (a) paralelepípedo definido pelo conjunto de vetores a_1, a_2 e a_3 . (b) rede tridimensional obtida transladando a célula unitária.....	4
Figura 2.3- Quatorze redes de Bravais.....	5
Figura 2.4- Ilustração de uma rede FCC com uma base de dois átomos idênticos, como no caso de cristais de Silício.....	6
Figura 2.5- Representação bidimensional de vários planos cristalinos.....	6
Figura 2.6- (a) Representação do plano cristalino definido pelos índices de Miller h, k, l . (b) índices de Miller para alguns planos em uma rede cúbica.....	7
Figura 2.7- Consequências da definição de rede recíproca.....	8
Figura 2.8- (a) Ponto da rede recíproca e vetor da rede recíproca para um conjunto de planos (hkl) . (b) Ilustração da rede real (esquerda) e a correspondente rede recíproca (direita) para uma estrutura cúbica.....	10
Figura 2.9- Reflexão de raios-X por planos paralelos.....	12
Figura 2.10- (a) Definição do vetor de espalhamento $q = K - K_0$; K_0 aponta na direção incidente, e K , na direção espalhada. (b) Relação trigonométrica na determinação do módulo do vetor de espalhamento.....	14
Figura 2.11- Condição de difração no espaço recíproco.....	15
Figura 2.12- Estrutura cristalina do CdTe.....	16
Figura 2.13- Representação da célula unitária do CdTe mostrando o caráter tetraédrico das ligações Cd-Te.....	17
Figura 2.14- Estrutura de bandas de energia para o CdTe.....	18
Figura 2.15- Em (a) são ilustrados os componentes principais de um sistema MBE. Em (b) é destacado a câmara de crescimento.....	21
Figura 2.16- Ilustração da parte interna de uma câmara de crescimento.....	22
Figura 2.17- Ilustração esquemática dos diferentes processos químicos e físicos que ocorrem na superfície do substrato.....	22
Figura 2.18- Diagrama representativo dos diferentes modos de crescimento epitaxial.....	23
Figura 2.19- Processo de acomodação do parâmetro de rede durante o crescimento epitaxial.....	26

Figura 2.20- Representação esquemática da célula unitária da camada epitaxial totalmente relaxada sobre a rede do substrato	27
Figura 2.21- Alterações na rede recíproca de um sistema epitaxial camada/substrato em função do estado de tensão e relaxação da camada....	27
Figura 2.22- Representação esquemática do processo de transição de uma camada totalmente tensionada para um estado de relaxação total	28
Figura 2.23- Diferentes características da interface camada/substrato.....	29
Figura 2.24- Representação esquemática do crescimento de uma camada epitaxial mosaica.....	30
Figura 2.25- (a) Configuração típica de uma medida de raios-X.....	32
Figura 2.26- Difrátômetro de raios-X configurado para medidas de alta resolução.....	33
Figura 2.27- (a) direção do vetor de espalhamento durante uma varredura simétrica. (b) Pontos da rede recíproca de um monocristal que são acessíveis em uma geometria simétrica.....	35
Figura 2.28- (a) direção do vetor de espalhamento durante uma varredura assimétrica. (b) Pontos da rede recíproca de um monocristal que são acessíveis em uma geometria assimétrica.....	36
Figura 2.29- Região da rede recíproca percorrida pelo vetor de espalhamento durante uma varredura do tipo <i>rocking curve</i> em uma amostra monocristalina.....	37
Figura 2.30- Região mapeada por um conjunto de varreduras $2\theta - \omega$ para diferentes valores de ω	38
Figura 2.31- ilustração esquemática de como a posição do pico da camada com relação ao pico do substrato pode fornecer uma descrição qualitativa de suas propriedades.....	39
Figura 2.32- Representação esquemática das possíveis deformações dos pontos da rede recíproca que podem ser extraídos através dos mapas.....	40
Figura 2.33- Faixas de intensidade características do efeito da resolução do sistema no mapa do espaço recíproco.....	41
Figura 3.1- Processo de corte do <i>wafer</i> de Silício(111).....	42
Figura 3.2- Substrato de Silício devidamente posicionado no porta-amostra do sistema de MBE.....	44

Figura 3.3- (a) Fotografia do Sistema de MBE localizado no laboratório de Epitaxia da UFV. (b) Representação esquemática do sistema de MBE com destaque para o sistema de vácuo e válvulas.....	45
Figura 3.4- Sistema de difração D8-discover configurado para medidas de alta resolução.....	47
Figura 3.5- Representação esquemática do monocromador compostos por dois cristais de Ge(022).....	48
Figura 3.6- Representação esquemática do porta-amostra do sistema de difração D8-discover.....	48
Figura 3.7- Representação esquemática do ângulo de desorientação do <i>wafer</i> de Silício (111).....	50
Figura 3.8- Representação esquemática do alinhamento da amostra segundo os ângulos ϕ e ψ	51
Figura 3.9- Representação esquemática da rede recíproca do sistema epitaxial CdTe/Si(111).....	52
Figura 4.1- Varreduras $2\theta - \omega$ simétricas referentes aos planos cristalinos (111) para todas as amostras CdTe/Si analisadas neste trabalho.....	54
Figura 4.2- Destaque para a região associada ao pico (111) do CdTe.....	55
Figura 4.3- <i>Rocking Curve</i> típico do pico (111) das camadas de CdTe estudadas neste trabalho.....	56
Figura 4.4- Gráfico que ilustra o comportamento da FWHM em função da temperatura de crescimento.....	57
Figura 4.5- (a) Mapa do espaço recíproco construído nas vizinhanças do ponto (111) da rede recíproca do Si. (b) Destaque para as faixas que representam a resolução do sistema e efeitos de tamanho finito como foi discutido na seção 2.6.1.....	59
Figura 4.6- Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão (111) do CdTe para as amostras cuja temperatura do substrato foi mantida em (a) 200°C e (b) 250°C.....	60
Figura 4.7- Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão (111) do CdTe para as amostras cuja temperatura do substrato foi mantida em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°.....	62

Figura 4.8- Visão tridimensional dos mapas do espaço recíproco correspondentes à reflexão (111) do CdTe para as amostras crescidas a (a) 300°C e (b) 450°C.....	64
Figura 4.9- Na esquerda está representado o mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão (111) do CdTe da amostra crescida a 450°C. A linha cinza representa a região do corte efetuado ao longo da direção (a) q_x e ao longo de (b) q_z . Na direita é mostrada a curva que representa o corte no mapa bidimensional.....	65
Figura 4.10- Em (a) está representado o comportamento de FWHM referente aos cortes ao longo de q_x . Em (b) está representado a curva obtida através do corte ao longo de q_x para a amostra cujo substrato foi mantido a 200°C, o mesmo comportamento foi observado para a temperatura de 250°C. Em (c) está representado o comportamento de FWHM referentes aos cortes ao longo de q_z	67
Figura 4.11- Mapa do espaço recíproco em torno da região compreendida entre os pontos (111) do CdTe e (111) do Si correspondente a amostra crescida a 300°C.....	69
Figura 4.12- Mapa que ilustra o deslocamento da posição central do CdTe em relação ao substrato de Si.....	69
Figura 4.13- (a) Representação esquemática do efeito da inclinação entre as redes. (b) Relação geométrica que permite estimar o ângulo de inclinação a partir das coordenadas do ponto no espaço recíproco.....	70
Figura 4.14- Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão (224) do CdTe para as amostras cuja temperatura do substrato foi mantida em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°.....	75
Figura 4.15- Visão tridimensional do mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão (224) do CdTe para as amostras crescidas com a temperatura do substrato em (a) 300°C e (b) 450°C.....	76
Figura 4.16- Região do corte efetuado ao longo da direção (a) ω e ao longo de (b) q_x	77
Figura 4.17- Região do corte efetuado ao longo da direção (a) $2\theta - \omega$ e ao longo de (b) q_z	79

Figura 4.18- (a) Mapa do espaço recíproco da região compreendida entre os pontos (224) do CdTe e (224) do Si para a amostra crescida a 450°C. (b) Mapa do espaço recíproco somente na região do Si(224)..... 80

Figura 4.19- Varreduras unidimensionais $2\theta - \omega$ correspondente a difração dos planos (224) para as amostras crescidas com temperatura entre 300°C e 450°C..... 81

Figura 4.20- Representação esquemática da rede recíproca do CdTe..... 82

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Características físicas do CdTe.....	19
Tabela 2.2- Principais diferenças estruturais do sistema CdTe/Si.....	30
Tabela 3.1- Especificações do substrato de Silício.....	42
Tabela 3.2- Parâmetros de crescimento das amostras crescidas por MBE analisadas neste trabalho.....	46
Tabela 3.3- Configurações fendas/detector que definiram a resolução do feixe difratado durante as medidas de difração de raios-X.....	49
Tabela 3.4- Posições teóricas para o ângulo do detector (2θ) calculadas com base na lei de Bragg.....	50
Tabela 4.1- Ângulos de inclinação estimados a partir das coordenadas centrais do mapa do espaço recíproco do CdTe para as diferentes temperaturas de crescimento.....	71
Tabela 4.2- Parâmetros de rede calculados a partir dos mapas do espaço recíproco para todas as amostras estudadas neste trabalho.....	73
Tabela 4.3- Valores de FWHM referentes aos ajustes nas curvas que representam cortes ao longo da das direções q_x e ω para as amostras estudadas neste trabalho.....	78
Tabela 4.4- Valores de FWHM referentes aos ajustes nas curvas que representam cortes ao longo da das direções q_z e $2\theta-\omega$ para as amostras estudadas neste trabalho.....	79
Tabela 4.5- Parâmetros de rede e grau de relaxação calculados a partir dos mapas do espaço recíproco para as amostras com temperatura do substrato entre 300°C e 450°C.....	83

Resumo

JUNIOR, Gilberto Rodrigues da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2017. **Mapas do espaço recíproco de camadas epitaxiais de CdTe.** Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.

Neste trabalho, foi realizada a caracterização estrutural de camadas de CdTe crescidas sobre substrato de Si(111). Mais precisamente, foi analisada a influência da temperatura de crescimento na qualidade estrutural das camadas. As amostras foram obtidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE) e caracterizadas por difração de raios-X de alta resolução. As características estruturais foram analisadas através de medidas $2\theta - \omega$ e *rocking curve*, além da construção de mapas do espaço recíproco em torno das reflexões de Bragg simétricas (111) e assimétricas (224). Todos os resultados obtidos através das medidas de difração de raios-X indicaram que o aumento da temperatura de crescimento favoreceu o crescimento de uma camada epitaxial com menor densidade de defeitos. Além disso, as construções dos mapas do espaço recíproco possibilitaram uma análise mais detalhada da estrutura cristalina da camada epitaxial. Os mapas simétricos indicaram que abaixo de 300°C a camada cresceu com características de um policristal com textura, além de evidenciar a existência de uma inclinação cristalográfica entre as redes cristalinas da camada e do substrato. Os mapas assimétricos possibilitaram obter o estado de relaxação da camada, cujas características se mostraram condizentes com camadas epitaxiais totalmente relaxadas.

Abstract

JUNIOR, Gilberto Rodrigues da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2017. **Reciprocal space maps of CdTe epitaxial layers**. Adviser: Sukarno Olavo Ferreira.

In this work, the structural characterization of CdTe layers grown on (111) Si substrate was performed. More precisely, the influence of the growth temperature on the structural quality of the layers was analyzed. The samples were obtained by molecular beam epitaxy technique (MBE) and characterized by high resolution X-ray diffraction. The structural characteristics were analyzed through 2θ - ω measurements and rocking curve, as well as the construction of reciprocal space maps around symmetric (111) and asymmetric (224) Bragg reflections. All results obtained by the X-ray diffraction measurements indicated that the increase in the growth temperature favored the growth of an epitaxial layer with lower defect density. In addition, the construction of the reciprocal space maps allowed for a more detailed analysis of the crystalline structure of the epitaxial layer. The symmetrical maps indicated that below 300 °C the layer grew with the characteristics of a textured polycrystalline, as well as evidencing the existence of a crystallographic tilt between the crystal lattices of the layer and the substrate. The asymmetric maps allowed to obtain the state of relaxation of the layer, whose characteristics were shown compatible with completely relaxed epitaxial layers.

Capítulo 1: Introdução

O desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos baseados em materiais cristalinos semicondutores é de extrema importância para o estágio tecnológico no qual a sociedade moderna está inserida. Um bom exemplo disto é o uso frequente de dispositivos optoeletrônicos nas mais diversas atividades do dia-a-dia. O simples fato de trocar os canais da TV através do controle remoto ou acionar o alarme do carro, só é possível através desses dispositivos que permitem a conversão de sinais elétricos em ópticos (e vice-versa).

Além da fabricação de dispositivos que permitam uma maior comodidade para a sociedade, o desenvolvimento da indústria de semicondutores também proporcionou a possibilidade de explorar novas fontes de energia, visando a diminuição do uso disseminado de combustíveis fósseis e da emissão de CO_2 . Uma opção de destaque é a radiação solar, que constitui uma fonte inesgotável e limpa de energia. Deste modo, o aperfeiçoamento de junções semicondutoras que permitam converter a luz solar em eletricidade é uma questão totalmente relevante para a sociedade moderna.

Neste caminho, o Telureto de cádmio (CdTe) é apontado como um dos semicondutores mais promissores, com aplicações que vão desde a construção de células solares a sensores de radiação. Embora as propriedades do CdTe sejam bem estabelecidas, para atingir as eficiências e os baixos custos necessários para competir com as tecnologias mais habituais, um grande esforço tem sido dedicado ao crescimento de cristais de CdTe ao longo das últimas quatro décadas [1-3].

Particularmente, o alto grau de ionicidade e a natureza da ligação química dificulta a produção de cristais volumétricos de CdTe de alta qualidade [1], além de tornar esse processo extremamente caro. Porém, como as principais áreas de aplicações exigem camadas de CdTe de baixa dimensionalidade, as técnicas de crescimento epitaxial, onde destaca-se a epitaxia por feixe molecular, são as mais indicadas. Nesta técnica, um material cristalino desempenhando a função de substrato, serve como modelo para o arranjo cristalográfico do material depositado, permitindo um controle do processo de crescimento em escala atômica. Desta forma, crescer CdTe epitaxialmente é

uma alternativa bastante viável, além de possibilitar a integração com outros materiais semicondutores, como o silício (Si) [4], o germânio (Ge) [5] e o arseneto de gálio (GaAs) [6], que dominam o mercado de dispositivos eletrônicos.

A escolha do Si como substrato para a deposição de CdTe oferece a possibilidade do desenvolvimento de dispositivos que agreguem boas propriedades ópticas e eletrônicas, além do fato da tecnologia do Si está bem estabelecida, o que proporciona substratos de alta qualidade e baixo custo. No entanto, em termos de estrutura cristalina, o Si apresenta uma elevada diferença no parâmetro de rede, cerca de 20%, relativamente ao CdTe. Fato este que exige uma investigação detalhada da qualidade estrutural das camadas que venham a ser crescidas.

Baseado nisto, este trabalho tem como objetivo o crescimento de CdTe sobre Si monocristalino, pela técnica de epitaxia por feixe molecular e posterior caracterização estrutural, com o intuito de analisar a influência dos parâmetros de crescimento na densidade de defeitos que, inevitavelmente, surgem devido à diferença entre as estruturas de ambos os cristais.

Esta dissertação está dividida da seguinte forma: o capítulo 2 apresenta uma revisão sobre estrutura cristalina e difração de raios-X em cristais, onde são apresentados os conceitos teóricos necessários para o entendimento da técnica de caracterização estrutural utilizada. O mesmo também contém uma revisão sobre o telureto de cádmio, onde são abordadas as suas principais propriedades e aplicações. Por fim este capítulo é finalizado com as técnicas experimentais utilizadas para o crescimento e caracterização das amostras, a epitaxia por feixe molecular e a difração de raios-X de alta resolução, respectivamente. Ainda é apresentando os conceitos fundamentais que devem ser considerados quando é realizado o crescimento de heteroestruturas. No capítulo 3 são descritos os materiais e métodos que foram necessários para a produção das amostras, além de uma descrição do sistema utilizado para as medidas de difração. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos ao longo do trabalho com as respectivas discussões. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões e as referências bibliográficas que foram a base deste trabalho.

Capítulo 2: Revisão bibliográfica

2.1 Estrutura cristalina

Um material sólido é classificado pela maneira na qual os átomos que o compõe estão organizados no espaço. Um sólido cristalino se caracteriza por apresentar uma estrutura constituída por arranjos regulares, tridimensionais, de grupos de átomos ou moléculas. Um material que não apresenta essa regularidade nas posições ocupadas pelos átomos é denominado sólido amorfo.

A estrutura de um material cristalino pode ser estudada através de um conceito puramente geométrico denominado rede e associando a esta descrição geométrica um grupo de átomos ou moléculas, denominada base [7] (figura 2.1).

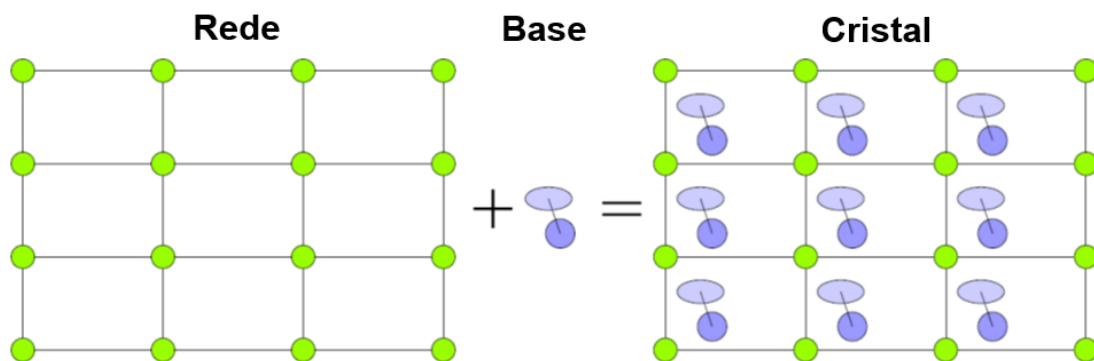


Figura 2.1- Descrição da estrutura cristalina [11].

Uma rede é uma construção matemática constituída por pontos dispostos a intervalos regulares no espaço, que se repetem de maneira indefinida com a condição de que cada ponto seja idêntico ao seu vizinho [8]. Esses pontos são denominados pontos de rede.

Neste contexto é possível definir três vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 (não necessariamente perpendiculares entre si), de modo que o deslocamento de um ponto da rede para outro pode ser escrito como:

$$\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

com n_1, n_2 e n_3 assumindo apenas valores inteiros e \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 sendo vetores de rede.

Os vetores de rede podem ser interpretados como definindo um paralelepípedo, como mostrado na figura 2.2(a). Baseado nisso o cristal pode ser construído transladando ao longo das três dimensões espaciais esse paralelepípedo, conforme esquematizado na figura 2.2(b), denominado célula unitária.

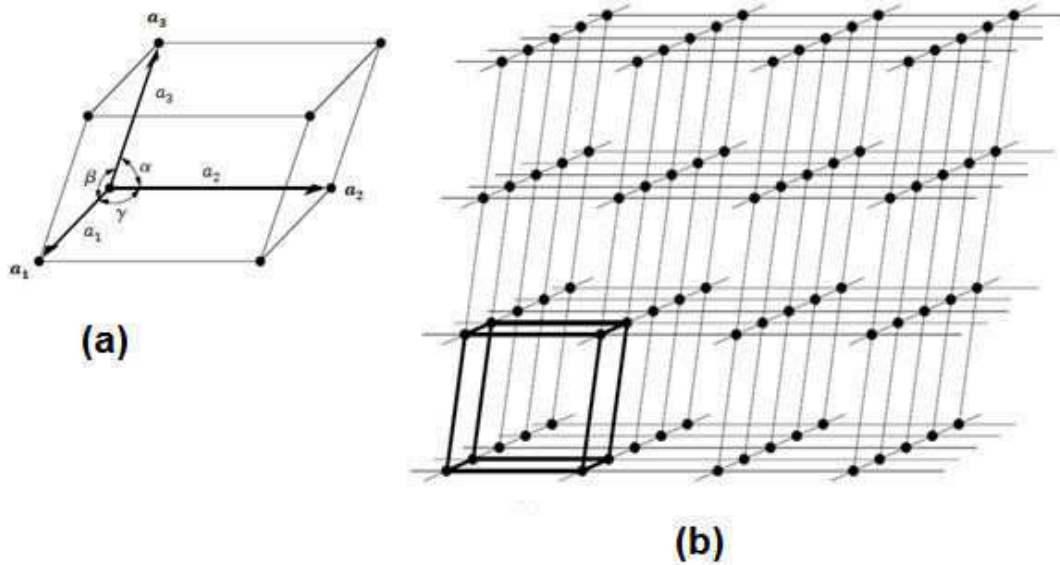


Figura 2.2- (a) paralelepípedo definido pelo conjunto de vetores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 . (b) rede tridimensional obtida transladando a célula unitária. Adaptada [8].

No espaço tridimensional o número de combinações possíveis envolvendo os módulos dos vetores de rede $|\mathbf{a}_1| = a_1$, $|\mathbf{a}_2| = a_2$ e $|\mathbf{a}_3| = a_3$ (conhecidos como parâmetros de rede), e os ângulos entre eles α , β e γ limitam o número de geometrias. Assim sendo, todas as redes possíveis podem ser geradas por quatorze tipos de células (conhecidas como células de Bravais), apresentadas na figura 2.3, agrupadas em sete sistemas cristalinos.

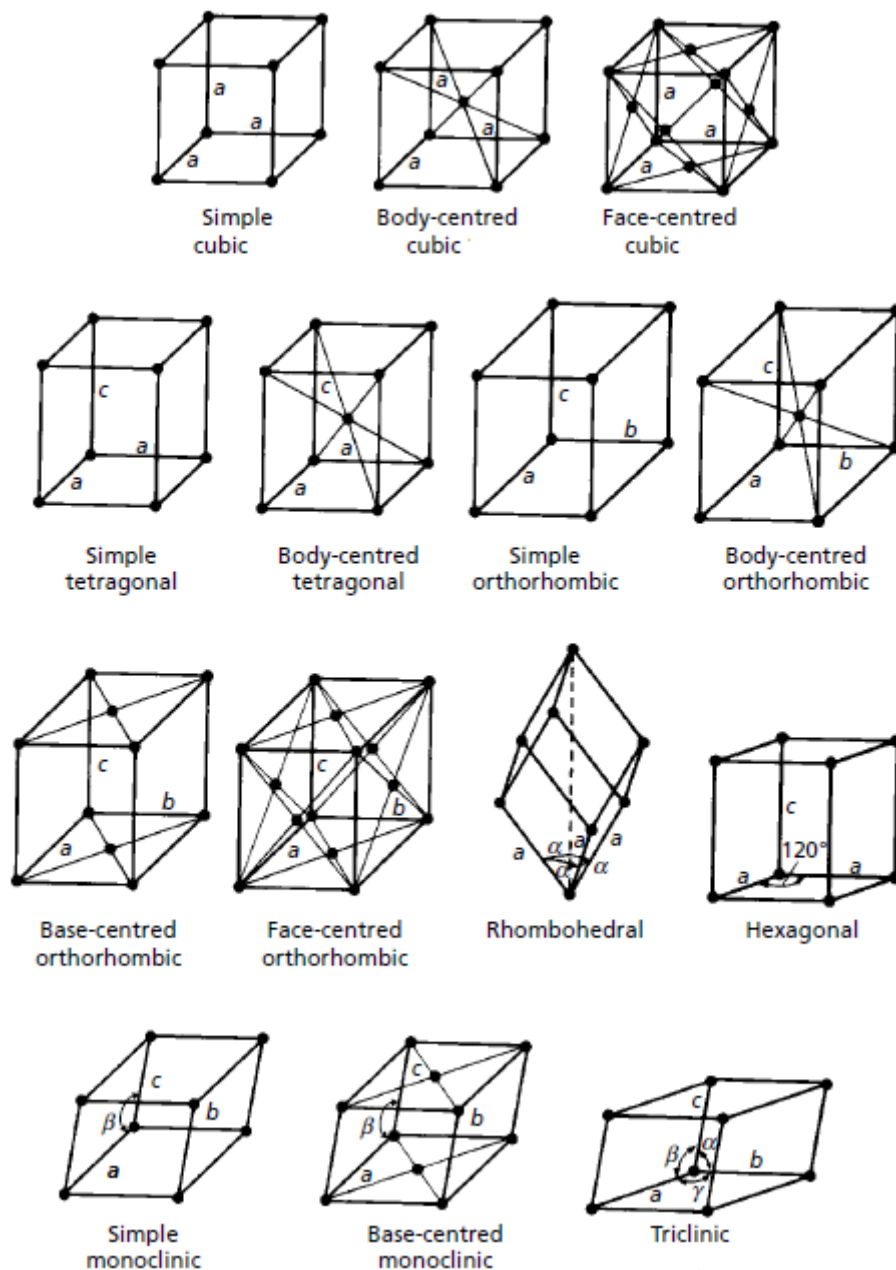


Figura 2.3- Quatorze redes de Bravais [12].

Em particular no sistema cúbico, temos: $a_1 = a_2 = a_3$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Existem três tipos de célula unitária: a cúbica simples (SC), corpo centrado (BCC) e face centrada (FCC). Na figura 2.4 apresentamos uma estrutura cristalina descrita neste caso, por uma rede cúbica de face centrada e uma base composta por dois átomos idênticos, sendo que, um átomo é posicionado nos pontos da rede e o segundo distante por um quarto ao longo da diagonal. Esta é a estrutura do diamante e também corresponde a cristais de silício, que será importante neste trabalho [11].

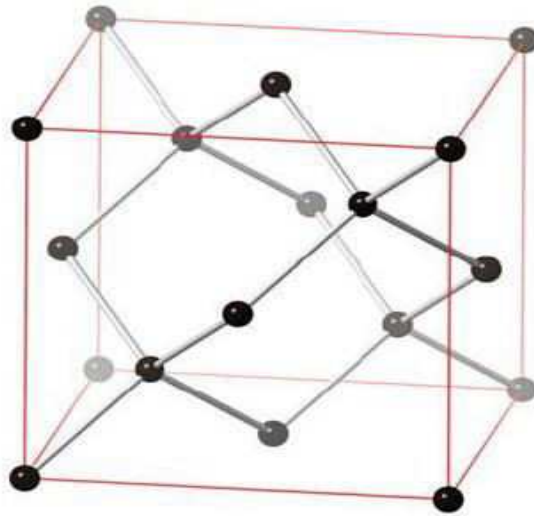


Figura 2.4- Ilustração de uma rede FCC com uma base de dois átomos idênticos, como no caso de cristais de silício. O parâmetro de rede da célula é de 5,4310 Å [11].

2.1.1 Planos cristalinos

A maneira regular e periódica na qual os átomos estão organizados em cristais, permitem a representação destes por conjunto de planos ocorrendo ao longo da rede [9]. A Figura 2.5 apresenta uma versão bidimensional de vários desses planos onde podemos observar que cada conjunto possui um espaçamento característico.

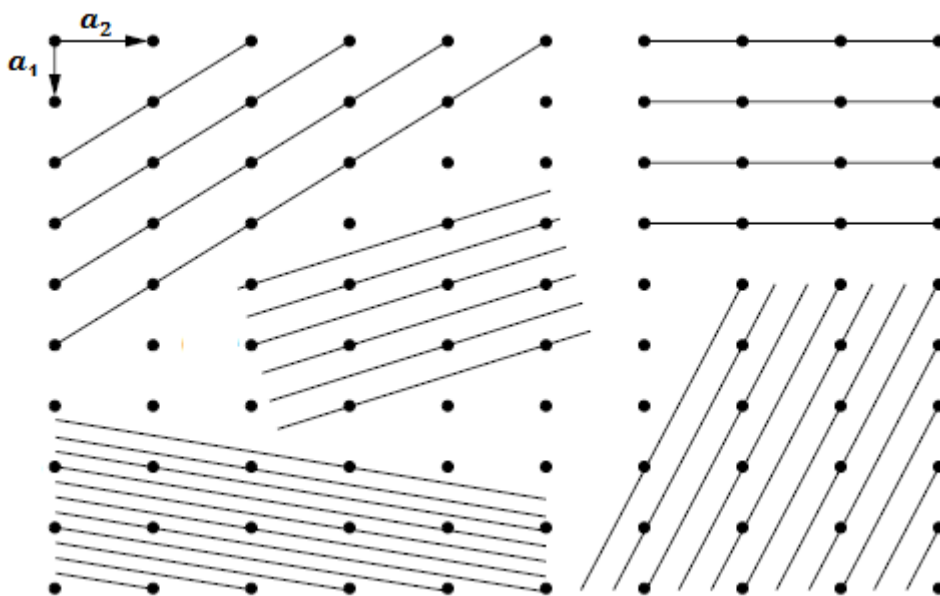


Figura 2.5- Representação bidimensional de vários planos cristalinos [8].

Devido à importância na interpretação de fenômenos de espalhamento em estruturas cristalinas a posição e orientação desses planos são identificados por um conjunto de três números inteiros (hkl), conhecidos como índices de Miller. Desse modo, o plano (hkl) é o plano mais próximo da origem, que não intercepta a mesma, e que intercepta a célula unitária, definida pelos vetores a_1, a_2 e a_3 , nos pontos $\frac{a_1}{h}, \frac{a_2}{k}$ e $\frac{a_3}{l}$ [8], conforme representado na figura 2.6(a). Na figura 2.6(b) estão apresentados os principais planos em uma estrutura cúbica.

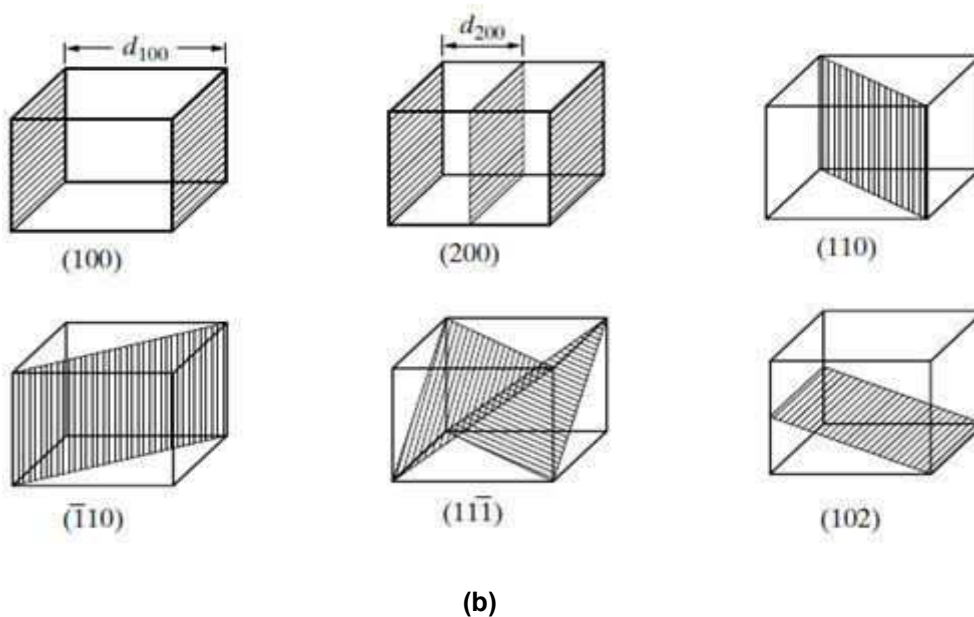
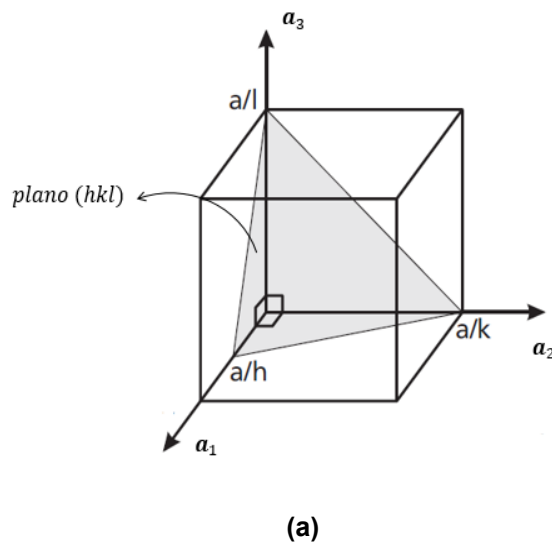


Figura 2.6- (a) Representação do plano cristalino definido pelos índices de Miller h,k,l [10]. (b) índices de Miller para alguns planos em uma rede cúbica onde d é a distância interplanar [8].

O conjunto de números h, k, l podem representar um único plano, mas também representam um conjunto de planos paralelos e equidistantes. Deste modo, a vantagem dessa notação é que a distância entre planos adjacentes, para uma dada geometria é definida em termos dos índices. Por exemplo, em uma rede cúbica [8][10]

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.2)$$

Onde a é o parâmetro de rede.

2.1.2 Rede Recíproca

O conhecimento da estrutura de um sólido cristalino, muitas vezes é obtido por técnicas de caracterização que são baseadas no fenômeno de difração. Esse tipo de experimento consiste em incidir uma onda eletromagnética com determinado comprimento de onda, que interage com os átomos da amostra e são espalhadas em direções diferentes da direção de incidência [7]. Como o comprimento de onda, λ , que caracteriza a radiação é uma grandeza escalar, a quantidade vetorial associada a direção de propagação da onda é o vetor de onda \mathbf{K} , cujo módulo é o recíproco do comprimento de onda, ou seja, $|\mathbf{K}| \propto \frac{1}{\lambda}$. Assim sendo, é conveniente descrever a estrutura cristalina em um espaço com dimensão proporcional a dimensão dos vetores de onda, tal espaço é conhecido com espaço recíproco.

Admite-se que o conjunto de vetores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 , definem uma rede tridimensional no espaço real de modo que cada ponto da rede é obtido pela equação (2.1). Com base nesses vetores de rede é possível definir um novo conjunto de vetores $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ e \mathbf{b}_3 ,

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ define o volume da célula unitária na rede real [8].

De acordo com a definição, cada vetor \mathbf{b}_i é perpendicular aos vetores \mathbf{a}_i de índices distintos [10]. Portanto o conjunto de vetores \mathbf{b}_i possuem a propriedade:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = \delta_{ij} \quad (2.4)$$

com $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ caso contrario.

Os vetores \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 , pela definição, possuem dimensão de $[\text{comprimento}]^{-1}$ e, portanto, definem a chamada rede recíproca do cristal que está relacionada com a rede direta (definida no espaço real) pela equação (2.4). Na figura 2.7 é ilustrado a relação entre a rede real e a rede recíproca de sistemas uni e bidimensionais.

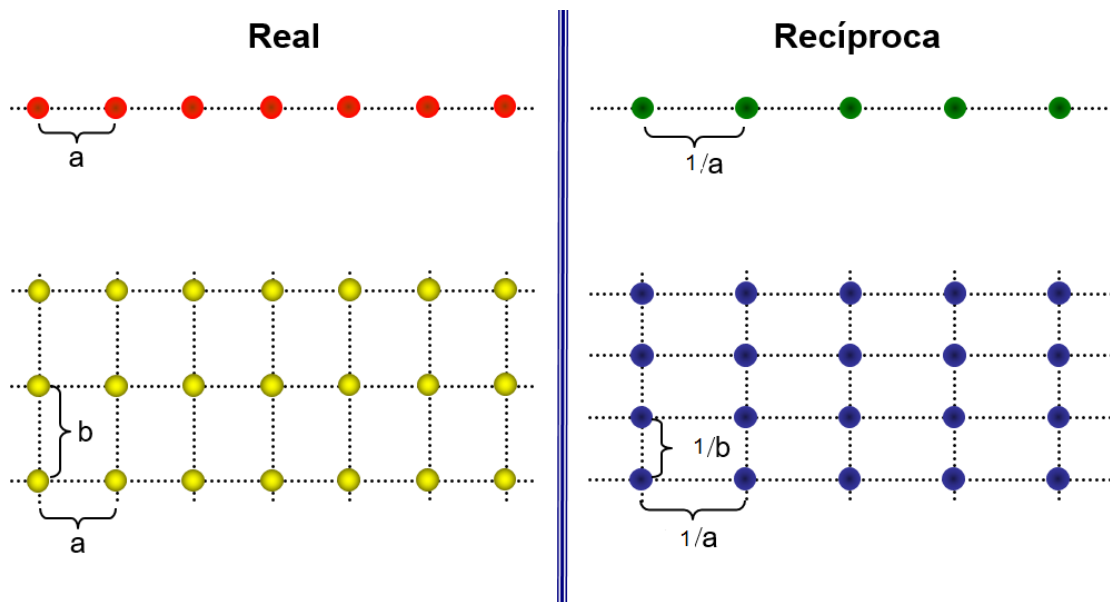


Figura 2.7- Consequências da definição de rede recíproca. Nesta definição a maior distância entre pontos na rede recíproca equivale a menor distância entre átomos da rede real. Adaptada [10].

A posição de um ponto em uma rede recíproca é dada por:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (2.5)$$

com h , k e l assumindo apenas valores inteiros.

A rede recíproca possui propriedades importantes. A primeira é o fato de que a periodicidade e a simetria da rede direta são mantidas nessa nova representação (veja figura 2.7). A segunda está associada ao fato de que o vetor da rede recíproca, \mathbf{G}_{hkl} , com componentes h , k e l é ortogonal ao plano da rede direta representada pelos índices de Miller (hkl). Além disso, o módulo desse

vetor é igual ao recíproco da distância entre planos consecutivos [8]-[10] (Figura 2.8(a)), ou seja,

$$|\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.6)$$

Em cristalografia é possível definir de maneira única uma série de planos paralelos em um cristal indicando a orientação e a periodicidade desses planos [8][12].

A orientação é definida através de um vetor normal ao plano enquanto que a periodicidade está associada ao espaçamento d_{hkl} . Deste jeito, a rede recíproca pode ser interpretada como um arranjo regular e periódico de pontos, onde cada ponto está representando um conjunto de planos do cristal. A figura 2.8(b) ilustra a rede real e a rede recíproca de um sistema cúbico onde são representados os planos (210) e (110) da rede direta e os vetores correspondentes da rede recíproca \mathbf{G}_{210} e \mathbf{G}_{110} que são orientados perpendicularmente aos planos.

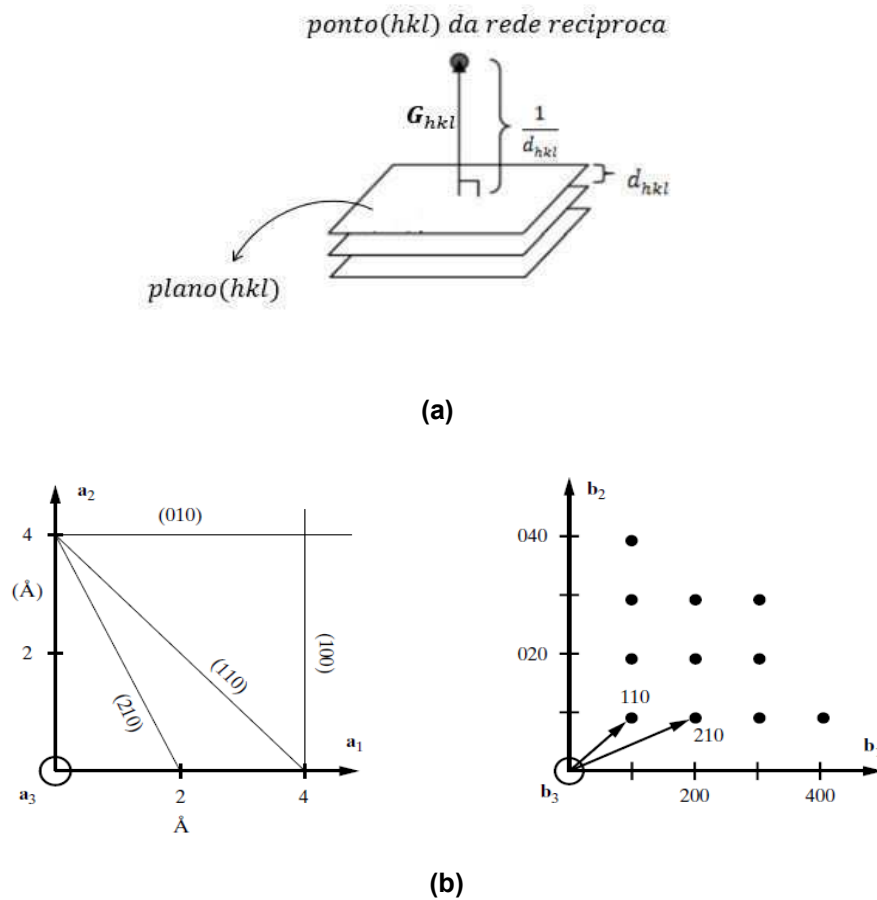


Figura 2.8- (a) Ponto da rede recíproca e vetor da rede recíproca para um conjunto de planos (hkl). (b) Ilustração da rede real (esquerda) e a correspondente rede recíproca (direita) para uma estrutura cúbica. Planos e vetores recíprocos são ilustrados [8].

2.2 Introdução a difração de raios-X

Desde que foram descobertos por W.C.Röntgen no final do século XIX, os feixes de radiação eletromagnética na região dos raios-X, com comprimento de onda da ordem de Angstroms ($10^{-10}m$), são frequentemente aplicados no estudo de estruturas cristalinas. Em particular, o caráter totalmente não destrutivo e o fato de não requerer nenhuma preparação previa das amostras transformaram a difração de raios-X em uma técnica de caracterização altamente versátil permitindo a caracterização estrutural de diversos materiais que vão desde camadas de baixa dimensionalidade [13] a complexos sistemas de macromoléculas biológicas [14].

Basicamente, o fenômeno de difração em sólidos está associado com o processo de espalhamento que o feixe de raios-X com comprimento de onda λ sofre ao interagir com os átomos de uma determinada amostra. Particularmente, o feixe irá interagir com os elétrons dos átomos e será espalhado em todas as direções.

Nesse sentido, a periodicidade da estrutura cristalina somada ao fato do comprimento de onda da radiação ser comparável às distâncias interatômicas permite que, para direções bem específicas, os raios-X ao incidir sobre um cristal sejam espalhados em fase e, conseqüentemente, podem se intensificar nessas direções devido ao processo de interferência construtiva. A condição necessária para que esse processo ocorra é dada pela lei de Bragg, proposta no início do século XX.

2.2.1 Lei de Bragg e condição de difração no espaço recíproco

Ao observar o padrão de difração de raios-X apresentado por um sólido cristalino, em 1913, W.L.Bragg verificou uma certa semelhança desse padrão de difração com experiências que envolviam a reflexão especular da luz visível [12]. Bragg então introduziu a hipótese de que um feixe de raios-X colimado, ao incidir sobre um cristal, seria refletido de maneira especular pelo conjunto de planos paralelos e equidistantes de átomos no interior do material. Desta forma, para certas direções e comprimentos de onda, seriam observados máximos de intensidade bem pronunciados de radiação espalhada.

A presença desses máximos, denominados picos de Bragg, estaria intimamente relacionado com a diferença de caminho óptico entre feixes espalhados por diferentes planos cristalinos. A diferença de caminho óptico entre raios refletidos pelos diferentes planos resultará em interferências construtivas de acordo com o ângulo de incidência, o comprimento de onda da radiação e o espaçamento entre planos adjacentes do material. A relação entre estas variáveis é expressa pela lei de Bragg, cuja construção geométrica é representada na figura 2.9.

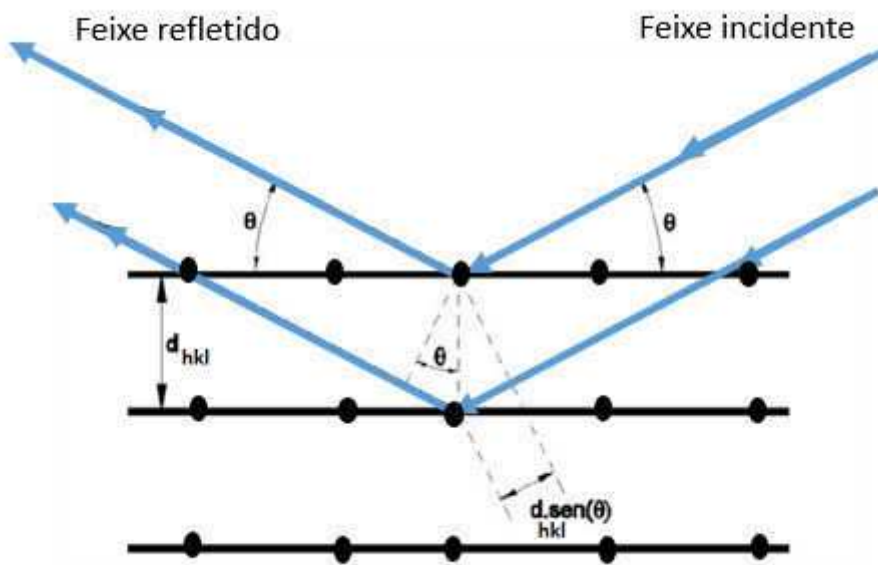


Figura 2.9- Reflexão de raios-X por planos paralelos. A lei de Bragg diz que interferência construtiva ocorre sempre que a diferença de caminho for um número inteiro do comprimento de onda.

A lei de Bragg supõe que não haja perdas de energia durante a interação, sendo dada por [7]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.7)$$

Deste modo, a condição para que seja observado um pico de Bragg e, portanto, para que ocorra interferência construtiva é que a diferença de caminho óptico seja igual a um número inteiro de comprimento de onda. Na equação (2.7), θ é conhecido como ângulo de Bragg, e é definido entre o feixe incidente e o plano do cristal. d_{hkl} é a distância interplanar entre planos definidos pelos índices

de Miller (hkl), λ é o comprimento de onda da radiação e n é um número inteiro que define a ordem da difração estudada.

Como consequência direta da formulação de Bragg, para ocorrer a difração o comprimento de onda está limitado a condição de ser no máximo igual ao dobro da distância interplanar, ou seja, $\lambda \leq 2 d_{hkl}$. Por esta razão esse fenômeno não é observado mesmo em ambientes onde a experiência de Young funciona. Outra característica importante é que na equação (2.7) o parâmetro associado ao cristal é a distância interplanar, não aparecendo nenhuma grandeza associada a posição dos átomos nesses planos que, de fato, são os responsáveis por espalhar a radiação como inicialmente discutido na seção anterior. Assim sendo, a lei de Bragg é uma condição necessária que fornece a direção possível para um feixe difratado ser observado, mas não suficiente para a observação de um máximo de intensidade, uma vez que a intensidade espalhada é proporcional ao módulo do fator de estrutura, expresso na equação (2.8), que depende da forma na qual os átomos estão organizados dentro da célula unitária, isto é, da base [12].

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (2.8)$$

Na equação (2.8), f_n é o fator de espalhamento atômico, que representa a capacidade que um átomo tem de espalhar o raios-x, (x_n, y_n, z_n) são as coordenadas da posição do n -ésimo átomo na célula unitária e (hkl) são os índices de Miller.

Deste modo, dependendo da estrutura cristalina, a lei de Bragg pode ser satisfeita, porém naquela direção não é observado um feixe difratado justamente porque o fator de estrutura é nulo. Em particular, para as estruturas cristalinas de interesse neste trabalho, blenda de zinco e diamante, só é observada intensidade difratada para planos identificados pelos índices h, k, l todos pares ou todos ímpares.

Além das características destacadas acima, uma manipulação simples da equação 2.7 permite observar que o ângulo de Bragg(θ), que é a grandeza determinada em um experimento típico de difração de raios-X, é inversamente proporcional à distância interplanar, ou seja, $\sin \theta \propto \frac{1}{d_{hkl}}$. Porém, como definido

na seção 2.1.2, o inverso da distância interplanar é justamente o módulo do vetor da rede recíproca que representa o conjunto de planos (hkl) da rede direta. Conseqüentemente, a rede recíproca de um cristal está intimamente associada ao padrão de difração apresentado por ele.

O conceito de espaço recíproco oferece uma base geométrica simples para o entendimento do fenômeno de difração de raios-X [12]. Entretanto, é conveniente expressar a lei de Bragg em uma notação vetorial [8].

Do ponto de vista geométrico a lei de Bragg é essencialmente representada em duas dimensões com o feixe incidente, o feixe difratado e a normal ao plano considerado sendo sempre coplanares. Desta forma, a difração de raios-X pode ser representada em termos de um vetor de onda incidente K_0 e um vetor de onda difratado K . A direção de K_0 difere da direção de K sendo 2θ , definido como o ângulo de espalhamento (ou difração), o ângulo entre esses dois vetores, como ilustrado na figura 2.10(a). Na condição de que não haja perdas de energia após a interação da radiação com a amostra temos que $|K| = |K_0| = k$. Em termos desses dois vetores, o vetor de espalhamento (conhecido também como vetor transferência de momento) é definido como $q = K - K_0$, e de acordo com a relação geométrica representada na figura 2.10(b), tem módulo dado por:

$$|q| = |K - K_0| = 2k \sin \theta \quad (2.9)$$

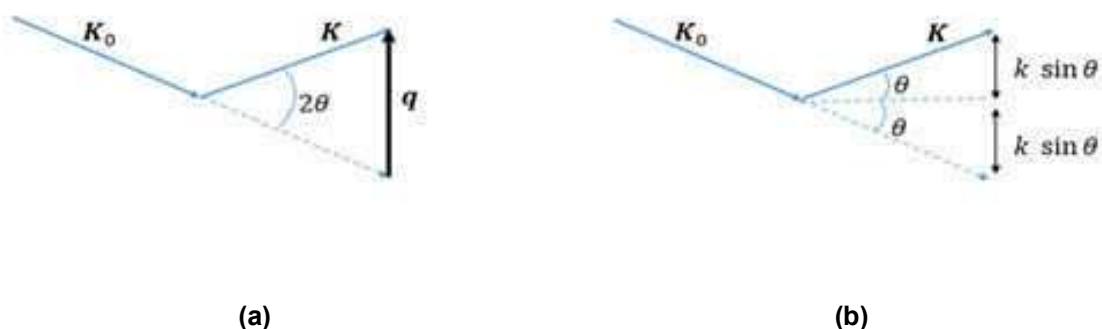


Figura 2.10- (a) Definição de vetor de espalhamento $q = K - K_0$; K_0 aponta na direção incidente, e K , na direção espalhada. (b) Relação trigonométrica na determinação do módulo do vetor de espalhamento.

Considerando a equação que define o vetor de onda $k = \frac{1}{\lambda}$, obtemos

$$|\mathbf{q}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (2.10)$$

Agora, combinando as equações (2.7) e (2.10), encontramos uma relação recíproca entre o módulo do vetor de espalhamento \mathbf{q} e a distância interplanar d_{hkl} ,

$$|\mathbf{q}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.11)$$

mas, como discutido, o lado direito da equação (2.11) é módulo do vetor da rede recíproca, $|\mathbf{G}_{hkl}|$, associado ao plano (hkl) do cristal. Logo, a forma vetorial da lei de Bragg e, portanto, a condição de difração do espaço recíproco é escrita como:

$$\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{G}_{hkl} \quad (2.12)$$

Em outras palavras, ocorre interferência construtiva sempre que o vetor de espalhamento \mathbf{q} , for um vetor da rede recíproca do cristal. Neste momento, fica evidente a importância do conceito de rede recíproca no estudo da difração uma vez que é possível representar o conjunto de todos os possíveis planos cristalinos simplesmente por pontos na rede recíproca. Além do que, em uma medida de difração de raios-X, o vetor de espalhamento é a quantidade física sobre total controle [15], visto que a orientação da amostra e a posição do detector determinam as direções dos vetores \mathbf{K}_0 e \mathbf{K} , respectivamente. Na Figura 2.11 é ilustrado o processo de interferência construtiva no espaço recíproco.

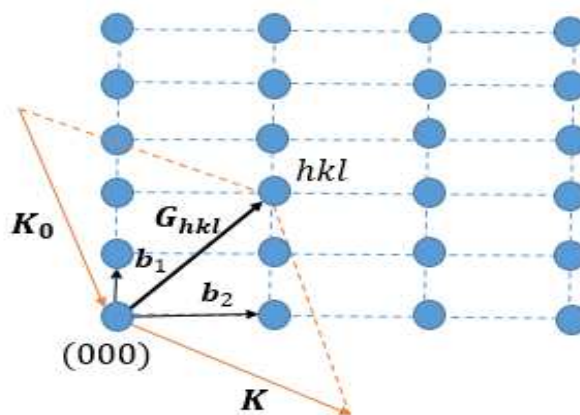


Figura 2.11- Condição de difração no espaço recíproco. O vetor de espalhamento ($\mathbf{K}_0 - \mathbf{K}$) deve terminar em algum ponto da rede recíproca para que a lei de Bragg seja satisfeita e um pico de difração seja observado.

2.3 Telureto de cádmio

O Telureto de cádmio é um composto resultante de interações químicas entre um elemento bivalente dos metais de transição da família 2B (Cádmio) e um elemento hexavalente dos calcogênios da família 6A (Telúrio). Portanto, o CdTe é um semicondutor que pertence ao grupo II – VI da tabela periódica.

Desde a obtenção dos primeiros cristais de CdTe através da síntese direta de cada um de seus constituintes no ano de 1947 [16], este material se tornou um dos compostos binários mais estudados do grupo de semicondutores II – VI, devido a sua importância no ramo da tecnologia e por apresentar propriedades que não são tão evidentes em outros compostos semicondutores.

O potencial de aplicação desse semicondutor se concentra principalmente nas indústrias fotovoltaicas e optoeletrônica, sendo aplicado na construção de células solares [17-19], dispositivos para detecção de raios-X e raios gama [20] [21], e ainda no desenvolvimento de sensores de radiação infravermelho [22].

Como característica de alguns semicondutores II – VI, o CdTe pode se cristalizar seguindo duas estruturas: a estrutura cúbica do tipo blenda de zinco, na figura 2.12(a) e a estrutura hexagonal do tipo wurtzita, na figura 2.12(b) [23].

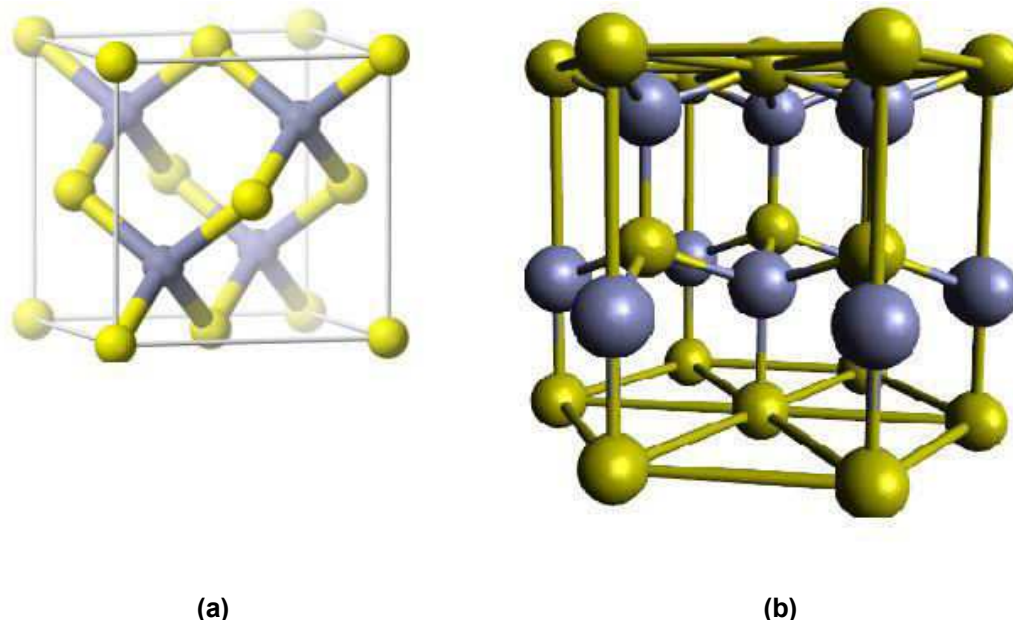


Figura 2.12- Estrutura cristalina do CdTe. Em (a) tem-se a estrutura cúbica do tipo blenda de zinco com parâmetro de rede de $a = 6,4825 \text{ \AA}$, Em (b) é representado a estrutura hexagonal do tipo wurtzita com parâmetros de $a = 4,57 \text{ \AA}$ e $b = 7,57 \text{ \AA}$. As esferas de cor amarela representam os átomos de Cd e as esferas cinzas representam os átomos de Te.

Na pressão atmosférica, a estrutura de blenda de zinco é dominante [24] constituindo a forma mais estável do cristal. Essa estrutura é uma rede cúbica de face centrada, onde estão localizados átomos de cádmio interpenetrada por uma segunda rede cúbica de face centrada onde estão posicionados os átomos de telúrio. As duas redes estão deslocadas de $\frac{1}{4}$ de comprimento da diagonal do cubo. Conforme ilustrado na figura 2.13, é possível notar que para cada átomo de Te, existem quatro átomos de Cd situados de maneira equidistantes e organizados nos vértices de um tetraedro regular.

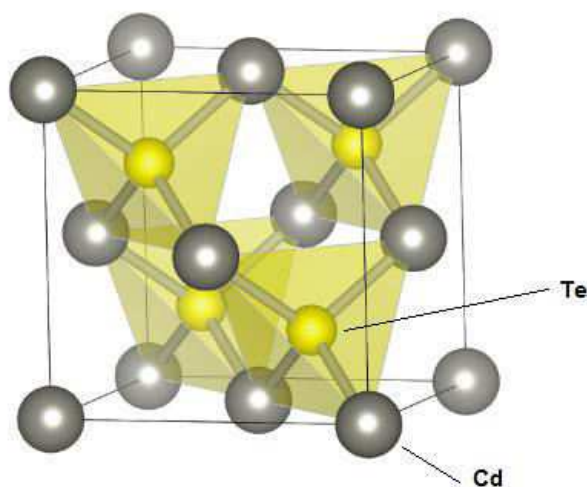


Figura 2.13- Representação da célula unitária do CdTe mostrando o caráter tetraédrico das ligações Cd-Te. Em cada célula unitária são encontradas quatro moléculas de CdTe.

Como todos os compostos que se cristalizam na estrutura blenda de zinco, o cristal de CdTe não é centro simétrico, ou seja, não existe um centro de inversão localizado no ponto médio do segmento que unem dois átomos vizinhos mais próximos [7]. Esta característica está diretamente relacionada a propriedades piezoelétricas observadas em cristais CdTe, quando sujeitos a estresse mecânicos [25].

Do ponto de vista estrutural, a blenda de zinco é uma consequência direta do compartilhamento de elétrons, ou seja, ligações covalentes entre átomos de Cd e Te são predominantes [26]. Porém, o fato de ser uma estrutura composta por átomos distintos e devido ao elevado número atômico de seus constituintes, $Z_{Cd} = 48$ e $Z_{Te} = 52$, as ligações Cd-Te possuem um caráter metálico e um grau de ionicidade razoável para o composto.

Dentro de suas propriedades semicondutoras se destaca o fato de que a sua condutividade pode ser alterada através de desvios estequiométricos em sua composição [27]. O excesso de Telúrio resulta em um semicondutor tipo P e o excesso de Cádmiu resulta em um semicondutor tipo N.

A área de aplicação do CdTe está intimamente associada com a sua estrutura de bandas de energia, representada na figura 2.14. O conhecimento dos extremos de energia da banda de condução e da banda de valência, assim como os valores de massas efetivas dos elétrons e dos buracos, são grandezas fundamentais, por exemplo, para o estudo de transições ópticas no material. Além disso, o conhecimento da estrutura de bandas e, principalmente, da banda proibida, energia de *gap*, de cada material, é indispensável para o desenvolvimento de heteroestruturas e heterojunções.

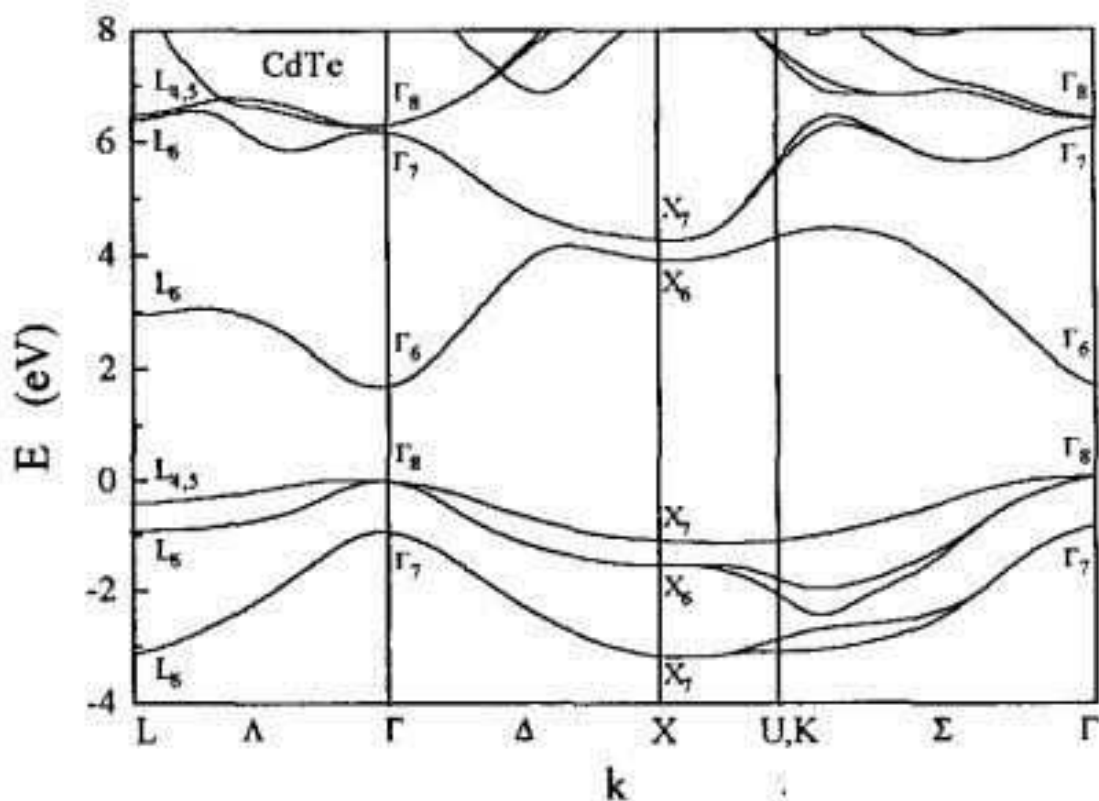


Figura 2.14- Estrutura de bandas de energia para o CdTe. É possível observar que o máximo da banda de valência (banda Γ_8) coincide com o mínimo da banda de condução (banda Γ_6) [28].

É possível notar na figura acima que o máximo da banda de valência (banda Γ_8) e o mínimo da banda de condução (banda Γ_6) estão associados ao

mesmo vetor de onda K , fato que caracteriza o CdTe como semiconductor de gap direto [28][29].

Transições eletrônicas do tipo direta são uns dos fatores responsáveis pelo alto coeficiente de absorção óptico, superior a 10^4 cm^{-1} [24], presente neste material. Esta característica, juntamente com o fato do CdTe possuir energia de *gap* $E_g = 1,45 \text{ eV}$ a uma temperatura de 300 K permite que em espessuras da ordem de microns, o CdTe absorva a maior parte da radiação solar, propriedade essencial para fabricação de células solares [30-33]. Algumas das principais características do CdTe estão reunidas na tabela 2.1.

Tabela 2.1- Características físicas do CdTe. Reproduzida da referência [34].

Propriedade	Valor ou faixa
Energia de gap (300K)	1,45 eV
Coeficiente de absorção (600nm)	$6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Índice de refração (600nm)	~ 3
Massa efetiva do elétron m_e	0,096
Massa efetiva do buraco m_h	0,35
μ_e ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	500 – 1000
μ_h ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	50 – 80
Grupo espacial	F-43 m
Parâmetro de rede (300k)	6,4825 Å
Ligação Cd-Te	2,806 Å
Densidade (300K)	$\sim 5,3$
Ponto de Fusão	1365 K

2.4 Epitaxia por Feixe Molecular

Muitos dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos são baseados em estruturas que envolvem um material semicondutor monocristalino com dimensões que variam desde alguns angstroms até dezenas de microns dispostos sobre uma estrutura monocristalina com dimensões macroscópicas conhecida como *bulk*, este tipo de dispositivo só se tornou possível com o desenvolvimento das chamadas técnicas de crescimento epitaxial [35].

O termo epitaxia, inicialmente introduzido por Royer em 1928 [36], é de origem grega *epitaxis*, termo formado pela junção dos elementos Epi, que significa “sobre”, e Taxis, que significa “arranjo” e, portanto, se refere ao crescimento de camadas atômicas sobre a superfície de um cristal denominado substrato. Neste processo os átomos ou moléculas são depositados sobre o substrato de modo que a camada crescida apresente a mesma orientação cristalográfica do substrato.

Desenvolvida por A.Y.CHO, na década de 60, durante estudos sobre a interação de um feixe de partículas com superfícies sólidas [36], a técnica conhecida por epitaxia por feixe molecular (MBE) se tornou uma das principais técnicas de crescimento epitaxial, principalmente devido a demanda de setores emergentes de dispositivos ópticos eletrônicos e de micro-ondas, por dispositivos baseados em estruturas epitaxiais com elevada qualidade e alto desempenho [37].

Em um sistema de MBE o crescimento ocorre através da interação, em um ambiente de ultra-alto vácuo, entre um substrato aquecido e diferentes fluxos de vapor molecular que apresentam densidade e composição distintas [37][38].

Um sistema de MBE típico é composto por três partes principais: Sistema de vácuo, câmara de introdução e câmara de crescimento. A figura 2.15(a) ilustra o sistema MBE desenvolvido no departamento de física na Universidade Federal de Viçosa [39].

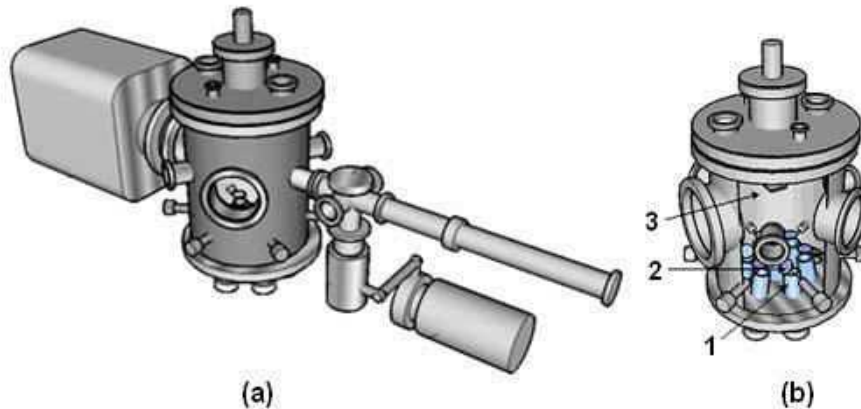


Figura 2.15- Em (a) são ilustrados os componentes principais de um sistema MBE. Em (b) é destacado a câmara de crescimento onde é possível observar seus principais componentes como (1) células de efusão, (2) obturadores e (3) porta-substrato [39].

Na câmara de crescimento (Figura 2.15(b)) os compostos ou elementos que irão constituir as camadas epitaxiais são colocados em recipientes do tipo cadinho denominado células de efusão. Os compostos são levados a fase de vapor através do aquecimento da célula de efusão por filamentos resistivos. Um controle preciso da temperatura da célula é necessário para gerar um feixe molecular estável, além de determinar a taxa de deposição dos compostos. Imediatamente acima da célula de efusão se encontram os *shutters*, obturadores que iniciam o crescimento e podem interromper o fluxo quando desejado. O conjunto substrato-células são configurados de maneira que os fluxos moleculares provenientes de diferentes células se interceptem na superfície do substrato.

A figura 2.16 ilustra a câmara de crescimento com as principais regiões que representam as etapas do crescimento. Mantendo-se o substrato e as células de efusão a temperaturas apropriadas é possível crescer camadas epitaxiais uniformes e com composição estequiométrica adequada. Todo conjunto está em um ambiente de ultra-alto vácuo, condição necessária para garantir a integridade do feixe e conseqüentemente a sua chegada ao substrato. Na superfície do substrato, ocorrem vários processos químicos e físicos, representados na figura 2.17, que estão associados com a interação do átomo/molécula proveniente do feixe com os sítios de superfície, isto é, regiões com alta atividade química e probabilidade de interação. É nessas regiões da

superfície que as espécies adsorvidas podem ser anexadas na rede cristalina do substrato.

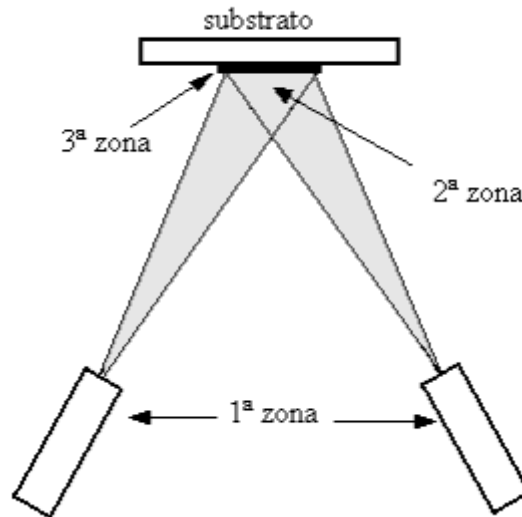


Figura 2.16- Ilustração da parte interna de uma câmara de crescimento, onde são destacadas 3 regiões onde diferentes fenômenos físicos ocorrem durante o crescimento. A 1ª zona representa o local onde os feixes moléculas são originados, 2ª zona representa a região onde feixes oriundos de diferentes células se misturam e 3ª zona representa a superfície do substrato, local onde de fato ocorre o crescimento [39].

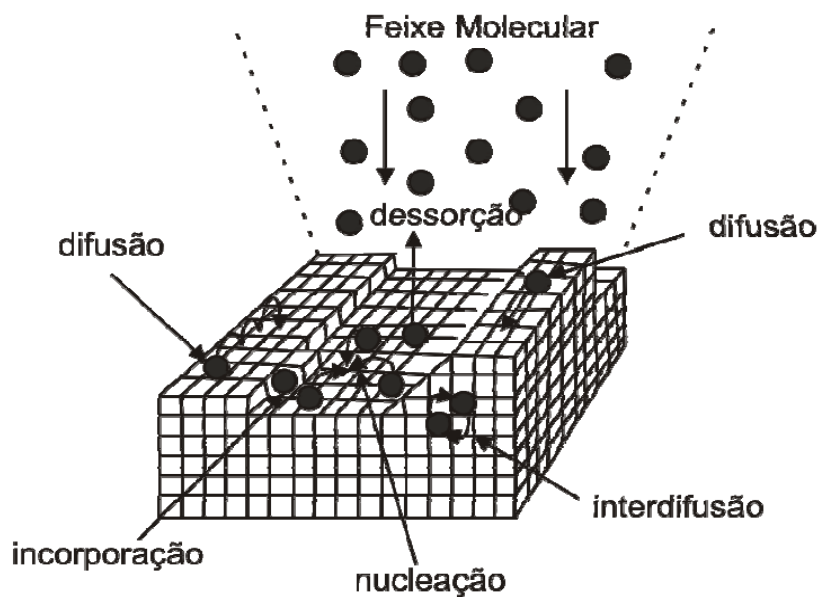


Figura 2.17- Ilustração esquemática dos diferentes processos químicos e físicos que ocorrem na superfície do substrato. Adaptada [38].

A medida que mais átomos vão sendo adsorvidos eles interagem entre si resultando na formação espontânea de núcleos ao longo da superfície do substrato, processo denominado nucleação. A partir desse processo, esses núcleos crescem ocupando toda a superfície do substrato levando a formação da camada epitaxial. O mecanismo de crescimento através do qual isso ocorre depende de vários fatores, incluindo um equilíbrio dos processos cinéticos descritos na figura 2.17, mas geralmente se encaixam em uma das três principais categorias: Crescimento de ilhas (Volmer-Weber), crescimento camada por camada (Frank van der Merwe) e a etapa intermediária que é crescimento de camada-mais-ilha (Stranski-Krastanov) [40].

O modo de Volmer-Weber geralmente ocorre quando os átomos depositados são mais fortemente atraídos para si mesmos do que para o substrato. Grupos pequenos de aglomerados (por exemplo, dímeros ou trímeros) são nucleados em vários pontos na superfície do substrato, e os átomos subsequentes tendem a se agrupar nesses pontos. O resultado é uma série de ilhas que crescem e eventualmente coalescem à medida que mais material é depositado. Em contraste, o crescimento no modo Frank van der Merwe ocorre quando os átomos depositados são mais fortemente atraídos pelo substrato, de modo que os átomos tendem a cobrir a superfície e a partir daí o crescimento prossegue sempre camada a camada. O modo Stranski-Krastanov é uma combinação dos outros dois modos e resulta inicialmente na formação de uma camada completa, porém a partir de uma certa espessura é mais favorável o crescimento de ilhas geralmente como forma de acomodar eventuais tensões na rede [38]. Uma comparação esquemática destes modos é mostrada na figura 2.18.

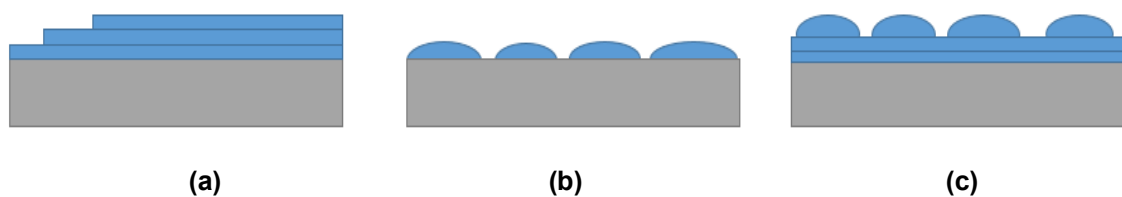


Figura 2.18- Diagrama representativo dos diferentes modos de crescimento epitaxial: (a) Frank van der Merwe, (b) Volmer-Weber e (c) Stranski-Krastanov.

O sistema de MBE se caracteriza por apresentar baixas taxas de crescimento. Desta forma, as camadas epitaxiais podem ser monitoradas em nível de monocamadas atômicas, o que permite um controle mais preciso da espessura durante o crescimento [38]. Tal técnica é essencial para o crescimento de camadas semicondutoras integradas a diferentes materiais resultando na formação de heteroestruturas.

2.5 Crescimento de heteroestruturas semicondutoras

A tecnologia moderna de dispositivos optoeletrônicos baseados em semicondutores exige um crescimento epitaxial bem-sucedido de modo a se obter estruturas de alta qualidade cristalina. O êxito em um crescimento epitaxial está diretamente relacionado com a existência de uma similaridade entre as estruturas química e física do material que constitui a camada e o substrato. Logo, o modo mais direto de se garantir essa similaridade é a deposição de átomos sobre um substrato de mesmo material, processo conhecido como homoepitaxia. Entretanto, o processo de deposição de átomos sobre um substrato de composição química e até mesmo estrutura cristalina distinta, conhecido como heteroepitaxia, é de extrema importância tecnológica principalmente devido ao fato de possibilitar combinar materiais com diferentes energias de *gap*, como podem ser vistos em dispositivos do tipo transistores de alta mobilidade eletrônica mHEMTs (*metamorphic high electron mobility Transistors*) [41][42].

No crescimento heteroepitaxial a camada e o substrato não possuem o mesmo parâmetro de rede. Deste modo, um parâmetro importante nesse processo é a incompatibilidade entre as redes (*lattice mismatch*) na interface camada/substrato, que em um sistema cúbico é definido pela equação abaixo [15].

$$m = \frac{a_L - a_S}{a_S} \times 100\% \quad (2.13)$$

sendo a_L o parâmetro de rede do material (*bulk*) que constitui a camada e a_S o parâmetro de rede do substrato.

Essa diferença nos parâmetros de rede, desde que pequena ($m \sim 5\%$), é acomodada através de tensões (*strain*) na camada epitaxial em uma tentativa do material depositado de se adaptar à rede cristalina do substrato. Portanto, como consequência da tensão ocorre a deformação da célula unitária de maneira que o parâmetro de rede no plano de crescimento ($a_{||}$) coincida com o parâmetro de rede do substrato formando uma camada dita pseudomorfica (coerente). O parâmetro de rede perpendicular ao plano de crescimento (a_{\perp}) pode ser maior

ou menor comparado ao seu valor original (a_L) dependendo se $m > 0$ (Figura 2.19(a)) ou $m < 0$ (Figura 2.19(b)); respectivamente.

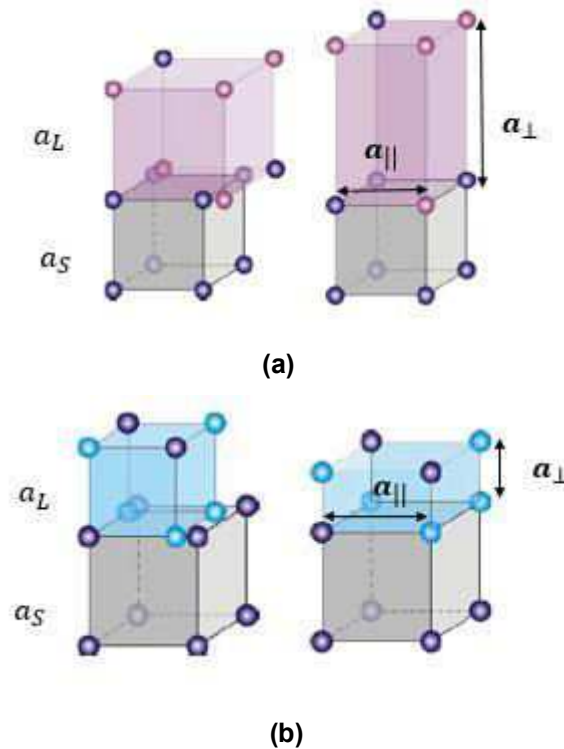


Figura 2.19- Processo de acomodação do parâmetro de rede durante o crescimento epitaxial. Em (a) está representado a deformação da célula unitária quando $a_L > a_S$ neste caso a camada está sujeita a uma tensão compressiva no plano. Em (b) está representado o caso onde $a_L < a_S$ neste caso a camada está sujeita a uma tensão elástica no plano.

Esta deformação da célula unitária ocasiona um acúmulo de energia elástica no sistema que aumenta com o aumento da espessura da camada. Assim sendo, o crescimento pseudomórfico ($a_{||} = a_S$) ocorre até um certo limiar de espessura, denominado espessura crítica [15][38]. A partir dessa espessura, a camada começa a relaxar dissipando a energia elástica acumulada e mantendo seu parâmetro de rede independente do parâmetro de rede do substrato. A figura 2.20 ilustra uma camada epitaxial relaxada sobre o substrato. Neste caso, tanto o parâmetro de rede no plano quanto o parâmetro de rede perpendicular ao plano de crescimento mantem o valor referente ao *bulk* do material depositado, isto é, $a_{||} = a_{\perp} = a_L$.

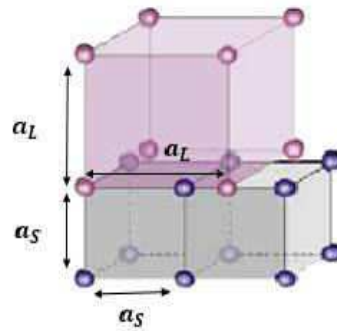


Figura 2.20- Representação esquemática da célula unitária da camada epitaxial totalmente relaxada sobre a rede do substrato.

O estado de tensão e relaxação de uma camada epitaxial é refletido no espaço recíproco. A posição relativa dos pontos da rede recíproca da camada e do substrato é modificada dependendo da tensão no sistema em consequência das alterações que ocorrem no parâmetro de rede do material. Na figura 2.21(a) é ilustrado um sistema onde a camada epitaxial está totalmente tensionada ($a_{||} = a_S$), neste caso os pontos da rede recíproca da camada com índices (hkl) estão posicionadas diretamente abaixo dos pontos (hkl) referente ao substrato. Em contraste, na figura 2.21(b) está representada o estado de relaxação total onde os pontos (hkl) da camada estão posicionados ao longo da linha que conecta a origem da rede recíproca ao ponto (hkl) do substrato.

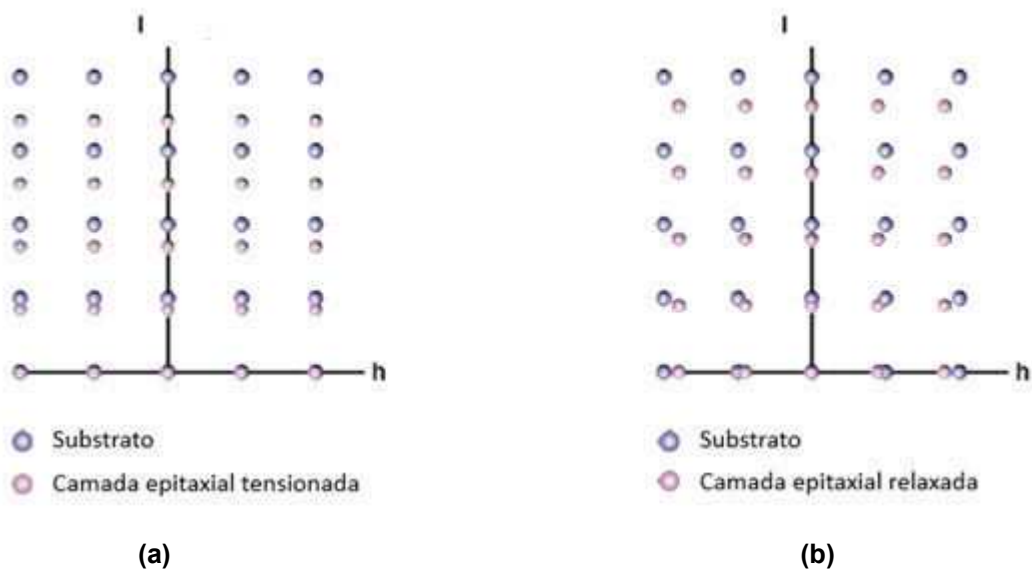


Figura 2.21- Alterações na rede recíproca de um sistema epitaxial camada/substrato em função do estado de tensão e relaxação da camada; (a) totalmente tensionada e (b) totalmente relaxada.

Quantitativamente essas alterações podem ser expressas em termos do parâmetro de relaxação R [15];

$$R = \frac{a_{||} - a_S}{a_L - a_S} \quad (2.14)$$

com $0 \leq R \leq 1$, onde $a_{||} = a_S$ resulta em $R = 0$ caracterizando uma camada totalmente tensionada e $a_{||} = a_L$ resulta em $R = 1$ caracterizando uma camada totalmente relaxada. Na figura 2.22 está representado os dois casos extremos descrito acima e também a linha de relaxação que representa a transição de uma rede cristalina completamente tensionada, até o estado de relaxação total. O ponto da rede recíproca sobre essa linha indica uma camada parcialmente relaxada, com R assumindo valores intermediários no intervalo $[0,1]$. Esse tipo de comportamento pode ser diretamente observado através da técnica de difração de raios-X, como será apresentada na seção 2.6.

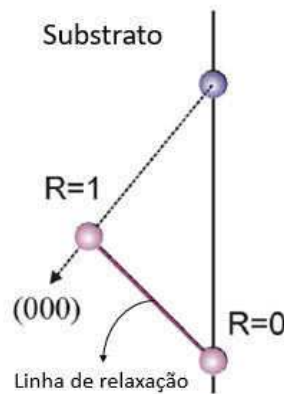


Figura 2.22- Representação esquemática do processo de transição de uma camada totalmente tensionada $R = 0$ para um estado de relaxação total $R = 1$.

Esta transição do estado totalmente tensionado para o estado de relaxação total é de extrema importância na tentativa de ser obter uma camada epitaxial com baixa densidade de defeitos. Quando o crescimento ocorre de forma coerente, o arranjo cristalino do substrato é exatamente reproduzido pela camada, resultando em uma região interfacial em perfeito registro cristalográfico, conforme representado na figura 2.23(a). Entretanto, quando a espessura crítica é atingida e a camada começa a relaxar, o processo de relaxação ocorre

favorecendo a formação de defeitos lineares na interface onde o arranjo regular e periódico dos átomos é interrompido deixando ligações pendentes na interface como pode ser visto na figura 2.23(b). Esses defeitos surgem de modo a acomodar materiais que exibem um descasamento no parâmetro de rede e são denominadas discordâncias *misfit* [38]. A presença desses defeitos na interface camada/substrato pode acarretar desorientações dos domínios cristalinos (cristalitos) da camada que podem comprometer o crescimento epitaxial, isto é, a camada pode crescer policristalina.

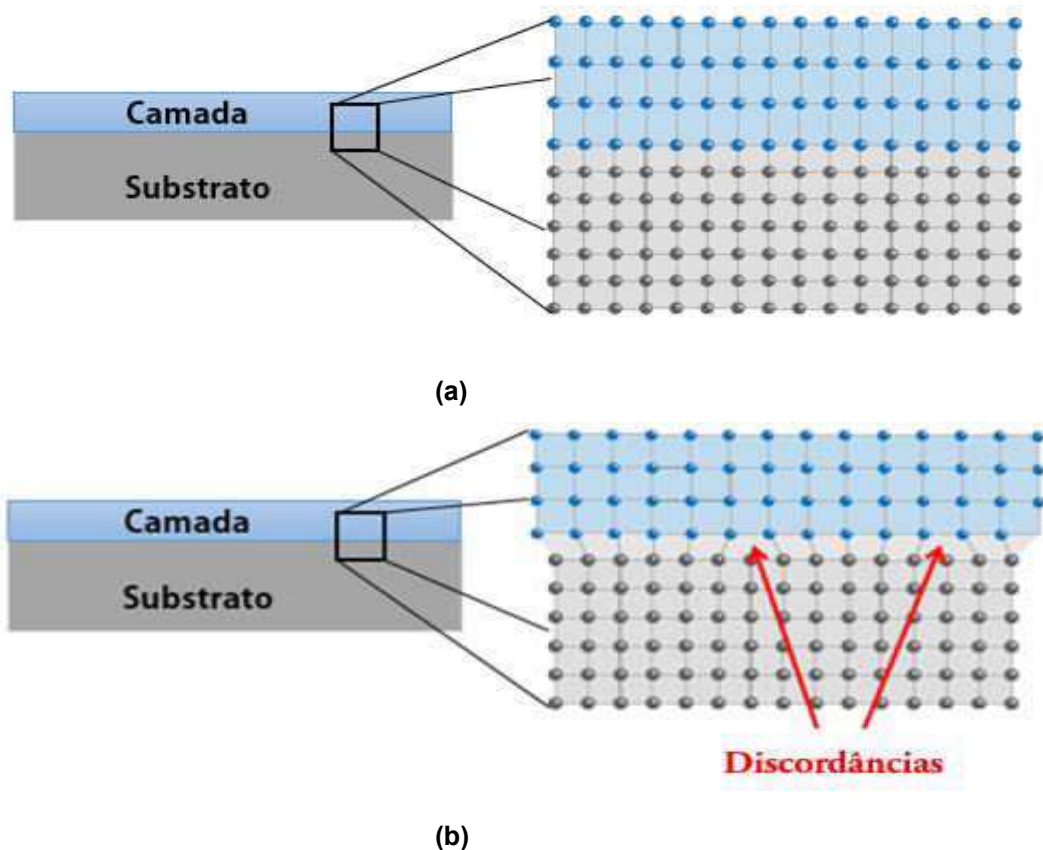


Figura 2.23- Diferentes características da interface camada/substrato. (a) Camada totalmente tensionada resultando em um perfeito registro cristalográfico com uma interface livre de defeitos. (b) Estado de relaxação total da camada onde são introduzidos defeitos na interface

Em um caso intermediário, durante o processo de nucleação esses domínios são nucleados seguindo a mesma orientação do substrato, porém ligeiramente desorientados entre si. A medida que o crescimento prossegue esses domínios aumentam e eventualmente coalescem formando uma camada denominada mosaica, como representado esquematicamente na figura 2.24.

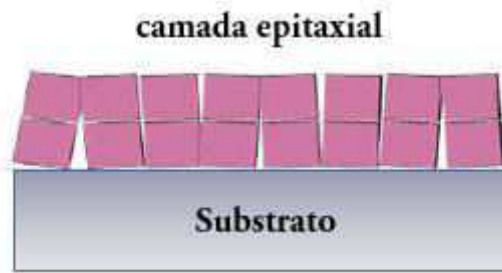


Figura 2.24- Representação esquemática do crescimento de uma camada epitaxial mosaica. A camada é constituída de pequenos blocos (*mosaic block*) de mesma orientação cristalográfica, porém ligeiramente desorientados entre si.

A presença de defeitos em heteroestruturas semicondutoras é uma questão extremamente relevante. Muitas propriedades do dispositivo, tais como mobilidade dos portadores e processos de emissão e absorção podem ser drasticamente comprometidas [15]. No caso deste trabalho, os parâmetros de rede do CdTe e Si à temperatura ambiente são 6,4825 Å e 5,4310 Å, respectivamente, e proporcionam um *mismatch* de aproximadamente 20%. Deste modo, crescer CdTe sobre Si inevitavelmente resulta em uma grande densidade de defeitos cuja dependência com os parâmetros de crescimento pode ser obtida por técnicas de caracterização como a difração de raios-X. Na tabela 2.1 estão indicados as principais diferenças estruturais entre o CdTe e o Si.

Tabela 2.2- Principais diferenças estruturais do sistema CdTe/Si. Adaptada da referência [34].

Semicondutor	Estrutura cristalina	Parâmetro de rede (Å)	Coefficiente de Dilatação térmico ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Energia de <i>gap</i> (300K) (eV)
Si	Diamante	5,4310	2,6	1,12
CdTe	Blenda de zinco	6,4825	4,5	1,45

2.6 Caracterização por difração de raios-X de alta resolução

A base para o entendimento de como funciona um processo de medida de difração de raios-X está toda contida na lei de Bragg e na sua versão no espaço recíproco. Na prática, quando um feixe de raios-X com comprimento de onda definido incide num cristal, somente os conjuntos de planos que apresentam uma dada distância interplanar e uma dada direção relativamente ao feixe incidente, satisfazendo a lei de Bragg, espalham a radiação de maneira construtiva numa dada direção de observação. Deste modo, o processo de medida se resume a uma orientação da amostra, em termos do ângulo de incidência e ângulo de difração, que permita observar a intensidade do feixe difratado em uma certa região.

Na figura 2.25(a) é apresentado uma configuração típica de uma medida de difração. Nesta representação, o feixe de raios-X proveniente da fonte incide na amostra sob um ângulo ω com a superfície e o feixe difratado pela amostra chega ao detector, posicionado em um ângulo 2θ com relação ao feixe incidente, que faz a contagem direta da intensidade espalhada. No processo de medida, o detector gira acoplado ao movimento da amostra, ou seja, enquanto a amostra gira de um ângulo ω em torno do seu eixo o detector tem uma rotação de um ângulo 2θ em torno do eixo centrado na amostra. Além da rotação ao longo do eixo, na figura 2.25(b) é representado mais dois graus de liberdade associado ao processo de alinhamento de uma dada amostra onde (φ) especifica a rotação da amostra em torno do eixo centro, normal à superfície, e (ψ) determina a inclinação da amostra em relação ao feixe.

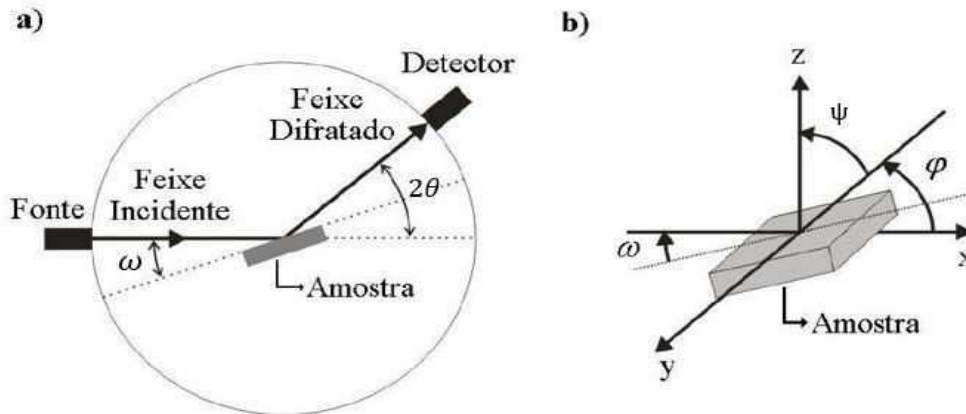


Figura 2.25- (a) Configuração típica de uma medida de raios-X, nessa configuração feixe incidente e difratado estão sempre no mesmo plano (geométrica coplanar). (b) diferentes graus de liberdade da amostra. Adaptada [60].

Dependendo do objetivo do experimento, há várias geometrias de fonte, amostra e detector que podem ser utilizadas. Entretanto, quando estudamos um sistema epitaxial é esperado que o arranjo cristalino do substrato seja repetido na camada que foi crescida. Deste modo, ao se realizar uma medida de difração de raios-X neste material é esperado duas contribuições: uma referente a camada e o outro referente ao substrato; que dependendo da relação entre os parâmetros de rede e, portanto, distância interplanar podem resultar em picos de Bragg extremamente próximos. Como consequência, na análise de sistemas epitaxiais é necessário um equipamento que tenha poder de resolução suficiente para resolver picos estritamente próximos, configurando assim uma difração de raios-X de alta resolução, ou simplesmente HRXRD (do inglês *-High Resolution X-ray Diffraction*).

A precisão necessária para se estudar camadas epitaxiais é obtida através da forma diferencial da lei de Bragg [15]

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{\Delta \theta}{\tan \theta} \quad (2.15)$$

A equação (2.15) nos diz que a precisão no parâmetro de rede e, portanto, na distância interplanar $\left(\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}\right)$ que influi diretamente na posição angular dada pela lei de Bragg, exige um feixe de raios-x incidente altamente monocromático ($\Delta \lambda$ pequeno) e com pouca divergência ($\Delta \theta$ pequeno) [43]. Logo, na configuração de alta resolução é necessário a utilização de dispositivos ópticos que diminuam a largura espectral do feixe de raios-X proveniente da fonte e reduzam a

divergência do feixe, antes de interagir com a amostra e após a interação. Na figura 2.26 é mostrado, esquematicamente, um sistema configurado para operar em alta resolução, que possui um conjunto de dispositivos (espelhos, fendas e monocromadores) que são usados para condicionar o feixe primário (antes de interagir com a amostra) e dispositivos (fendas e cristais analisadores) que condicionam o feixe secundário (após interagir com a amostra) afim de se obter a resolução necessária para as medidas.

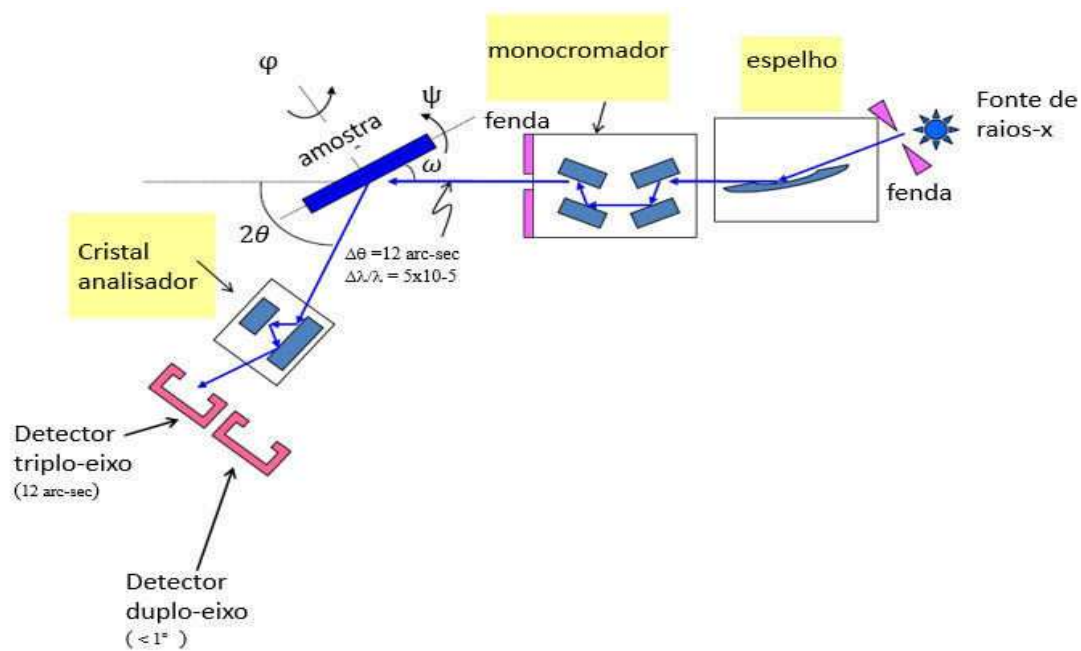


Figura 2.26- Difratômetro de raios-X configurado para medidas de alta resolução, são indicados dispositivos que condicionam tanto o feixe primário quanto o feixe secundário.

Nesse tipo de configuração o feixe de raios-X sofre três difrações: uma no monocromador, uma na amostra e uma no cristal analisador sendo denominada triplo-eixo. Cada eixo representa uma difração. Como consequência, a resolução obtida permite uma precisão no parâmetro de rede com $\frac{\Delta a}{a} \sim 10^{-5}$ [43]. Alternativamente, a resolução no feixe secundário pode ser obtida através de fendas e limitando a abertura do detector sem a presença do cristal analisador, nesse caso a configuração é denominada duplo-eixo. Esta última configuração possui uma resolução menor quando comparada a primeira, porém existe um ganho de intensidade. O tipo de configuração depende das características da amostra, o importante a destacar é que um ganho na resolução é inevitavelmente acompanhado de uma diminuição da intensidade.

2.6.1 Tipos de varreduras

A obtenção dos dados na técnica de difração de raios-X é realizada através das chamadas varreduras, onde são explorados os diferentes graus de liberdade angulares mostrado na figura 2.25(b), enquanto a intensidade difratada é registrada. Cada tipo de varredura fornece diferentes informações estruturais sobre a amostra estudada e permite explorar diferentes regiões da rede recíproca.

2.6.1.1 $2\theta - \omega$ Scans

Neste tipo de varredura incide-se um feixe de raios-X sob um ângulo ω sempre em relação a superfície da amostra e posiciona-se o detector sob um ângulo 2θ sempre em relação ao feixe incidente. A varredura é então realizada incrementando-se o ângulo 2θ pelo dobro do incremento utilizado no ângulo ω , o que equivale a mover de maneira simultânea detector e amostra mantendo a velocidade angular do detector o dobro da velocidade angular da amostra.

Em uma varredura como a descrita acima a direção do vetor de espalhamento, \mathbf{q} , permanece inalterada enquanto que o seu módulo é variado percorrendo o espaço recíproco sempre perpendicularmente ao plano cristalino sob investigação.

Quando $\omega = \frac{2\theta}{2}$, o vetor \mathbf{q} esta orientado ao longo da normal à superfície da amostra, conforme ilustrado na Figura 2.27(a), caracterizando uma varredura dita simétrica ($2\theta - \theta$). Nessa condição, caso a amostra seja monocristalina, apenas os planos paralelos à superfície da amostra cujos pontos da rede recíproca estão ao longo da normal, são investigados (Figura 2.27(b)). Caso a amostra seja policristalina, todos os planos são medidos, porque sempre haverá algum domínio cristalino (cristalito) com o plano correto paralelo a superfície. Além de permite inferir se a amostra é monocristalina ou policristalina, esse tipo de medida fornece informações sobre o parâmetro de rede perpendicular ao plano da amostra e também permite obter informações sobre a relação epitaxial camada/substrato.

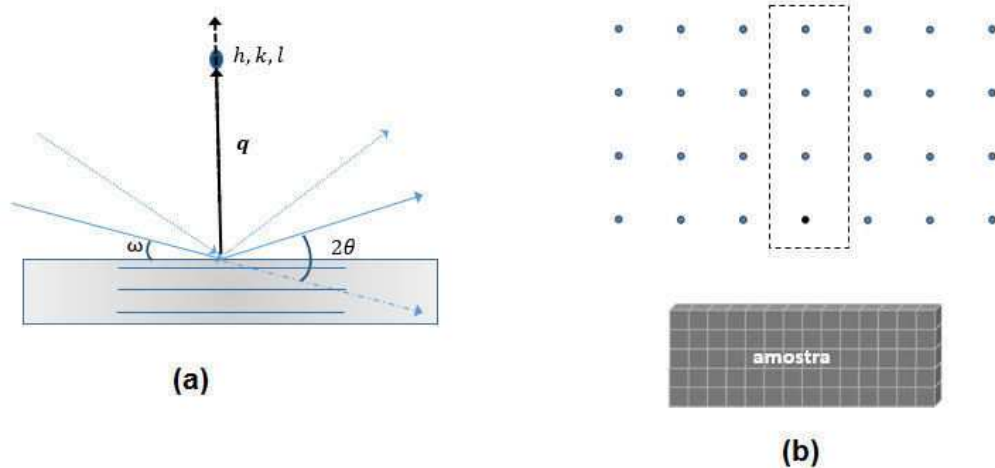


Figura 2.27- (a) direção do vetor de espalhamento durante uma varredura simétrica. (b) Pontos da rede recíproca de um monocristal que são acessíveis em uma geometria simétrica.

No caso de $\omega \neq \frac{2\theta}{2}$, o vetor q está inclinado em relação a normal à superfície da amostra, conforme ilustrado na Figura 2.28(a), caracterizando uma varredura assimétrica. No caso de monocristais, nesta varredura estamos interessados naqueles planos que não são paralelos à superfície da amostra, cujos pontos da rede recíproca não estão ao longo da direção normal à superfície (Figura 2.28(b)). A diferença entre o ângulo de incidência ω , definido com relação a superfície, e o ângulo de Bragg θ , definido com relação ao plano cristalino, é denominada *off-set*. Este tipo de medida é extremamente importante em sistemas epitaxiais, pois permite obter informações sobre o parâmetro de rede tanto no plano quanto perpendicular ao plano da amostra.

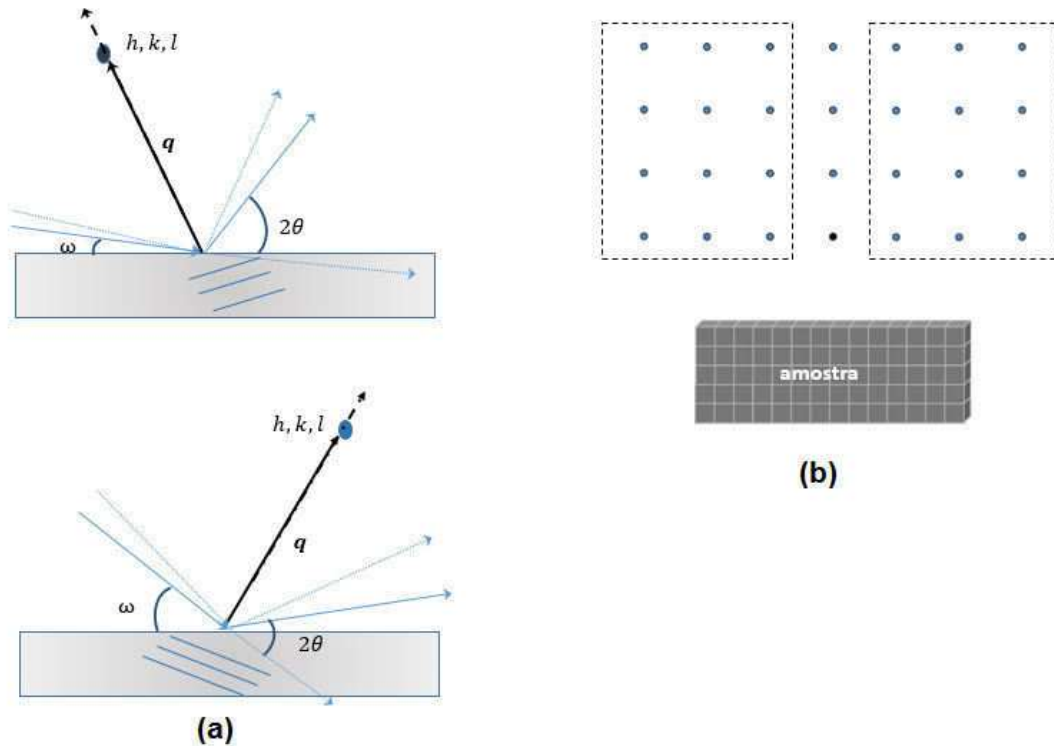


Figura 2.28- (a) direção do vetor de espalhamento durante uma varredura assimétrica. (b) Pontos da rede recíproca de um monocristal que são acessíveis em uma geometria assimétrica.

2.6.1.2 ω Scans (*Rocking Curve*)

Uma varredura do tipo '*rocking curve*' consiste em alinhar a amostra de modo a se obter os valores corretos para os ângulos ω e 2θ que satisfaçam a lei de Bragg para determinada família de planos (hkl). Posteriormente, são feitas varreduras ao longo de ω mantendo-se 2θ fixo, ou seja, a amostra é movimentada enquanto o detector permanece fixo no ângulo de Bragg correto.

Nesse tipo de técnica uma pequena região do espaço recíproco é estudada mantendo o módulo do vetor q constante, variando apenas a sua direção. Mover ω mantendo 2θ fixo equivale a percorrer o espaço recíproco em uma circunferência em torno do ponto (hkl) da rede recíproca associado ao plano cristalino. A Figura 2.29 ilustra a região do espaço recíproco varrida pelo vetor q durante uma medida *rocking curve*, tanto na configuração simétrica quanto na assimétrica. Particularmente, essa medida é sensível a qualidade estrutural da amostra, onde qualquer defeito que interrompa a periodicidade da estrutura cristalina resulta em um alargamento do pico de difração, deste modo a chamada

largura à meia altura do pico é proporcional a densidade de defeitos na amostra [15].

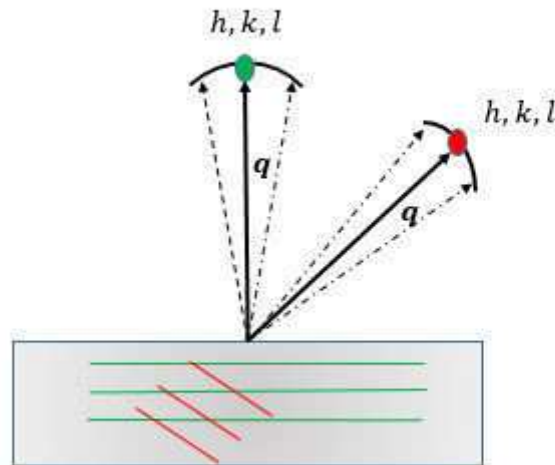


Figura 2.29- Região da rede recíproca percorrida pelo vetor de espalhamento durante uma varredura do tipo *rocking curve* em uma amostra monocristalina.

2.6.2 Mapas do Espaço Recíproco

Como vimos, cada tipo de varredura apresentado ($2\theta - \omega$ scans e ω scan) percorre regiões distintas do espaço recíproco e, portanto, é de se esperar que cada uma delas seja sensível a certas deformações estruturais da amostra que resultam em alterações na forma, no tamanho e na posição dos pontos da rede recíproca.

Baseado nisso é possível realizar várias varreduras $2\theta - \omega$ (onde apenas o módulo do vetor de espalhamento muda) para diferentes valores de ω (apenas a direção e orientação do vetor de espalhamento muda) de modo a mapear a região em torno do ponto (hkl) da rede recíproca, conforme ilustrado na figura 2.30. Portanto, os chamados mapas do espaço recíproco são construídos convertendo-se as coordenadas angulares ($\omega, 2\theta$) em coordenadas do espaço recíproco (q_x, q_z) de acordo com as equações abaixo [44].

$$q_x = \frac{1}{\lambda} [\cos(2\theta - \omega) - \cos \omega] \quad (2.16)$$

$$q_z = \frac{1}{\lambda} [\sin(2\theta - \omega) + \sin \omega]$$

com $|\mathbf{q}| = \sqrt{q_x^2 + q_z^2}$

As intensidades registradas em cada varredura são agrupadas e representadas em mapas bidimensionais no plano (q_x, q_z) definido pelas componentes do vetor de espalhamento \mathbf{q} . Sendo q_x a componente ao longo da superfície da amostra e q_z a componente perpendicular à superfície da amostra.

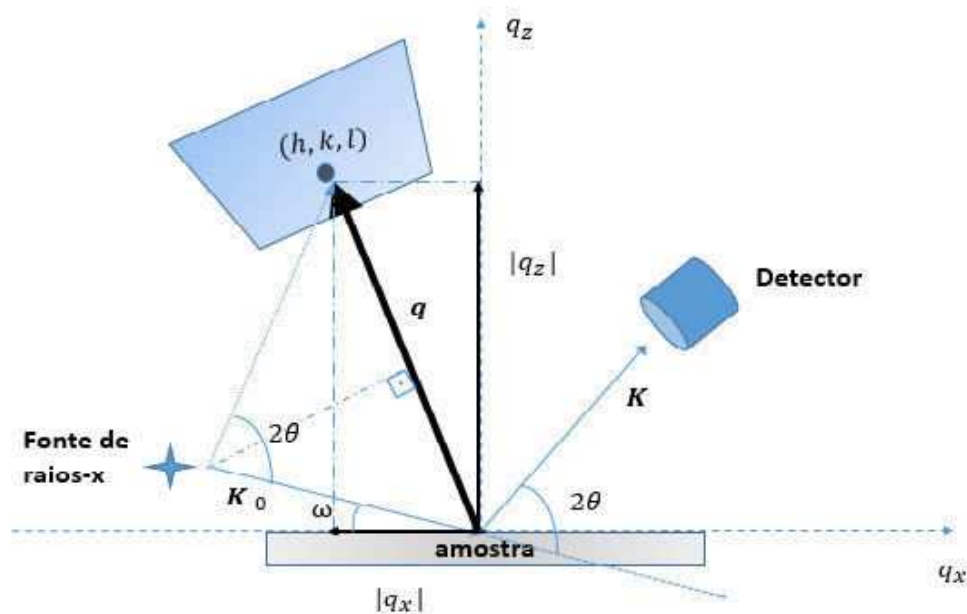


Figura 2.30- Região mapeada por um conjunto de varreduras $2\theta - \omega$ para diferentes valores de ω . Nesse caso o mapa do espaço recíproco é construído em uma geometria assimétrica

Um mapeamento bidimensional da distribuição de intensidade em torno de um ponto específico da rede recíproca permite obter características estruturais sobre a amostra, que a princípio não ficam evidentes nas varreduras unidimensionais. Em particular, é uma técnica amplamente utilizada no estudo de sistemas epitaxiais fornecendo diversas informações, qualitativas e quantitativas, sobre a estrutura do substrato e da camada depositada. Algumas

informações qualitativas podem ser inferidas diretamente através de evidências simples de serem analisadas, como a posição e a forma do mapa. A Figura 2.31 mostra uma ilustração de como a posição do pico da camada com relação ao pico do substrato pode fornecer uma descrição qualitativa de suas propriedades. Na análise de um mapa construído em torno de uma reflexão simétrica é possível observar se existe uma inclinação relativa das redes cristalinas, como pode ser visto na figura 2.31(a). Além disso, como discutido na seção 2.5, a transição de uma rede cristalina completamente tensionada, até um estado de relaxação total tem como consequência uma alteração na posição dos pontos da rede recíproca. Deste modo, o estado de tensão e relaxação da camada epitaxial pode ser observado diretamente a partir de mapas do espaço recíproco, no entanto neste caso é necessário a construção do mapa em torno de reflexões assimétricas, como mostrado na figura 2.31(b) e (c)

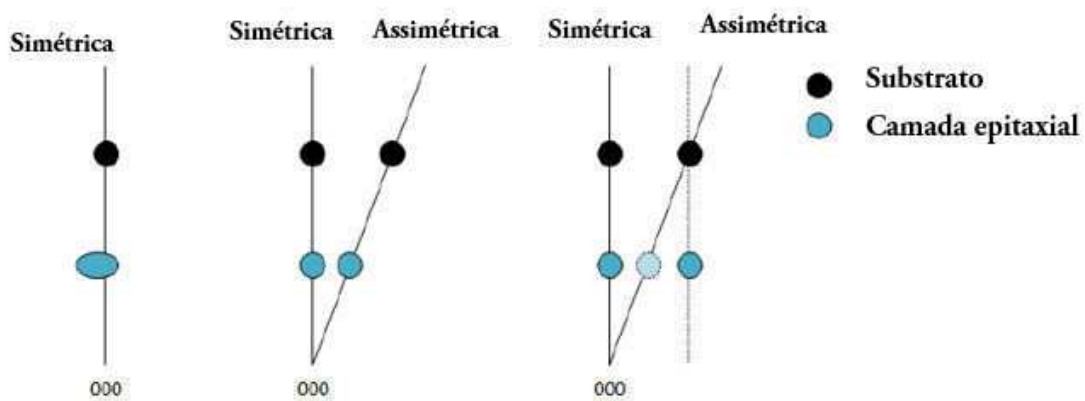


Figura 2.31- ilustração esquemática de como a posição do pico da camada com relação ao pico do substrato pode fornecer uma descrição qualitativa de suas propriedades. (a) inclinação vista em um mapa simétrico. (b) camada relaxada. (c) camada tensionada.

Da forma do mapa é possível extrair informações sobre a densidade de defeitos na estrutura analisada. Estritamente falando, a definição da rede recíproca em termos de pontos igualmente espaçados só é válida de modo idealizado onde o cristal em questão é perfeito e tem dimensões infinitas. Em uma estrutura real os efeitos de tamanho finito e eventuais defeitos na estrutura cristalinas resultam em deformações características desses ‘pontos’ que podem ser mapeados, como mostrado na figura 2.32.

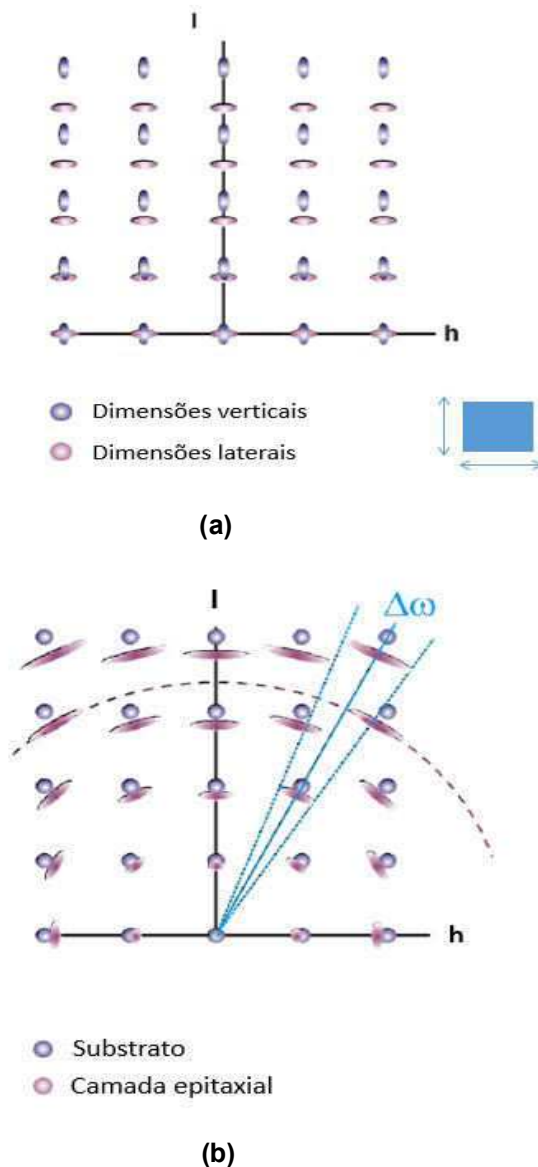


Figura 2.32- Representação esquemática das possíveis deformações dos pontos da rede recíproca que podem ser extraídos através dos mapas. Em (a) efeitos de tamanho finito e em (b) deformação devido a defeitos na camada epitaxial. Neste caso é uma representação da mosaicidade, que resultam em uma deformação ao longo de ω .

Embora todas as características citadas acima possam ser extraídas diretamente da análise do mapa do espaço recíproco, esta técnica só é eficiente quando o sistema de difração é configurado para alta resolução. Como discutimos, um determinado ponto da rede recíproca é percorrido pelo vetor de espalhamento de modo a satisfazer a lei de Bragg. Entretanto, a extremidade do vetor de espalhamento, que é a ponta de prova no espaço recíproco, tem dimensões finitas que são justamente determinadas pela resolução do sistema. Conseqüentemente, o mapeamento da distribuição de intensidade no espaço

recíproco depende tanto da amostra (tamanho e forma do ponto da rede recíproca) quanto da resolução (ponta de prova do vetor de espalhamento). Portanto, caso a resolução não seja suficiente o alargamento da intensidade espalhada associado a características das amostras (defeitos e dimensões finitas) acabam sendo mascarados porque a ponta de prova é consideravelmente maior do que as deformações que se deseja detectar. Na figura 2.33 é representado as principais deformações no espaço recíproco que podem ser associadas a influência da resolução do sistema.

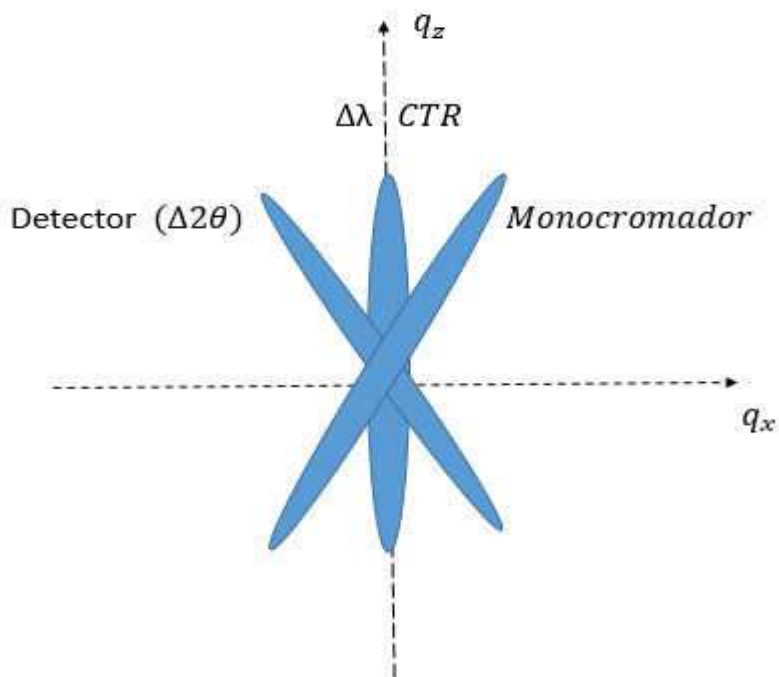


Figura 2.33- Faixas de intensidade características do efeito da resolução do sistema no mapa do espaço recíproco. Divergência do feixe secundário, divergência no feixe primário (monocromador), dispersão espectral ($\Delta\lambda$) e efeito de truncamento cristalino CTR (*Crystal Truncation Rod*).

Capítulo 3: Materiais e métodos

3.1 Preparação do Substrato

Para todas as amostras analisadas neste trabalho, adotou-se o mesmo procedimento de preparação do substrato antes do crescimento das camadas. Foram utilizados substratos de Silício monocristalino de alta qualidade obtidos através de *wafers* comerciais cujas especificações são representadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1- Especificações do substrato de Silício

Diâmetro (<i>mm</i>)	76,2
Orientação cristalográfica	(111)
Espessura (μm)	508 ± 20
Resistência ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$\leq 0,015$
Tipo/Dopante	<i>N/Sb</i>

A primeira etapa na preparação do substrato é o processo de corte do *wafers* comercial, necessária devido a limitação imposta pelo sistema de MBE do laboratório de Epitaxia da UFV. Com o auxílio de uma ponta de diamante, o *wafers* de Silício é riscado e clivado em quadrados de dimensões ($9 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$), conforme ilustra a figura 3.1, que permitem a perfeita adaptação do mesmo ao porta-substrato do sistema de MBE como será mostrado mais adiante.

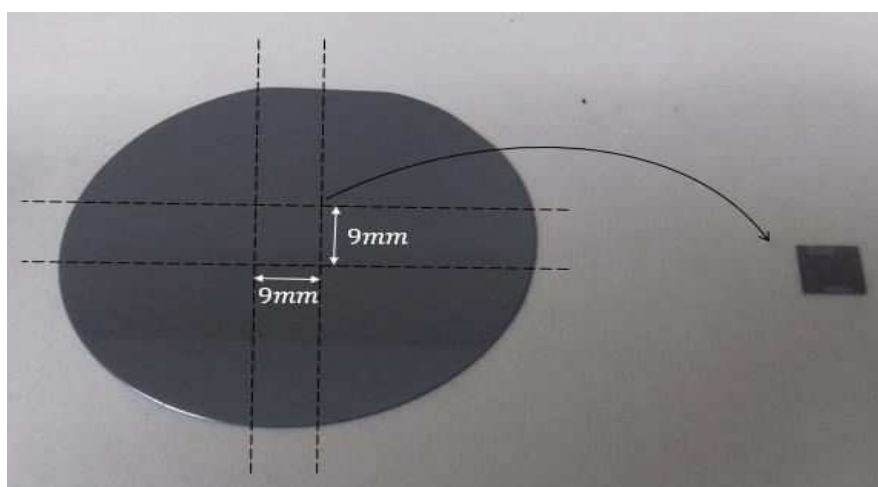


Figura 3.1- Processo ilustrativo do corte no *wafers* de Silício(111).

A presença de impurezas na superfície do substrato tem um efeito profundo sobre estágios iniciais de crescimento. Elas atuam como falsos centros de nucleação ou podem inibir a nucleação obstruindo sítios favoráveis [38]. Deste modo, com os substratos devidamente cortados, eles são levados à próxima etapa do processo de preparação, que consiste em um rigoroso procedimento de limpeza química.

Inicialmente, os substratos são imersos em um béquer contendo uma solução com 20 ml de água deionizada, 4 ml de hidróxido de amônio e 4 ml de peróxido de hidrogênio e mantidos por 20 minutos sob banho ultrassônico. O papel do ultra-som é aquecer e movimentar mecanicamente a solução de limpeza através de vibrações que favorecem o desengraxe do substrato, isto é, a completa remoção de qualquer traço de substância orgânica que venha estar aderida à superfície do mesmo. Após este procedimento, os substratos são lavados em um béquer que contém somente água deionizada, com cada substrato sendo imerso duas vezes consecutivas, de modo a remover qualquer vestígio da solução de limpeza. Por fim, os substratos são secos com um fluxo suave de nitrogênio (N_2) e armazenados de maneira adequada para evitar qualquer contaminação.

A última etapa do processo de preparação do substrato é feita imediatamente antes de se iniciar o crescimento. O processo se realiza em uma única etapa, que consiste na imersão do substrato em solução de ácido fluorídrico 2% (HF). Para tal, é adicionado a um béquer de plástico uma quantidade de HF suficiente para cobrir o substrato seguido de agitação manual por 2 minutos. Ao término deste processo, o substrato é novamente lavado em água deionizada e secado com N_2 . Esta etapa tem como objetivo principal a remoção do óxido nativo presente na superfície do Silício além de proteger a superfície criando uma camada passivada de hidrogênio [45].

Após estes procedimentos, o substrato se encontra adequadamente preparado para ser introduzido no sistema de crescimento, como será descrito na seção seguinte.

3.2 Crescimento epitaxial de CdTe sobre Si (111)

Após o processo de limpeza que permite a retirada do óxido nativo da superfície do substrato de Silício, prossegue-se imediatamente com o crescimento da camada de Telureto de cádmio (CdTe). Inicialmente, o substrato é colocado no porta-amostra do sistema de MBE, como mostrado na figura 3.2. A fixação do mesmo é feita através de garras metálicas que são reguladas por parafusos.

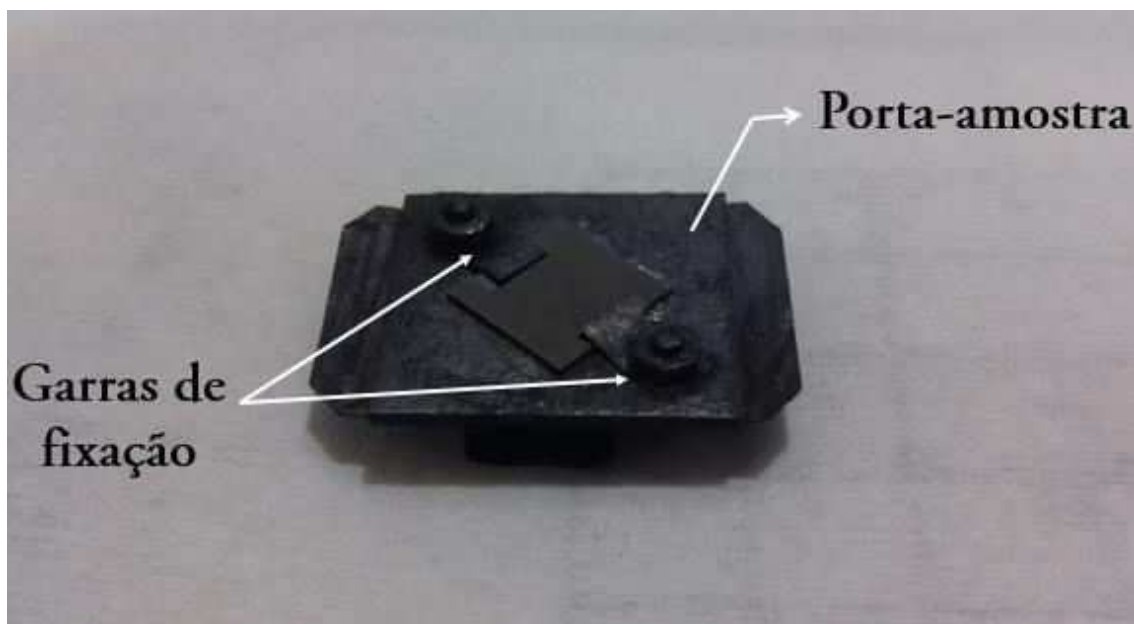


Figura 3.2- Substrato de Silício devidamente posicionado no porta-amostra do sistema de MBE.

Como introduzido na seção 2.4, o sistema de MBE utilizado neste trabalho, representado na figura 3.3(a), é composto basicamente por 3 partes: câmara de introdução, câmara de crescimento e sistema de vácuo. Com o objetivo de preservar o vácuo da câmara de crescimento (pressões da ordem de 10^{-8} torr) o sistema possui uma válvula do tipo gaveta, válvula (A) mostrada esquematicamente na figura 3.2 (b), que permite apenas a câmara de introdução ser exposta à pressão ambiente. Assim, o processo de transferência do substrato é iniciado retirando-se a flange que expõe a câmara de introdução ao ambiente e, posteriormente, inserindo o porta-amostra no braço metálico que será responsável por conduzir o substrato para a câmara de crescimento. Feito isso, a câmara de introdução é novamente vedada e se inicia o processo de vácuo. Nesta etapa, a bomba mecânica é acionada e somente após a pressão na

câmara de introdução atingir valores da ordem de 10^{-2} torr, a bomba turbo molecular é ligada. A bomba turbo molecular é responsável por reduzir a pressão para valores de 10^{-6} torr e, devido ao intervalo de pressão em que esta bomba trabalha, é necessário que durante esta etapa a bomba mecânica continue ligada, a conexão entre as duas bombas é feita através da válvula (B) representada esquematicamente na figura 3.3(b). Com a pressão na câmara de introdução em 10^{-6} torr, a válvula gaveta é aberta e o porta-amostra é transferido para o forno do substrato dentro da câmara de crescimento. Feito isso, a guia metálica é retirada e a válvula gaveta é fechada rapidamente de modo a evitar um aumento considerável da pressão na câmara de crescimento. Neste momento as bombas mecânica e turbo molecular são desligadas. A bomba iônica está sempre em funcionamento e é a responsável por manter a câmara principal em ultra-alto vácuo.

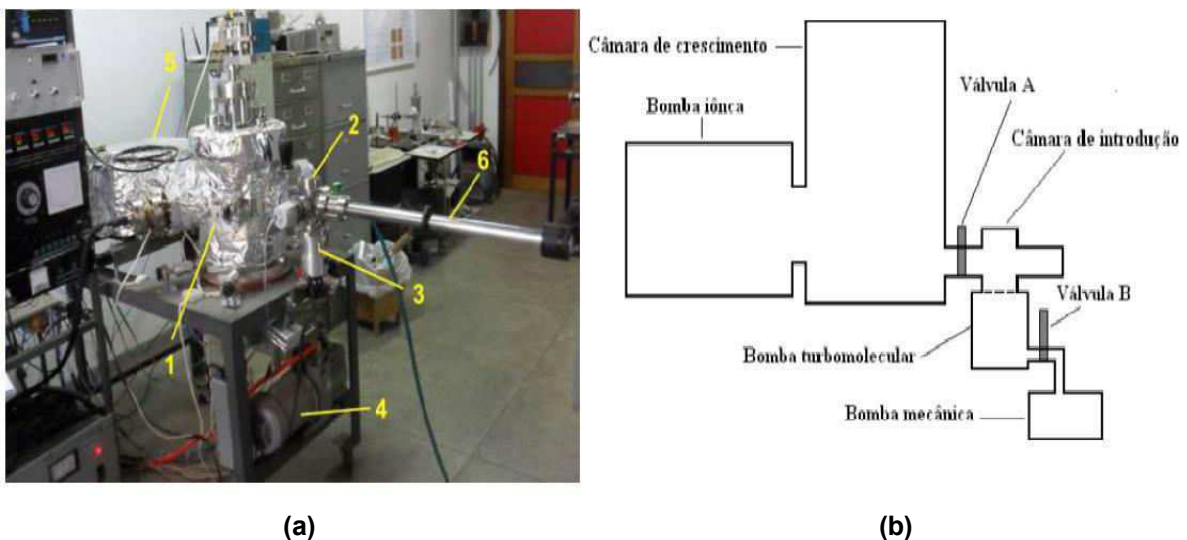


Figura 3.3- (a) Fotografia do Sistema de MBE localizado no laboratório de Epitaxia da UFV com destaque para (1) câmara de crescimento, (2) câmara de introdução, (3) bomba turbo molecular, (4) bomba mecânica, (5) bomba iônica e (6) guia metálica [46]. (b) Representação esquemática do sistema de MBE com destaque para o sistema de vácuo e válvulas [39].

Com o porta-amostra devidamente posicionado no interior da câmara de crescimento, a fonte de CdTe, isto é, a célula de efusão que contém o composto a ser depositado e o forno do substrato são aquecidos por filamentos resistivos. Inicialmente, a temperatura da célula de efusão contendo CdTe é ajustada para 580°C , temperatura esta que em experimentos anteriores, verificou-se produzir

uma pressão equivalente de feixe molecular adequado para os crescimentos das camadas [39].

Com o objetivo de estudar a influência dos parâmetros de crescimento na qualidade da camada de CdTe, a temperatura do substrato foi variada no intervalo de 200°C à 450°C e o tempo de crescimento foi inicialmente fixado em 2 horas, tempo suficiente para o crescimento de camadas com espessuras acima de 200 nm. Após configurar o sistema para as temperaturas desejadas, para o crescimento foi necessário aguardar um intervalo de tempo (cerca de quarenta minutos a uma hora) para que a temperatura atingisse e se estabilizasse no valor ajustado. Uma vez que as temperaturas da fonte de CdTe e do substrato estejam estabilizadas abre-se o obturador principal, localizado na frente do substrato, e o obturador da célula de efusão de CdTe para dar início ao crescimento da camada.

Uma vez transcorrido o intervalo de tempo estabelecido para o crescimento, os obturadores são fechados e os fornos desligados. A retirada do substrato é feita realizando-se o caminho inverso ao discutido para a transferência do mesmo. Após o término do crescimento, as amostras foram identificadas e adequadamente guardadas para posterior caracterização. Na tabela 3.2 estão representadas as principais amostras analisadas neste trabalho com os respectivos parâmetros de crescimento.

Tabela 3.2- Parâmetros de crescimento das amostras crescidas por MBE analisadas neste trabalho.

Nome	$T_{CdTe}(^{\circ}C)$	$T_{substrato}(^{\circ}C)$	$P_{inicial}$ ($\times 10^{-8} torr$)	P_{final} ($\times 10^{-8} torr$)	Tempo (Horas)
MBE01	580	200	8,0	6,9	2
MBE02	580	250	5,4	5,1	2
MBE03	580	300	5,7	5,4	2
MBE04	580	350	5,4	4,2	2
MBE05	580	400	5,1	4,8	2
MBE06	580	450	5,9	5,2	2

3.3 Caracterização das amostras por difração de raios-X de alta resolução

A influência dos parâmetros de crescimento na qualidade estrutural das camadas de CdTe crescidas em Si(111), foram analisados pela técnica de difração de raios-X de alta resolução. Nesta etapa, todas as medidas foram realizadas no sistema de difração Bruker D8-discover do laboratório de difração de raios-X da UFV. A configuração experimental do sistema, configurado para medidas de alta resolução, é apresentada na figura 3.4.

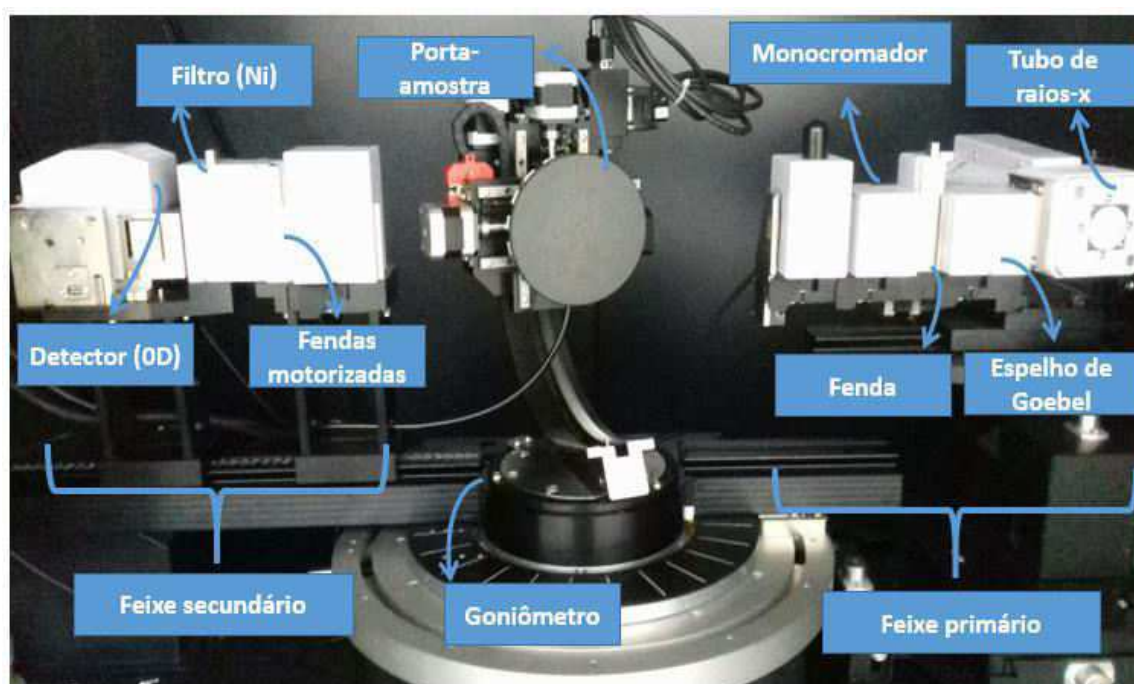


Figura 3.4- Sistema de difração D8-discover configurado para medidas de alta resolução. Com destaque para os principais componentes da direita para esquerda: Tubo de raios-x, espelho de Goebel, fenda, monocromador, absorvedor (regula a intensidade do feixe), porta-amostra, fendas motorizadas, filtro de Ni e detector.

A fonte de raios-X é constituída por um tubo de cobre (Cu), cujo comprimento de onda característico nesta configuração é $\lambda_{k\alpha 1}(\text{cobre}) = 1,54056 \text{ \AA}$. Os principais componentes ópticos que condicionam o feixe primário são: espelho de Goebel, fenda $1,2 \text{ mm}$ e monocromador. O feixe de raios-X divergente emitido pela fonte é colimado e focalizado pelo espelho de Goebel, a seguir tem sua largura e altura limitados pela fenda. Para atingir a resolução necessária, o espectro de emissão da fonte é restringido pelo monocromador. Este dispositivo impõe que o feixe incidente seja difratado em dois monocristais

de germânio de alta perfeição faceado nos planos (022), como mostrado esquematicamente na figura 3.5, resultando em um feixe monocromático e convergente com largura espectral $\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)$ e divergência angular ($\Delta\theta$) dentro do limite imposto pela forma diferencial da lei de Bragg para alta resolução.

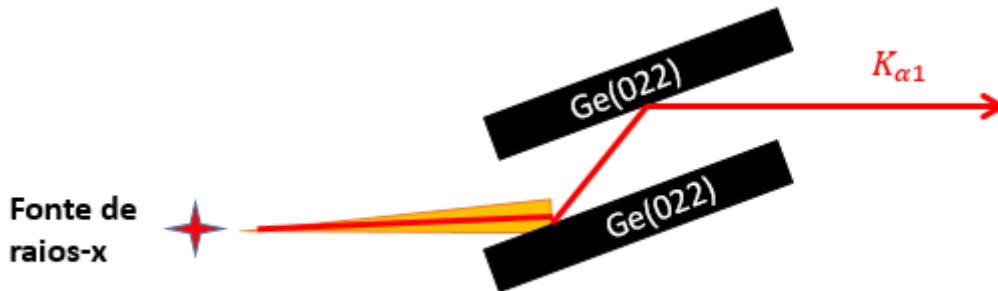


Figura 3.5- Representação esquemática do monocromador compostos por dois cristais de Ge(022).

O feixe monocromático e devidamente colimado incide na amostra posicionada no goniômetro. O porta-amostra acoplado ao goniômetro permite a movimentação da amostra ao longo das três direções espaciais (x, y, z), a rotação da mesma ao longo da normal (ϕ) e ao longo do ângulo de inclinação (ψ), como indicado na figura 3.6. Esse goniômetro permite o variação do ângulo de incidência (ω) e do ângulo de difração (2θ), de forma independente com a devida precisão angular, esse movimento ocorre sempre no mesmo plano configurando a geometria coplanar.

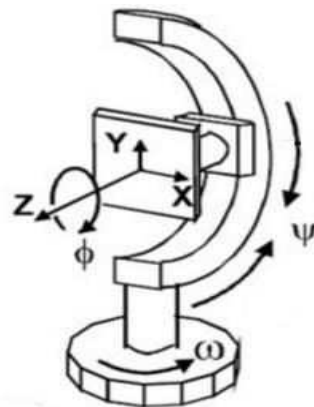


Figura 3.6- Representação esquemática do porta-amostra do sistema de difração D8-discover, com destaque para os diferentes graus de liberdade para orientação da amostra.

Na direção do feixe difratado é colocado no sistema um filtro de níquel (Ni) com o objetivo de bloquear a emissão da linha K_{β} . Além disso, a resolução no feixe difratado é alcançada reduzindo a abertura do conjunto de fendas motorizadas, posicionadas na entrada do detector e reduzindo a abertura do mesmo, que é configurado no modo pontual. Na tabela 3.3 é apresentada as configurações fendas/detector que foram utilizadas nas medidas efetuadas neste trabalho.

Tabela 3.3- Configurações fendas/detector que definiram a resolução do feixe difratado durante as medidas de difração de raios-X.

Detector (mm)	Fenda (°)
0,075	0,04
0,225	0,12

Uma vez que o sistema esteja adequadamente configurado para o regime de alta resolução, o procedimento de medida propriamente dito é feito posicionando a amostra no centro do porta-amostra do sistema e, posteriormente realizando um processo de alinhamento, cujos detalhes práticos dependem da natureza da amostra e da sua orientação. Em particular, para atender aos objetivos propostos por este trabalho foram determinados o estudo de reflexões simétricas, isto é, associada a difração dos planos cristalinos paralelos à superfície da amostra que fornecem informações sobre a relação epitaxial camada/substrato e o estudo de reflexões assimétricas, isto é, referente aos planos que estão inclinados em relação a superfície do substrato que fornecem informações sobre o estado de relaxação da camada.

A reflexão simétrica selecionada é referente aos planos (111) da rede cristalina. Deste modo, o alinhamento da amostra é feito sempre tomando como referência a contribuição do substrato, isto é, o pico de difração do Si(111) cuja posição teórica, dada pela lei de Bragg, é apresentada na tabela 3.4. Assim sendo, na medida de difração o detector é posicionado no ângulo de Bragg correto para a reflexão (111) do silício, enquanto o movimento combinado do ângulo de incidência (ω) e do ângulo de inclinação (ψ) visam maximizar a intensidade espalhada pelo substrato. Especificamente, para as amostras analisadas neste trabalho o ajuste no ângulo (ψ) é extremamente importante

devido ao fato de que o plano cristalino (111) que define a orientação de todos os substratos não é estritamente paralelo à superfície do mesmo, existindo um ângulo de desorientação (*misct*) $\delta = \pm 3^\circ$, como mostrado esquematicamente na figura 3.7. Basicamente, a existência do *misct* implica que é necessário a orientação da amostra ao longo do ângulo (ψ) para posicionar o ponto (111) da rede recíproca no plano de difração. Caso essa diferença não seja descontada durante o alinhamento, a intensidade do Si é drasticamente reduzida.

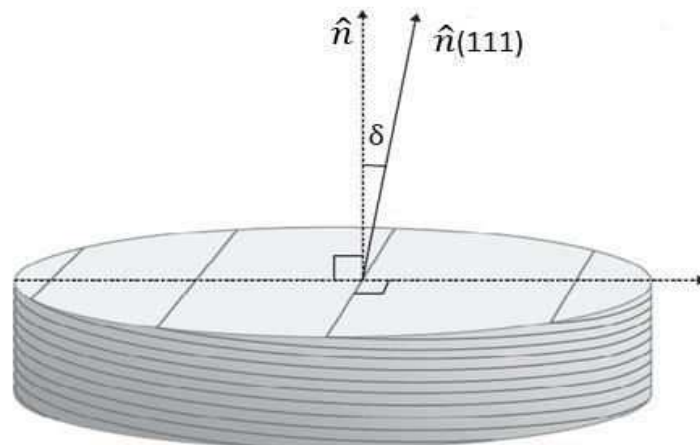


Figura 3.7- Representação esquemática do ângulo de desorientação do *wafer* de Silício (111). O ângulo δ é definido com o ângulo de *misct*. Adaptada [47].

Tabela 3.4- Posições teóricas para o ângulo do detector (2θ) calculadas com base na lei de Bragg. Também é representado o ângulo de incidência, como pode ser observado na medida simétrica $\omega = \frac{2\theta}{2}$ enquanto na medida assimétrica $\omega \neq \frac{2\theta}{2}$.

Reflexão	Posição do detector(2θ)	Ângulo de incidência (ω)
Si(111)	28,442°	14,221°
Si(224)	88,028°	24,543°

A reflexão assimétrica selecionada é referente aos planos (224) da rede cristalina. Inicialmente, o processo de alinhamento é análogo ao discutido no parágrafo anterior tomando como referência a reflexão (111) do silício. Uma vez que a intensidade do Si(111) foi otimizada e, portanto, a amostra se encontra corretamente alinhada, o detector é posicionado no ângulo de Bragg correto para a reflexão (224) do silício, indicado na tabela 3.4, e então, é feito um ajuste no ângulo azimute (ϕ), essencial para encontrar o pico (224) do substrato. Para

essa reflexão o ângulo de incidência, é mais rasante e a intensidade é menor quando comparada com a (111). Em outras palavras, o ajuste em (ϕ) coloca o ponto (224) da rede recíproca do silício no plano de difração, como mostrado esquematicamente na figura 3.8. A partir daí é feito um ajuste nos ângulos (ω), (ψ) e (ϕ) de modo a otimizar a intensidade espalhada.

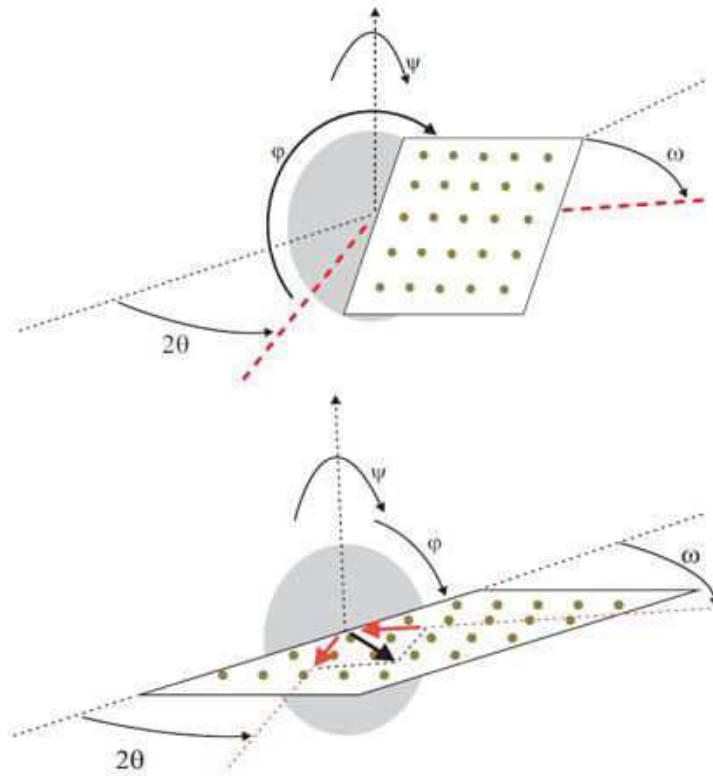


Figura 3.8- Representação esquemática do alinhamento da amostra segundo os ângulos ϕ e ψ . O plano de difração é determinado pelo feixe incidente e pelo feixe difratado. Adaptada [47].

Com as amostras devidamente alinhadas foram realizadas medidas $2\theta - \omega$ e *rocking curve* (ω) cuja descrição é apresentada na seção 2.6. Com o intuito de observar características estruturais, que a princípio não ficam evidentes em medidas unidimensionais, mapas do espaço recíproco foram construídos em torno das reflexões selecionadas através de um conjunto de medidas $2\theta - \omega$ para diferentes valores de ω . Embora nas figuras 2.28(b) e 2.29(b) esteja representado a região do espaço recíproco acessível em medidas simétricas e assimétricas, na prática existem dois fatores que limitam o número de pontos acessíveis da rede recíproca para construção dos mapas, o comprimento de onda do feixe de raios-X λ e o ângulo de incidência ω . Na figura 3.9 está representado esquematicamente a rede recíproca do sistema CdTe/Si, cujo

substrato é orientado ao longo da direção [111]. O número reflexões acessíveis é limitado pelo comprimento de onda da fonte de raios-X ao intervalo representado pelo semicírculo maior, de raio $\frac{2}{\lambda}$, que está associado ao valor máximo do módulo do vetor de espalhamento q (ver equação 2.10), consequência direta da restrição imposta pela lei de Bragg ($\lambda \leq 2 d_{hkl}$) discutida na seção 2.2.1. Além disso, os dois semicírculos menores, de raio $\frac{1}{\lambda}$, são restrições geométricas que determinam o limite de acessibilidade do difratômetro na geometria coplanar. Nessas regiões, o ângulo de incidência está no intervalo onde o feixe é transmitido pelas amostras (Zonas de Laue) não acessíveis para reflexão (lei de Bragg). As regiões destacadas na figura 3.9 representam a área mapeada em torno das reflexões, (224) e (111) cujos mapas foram estudados neste trabalho.

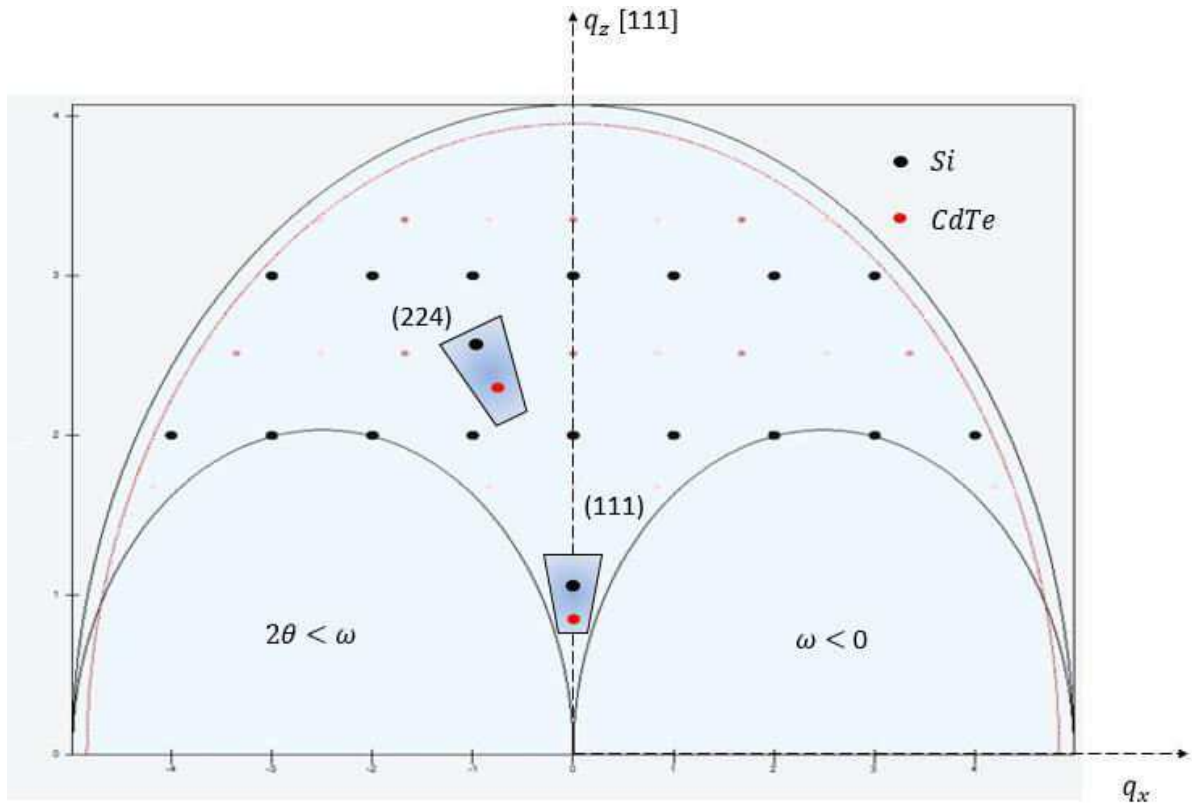


Figura 3.9- Representação esquemática da rede recíproca do sistema epitaxial CdTe/Si(111) com destaque para as regiões mapeadas na construção dos mapas referentes a reflexão assimétrica (224) e reflexão simétrica (111). O intervalo de reflexões acessíveis é limitado pelo comprimento de onda (λ) da fonte para uma região $< 2/\lambda$. A área mapeável também é restringida pelo ângulo de incidência, que deve ser maior que zero ($\omega > 0$) e menor que o ângulo de saída total ($\omega < 2\theta$).

Capítulo 4: Resultados e discussões

4.1 Medidas $2\theta - \omega$ e *Rocking Curve* (ω)

A caracterização estrutural das amostras crescidas por MBE foram realizadas no difratômetro Bruker D8-discover do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa descrito na seção 3.3. Com o objetivo de estudar a relação epitaxial no sistema CdTe/Si foram realizadas medidas $2\theta - \omega$ simétricas, ou seja, $\omega = 2\theta/2$ capaz de analisar os planos cristalinos paralelos a superfície do substrato de silício, orientado ao longo da direção [111]. Como descrito na seção 3.2 todas as amostras foram crescidas mantendo-se a temperatura do forno de CdTe fixa em 580 °C, o tempo de crescimento fixo em duas horas e variando-se a temperatura do substrato no intervalo de 200 °C à 450 °C.

Um difratograma típico de um sistema epitaxial camada/substrato apresenta um pico associado ao substrato e, deslocado deste, um pico referente à camada [15]. A observação da camada epitaxial de telureto de cádmio no espectro de difração de raios-X só é possível quando a escala de intensidade é ajustada para a escala logarítmica, pois devido a diferença de espessura e qualidade as intensidades espalhadas pelo substrato são muito maiores do que as da camada. Deste modo, a figura 4.1 mostra as medidas $2\theta - \omega$ para todas as amostras analisadas neste trabalho, já adequadamente ajustadas de modo a evidenciar a contribuição da camada de CdTe.

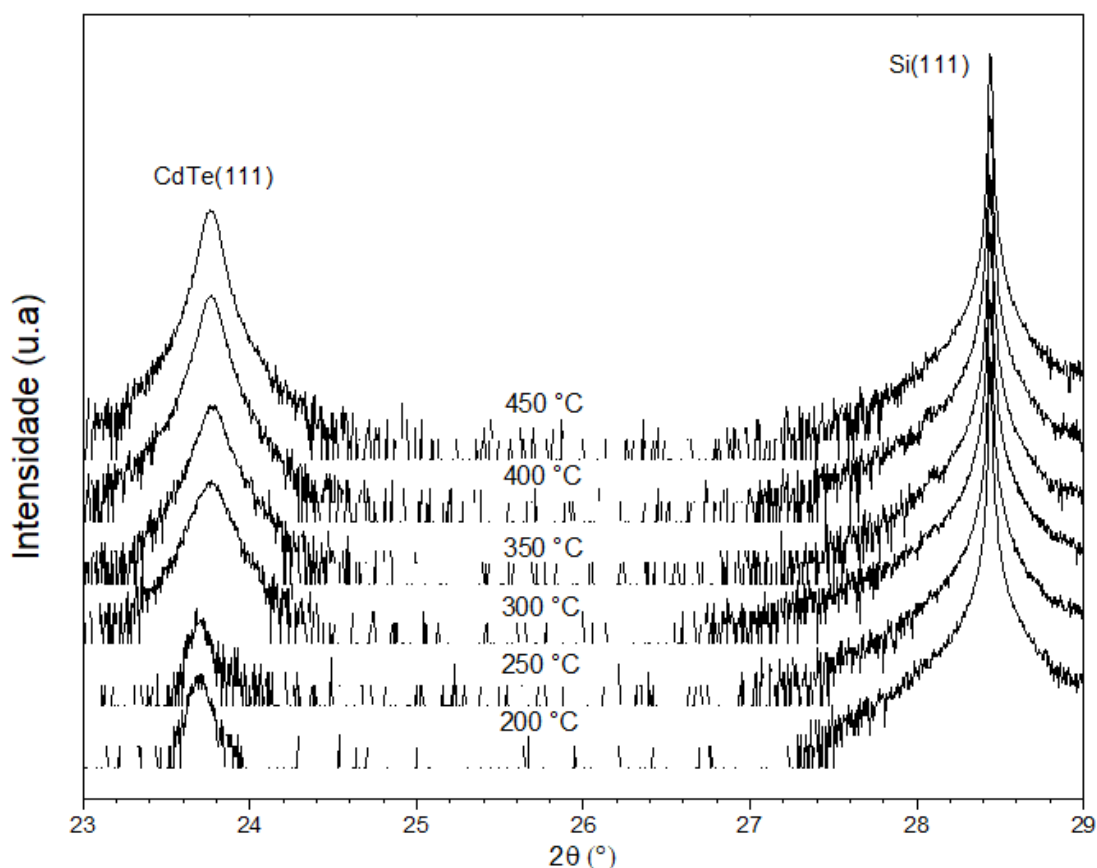


Figura 4.1- Varreduras $2\theta - \omega$ simétricas referentes aos planos cristalinos (111) para todas as amostras CdTe/Si analisadas neste trabalho. Nota-se a presença do pico associado ao CdTe independente da temperatura de crescimento. A posição esperada para o pico de CdTe corresponde a $2\theta \cong 23,75^\circ$.

Nota-se, diretamente dos difratogramas presentes na figura 4.1, independente da temperatura de crescimento, a presença de picos de menor intensidade entre as posições angulares $2\theta = 23,68^\circ$ e $2\theta = 23,75^\circ$ deslocados do pico associado aos planos (111) do silício. Tais valores são condizentes com a posição angular associada à difração dos planos (111) de um cristal de CdTe prevista pela lei de Bragg (equação 2.7). Assim, como não foi observado picos associados a planos cristalinos da camada de CdTe com índices de Miller (hkl) diferentes da orientação cristalográfica do substrato, podemos concluir que a camada de CdTe cresceu seguindo a orientação do silício, caracterizando um crescimento epitaxial.

Além da relação epitaxial é possível observar que a temperatura de crescimento influencia a intensidade espalhada pela camada de CdTe. A figura 4.2 mostra em detalhe apenas a região associada à reflexão (111) do CdTe para todas as amostras, indicando que a medida que a temperatura de crescimento

aumenta a intensidade difratada também aumenta. É possível notar que as amostras crescidas a 200° e 250° além da baixa intensidade estão um pouco deslocadas em relação as demais amostras. Considerando que a espessura varia pouco de uma amostra para outra e, portanto, o volume espalhador é essencialmente o mesmo, a variação na intensidade pode estar associada com a qualidade cristalina da camada. Além disso, o deslocamento do pico sugere uma alteração na distância interplanar e, conseqüentemente, no parâmetro de rede do CdTe, possivelmente associada a uma maior desordem estrutural. A presença de defeitos diminui a intensidade difratada assim como produz um erro maior na determinação das distâncias interplanares e, portanto, na posição do pico [47]. Porém, apenas esta medida não é suficiente para uma conclusão sobre a influência da temperatura na qualidade das camadas crescidas.

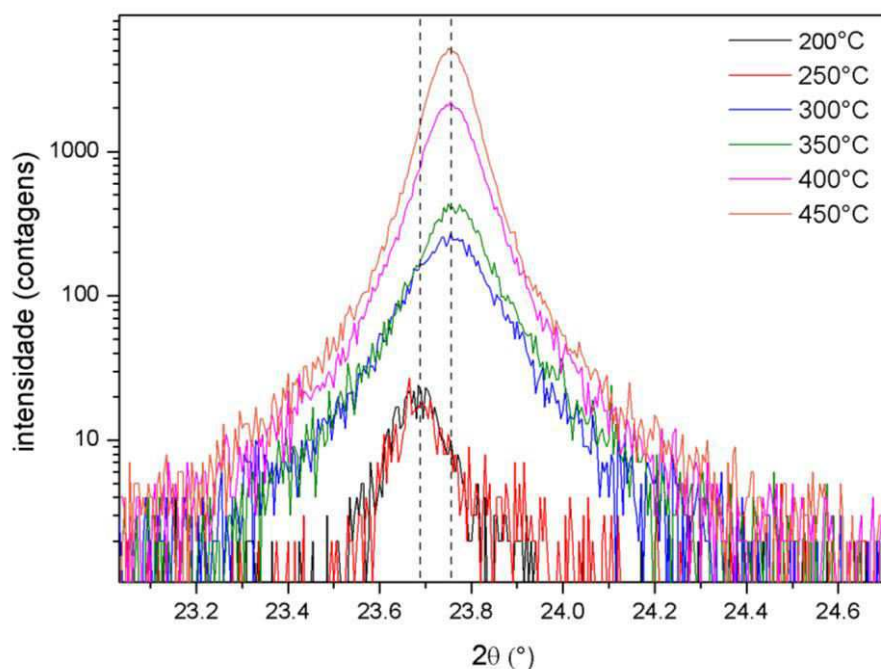


Figura 4.2- Destaque para a região associada ao pico (111) do CdTe. Como podemos observar as amostras crescidas com temperatura do substrato mais baixa estão ligeiramente deslocadas para região de menor valor angular para 2θ . Nota-se também a variação de intensidade.

Baseado nessa premissa, a qualidade cristalina das camadas de CdTe foram estudadas através de medidas *rocking curve*, que são varreduras em ω (ângulo de incidência) mantendo o detector fixo no ângulo de Bragg correspondente às reflexões (111) do CdTe. A figura 4.3 abaixo mostra uma curva *rocking curve* típica, onde a camada de CdTe foi crescida mantendo a

temperatura do substrato a 400°C. A largura à meia altura (FWHM-*Full Width at Half Maximum*) neste tipo de medida está associada com a qualidade estrutural da camada epitaxial; curvas com menor FWHM representam estruturas com menor densidade de defeitos [15].

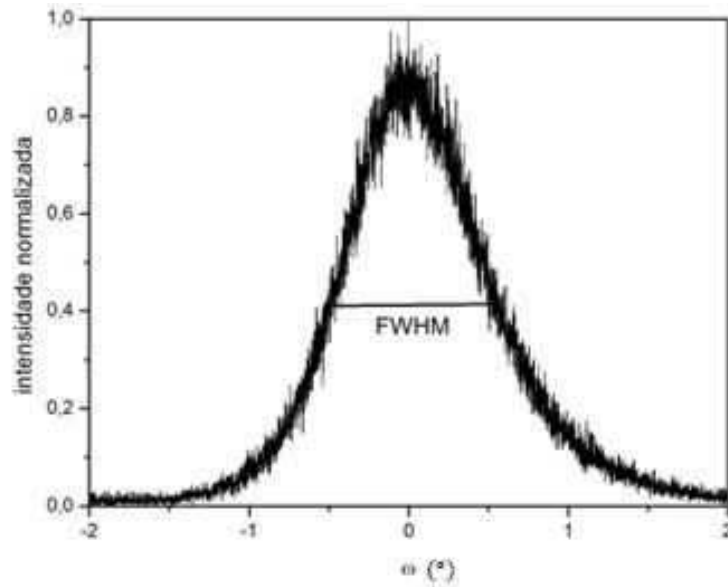


Figura 4.3- *Rocking Curve* típico do pico (111) das camadas de CdTe estudadas neste trabalho. Neste caso, a camada foi crescida com temperatura do substrato em 400°C. A curva foi normalizada e centralizada no zero para melhor visualização.

A FWHM foi obtida através de ajustes gaussianos, não mostrados no presente trabalho. O gráfico da figura 4.4 ilustra o comportamento da largura à meia altura referentes ao pico (111) do CdTe para as amostras crescidas com temperatura no intervalo de 300° e 450° com as respectivas barras de erros que representam os ajustes.

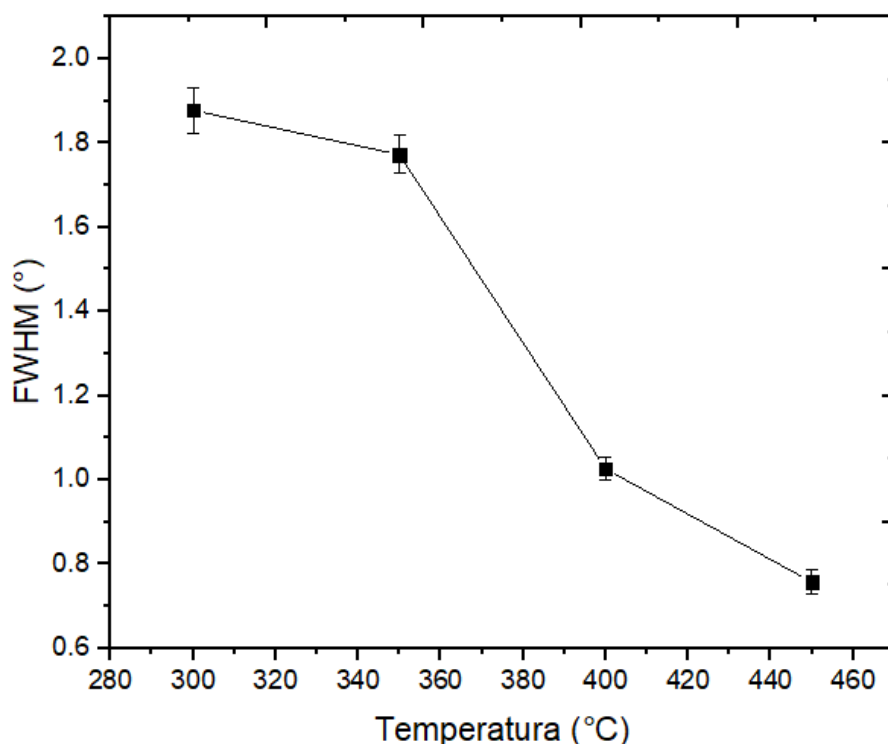


Figura 4.4- Gráfico que ilustra o comportamento da FWHM em função da temperatura de crescimento. Nota-se uma diminuição que fica mais evidente para as amostras com temperatura de 300°C e 450°C.

Exceto pelas amostras com temperatura de crescimento de 200°C e 250°C que não apresentaram intensidade suficiente na medida *rocking curve* e, portanto, não estão representadas no gráfico acima, nota-se nitidamente a diminuição da FWHM em termos do aumento da temperatura de crescimento, indicativo de que camadas crescidas com temperatura do substrato mais elevada apresentam menor densidade de defeitos estruturais. Isto está de acordo com a variação de intensidade e posição do pico de difração discutidos nas medidas $2\theta - \omega$. Entretanto, uma análise mais detalhada e minuciosa acerca dos defeitos, principalmente nas amostras de baixa temperatura do substrato, foi feita através da construção dos mapas do espaço recíproco.

4.2 Mapas do espaço recíproco

Com o intuito de analisar mais detalhadamente as características estruturais do sistema epitaxial CdTe/Si, mapas do espaço recíproco foram construídos em torno de reflexões de Bragg simétricas e assimétricas. O mapa de um ponto da rede recíproca com coordenadas (hkl) é obtido por meio de várias medidas $2\theta - \omega$ para diferentes valores de ω e posteriormente representando esse conjunto de medidas em um mapa bidimensional de intensidade.

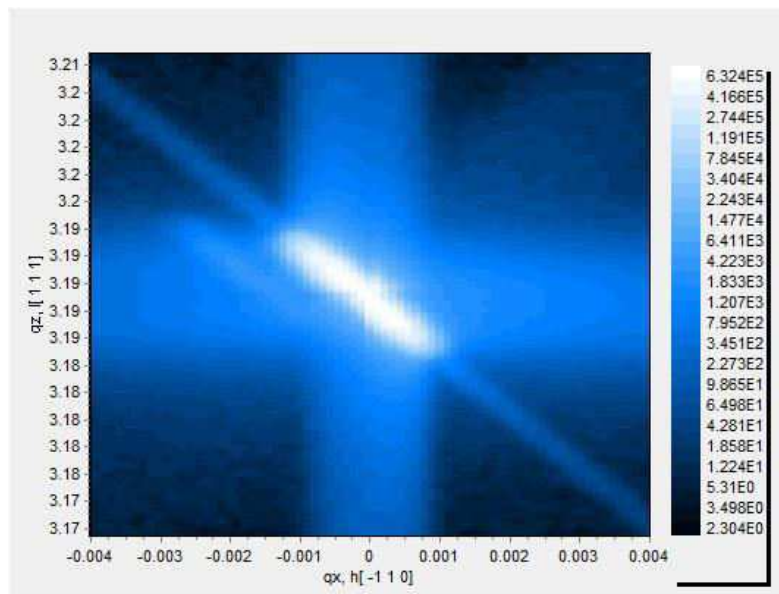
Neste trabalho todos os mapas são representados em termos das componentes do vetor de espalhamento q_x , ao longo da direção $[-110]/[11-2]$ paralela à superfície da amostra, e q_z , ao longo da direção $[111]$ perpendicular à superfície da amostra. Ambas as componentes são expressas em unidades do espaço recíproco (nm^{-1}) e a variação de intensidade está representada em uma escala logarítmica de cores na lateral direita de cada mapa.

4.2.1 Mapas do espaço recíproco simétricos

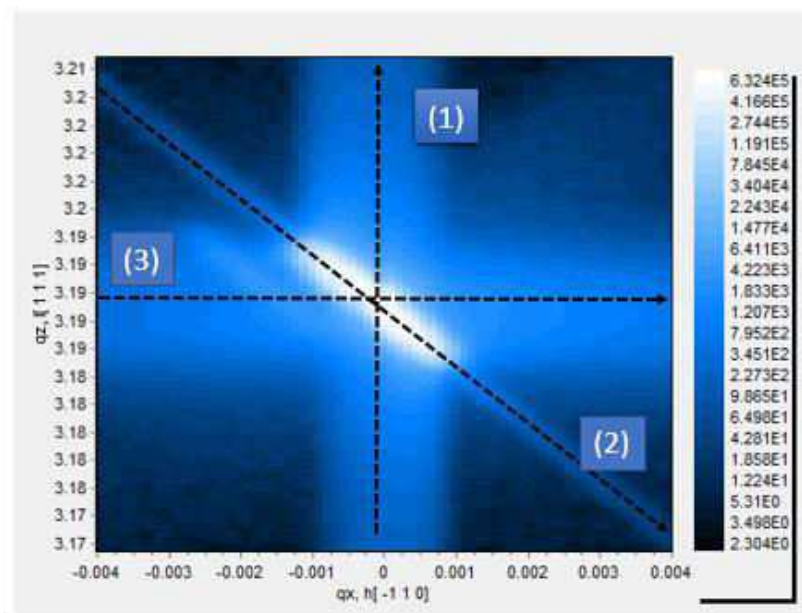
Um mapeamento da região em torno do ponto (111) da rede recíproca do substrato de Si é apresentado na figura 4.5(a). Além da região de maior intensidade com coordenadas centrais em $q_x = 0$ e $q_z = 3,1893 \text{ nm}^{-1}$, é possível observar faixas de menor intensidade que estão associadas com a resolução do sistema e efeitos do tamanho finito. Na figura 4.5(b) é apresentado o mesmo mapa, porém destacando-se as faixas citadas anteriormente, sendo (1) e (3) consequências do tamanho finito ao longo da direção vertical e horizontal, respectivamente. A faixa (2) é uma consequência da resolução angular do feixe difratado, ou seja, resolução no ângulo 2θ e, portanto, está diretamente associada ao conjunto de fendas e a abertura do detector que condicionam o feixe secundário.

Novamente destaca-se a necessidade de se trabalhar no regime de alta resolução, principalmente quando as amostras analisadas envolvem um substrato monocristalino com uma densidade de defeitos extremamente baixa. Uma resolução menor pode resultar em alterações no mapa do espaço recíproco que não estão associados a defeitos ou alterações na estrutura cristalina.

Fatores estes que, mesmo na resolução adotada neste trabalho, já começam a ficar evidentes no mapa do Si.



(a)



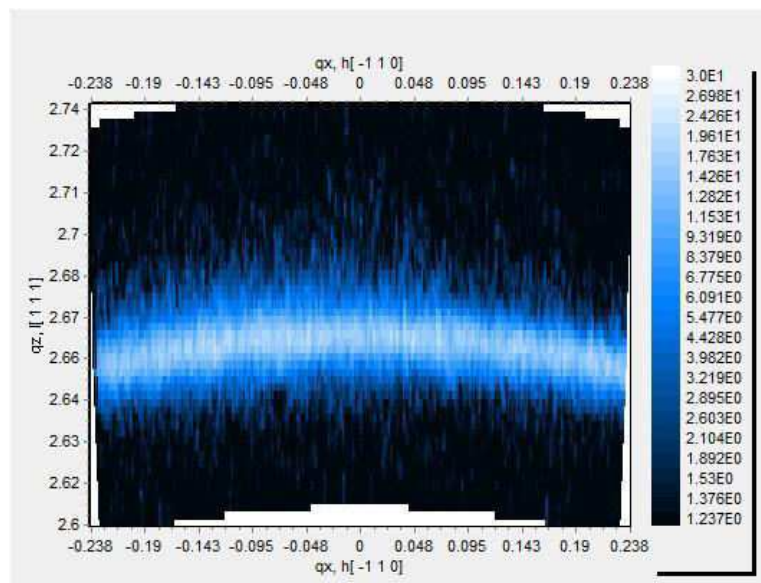
(b)

Figura 4.5- (a) Mapa do espaço recíproco construído nas vizinhanças do ponto (111) da rede recíproca do Si. (b) Destaque para as faixas que representam a resolução do sistema e efeitos de tamanho finito como foi discutido na seção 2.6.1.

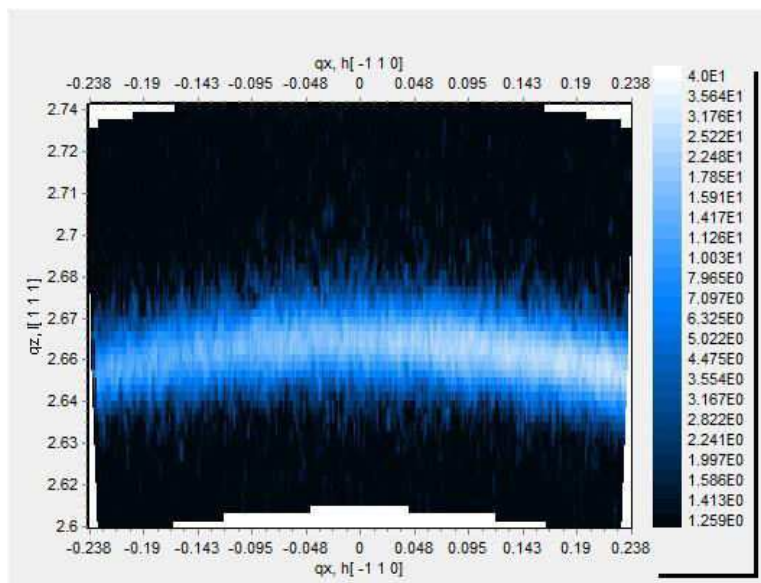
Assim, vários fatores podem influenciar na posição e forma do mapa do espaço recíproco que não estão diretamente associados com a presença de

defeitos na estrutura cristalina. Embora todos esses fatores devam ser levados em consideração, os mapas do espaço recíproco são ferramentas eficazes na análise estrutural de camadas epitaxiais, principalmente em sistemas com uma grande diferença nos parâmetros de rede onde as deformações associadas aos defeitos estruturais se sobrepõem aos demais fatores [48].

Na figura 4.6 são apresentados os mapas do espaço recíproco construídos em torno da reflexão de Bragg (111) da camada de CdTe referente as amostras crescidas a 200 °C, figura 4.6(a), e 250°C, figura 4.6(b).



(a)



(b)

Figura 4.6- Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão (111) do CdTe para as amostras cuja temperatura do substrato foi mantida em (a) 200°C e (b) 250°C.

Diferentemente de uma amostra monocristalina, cuja rede recíproca é formada por pontos igualmente espaçados, em uma amostra policristalina a orientação aleatória dos cristalitos que constituem a camada resulta em cascas esféricas concêntricas no espaço recíproco cujo raio é definido pelo vetor G_{hkl} [8]. Nota-se que os mapas da figura 4.6 (a) e (b) sugerem um comportamento intermediário entre esses dois casos com segmentos circulares no espaço recíproco sendo característicos de amostras policristalinas onde a orientação não é totalmente aleatória, ou seja, um policristal texturizado. Tal afirmação justifica-se de acordo com os resultados obtidos na referência [49] onde filmes policristalinos de CdTe foram estudados, e constatou-se, a partir do espectro de difração de raios-X, somente a presença do pico associado a difração dos planos (111) do CdTe independentemente do substrato. Tal fato indica uma direção preferencial de crescimento ao longo da direção cristalográfica [111]. Logo, o semicírculo observado nos mapas nesse regime de temperatura indicam que, embora haja uma orientação dos cristalitos em relação a direção cristalográfica do substrato, o que justificaria a presença do pico (111) nas medidas $2\theta - \omega$ apresentadas na seção 4.1, no plano de crescimento os cristalitos estão desorientados entre si, confirmando uma maior desordem estrutural nestas duas amostras.

Camadas policristalinas altamente texturizadas podem ser consideradas o passo inicial para o crescimento epitaxial [15] onde ocorre a orientação dos cristalitos tanto na direção de crescimento quanto no plano de crescimento. Assim sendo, amostras crescidas a temperaturas de 200°C e 250°C representam a transição entre uma camada policristalina texturizada e uma camada epitaxial o que fica evidente quando a comparação é feita com relação aos mapas das amostras com temperaturas superiores a estas.

Na figura 4.7 observa-se os mapas do espaço recíproco construído na vizinhança do ponto (111) do CdTe para as amostras crescidas mantendo o substrato à temperatura de (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°C. Algumas linhas de contorno de mesma intensidade foram desenhadas para melhor visualização.

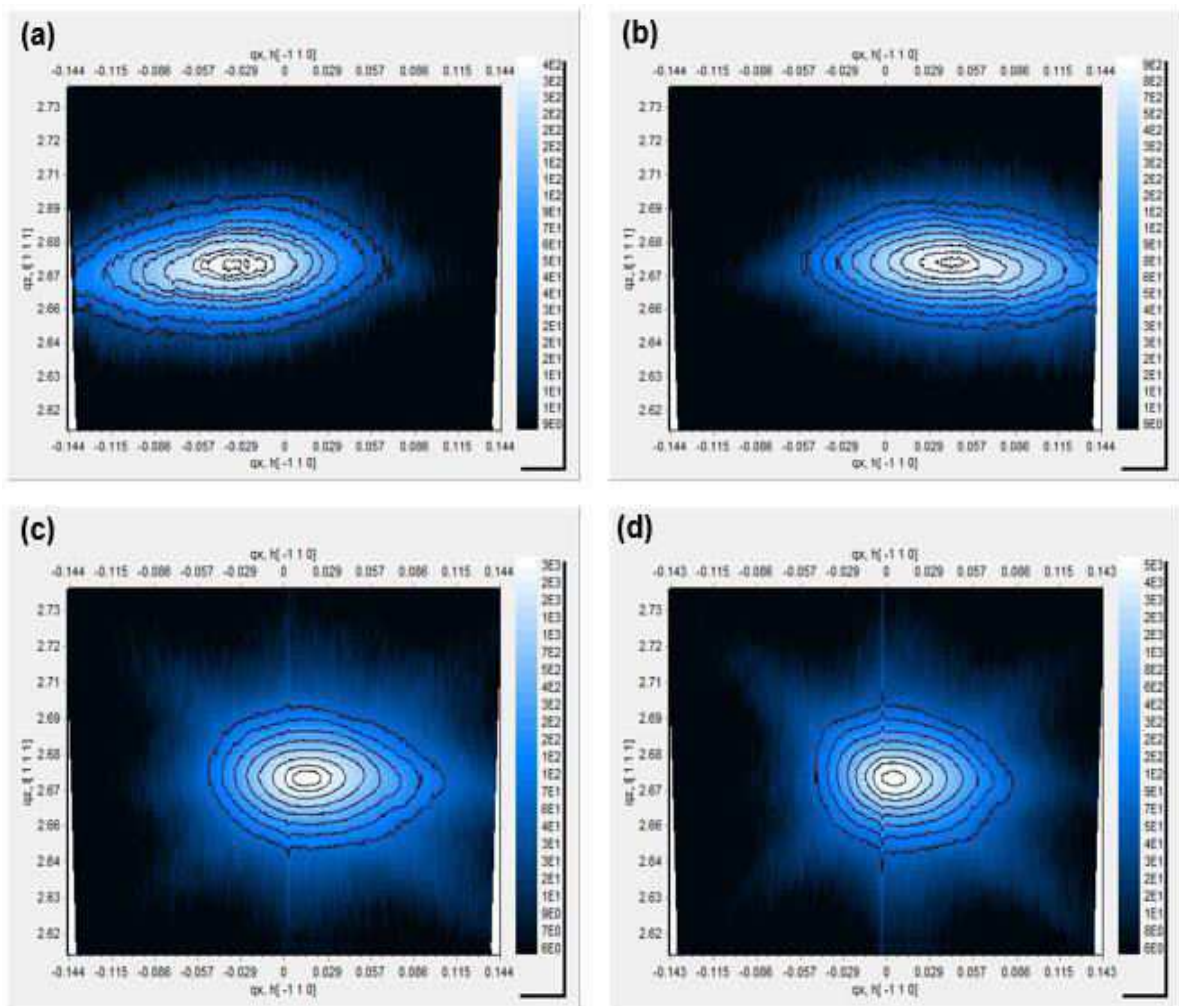


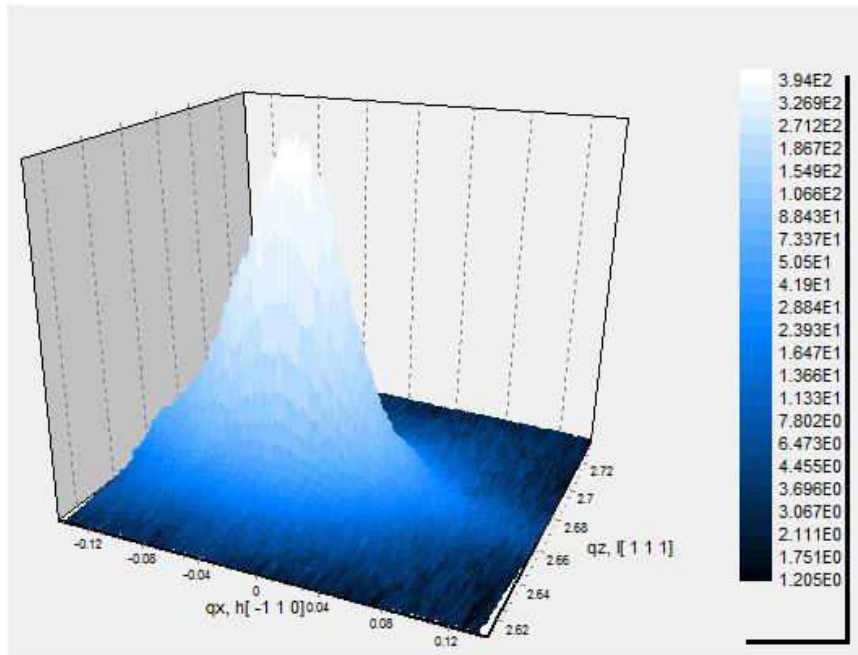
Figura 4.7- Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão (111) do CdTe para as amostras cuja temperatura do substrato foi mantida em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°.

Com base nos mapas do espaço recíproco apresentados na figura 4.7 fica evidente a mudança de forma (com relação a figura 4.6) sugerindo um comportamento similar ao de um monocristal e, portanto, uma relação epitaxial cujo mapa possui um formato elíptico/circular dependendo da densidade de defeitos na estrutura cristalina.

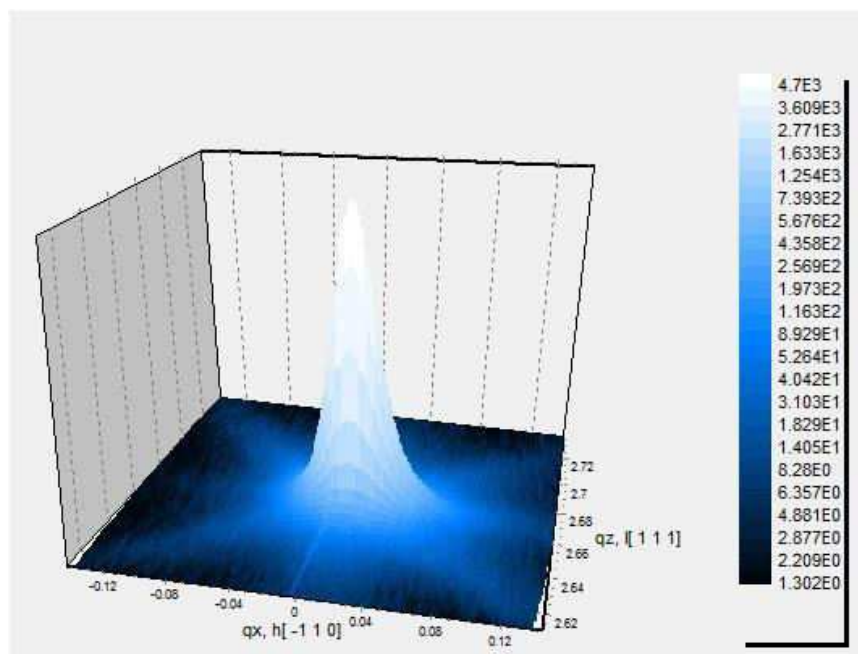
A influência da temperatura de crescimento na qualidade cristalina das amostras estudadas é observada pela mudança gradual na forma dos mapas com o aumento da temperatura, resultando em uma redução do alargamento na intensidade espalhada pela camada de CdTe ao longo das direções q_x e q_z . Em particular, o alargamento na intensidade espalhada ao longo de q_x , observado de forma mais evidente nos mapas do espaço recíproco das amostras crescidas a 300°C e 350°C, indica a existência de uma camada com estrutura mosaica,

isto é, ainda existe um certo grau de desorientação entre os cristalitos e como consequência dessa desorientação ocorre uma variação angular na direção dos planos (111) resultando em uma deformação do ponto da rede recíproca ao longo de q_x . Em contrapartida, para as amostras crescidas a 400 °C e 450°C observa-se um forte estreitamento ao longo de q_x indicando que a temperatura de crescimento influencia diretamente a orientação dos planos (111) da camada de CdTe sobre a superfície do substrato de Si proporcionando uma redução na densidade de defeitos. Outra evidência da melhor qualidade estrutural apresentadas pelas amostras crescidas a 400°C e 450°C está associada com a observação das faixas diagonais associadas ao efeito da resolução do sistema.

A figura 4.8 representa uma visão tridimensional dos mapas do espaço recíproco referentes as amostras crescidas a 300°C (figura 4.8(a)) e 450°C (figura 4.8(b)) onde nota-se, nitidamente, a diferença de largura ao longo da direção q_x . É importante destacar que os efeitos de tamanho finito, neste caso as dimensões laterais dos cristalitos que constituem a camada epitaxial (indicado na figura 2.24), também resultam em um alargamento do mapa ao longo da direção q_x . Dessa forma em mapas construídos a partir de reflexões simétricas não é trivial separar contribuições associadas a cada efeito. Acreditamos que a mosaicidade seja o efeito dominante no alargamento observado nos mapas da figura 4.7 pelo fato da mosaicidade ser comum em heteroepitaxia sendo observada até mesmo em sistemas cujo *mismatch* é muito menor quando comparado ao CdTe/Si [50-52].



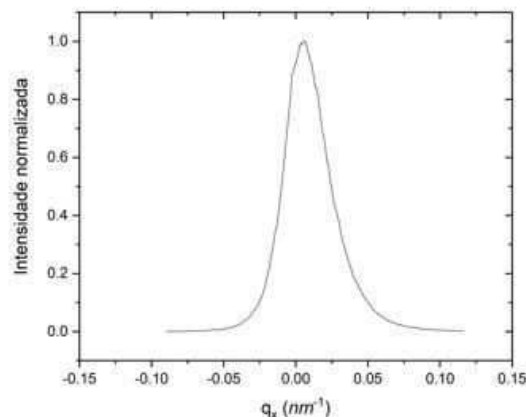
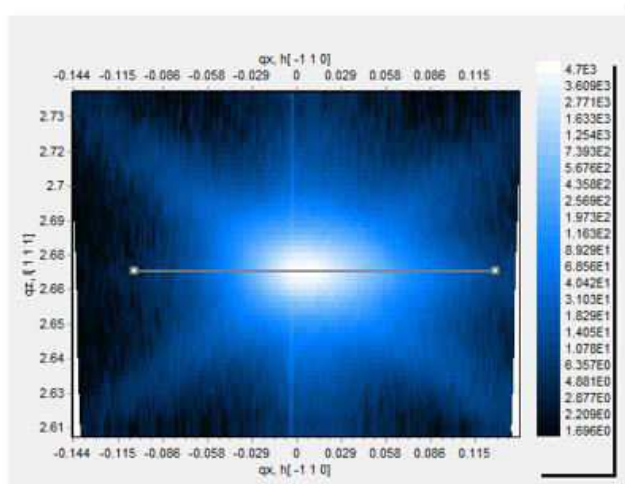
(a)



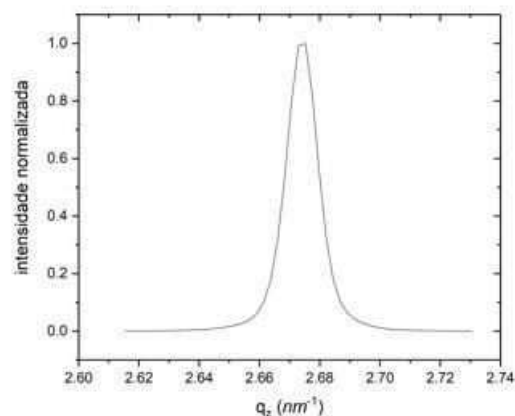
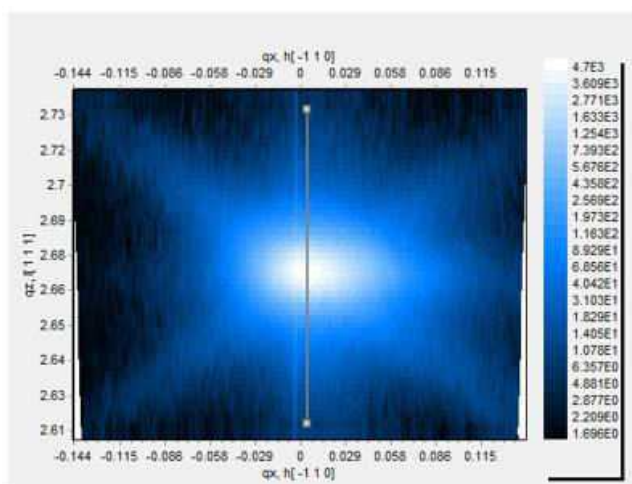
(b)

Figura 4.8- Visão tridimensional dos mapas do espaço recíproco correspondentes à reflexão (111) do CdTe para as amostras crescidas a (a) 300°C e (b) 450°C. Nota-se a diferença de largura do pico ao longo de q_x em termos da diferença de temperatura do substrato.

Uma análise quantitativa acerca da discussão precedente foi feita através do estudo do comportamento da largura à meia altura (FWHM) em função da temperatura de crescimento. Para tal, cortes ao longo das direções q_x e q_z foram realizados, como mostrado na figura 4.9 para a amostra crescida a 450°C.



(a)



(b)

Figura 4.9- Na esquerda está representado o mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão (111) do CdTe da amostra crescida a 450°C. A linha cinza representa a região do corte efetuado ao longo da direção (a) q_x e ao longo de (b) q_z . Na direita é mostrada a curva que representa o corte no mapa bidimensional.

O gráfico da figura 4.10(a), exibe os valores de largura à meia altura dos picos obtidos através de cortes no mapa do espaço recíproco ao longo da direção q_x . Nota-se que a medida que a temperatura de crescimento aumenta os valores de FWHM decrescem confirmando a análise feita anteriormente de que a mosaicidade na camada está diminuindo, ou seja, a camada de CdTe está melhor orientada sobre o substrato de Si, reduzindo a densidade de defeitos. Além disso, do ponto de vista do espaço recíproco uma medida *rocking curve* equivale a um corte ao longo de q_x nos mapas correspondentes as reflexões

simétricas. Deste modo, o comportamento da largura à meia altura visto na figura 4.10(a) deve ser similar ao encontrado na figura 4.4. Adicionalmente, é expresso na figura 4.10(b) o corte ao longo da direção q_x para o mapa referente a amostra crescida a 200°C (figura 4.6(a)). Analisando esta curva é possível justificar porque para as amostras com temperatura do substrato em 200°C e 250°C não foi possível realizar um ajuste gaussiano nas curvas *rocking curve* apresentadas na seção 4.1 sendo, portanto, toda a análise de FWHM concentrada no estudo das amostras com temperatura superior a 250°C.

A mesma análise foi realizada tomando os valores de FWHM obtidos através de cortes ao longo da direção q_z , como mostrado na figura 4.10(c). Novamente observa-se uma diminuição dos valores em função do aumento da temperatura de crescimento, embora a diferença entre os valores correspondentes às temperaturas de 300°C e 450°C seja pequena indicando somente um pequeno alargamento dos mapas ao longo dessa direção. A intensidade espalhada em q_z está associada basicamente a dois fatores: variações na distância interplanar e espessura da camada. Sendo o último, o efeito dominante.

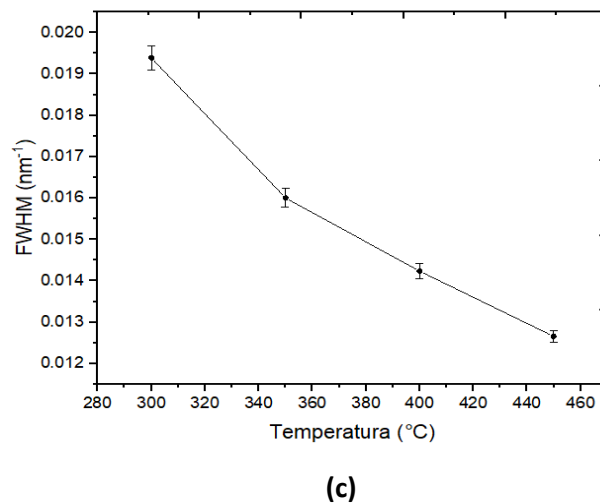
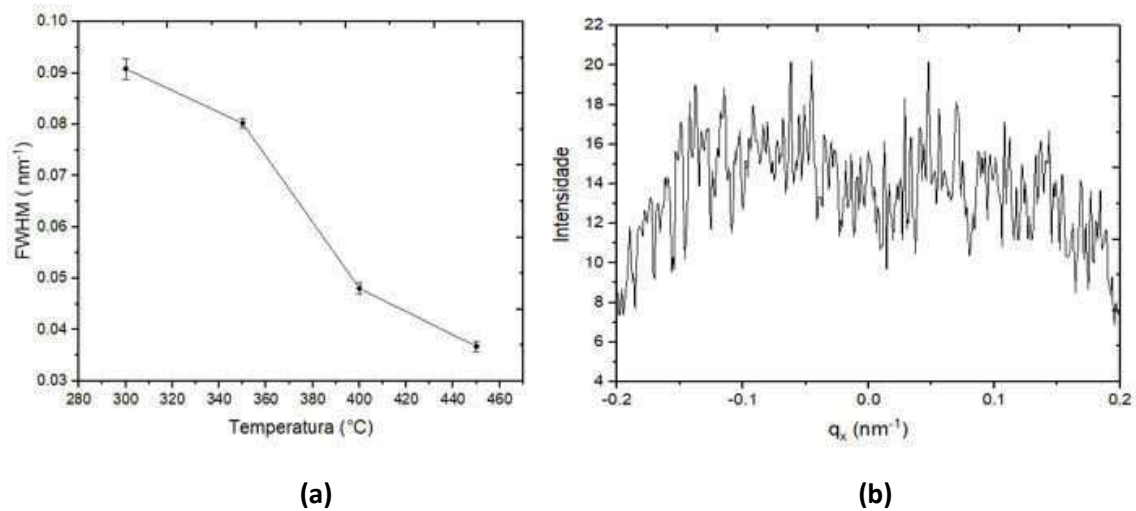


Figura 4.10- Em (a) está representado o comportamento de FWHM referente aos cortes ao longo de q_x . Em (b) está representado a curva obtida através do corte ao longo de q_x para a amostra cujo substrato foi mantido a 200°C, o mesmo comportamento foi observado para a temperatura de 250°C. Em (c) está representado o comportamento de FWHM referentes aos cortes ao longo de q_z .

A partir da análise da forma do mapa do espaço recíproco conclui-se que a densidade de defeitos na camada epitaxial está diminuindo à medida que a temperatura de crescimento aumenta. Esse comportamento já era esperado de acordo com as características fundamentais que constituem um crescimento epitaxial. Em particular, estudos sobre os estágios iniciais do crescimento de CdTe sobre o silício indicaram que esse sistema é caracterizado por um

processo de nucleação e crescimento coordenado por difusão superficial [22]. Neste caso, as moléculas de CdTe são mais fortemente ligadas entre si do que com o substrato de Si, elas se aglomeram e conseqüentemente formam núcleos sobre regiões da superfície do substrato. Estes núcleos crescem e coalescem originando a camada epitaxial. Se a superfície do substrato é mantida a uma temperatura alta o suficiente para que as partículas adsorvidas tenham elevada mobilidade superficial, a densidade de defeitos devido, principalmente, ao processo de coalescência diminui uma vez que as posições corretas na rede cristalina serão ocupadas resultando em núcleos melhores orientados entre si. Por outro lado, com a temperatura do substrato baixa o processo de difusão superficial é afetado favorecendo a ocorrência de defeitos ou até mesmo prejudicando o crescimento monocristalino da camada, como observado para as amostras crescidas a 200° e 250°C.

Outra análise interessante é feita com base nas diferenças apresentadas pelos mapas do CdTe e do Si. A figura 4.11 representa um mapeamento do espaço recíproco da região compreendida entre o ponto (111) do Si e o ponto (111) do CdTe, para a amostra crescida a 300°C. Como consequência de um parâmetro de rede menor o mapa do Si (mostrado em detalhes na figura 4.5) encontra-se na parte superior, enquanto que o mapa do CdTe (mostrado na figura 4.7(a)) na parte inferior. A diferença de intensidade espalhada e a discrepância observada nas dimensões dos mapas são um reflexo direto da diferença de qualidade estrutural entre camada/substrato. Como discutido no presente trabalho, um substrato monocristalino perfeito possui um pico de difração extremamente estreito e intenso, que resulta em um mapa bem localizado e sem alargamentos característicos de defeitos, enquanto que uma camada epitaxial com defeitos possui um mapa com perfil elíptico com alargamentos característicos no espaço recíproco. Também é possível observar uma separação entre os mapas ao longo de q_z , que está associada diretamente com a *mismatch* no parâmetro de rede perpendicular à superfície da amostra. Por fim, as varreduras $2\theta - \omega$, mostradas na figura 4.1, podem ser vistas como um corte ao longo do centro do mapa da figura 4.11.

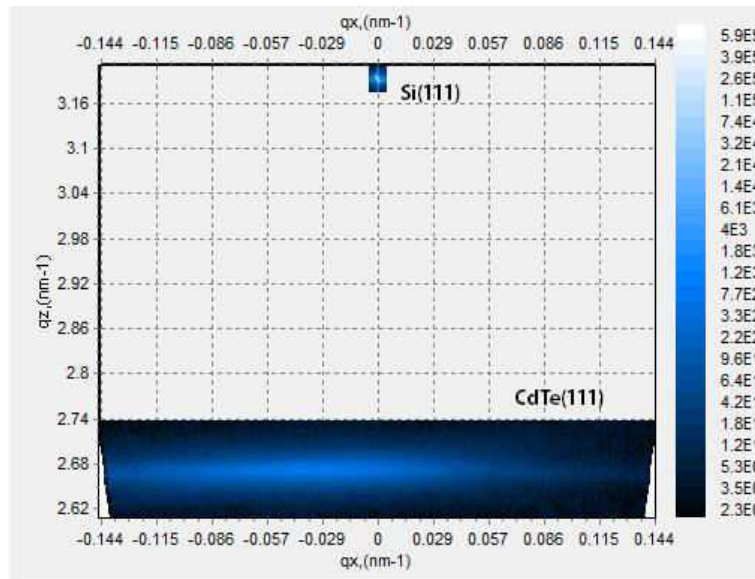


Figura 4.11- Mapa do espaço recíproco em torno da região compreendida entre os pontos (111) do CdTe e (111) do Si correspondente a amostra crescida a 300°C.

Outra característica estrutural importante que podemos extrair do mapa do espaço recíproco simétrico está associado com a relação entre as posições centrais do mapa da camada epitaxial e do mapa referente ao substrato. Na figura 4.12 se encontra o mesmo mapa da figura 4.11, porém para melhor visualização apenas algumas linhas de contorno estão representadas.

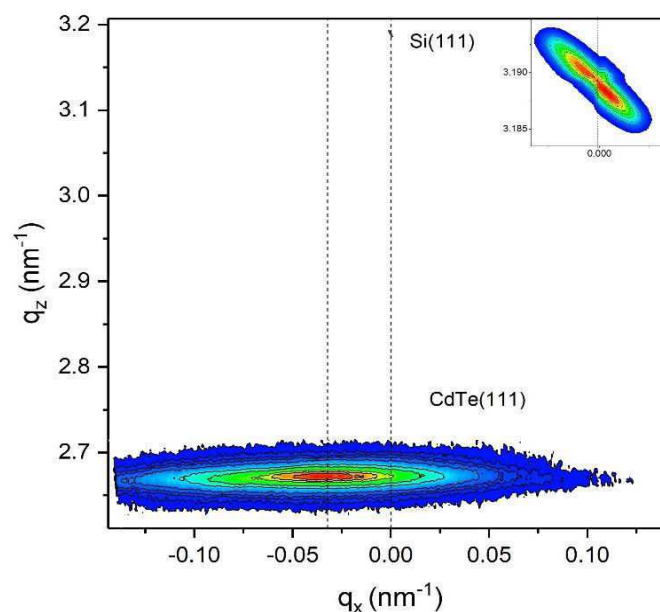


Figura 4.12- Mapa que ilustra o deslocamento da posição central do CdTe em relação ao substrato de Si. No detalhe temos uma ampliação da região do Si(111). A intensidade aumenta do azul para o vermelho em ambos os mapas.

Nota-se um deslocamento do centro do mapa do CdTe com relação a linha que conecta a posição central do mapa do Si com a origem do espaço recíproco. Esse deslocamento indica que existe uma inclinação (*tilt*) da rede cristalina do CdTe em relação à rede do Si. Em decorrência dessa inclinação cristalográfica, os planos (111) do CdTe não estão orientados perfeitamente paralelos aos planos (111) do Si, como mostrado esquematicamente na figura 4.13(a). O ângulo de inclinação, α , pode ser estimado diretamente a partir das coordenadas centrais do mapa do CdTe (q_x, q_z), de acordo com relação geométrica apresentada na figura 4.13(b) [53]:

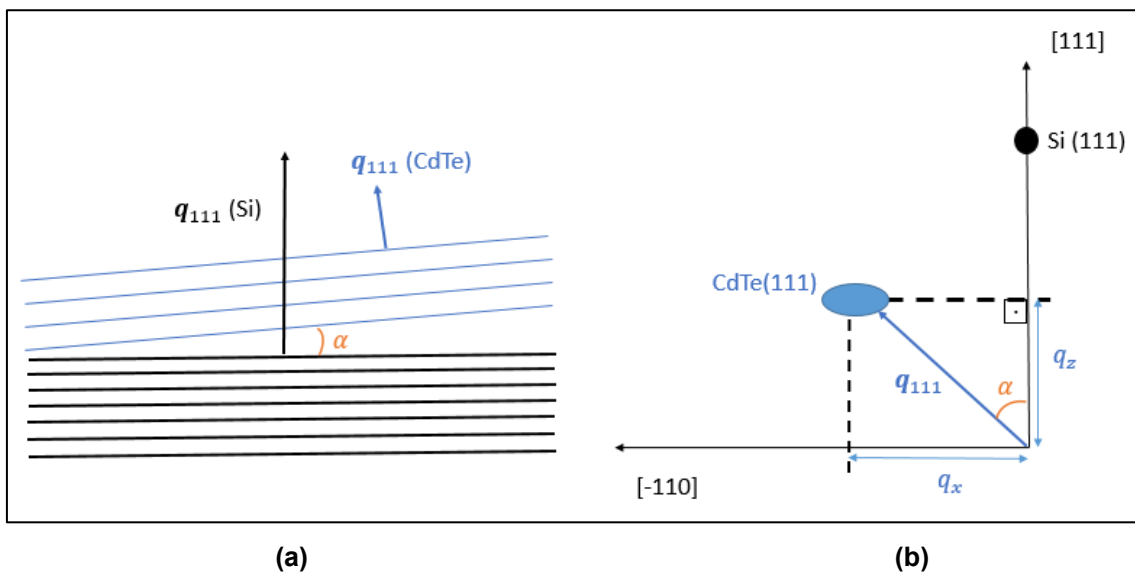


Figura 4.13- (a) Representação esquemática do efeito da inclinação entre as redes. (b) Relação geométrica que permite estimar o ângulo de inclinação a partir das coordenadas do ponto no espaço recíproco.

Em termos de q_x e q_z o ângulo de inclinação é dado por:

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{q_x}{q_z} \right) \quad (4.1)$$

Na tabela 4.1 são apresentados o ângulo de inclinação, calculados com base na equação (4.1), para as amostras com temperatura de crescimento entre 300°C e 450°C.

Tabela 4.1- Ângulos de inclinação estimados a partir das coordenadas centrais do mapa do espaço recíproco do CdTe para as diferentes temperaturas de crescimento.

Temperatura de crescimento (°C)	Ângulo de inclinação α (°)
300	$0,941 \pm 0,003$
350	$0,753 \pm 0,003$
400	$0,328 \pm 0,003$
450	$0,107 \pm 0,003$

Uma análise dos dados apresentados na tabela acima nos permite observar que o ângulo de inclinação está diminuindo com o aumento da temperatura de crescimento. Este fato está em concordância com uma análise qualitativa dos mapas do CdTe apresentados na figura 4.7, onde observa-se que os mapas correspondentes a temperaturas mais elevadas exibem um menor deslocamento da posição central em relação à origem do espaço recíproco. Isto é mais uma evidência de que o aumento da temperatura do substrato favorece o crescimento de uma camada epitaxial de CdTe melhor orientada sobre a superfície do Si e, conseqüentemente, exibindo uma menor densidade de defeitos.

A existência de uma deformação, em que ocorre uma inclinação do material depositado epitaxialmente sobre um substrato não é um fenômeno restrito ao sistema CdTe/Si (111). Este efeito é frequentemente observado no crescimento de diversos sistemas heteroepitaxiais onde existe um descasamento no parâmetro de rede similar ao estudado neste trabalho [46-49]. Muitos são os autores que tem estipulado relações entre a existência dessa inclinação com as propriedades estruturais das amostras analisadas. Embora fatores como a espessura da camada epitaxial e as condições de crescimento possam exercer alguma influência sobre a presença de uma inclinação, o descasamento no parâmetro de rede, representado pelo *mismatch*, e a deposição de um material sobre um substrato que possui um *misct*, isto é, o plano cristalino que define a sua orientação descreve um ângulo $\delta \neq 0$ com a sua superfície, são condições necessárias para a crescimento inclinado da camada epitaxial [58][59].

Considerando estes fatores, o fato da rede do CdTe se mostrar inclinada sobre a rede do Si é totalmente justificada, visto que tal sistema é caracterizado

por um *mismatch* de quase 20 % e que todos os substratos de silício utilizados neste trabalho apresentam o plano cristalino (111) com um ângulo $\delta = \pm 3^\circ$ em relação a sua superfície. Além disso, a direção do *miscut* parece influenciar no sentido da inclinação, como podemos observar pela comparação entre o mapa das amostras crescidas a 300°C e 350°C (figura 4.7(a) e (b)). O mapa da amostra crescida a 300°C apresenta-se deslocado ao longo da direção negativa do eixo q_x , enquanto que o mapa da amostra crescida a 350°C apresenta um deslocamento ao longo da direção positiva de q_x . O processo de alinhamento dessas duas amostras foi realizado de modo que a direção do *miscut* fosse a mesma, porém em sentidos opostos. Na prática, o mapa correspondente a temperatura de 300°C foi construído em um ângulo azimutal de 0° enquanto que o mapa da amostra de 350°C foi construído em um azimute de 180°. Desta maneira, o efeito da inclinação parece ser invertido quando ocorre uma rotação de 180° da amostra com relação a sua normal.

Para complementar a análise estrutural foram calculados os parâmetros de rede do CdTe para todas as amostras estudadas neste trabalho. A determinação do parâmetro de rede a partir do mapa do espaço recíproco está diretamente associada com as relações recíprocas entre o vetor de espalhamento, q , e a distância interplanar, d_{hkl} , apresentadas na seção 2.2.1. Contudo, como já discutido, mapas do espaço recíproco simétricos contém informações acerca de planos paralelos à superfície da amostra de modo que estamos limitados ao cálculo do parâmetro de rede perpendicular (a_\perp) ao plano de crescimento. Como todos mapas apresentados até aqui são referentes aos pontos (111) da rede recíproca a equação que permite encontrar o parâmetro de rede é apresentada a seguir:

$$q_z = \frac{1}{d_{111}} = \frac{\sqrt{3}}{a_\perp} \quad (4.2)$$

Onde q_z é a componente do vetor de espalhamento ao longo da direção [111] obtida diretamente através da posição central do mapa.

Na tabela 4.2 apresenta-se os parâmetros de rede calculados a partir dos mapas do espaço recíproco para todas as amostras em estudo. Desta tabela destaca-se os valores encontrados para o parâmetro de rede relativo as amostras crescidas a 200°C e 250°C que apresentam um maior desvio em

relação ao parâmetro de rede característico de um monocristal volumétrico de CdTe ($a_{\text{CdTe}} = 6,4825\text{Å}$). Este fato está totalmente condizente com as diferenças estruturais entre essas amostras e as demais amostras sugeridas pela análise do mapa do espaço recíproco. Além disso, esse desvio para valores maiores que o valor esperado para o parâmetro de rede de um cristal de CdTe justifica o deslocamento do pico nas medidas $2\theta - \omega$ para menores valores de 2θ , como observado na figura 4.2. Em contrapartida, as demais amostras apresentam valores extremamente próximos do valor esperado para o parâmetro de rede do CdTe mesmo aquelas nas quais os mapas do espaço recíproco sugerem uma maior densidade de defeitos.

Tabela 4.2- Parâmetros de rede calculados a partir dos mapas do espaço recíproco para todas as amostras estudadas neste trabalho.

Temperatura de crescimento (°C)	$a_{\perp}(\text{Å})$
200	$6,501 \pm 0,003$
250	$6,502 \pm 0,003$
300	$6,483 \pm 0,003$
350	$6,482 \pm 0,003$
400	$6,482 \pm 0,003$
450	$6,483 \pm 0,003$

Estes valores de parâmetros de rede nos dão um primeiro indício acerca do estado de tensão e relaxação das camadas epitaxiais, indicando que ocorreu um crescimento de forma incoerente onde foi preservada a estrutura cúbica do CdTe com camadas totalmente relaxadas. Entretanto, mapas simétricos não são suficientes para uma análise detalhada sobre o estado de relaxação das camadas, sendo necessário o estudo de mapas assimétricos como será apresentado na seção seguinte.

4.2.2 Mapas do espaço recíproco assimétricos

Nesta seção serão apresentados os mapas do espaço recíproco obtidos a partir de reflexões de Bragg assimétricas. Por reflexões assimétricas queremos dizer que o ponto da rede recíproca mapeado não está associado a planos cristalinos orientados paralelamente à superfície da amostra ($\omega \neq 2\theta/2$) e, portanto, o ponto da rede recíproca não está posicionado ao longo do eixo q_z como observado para os pontos (111). Deste modo, todos os mapas apresentados a seguir correspondem ao mapeamento do espaço recíproco em torno da reflexão de Bragg (224) que de acordo com as relações cristalográficas, representam planos cristalinos inclinados por aproximadamente $19,5^\circ$ em relação aos planos (111) estudados na seção anterior. Embora as reflexões (224) permitam uma caracterização detalhada do estado de tensão e relaxação da camada epitaxial, além de permitir a determinação do parâmetro de rede paralelo ao plano de crescimento ($a_{||}$), esse tipo de reflexão é naturalmente menos intenso que as reflexões (111) devido ao fator de estrutura que determina a intensidade dos raios-X espalhados. Baseado nisso, todas as análises serão concentradas nos mapas referentes as amostras crescidas com temperatura entre 300°C e 450°C , uma vez que as amostras crescidas a 200°C e 250°C não apresentaram intensidade suficiente.

De forma semelhante ao que foi feito na seção anterior, na figura 4.14 estão representados os mapas do espaço recíproco das reflexões assimétricas (224) do CdTe referentes às amostras cujo substrato foi mantido a uma temperatura de (a) 300°C , (b) 350°C , (c) 400°C e (d) 450°C . Neste ponto, uma observação deve ser feita no que diz respeito à direção cristalográfica que representa a direção paralela ao plano de crescimento. Para um substrato monocristalino orientado ao longo da direção [111] os planos (224) estão aproximadamente $19,5^\circ$ inclinados em relação aos planos (111), de modo que o processo de alinhamento necessário para maximizar a intensidade espalhada pelos planos (224) resulta em um ângulo azimutal diferente quando comparado com a reflexão simétrica (111). Desta maneira, os mapas são representados em termos das componentes do vetor de espalhamento q_x , ao longo da direção [11-2] paralela à superfície da amostra, e q_z , ao longo da direção [111] perpendicular à superfície da amostra.

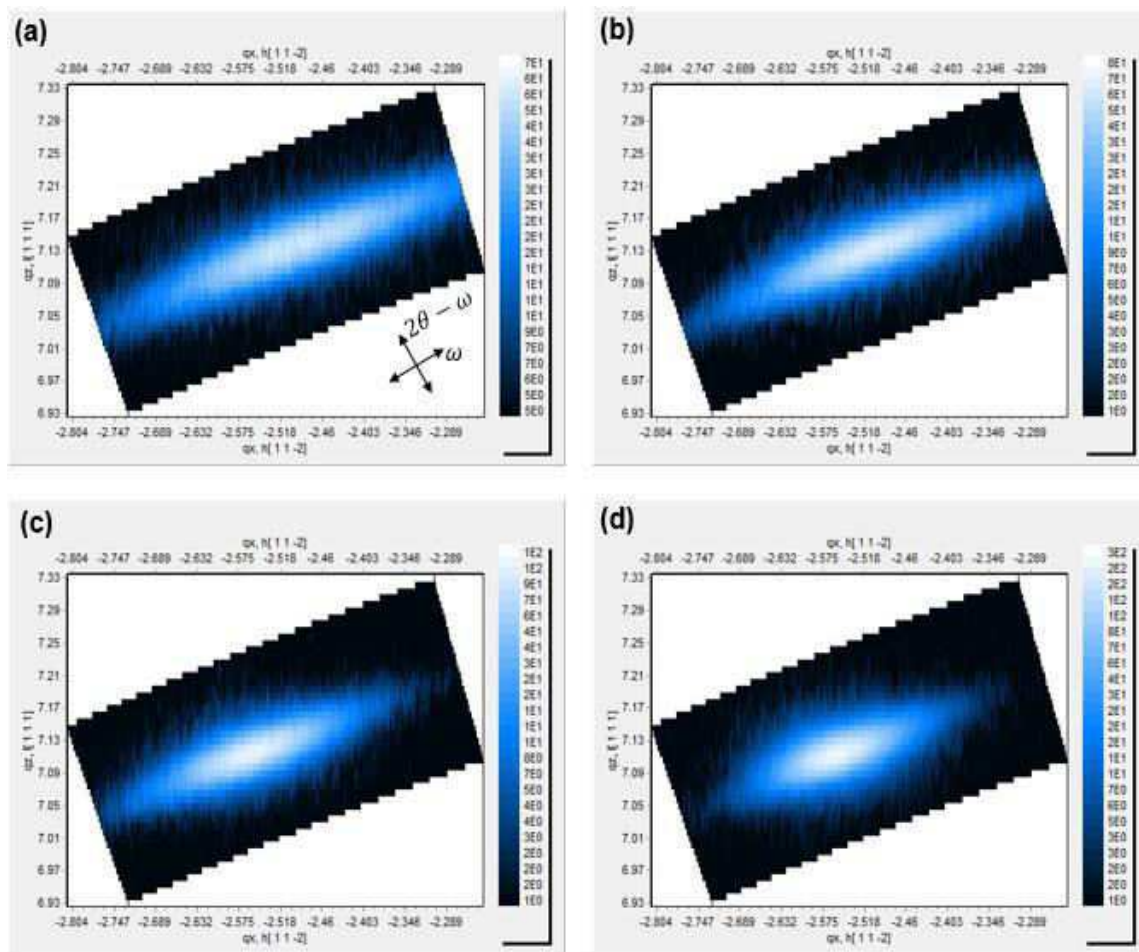
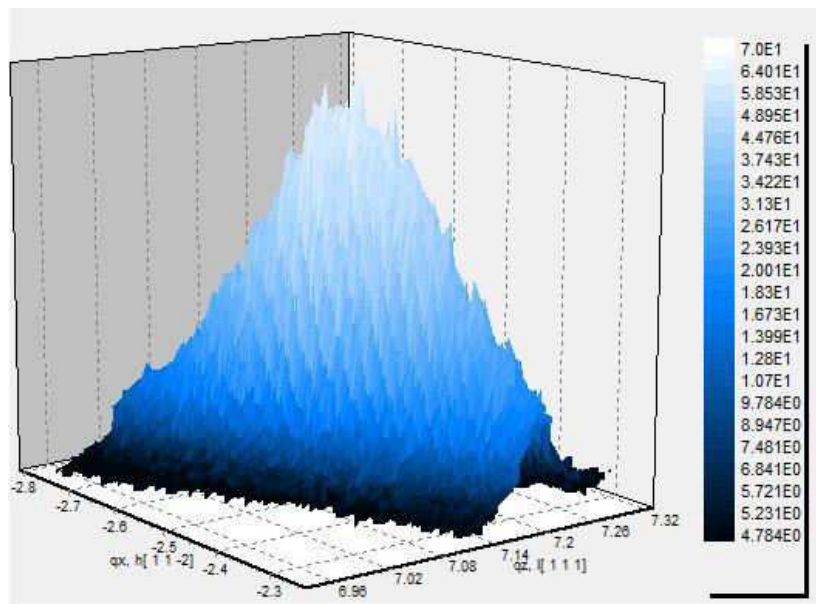


Figura 4.14- Mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão (224) do CdTe para as amostras cuja temperatura do substrato foi mantida em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°.

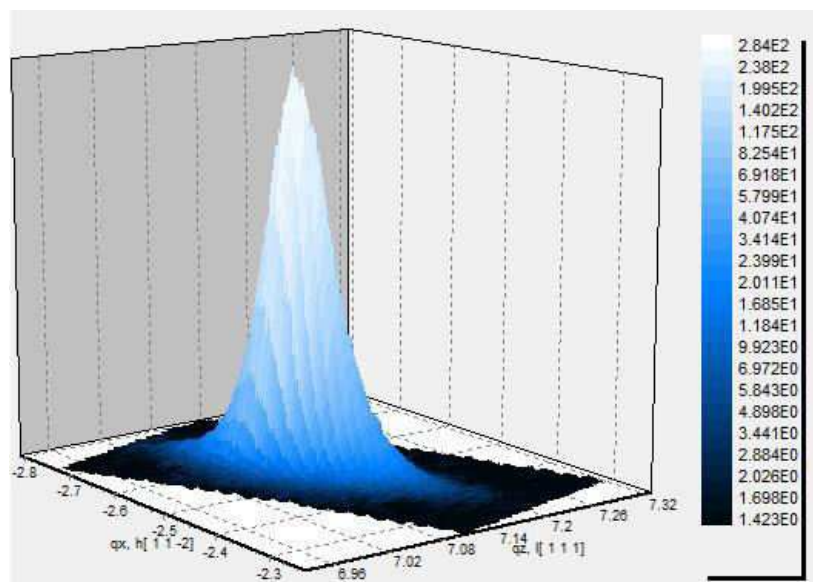
O resultado da análise da figura 4.14 está em concordância com as informações fornecidas pelos mapas do espaço recíproco simétricos acerca da influência da temperatura de crescimento na qualidade estrutural das camadas de CdTe. Em particular, as amostras crescidas a 300°C e 350°C apresentam notadamente uma maior densidade de defeitos estruturais. Tal constatação advém do fato destas amostras exibirem um maior alargamento da intensidade difratada no espaço recíproco. Também pode-se perceber um aumento gradual na intensidade espalhada com o aumento da temperatura da mesma forma que foi observado nos mapas simétricos.

Para efeito de comparação na figura 4.15 é mostrado um mapa tridimensional do espaço recíproco para as amostras com temperatura de 300°C (figura 4.15(a)) e 450°C (figura 4.15(b)) com ênfase na direção ω (indicada nos

gráficos bidimensionais), que é a direção do alargamento se existir mosaicidade na camada. É possível observar um forte estreitamento do mapa para temperatura de 450°C fato que indica uma diminuição no grau de mosaicidade da camada epitaxial corroborando com a constatação apresentada na seção anterior de que a temperatura de crescimento influencia a orientação dos planos (224) do CdTe da mesma forma que foi observada para os planos (111).



(a)



(b)

Figura 4.15- Visão tridimensional do mapa do espaço recíproco correspondente à reflexão (224) do CdTe para as amostras crescidas com a temperatura do substrato em (a) 300°C e (b) 450°C.

Diferente do discutido na análise dos mapas simétricos, em uma reflexão assimétrica o efeito de tamanho finito das dimensões laterais dos cristalitos que constituem a camada epitaxial e o efeito da mosaicidade resultam em um alargamento da intensidade espalhada ao longo de direções distintas no espaço recíproco. De modo a quantificar o alargamento foram feitos cortes, como está representado na figura 4.16, ao longo da direção paralela ao eixo q_x e ao longo da direção ω que permitem separar as contribuições devido a tamanho finito e mosaicidade, respectivamente. A partir desses cortes foram feitos ajustes de modo a se avaliar a largura à meia altura (FWHM) associada a cada curva e os resultados são apresentados na tabela 4.3.

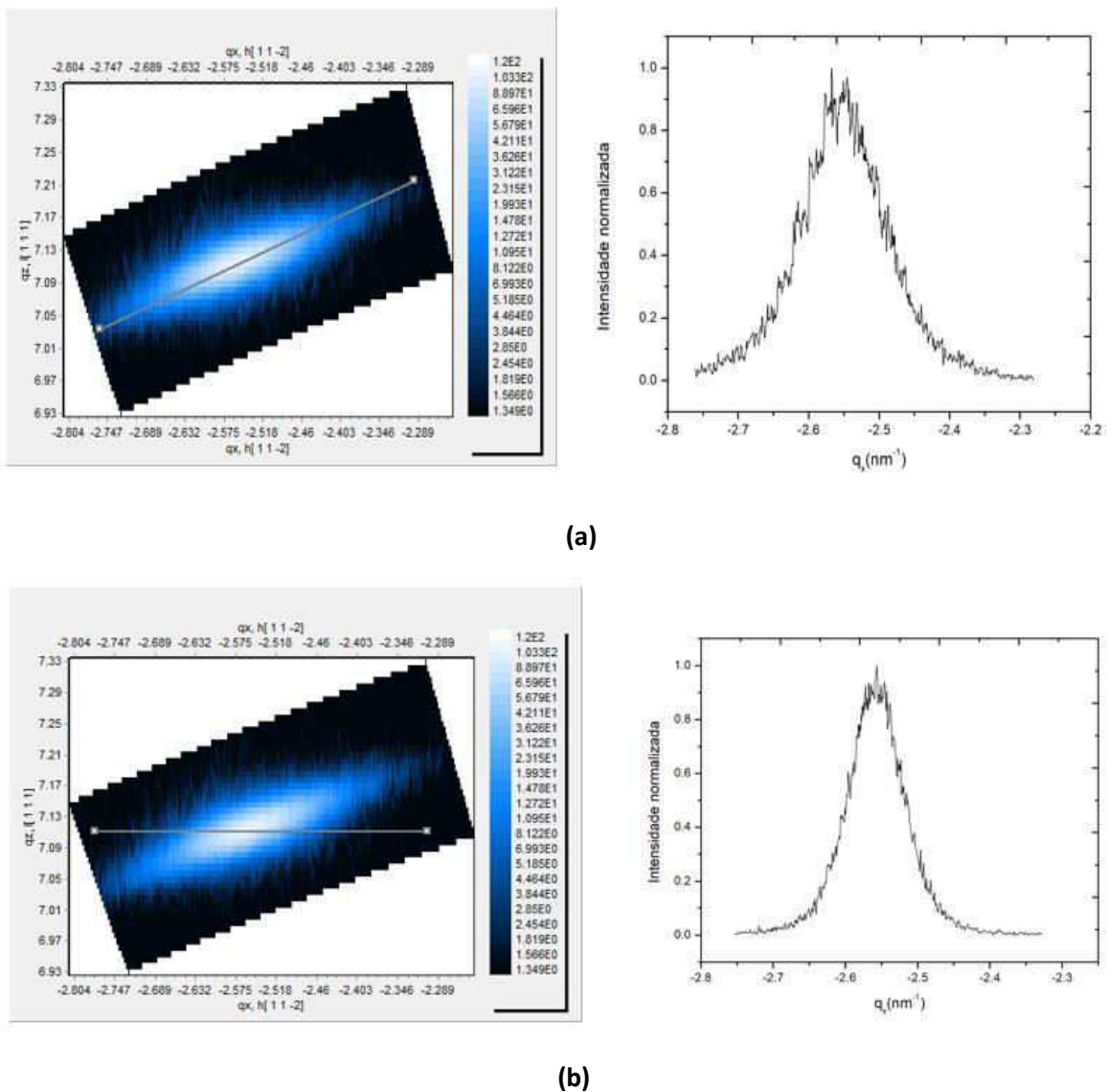
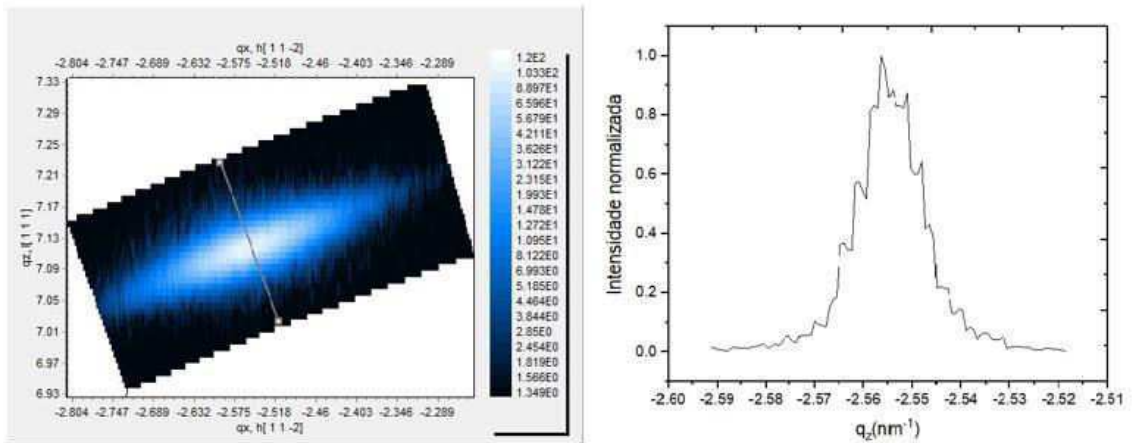


Figura 4.16- Região do corte efetuado ao longo da direção (a) ω e ao longo de (b) q_x . Neste caso, o mapa do espaço recíproco corresponde a amostra crescida a 400°C.

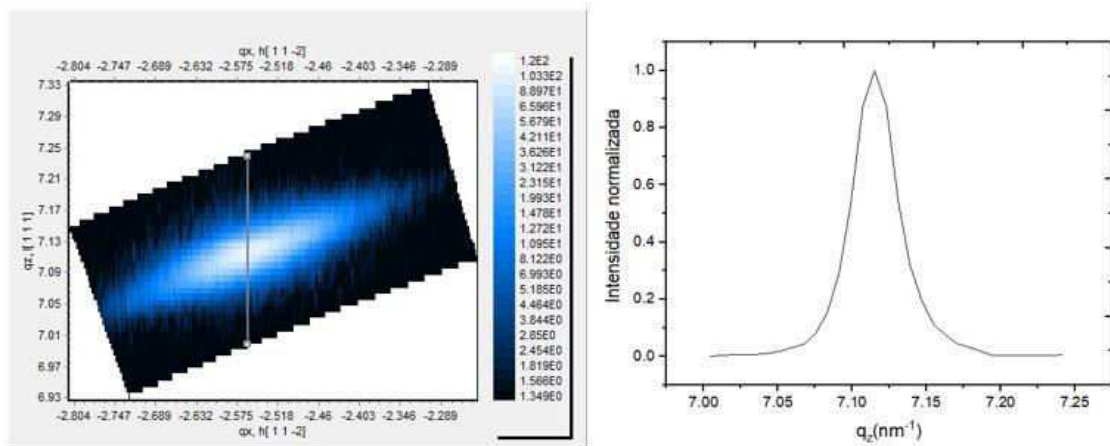
Tabela 4.3- Valores de FWHM referentes aos ajustes nas curvas que representam cortes ao longo da das direções q_x e ω para as amostras estudadas neste trabalho.

Temperatura (°C)	$q_x - FWHM (nm^{-1})$	$\omega - FWHM (nm^{-1})$
300	$0,1413 \pm 0,0008$	$0,266 \pm 0,004$
350	$0,1051 \pm 0,0006$	$0,192 \pm 0,002$
400	$0,0899 \pm 0,0004$	$0,1361 \pm 0,0009$
450	$0,0778 \pm 0,0002$	$0,0997 \pm 0,0009$

Levando em consideração os resultados da tabela 4.3 é justificável assumir que defeitos associados a mosaicidade são dominantes na deformação dos mapas do espaço recíproco como foi feito para o mapa simétrico uma vez que, independente da temperatura de crescimento, cortes ao longo da direção ω apresentaram maiores valores de largura à meia altura comparativamente aos valores obtidos por cortes paralelos ao eixo q_x . Em contra partida, se uma análise semelhante for feita, realizando-se cortes ao longo da direção $2\theta - \omega$ e ao longo da direção q_z , como indicado na figura 4.17, percebe-se que os valores de ajuste de largura à meia altura (FWHM) associado a direção q_z são ligeiramente maiores que os valores associados à direção $2\theta - \omega$, conforme apresentado na tabela 4.4. Assim sendo, acredita-se que o alargamento dos mapas simétricos ao longo de q_z ocorre principalmente devido espessura das camadas de CdTe existindo pouca variação na distância interplanar e, conseqüentemente, no parâmetro de rede para cada amostra [45][48]. A fonte de defeitos está associada ao fato da camada se formar a partir de ilhas que se encontram ligeiramente desorientadas entre si [48][60], que resulta em uma deformação do mapa mais evidente ao longo da direção ω tanto nos mapas simétricos quanto nos assimétricos.



(a)



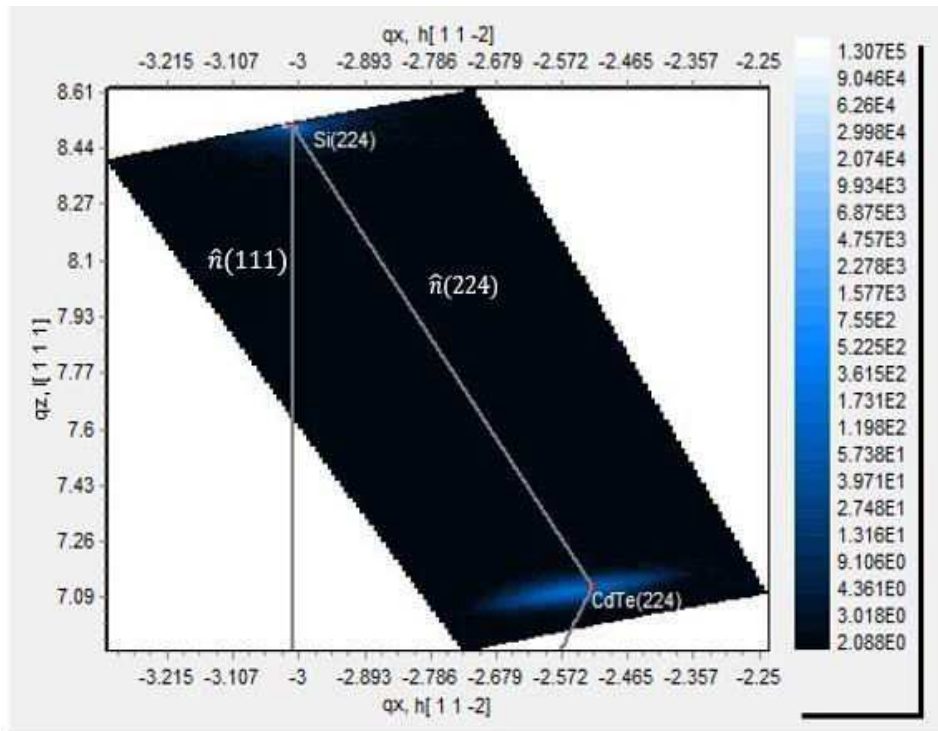
(b)

Figura 4.17- Região do corte efetuado ao longo da direção (a) $2\theta - \omega$ e ao longo de (b) q_z . Neste caso, o mapa do espaço recíproco corresponde a amostra crescida a 400°C .

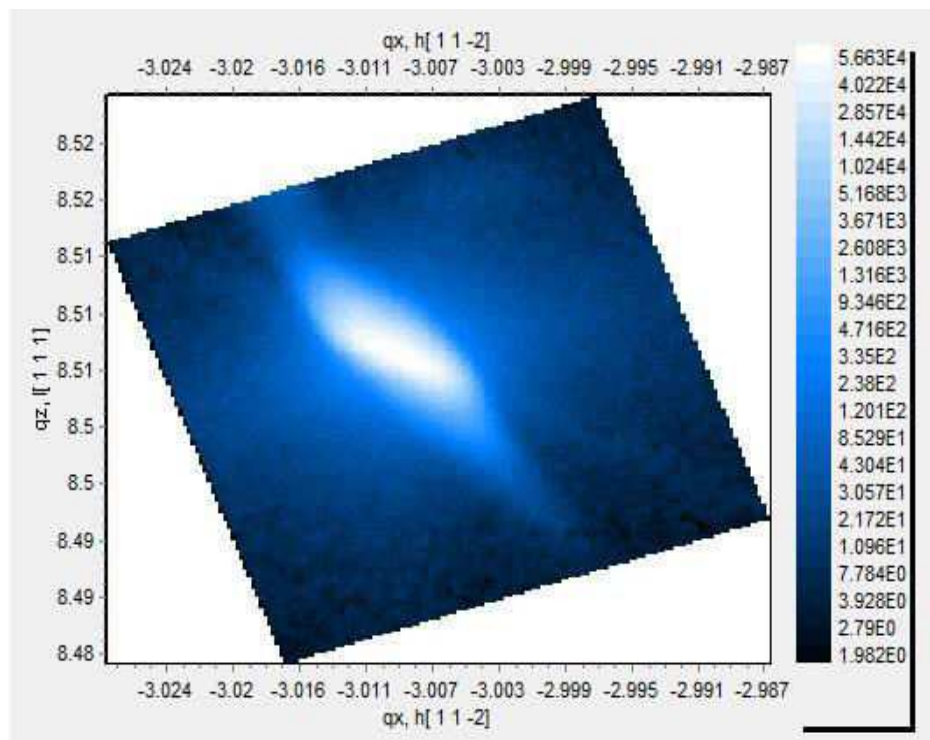
Tabela 4.4- Valores de FWHM referentes aos ajustes nas curvas que representam cortes ao longo da das direções q_z e $2\theta - \omega$ para as amostras estudadas neste trabalho.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	$q_z - FWHM (nm^{-1})$	$2\theta/\omega - FWHM (nm^{-1})$
300	$0,049 \pm 0,001$	$0,0235 \pm 0,0002$
350	$0,039 \pm 0,001$	$0,0173 \pm 0,0003$
400	$0,0366 \pm 0,0008$	$0,0149 \pm 0,0003$
450	$0,0352 \pm 0,0003$	$0,0144 \pm 0,0002$

De forma qualitativa, o estado de tensão e relaxação da camada epitaxial é obtido através da análise das posições relativas do mapa associado ao substrato de Si e ao CdTe. Em um sistema epitaxial com camada totalmente tensionada, sem relaxação, os pontos da rede recíproca estão alinhados ao longo da direção de crescimento, isto é, camada e substrato estão sobre a mesma coordenada q_x , indicando que o crescimento ocorreu de forma coerente (pseudomórfico) com o parâmetro de rede da camada na direção paralela ao plano ($a_{||}$) coincidindo com o parâmetro de rede do substrato. Por outro lado, em sistemas epitaxiais com relaxação total da tensão o ponto (hkl) da rede recíproca da camada está situado ao longo da linha que une o ponto (hkl) do substrato e a origem do espaço recíproco, indicando um crescimento da camada com parâmetro de rede independente do parâmetro de rede do substrato. Na figura 4.18(a) é apresentado um mapeamento completo da região que está compreendida entre o ponto (224) da rede recíproca do substrato de Si e o ponto (224) da rede recíproca do CdTe para a amostra crescida a 450°C. As posições esperadas para uma camada relaxada e tensionada são representadas pelas linhas denotas por $\hat{n}(224)$ e $\hat{n}(111)$, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.18- (a) Mapa do espaço recíproco da região compreendida entre os pontos (224) do CdTe e (224) do Si para a amostra crescida a 450°C. (b) Mapa do espaço recíproco somente na região do Si(224).

Nota-se que a intensidade espalhada pelo Si é extremamente intensa e localizada pelos mesmos motivos discutidos na seção anterior, um mapa correspondente apenas à região do Si(224) é apresentado na figura 4.18(b). Além disso, a intensidade espalhada pela camada epitaxial está localizada ao longo da linha $\hat{n}(224)$ que conecta o substrato a origem do espaço recíproco e representa a direção normal aos planos (224) em uma estrutura cúbica. Esta posição é condizente com a camada relaxada, com parâmetros de rede a_{\parallel} e a_{\perp} muito próximos do parâmetro de rede a_{CdTe} característico de um monocristal de CdTe livre de tensão. Este fato também foi verificado para as demais amostras e sugere que os planos (224) do CdTe estão orientados ao longo da direção definida pelos planos (224) do Si. Deste modo, espera-se que as medidas unidimensionais $2\theta - \omega$ (corte ao longo da linha $\hat{n}(224)$ no mapa do espaço recíproco) apresente apenas dois picos, aquele associado ao CdTe (224) em $2\theta \sim 71,2^\circ$ e aquele associado ao Si(224) em $2\theta = 88,02^\circ$, fato diretamente confirmado pela análise da figura 4.19.

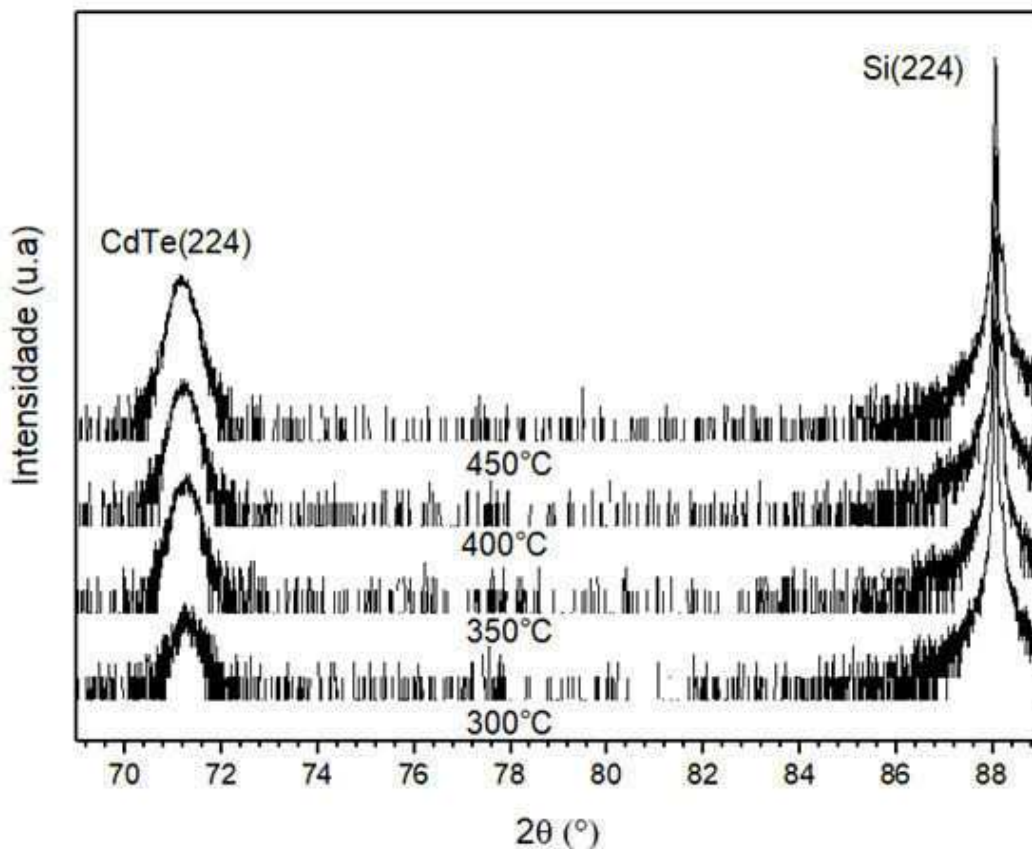


Figura 4.19- Varreduras unidimensionais $2\theta - \omega$ correspondente a difração dos planos (224) para as amostras crescidas com temperatura entre 300°C e 450°C.

De modo a quantificar a relaxação é necessário calcular o parâmetro de rede do CdTe paralelo ao plano de crescimento (a_{\parallel}). A obtenção do parâmetro de rede a partir do mapa assimétrico consiste na decomposição do vetor recíproco $\mathbf{q}_{(224)}$ ao longo das direções ortogonais que definem a orientação da amostra. Na figura 4.20 é representada esquematicamente a região de rede recíproca próxima ao ponto (224) para uma amostra orientada ao longo da direção (111). Podemos notar que a componente q_x do vetor $\mathbf{q}_{(224)}$ é proporcional ao vetor $\mathbf{q}_{(\bar{1}\bar{1}2)}$, localizado no plano, e a componente q_z é proporcional ao vetor $\mathbf{q}_{(111)}$ perpendicular ao plano. Para uma reflexão assimétrica a coordenada q_x está associada ao parâmetro de rede paralelo, enquanto que a coordenada q_z está associada ao parâmetro de rede perpendicular. Baseado nisso, as coordenadas centrais do mapa (224) estão associadas com o parâmetro de rede de acordo com as equações abaixo.

$$q_x = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{6}}{a_{\parallel}} \quad (4.3)$$

$$q_z = \frac{8}{3} \frac{\sqrt{3}}{a_{\perp}}$$

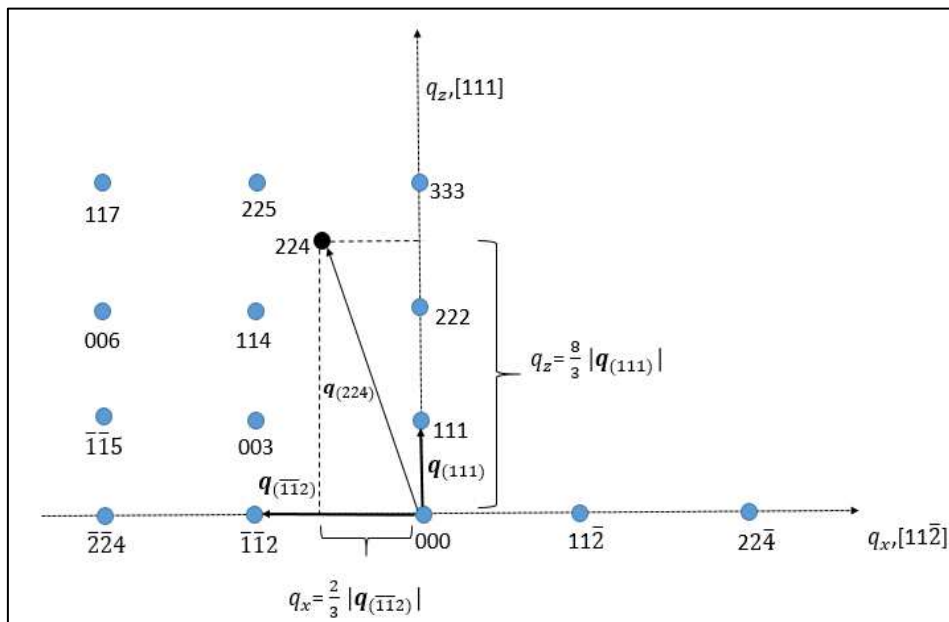


Figura 4.20- Representação esquemática da rede recíproca do CdTe. O vetor $\mathbf{q}_{(224)}$ pode ser escrito em termos de um vetor contido no plano e um vetor ao longo da direção normal.

Considerando que os parâmetros de rede a_{\perp} já foram calculados na seção anterior pelos mapas das reflexões simétricas, na tabela 4.5 é apresentado apenas os valores obtidos para o parâmetro de rede a_{\parallel} para as amostras com diferentes temperaturas de crescimento. Além disso, também apresentamos os valores do grau de relaxação (R) da camada epitaxial obtidos com base na equação 2.14, onde $a_{Si} = 5,4310 \text{ \AA}$ e $a_{CdTe} = 6,4825 \text{ \AA}$ são os valores de referência para o parâmetro de rede do substrato e camada epitaxial totalmente relaxada, respectivamente.

Tabela 4.5- Parâmetros de rede e grau de relaxação calculados a partir dos mapas do espaço recíproco para as amostras com temperatura do substrato entre 300°C e 450°C.

Temperatura (°C)	a_{\parallel} (Å)	Relaxação (%)
300	$6,478 \pm 0,003$	$99,6 \pm 0,1$
350	$6,479 \pm 0,003$	$99,7 \pm 0,1$
400	$6,478 \pm 0,003$	$99,6 \pm 0,1$
450	$6,479 \pm 0,003$	$99,7 \pm 0,1$

Conforme os dados apresentados na tabela 4.5, podemos observar que os valores do parâmetro de rede a_{\parallel} estão relativamente próximos do valor esperado para o CdTe relaxado da mesma forma que foi observado para o parâmetro de rede a_{\perp} , fato que independe da temperatura de crescimento. Estes resultados confirmam que o crescimento epitaxial ocorreu de forma incoerente, com a estrutura cúbica do CdTe sendo mantida. Desta forma, essas camadas apresentam grau de relaxação próximo de 100% o que está condizente com comportamento observado no mapa do espaço recíproco da figura 4.18(a). Entretanto, a pequena diferença observada nos valores do parâmetro de rede no plano e ao longo da direção de crescimento indicam uma camada sob um mínimo de tensão residual compressiva ($a_{\parallel} < a_{\perp}$), como também foi observado em amostras obtidas pela técnica de HWE (*Hot Wall Epitaxy*) [60].

Vários autores relatam que a espessura crítica em muitos sistemas epitaxiais é proporcional às propriedades elásticas dos materiais envolvidos e inversamente proporcional ao *mismatch* no parâmetro de rede [15]. Desta forma,

para o CdTe /Si estima-se valores de espessura crítica abaixo de 10 Å [61], como consequência, apenas uma monocamada de material depositada já está acima desse valor e, portanto, a relaxação da camada de CdTe é esperado mesmo nos estágios iniciais do crescimento. Levando isto em consideração, as amostras estudadas na referência [60] foram crescidas com espessuras da ordem de algumas dezenas de angstroms e, embora essas camadas estivessem relaxadas, a observação de uma tensão residual compressiva é justificável. Por outro lado, as amostras analisadas no presente trabalho foram crescidas com espessuras de algumas centenas de nanômetros e, portanto, muito acima da espessura crítica de modo que a observação da tensão residual não seria tão evidente como mostram os resultados. Uma possível explicação para isto está associada com a reflexão de Bragg estudada. Como apresentado, o cálculo do parâmetro de rede $a_{||}$ a partir da reflexão (224) ocorre de maneira indireta fato que pode ocasionar erros, enquanto que na referência [60] o parâmetro de rede foi obtido a partir da reflexão (220) que para a orientação (111) representa planos perpendiculares à superfície da amostra cujo componente do parâmetro de rede detectável é diretamente a componente paralela $a_{||}$, similar ao que foi feito neste trabalho para a reflexão (111) que fornece diretamente o valor da componente perpendicular. Além de que a própria inclinação observada nos mapas simétricos pode afetar as coordenadas (q_x, q_z) e, portanto, afetar o cálculo do parâmetro de rede.

Por fim, podemos associar o modo de crescimento observado para o CdTe no substrato de Si diretamente como um mecanismo de acomodação de tensão. Devido a diferença no parâmetro de rede, a tentativa de acomodação da rede do CdTe sobre a rede do Si acumula um excesso de energia elástica que logo é relaxada introduzindo defeitos na interface e favorecendo a nucleação e crescimento de ilhas tridimensionais características do modo Volmer-Weber, que são diretamente observadas por AFM (*atomic force microscopy*) [22][45][60]. Todo esse processo contribui para a densidade de defeitos na camada epitaxial, principalmente o processo de coalescência das ilhas, além de uma alta densidade de discordâncias na região interfacial camada/substrato.

Todos os resultados obtidos neste trabalho indicam que a estrutura cristalina do CdTe tende a não se adaptar a estrutura do substrato de Si, mantendo o seu parâmetro de rede independente das condições de crescimento. Ainda assim é possível obter o CdTe monocristalino, embora a densidade de defeitos estruturais seja relativamente alta. Além disso, embora a temperatura de crescimento assuma um papel importante na qualidade estrutural apresentada pelas camadas epitaxiais de CdTe um aumento descontrolado da temperatura do substrato favorece a taxa de reevaporação das moléculas incidentes sobre o mesmo, dificultando a condensação podendo resultar em uma camada completamente não uniforme. Da mesma forma que em um regime de temperatura muito elevada a diferença que existe no coeficiente de expansão térmica do CdTe e do Si pode ocasionar até a quebra da amostra durante o processo em que ela é retirada da temperatura de crescimento e trazida para a temperatura ambiente após o término do crescimento.

Como perspectivas futuras seria interessante analisar as alterações nos mapas do espaço recíproco em função dos demais parâmetros de crescimento (temperatura do forno de CdTe e tempo de crescimento). Além disso, a utilização de outras técnicas experimentais que permitam medir mais diretamente a densidade de defeitos, assim como determinar os tipos de defeitos que predominam no sistema CdTe/Si.

Capítulo 5: Conclusões

Neste trabalho, estudou-se as características estruturais de camadas de Telureto de cádmio, crescidas por epitaxia de feixe molecular sobre substrato de Silício, orientado ao longo da direção (111). Pontualmente, foi analisado a influência da temperatura de crescimento na qualidade estrutural das camadas. Toda a etapa de caracterização das amostras foi realizada com base na difração de raios-X de alta resolução. Os resultados obtidos possibilitaram concluir que a estrutura do CdTe é extremamente dependente da temperatura de crescimento, como esperado para um sistema cujo crescimento é ditado por difusão superficial.

Mais precisamente, as varreduras $2\theta - \omega$ simétricas mostraram que a camada de CdTe cresceu seguindo a orientação do Si, independente da temperatura do substrato. Adicionalmente, as varreduras *rocking curve* permitiram observar que a qualidade das camadas melhorou com o aumento da temperatura.

A caracterização estrutural foi complementada através dos mapas do espaço recíproco. Particularmente, esse método se mostrou bastante eficiente, permitindo a observação de características que, a princípio, não estavam evidentes nas medidas $2\theta - \omega$. Os mapas construídos em torno de reflexões simétricas permitiram observar que amostras crescidas a temperaturas mais baixas (200°C e 250°C) apresentaram um aspecto semelhante ao de um policristal texturizado. Além disso, foi possível observar a existência de uma inclinação relativa entre as redes do CdTe e do Si e que o ângulo de inclinação depende da temperatura. Também foi possível inferir sobre a melhora na qualidade cristalina da camada com a temperatura, evidenciada pela diminuição das dimensões do mapa.

Os mapas construídos em torno de reflexões assimétricas permitiram analisar o estado de tensão e relaxação das camadas e os resultados mostraram que, independente da temperatura de crescimento, a camada de CdTe está totalmente relaxada, mantendo o parâmetro de rede característico de um monocristal volumétrico. Além disso, embora os mapas indiquem que as densidades de defeitos estão diminuindo com a temperatura, todas as amostras mostram um alargamento característico de mosaicidade.

Referências bibliográficas

- [1]- Triboulet, R, Siffert, P, CdTe and Related Compounds: Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications. Elsevier Science (2009).
- [2]- Route, R.K, Wolf, M, Feigelson, R.S; Journal of Crystal Growth, E 70; 1984
- [3]- Muranevich, A, Roitberg, M, Finkman, E; Journal of Crystal Growth, E 64; 1983.
- [4]- Lo, Y, Bicknell, R.N, Myers, T.H, Schetzina, J.F; Journal of Applied Physics; E 54; 1983.
- [5]- Matsumura, N, Ohshima, T, Saraie, J, Yodogawa, Y; Journal of Crystal Growth; E 71; 1985.
- [6]- Chennng, J.T, Khoshnevisan, M; Applied Physics Letters; E 43; 1983.
- [7]- Kittel, C. Física do estado sólido, 8. ed. Rio de Janeiro: LTC (2006)
- [8]- Cullity, B.D., Stoke, S.R., Elements of X-ray Diffraction,3.ed
- [9]- Leighton, R. B., Principles of Modern Physics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1959
- [10]- Malachais, A. Difração de raios-x curso introdutório. Seminário 2009
- [11]- Als-Nielsen, J , McMorro, D, Elements of Modern X-ray Physics, Second Edition Pub. Wiley, 2011
- [12]- Hammond, C, The basics of crystallography and diffraction. 3. ed. New York: Oxford Science Publications (2009).
- [13]- Bartels, W. J. Characterization of thin layers perfect crystals with a multipurpose high resolution x-ray diffractometer; Journal Vacuum Science and Technology B, v.1, n.2, p.338-345, 1983
- [14]- Oksanem, E, Jaakola, V, Tolonen, T, Valkonen, K, Akerstron, B, Kalkkinen, N, Virtanen, V and Goldman, A; Acta Cryst. D 62, 1369-1374 (2006)
- [15]- Birktholz, M., Fewster, P.F., Genzel C., Thin Film Analysis by X-Ray Scattering 2006.
- [16]- Frerichs R., Phys. Rev. 72, 594, 1947
- [17]- Wu X et al., Conf. Rec. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conversion 995–1000(2001).

- [18]- Lima, F. A. S, Eletrodeposição de filmes finos de CdTe para aplicação em células solares fotovoltaicas. Fortaleza: Universidade Estadual do Ceará (2010)
- [19]- Falcão, V. D. Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe. Dissertação de Mestrado. IME, 2005.
- [20]- Dabrowski, A.J, Chwaszczewska, J, Iwahczyk, J, Triboulet, R, Marfaing, Y. (1976) and IEEE Trans. Nucl. Sci. 23, 171; (1977) Rev.Phys. Appl. 12,297
- [21]- Santos, J. A. D., Crescimento e caracterização de filmes espessos de CdTe para a fabricação de detectores de raios-x. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2010).
- [22]- Paiva, E. C. Estudo do processo de nucleação de CdTe crescido sobre Si(111) por epitaxia de paredes quentes (HWE). Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2003).
- [23]- Nag, B.R. Electron Transport in Compound Semiconductors, Springer Series in Solid-State Sciences, New York, 1980. 461p.
- [24]- Zanio, K. Semiconductors and semimetals. San Francisco and London: Academic Press, New York(1978).
- [25]- T.-C. Hou, et al., Nanogenerator based on zinc blende CdTe micro/nanowires, Nano Energy (2012) Disponível em: < <http://engineering.case.edu/centers/afosrcasemuri/sites/engineering.case.edu.centers.afosrcasemuri/files/Hou-2013-Nanogenerator%20based%20on%20zinc.pdf> >. Acesso em: 1 Fev. 2017
- [26]- Horning, R. D, X-ray diffraction characterization of CdTe epitaxial layers on GaAs substrates as a function of temperature (1986).
- [27]-Yang, S. Y., Chou, J. C. e Ueng, H. Y. Influence of Electrodeposition Potential and Heat Treatment on Structural Properties of CdTe Thin Films. Thin Solid Films, Aceito para publicação, 2009.
- [28]-Soares, M. J. A. Estudo óptico de cristais e heteroestruturas de CdTe. Universidade de Aveiro (2002).
- [29]- Miles, R. W., Bhatti, M. T., Hynes, K. M., Baumann, A. E., Hill, R., Materials Science and Engineering 1993, B 16, 250-256.
- [30]- Marple, D. T. F.Phys.Rev.150,728 (1966).
- [31]- Thomas, D. G.J. Appl. Phys. Suppl.32, 2298 (1961).

- [32]- Camassel, J. Auvergne, D. Mathieu, H. Triboulet, R.; Marfaing, Y. *Solid State Commun.* 13, 63 (1973).
- [33]- López A. L., *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Edited by A. Luque and S. Hegedus, 2003
- [34]- Guimarães, L. M. *Eletrodeposição galvanostática de telureto de cádmio sobre silício monocristalino (111)*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2006).
- [35]- Resende, S. M., *Materiais e Dispositivos Eletrônicos - 2ª Edição* Livraria da Física – São Paulo, 2004
- [36]- Cho, A. Y, Arthur J. R.; *Molecular Beam Epitaxy, Progress in Solid State Chemistry*, 10, 3, 157-191 (1975)
- [37]- Luscher, P.E; *Thin Solids Films*, E 83; 1981;
- [38]- Herman, M. A.; Richter, W.; Sitter, H. *Epitaxy – physical principles and technical implementation*. New York: Springer (2004).
- [39]- Gomes, J. P. *Projeto e construção de um sistema de crescimento epitaxial por feixe molecular*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2009).
- [40]- Liu, W.K, Santos, M.B; *Thin Films: Heteroepitaxial Systems*. World Scientific Publishing, Singapore, 1999
- [41]- Cordier, Y, Bollaert, S, Zaknoune, M, Dipersio, J, Ferre, D; *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(2S):1164, 1999
- [42]- Hoke, W.E, Lemonias, P.J, Mosca, J.J, Lyman, P.S, Torabi, A, Marsh, P.F, McTaggart, R.A, Lardizabal, S.M, Hetzler, K; *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 17(3):1131–1135, 1999.
- [43]- Fewster, P. F., *X-ray Scattering from Semiconductors*,. 2nd Edition, London: Imperial College Press, 2003
- [44]- Pietsch U., Holy V., Baumbach T., *High-Resolution X-ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures*, Springer Verlag, New York, 2004
- [45]- Oliveira, J.M. *Mapas do espaço recíproco de filmes finos de CdTe/Si-O efeito da temperatura de crescimento e espessura*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2012).
- [46]- Lage, M.H.M.B. *Crescimento e caracterização de pontos quânticos de CdMnTe*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2013).

- [47]- Kidd,P; XRD of gallium nitride and related compounds:strain, composition and layer thickness.
- [48]- Oliveira, J.M, Malachias, A, Ospina, C.A, Ferreira, S.O; The Journal of Physical Chemistry; E 118; 2014.
- [49]- Ribeiro, I. R. B. Estudo da rugosidade de filmes finos de telureto de cádmio crescidos por epitaxia de paredes quentes. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2008).
- [50]- Chierchia, R, Bottcher, T, Heinke, Einfeldt.S, Figge,S,D.Hommel; Journal of Applied Physics, E 93 (8918);2003;
- [51]- Ni,W,X, Lyutovich,K, Alami,J, Tengstedt,C, Bauer, M, Kasper, E; Journal of Crystal Growth 227-228;2001;
- [52]- Heinke,H,Moller,M.O,Hommel,D,Landwehr; Journal of Crystal Growth E 135; 1994;
- [53] – POLAT et al, 2017, Mater. Res. Express, at press:
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa61b8>
- [54]- Ohki, A, Shibata, N, Zembutsu, S; Journal of Applied Physics, 64 (1988) 1201
- [55]- Ahlgren, W.L, Johnson, S.M,Smith, E.J, Ruth, R.P, Jonston,B.C., Kalisher, M.H, Cokrum, C.A, James, T.W, Arney, D.L, Ziegler, C.K, Lick, W; J. Vacuum Sci. Technol. A 7(1989) 331.
- [56]- Kleiman, J, Park, R.M, Mar, H.A, Journal of Applied Physics. 64 (1988) 1201
- [57]- Ghandhi, S.k, Ayers, J.E; Applied Physics Letters 53 (1988) 1204
- [58]- Ayers, J.E , Ghandhi, S.K; Journal of Crystal Growth 113 (1991)
- [59]- Nagai, H.J; Appl Phys;1974;45:3789–94
- [60]- Suela,J. Caracterização estrutural de pontos quânticos e filmes ultra finos de CdTe/Si(111). Viçosa: Universidade Federal de Viçosa (2007).
- [61]- Jacobs, R.N, Almeida L.A, Markunas, J, Pellegrino, J, Groenert, M, Jaime-Vasquez, M, Mahadik, N, Andrews, C, Qadri, S.B, Lee, T, Kim, M; Journal of electronic materials, Vol. 37, No. 9, 2008.