

IGOR RENATO BUENO RIBEIRO

**ESTUDO DA RUGOSIDADE DE FILMES FINOS DE
TELURETO DE CÁDMIO CRESCIDOS POR EPITAXIA DE
PAREDES QUENTES**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008**

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

T

R484e
2008

Ribeiro, Igor Renato Bueno, 1981-
Estudo da rugosidade de filmes finos de telureto
de cádmio crescidos por epitaxia de paredes quentes
/ Igor Renato Bueno Ribeiro. – Viçosa, MG, 2008.
ix, 74f.: il. ; 29cm.

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 71-74.

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

CDD 22.ed. 530.13

IGOR RENATO BUENO RIBEIRO

**ESTUDO DA RUGOSIDADE DE FILMES FINOS DE
TELURETO DE CÁDMIO CRESCIDOS POR EPITAXIA DE
PAREDES QUENTES**

**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: 15 de maio de 2008.

Prof. Silvio da Costa Ferreira Junior
(Co-orientador)

Prof. Ismael Lima Menezes Sobrinho
(Co-orientador)

Prof^a. Anna Maria Nóbrega Chame

Prof. Álvaro Vianna N. de C. Teixeira

Prof. Sukarno Olavo Ferreira
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

- A toda minha família pelo apoio, colaboração e incentivo, em especial aos meus pais, Lades da Luz Ribeiro e Maria de Fátima Bueno Ribeiro.
- A todos professores e funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa pela minha formação acadêmica. Particularmente, os professores Marcos da Silva Couto, Ismael Lima Menezes Sobrinho e Sukarno Olavo Ferreira pela amizade, compreensão e pelo meu ingresso à atividade científica. Ao professor Sílvio da Costa Ferreira Júnior pelos conselhos, motivação e co-orientação neste trabalho.
- Aos amigos da graduação e pós-graduação, os quais tornaram minha jornada acadêmica muito mais divertida e agradável. Todos eles sempre terão presença garantida nas recordações dos momentos que passei em Viçosa.
- Aos meus amigos da república.
- À Aline Oliveira de Souza por sua atenção, companheirismo e paciência.
- À Universidade Federal de Viçosa e à CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
Capítulo 1	1
Introdução	1
Capítulo 2	3
Revisão Bibliográfica	3
2.1 – Telureto de Cádmio	3
2.2 – Epitaxia	8
2.2.1 - Epitaxia da Fase Vapor (VPE)	14
2.2.2 - Epitaxia de Paredes Quentes	15
2.3 – Teoria de escala dinâmica	20
2.3.1 - Caracterização de interfaces	23
2.4.1 – Perfilometria	31
Capítulo 3	33
Materiais e métodos	33
3.1 – Materiais	33
3.2 – Procedimento de preparação e caracterização da amostra	34
Capítulo 4	45
Resultados e Discussão	45
4.1 – Caracterização estrutural	46
4.2 – Caracterização Morfológica	51
Capítulo 5	62
Conclusões e Perspectivas	62
Anexo	63
Referências Bibliográficas	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Uma típica célula cristalina primitiva cúbica “Zinc Blend”	3
Figura 2.2. Esquema de uma seqüência de filmes utilizado em uma célula solar de CdS/CdTe	6
Figura 2.3. Eficiência de uma célula solar teórica (linha pontilhada) para irradiância espectral AM1.5 versus energia de “gap” e coeficiente de absorção, versus energia para diferentes materiais semicondutores.....	7
Figura 2.4. Esquema da cristalização epitaxial antes do início do crescimento..	9
Figura 2.5. Esquema da cristalização epitaxial no período de nucleação relacionado a formação da primeira monocamada	9
Figura 2.6. Esquema da cristalização epitaxial para a formação da camada epitaxial.....	11
Figura 2.7. Esquema de uma configuração superficial	12
Figura 2.8. Modelo microscópico para a explicação da existência da barreira de Scwoebel	13
Figura 2.9. Esquema dos fornos em um sistema de HWE	16
Figura 2.10. Representação esquemática dos três modos de crescimento.....	17
Figura 2.11. Efeito de transformações isotrópicas e anisotrópicas em um círculos	21
Figura 2.12. Reescala de uma função auto-afim produzido por um passeio aleatório em uma dimensão.....	22
Figura 2.13. Esquema ilustrativo do modelo RSOS com $N=1$ em um substrato unidimensional de comprimento $L=10$	25
Figura 2.14. Perfil gerado pelo modelo RSOS para um substrato com $L=100$ depois de 5000 partículas sorteadas	25
Figura 2.15. Exemplificação da evolução da rugosidade em escala logarítmica	27
Figura 2.16. Esquema básico dos componentes de um perfilômetro	31
Figura 3.1. Sistema de ultra-som	35
Figura 3.2. (a) Fotografia da evaporadora modelo Auto 306 Edwards, onde o HWE está construído. (b) Esquema do sistema de crescimento HWE do Laboratório de Epitaxia do DPF-UFV.....	36

Figura 3.3. Um esquema da câmara de vácuo com os principais componentes de um sistema HWE	37
Figura 3.4. (a) Mostra a saída da fonte. (b) Posição 2 – o obturador tampa a saída da fonte. (c) Posição 1 – há um crescimento da camada epitaxial	38
Figura 3.5. Esquema das posições dos fornos da Figura 2.12 para a ocorrência de um crescimento epitaxial	38
Figura 3.6. Imagem de uma amostra típica de CdTe sobre vidro coberto de TCO produzida pelo nosso sistema de HWE	39
Figura 3.7. Fotografia frontal do perfilômetro XP-1	40
Figura 3.8. Painel de “setup” do perfilômetro AMBIOS-XP1	40
Figura 3.9. Perfil produzido pelo software do perfilômetro, logo após o fim da varredura	43
Figura 4.1. Espectro de difração de raio-x para o CdTe em pó	46
Figura 4.2. Espectro de difração de raios-x para amostra com uma camada fina de CdTe sobre vidro	47
Figura 4.3. Espectro de XRD para amostra com uma camada grossa de CdTe sobre vidro	48
Figura 4.4. Espectro de difração de raio-x do substrato de vidro com TCO	49
Figura 4.5. Espectro de uma camada fina (< 0,3 μm) de CdTe crescida sobre vidro coberto com TCO	49
Figura 4.6. Espectro de uma camada grossa (> 1 μm) de CdTe crescida sobre vidro coberto com TCO	50
Figura 4.7. Perfis do substrato de vidro puro e vidro coberto com $\text{SnO}_2\text{:F}$	51
Figura 4.8. Perfis do substrato de vidro puro e vidro coberto com $\text{SnO}_2\text{:F}$ apresentados na Figura 8, entretanto estão colocados com a mesma escala nos eixos da abcissa e ordenada	52
Figura 4.9. Superfície dos perfis das amostras crescidas a 300 $^{\circ}\text{C}$ e com os tempos de crescimento 30 (a), 90 (b), 180 (c), 300 (d), 480 (e) e 660 min (f) ..	53
Figura 4.10. Superfície dos perfis das amostras crescidas por 300 min e com a temperatura do substrato de 150 (a), 200 (b), 225 (c), 250 (d), 275 (e) e 300 $^{\circ}\text{C}$ (f)	54
Figura 4.11. Gráfico da rugosidade global em função da posição de varredura. Cada posição de varredura corresponde a uma região diferente da superfície do filme de CdTe	55

Figura 4.12. Rugosidade global com uma função da temperatura de crescimento para amostras crescidas durante 180 min (a) e 300 min (b)	56
Figura 4.13. Rugosidade global como função do tempo de crescimento para temperaturas de 150 (●), 200 (△), 250 (■) e 300 °C (▷).....	57
Figura 4.14. Expoente do crescimento como função da temperatura do substrato	57
Figura 4.15. Rugosidade com função da janela de crescimento para amostra uma com um tempo de crescimento de 480 min e a uma temperatura de 300 °C	59
Figura 4.16. Gráfico do expoente de Hurst em função do tempo de crescimento para temperaturas do substrato de 150 °C (●) e a 300 °C (▲).....	60
Figura 4.17. Expoente de Hurst em função da temperatura de crescimento	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades optoeletrônicas e físico-químicas do CdTe ...	5
Tabela 2. Principais especificações do Ambios-XP1	42
Tabela 3. Parâmetros de crescimento das amostras	45

RESUMO

RIBEIRO, Igor Renato Bueno, Universidade Federal de Viçosa, maio de 2008.
Estudo da rugosidade de filmes finos de telureto de cádmio crescidos por epitaxia de paredes quentes. Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Co-orientadores: Silvio da Costa Ferreira Júnior e Ismael Lima Menezes Sobrinho.

Neste trabalho estudamos o efeito da temperatura do substrato sobre os expoentes de Hurst (H) e de crescimento (β), em filmes policristalinos de telureto de cádmio crescidos sobre vidro coberto com óxido de estanho dopado com flúor. Para medir os expoentes e suas dependências em relação à temperatura crescemos amostras por 30 a 660 minutos e variamos as temperaturas dos substratos no intervalo de 150 a 300 °C. Os perfis de altura da superfície das amostras foram medidas em varreduras de 300 μm através de um perfilômetro (XP1 - AMBIOS), o qual possui resolução vertical de 1,5 Å em 10 mm e resolução lateral de 100 nm. A partir desses dados foram determinados os expoentes H e β . O expoente de Hurst aumenta linearmente de 0,72 a 0,80 e o expoente de crescimento aumenta exponencialmente de 0,14 a 0,62, em função da temperatura. A rugosidade global também aumenta com a temperatura do forno do substrato, tornando-a um bom parâmetro para o controle da rugosidade.

ABSTRACT

RIBEIRO, Igor Renato Bueno, Universidade Federal de Viçosa, May, 2008.
Study of the roughness cadmium telluride of the thin films grown by hot wall epitaxy. Adviser: Sukarno Olavo Ferreira. Co-Advisers: Silvio da Costa Ferreira Júnior and Ismael Lima Menezes Sobrinho.

In this work, we have studied the effect of growth temperature on Hurst (H) and growth exponents (β) for cadmium telluride polycrystalline layers grown on glass substrate covered by fluorine doped tin oxide. In order to measure the exponents and their temperature dependence, we have grown samples with growth times between 30 and 660 minutes at substrate temperatures between 150 and 300 °C, in order to determine H e β . The samples height profiles were measured in scan lengths of 300 μm with stylus profiler (XP1 - AMBIOS) with a vertical resolution of 1.5 Å at 10 mm setting and lateral resolution of 100 nm. The Hurst exponent increases linearly from 0.72 to 0.80, and the growth exponent increases exponentially from 0.14 to 0.62, with temperature. The global roughness also increases with growth temperature, which turns to be a very good parameter for roughness control.

Capítulo 1

Introdução

A nanotecnologia, devido a sua potencialidade de aplicação, desperta um grande interesse da comunidade científica. Principalmente, na área da tecnologia de informação e na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, tais como: transistores rápidos, diodos lasers e circuitos integrados [1].

Na obtenção de dispositivos com alta qualidade e eficiência é necessário a utilização de cristais e/ou filmes semicondutores com propriedades adequadas [2]. Um desses materiais utilizados é o telureto de cádmio (CdTe), pois apresenta alta eficiência e baixo custo de produção. Este material está sendo utilizado em células solares, detectores de raios-X, raios gama, moduladores eletro-óticos e quando combinado ao mercúrio pode ser utilizado na fabricação de detectores de infra-vermelho [3].

Para a produção de filmes de CdTe existem diversas técnicas de crescimento epitaxial que possibilitam o controle de diversos parâmetros. A técnica de epitaxia (*epi* = sobre + *táxis* = arranjo) é a formação de um filme sólido sobre um substrato cristalino em que os átomos da camada crescida reproduzem o arranjo cristalino dos átomos do substrato [4].

O processo de formação da camada epitaxial é complexo e tem influência da temperatura, do tempo de crescimento, da taxa de deposição e da pressão no sistema. Isso, conseqüentemente, interfere na morfologia e nas propriedades ópticas e elétricas da camada.

Sabe-se que a morfologia da superfície dos filmes é um dos aspectos mais importantes na eficiência dos dispositivos. Uma das ferramentas utilizadas para o estudo da superfície é a teoria de escala dinâmica. Essa teoria envolve o estudo da rugosidade (W), definida como o desvio quadrático médio das alturas do perfil. A rugosidade, por sua vez, é uma função do tempo de crescimento (t), do tamanho linear do sistema (L) e da escala de observação (ϵ). Geralmente, verifica-se que a função que descreve o comportamento da

rugosidade em função desses parâmetros, é uma lei de potência [5]. Os cálculos dos expoentes das leis de potência podem ser utilizados para auxiliarem no entendimento dos processos dinâmicos da evolução morfológica do crescimento do filme.

O objetivo deste trabalho é o estudo da rugosidade de filmes finos de CdTe crescidos sobre substratos de vidro a partir da técnica de epitaxia de paredes quentes, utilizando a teoria de escala dinâmica. Para tal, o texto está organizado da seguinte forma: no capítulo 2 apresentaremos uma revisão bibliográfica, onde abordaremos o CdTe, a epitaxia, modos de crescimento, caracterização de superfícies, teoria de escala dinâmica e técnicas de caracterização. No capítulo 3 discutiremos os materiais e métodos, bem como o procedimento de preparação e caracterização das amostras. No capítulo 4 apresentaremos os resultados e discussão. No capítulo 5 concluiremos e apresentaremos as nossas perspectivas.

Vale mencionar que parte deste trabalho foram publicados no periódico APPLIED PHYSICS LETTERS **88**, 244102 (2006), com o título “Effect of temperature on the Hurst and growth exponents of CdTe polycrystalline films” [6] e no JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS **40** (2007) 4610-4613 com o título “Low Temperature growth of high quality CdTe polycrystalline layers” [7]. Ambos os artigos encontram-se em anexo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Telureto de Cádmi

Em 1947, o telureto de cádmio (CdTe) emergiu como um novo material eletrônico após Frerichs sintetizar cristais de CdTe pela reação de Cd e Te gasosos e medir a sua fotocondutividade [8]. O CdTe é um composto semiconductor do grupo II-VI, ou seja, é constituído por um elemento químico da família IIB e por um outro da família VIA e a sua estrutura cristalina predominante é a “Zinc Blend”.

A estrutura “Zinc Blend” é a mesma estrutura encontrada no diamante. Trata-se de uma estrutura formada a partir da interpenetração de dois cubos de face centrada (fcc) com uma base de dois íons deslocadas ao longo do eixo (111) por $(a/4, a/4, a/4)$, sendo a o parâmetro de rede. Uma célula unitária da estrutura do CdTe está apresentada na Figura 2.1.

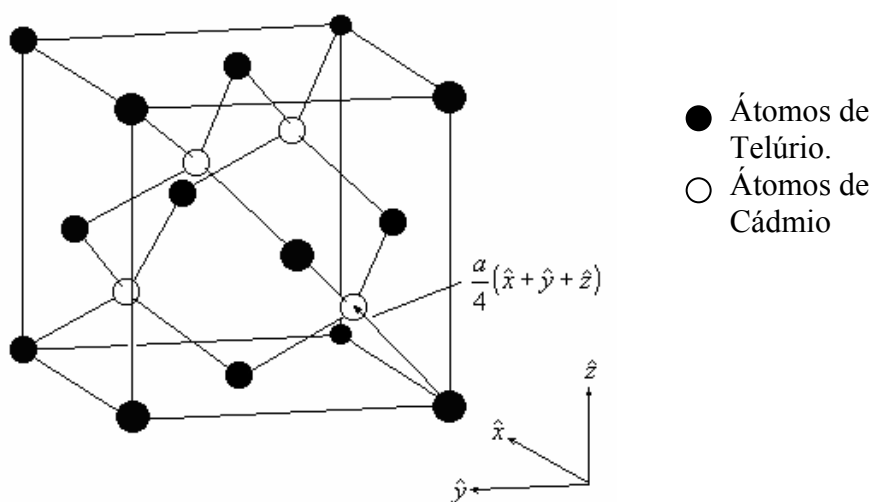


Figura 2.1. Uma típica célula cristalina primitiva cúbica de face centrada com base de dois átomos.

O parâmetro de rede apresenta uma dependência quanto a estequiometria do composto. O seu melhor valor, para quantidades estequiométricas de Cd e Te a temperatura ambiente, vale 6,481 Å. Entretanto, cristais que apresentam Cd em excesso e Te em excesso podem apresentar valores que variam de 6,480 Å a 6,488 Å [3].

O CdTe apresenta o maior parâmetro de rede e a mais baixa temperatura de fusão (1092 °C, sob pressão de 1 atm e sem excesso de nenhum dos seus constituintes) dentre os vários compostos semicondutores do tipo II^B-VI^A. Possui um caráter anfótero, podendo ser dopado através da inclusão de átomos de outras famílias ou por desvios estequiométricos (Cd em excesso tipo p e Te em excesso tipo n). Além disso, ele possui um alto coeficiente de absorção óptica ($> 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) e um gap de energia direto. Isto significa que o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência, tornando-o um eficiente emissor de luz. O valor do seu gap é da ordem de 1,5 eV à 300 K. Essa energia corresponde a um comprimento de onda de 827 nm, possibilitando-o absorver fótons de toda região do espectro visível e infravermelho próximo, região onde se concentra a maior intensidade de emissão do Sol que alcança a superfície terrestre.

As suas principais propriedades optoeletrônicas e físico-químicas estão apresentadas na tabela 1 [9].

Devido a essas propriedades o CdTe é um dos semicondutores mais indicados para a utilização como uma camada absorvedora em dispositivos optoeletrônicos, como detectores de raios gama, dispositivos de modulação eletro-óptica e células fotovoltaicas [3].

Os dispositivos fotovoltaicos baseiam-se na utilização de uma junção p-n. Ao se colocar essa junção não polarizada em contato com uma fonte luminosa pode ocorrer a absorção de um fóton. Isso faz um elétron migrar da banda de valência para banda de condução, criando um buraco na banda de valência. Os elétrons e buracos são separados pelo campo elétrico da junção, produzindo uma tensão direta entre os lados da junção (efeito fotovoltaico) [10].

Propriedade	Valor
Energia de "gap" (300 K)	1,5 eV
dE_g/dT	-1,7 meV/K
Coeficiente de Absorção (600 nm)	$6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Índice de Refração (600 nm)	~3
Parâmetro de Rede (a)	6,481 Å
Estrutura	Cúbica
Grupo Espacial	F-43 m
Comprimento de Ligação Cd-Te	2,806 Å
Densidade (300K)	$5,849 \text{ g/cm}^3$
Temperatura de fusão (1 atm)	1092 °C
Coeficiente de Dilatação Térmica	$4.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Calor Específico	54 J/mol.°C
Massa efetiva do elétron m_e	0,096 m_o
Massa efetiva do buraco m_h	0,35 m_o
μ_e (mobilidade de elétrons)	500-1000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$
μ_h (mobilidade de buracos)	50-80 $\text{cm}^2/\text{V.s}$

Tabela 1. Principais propriedades optoeletrônicas e físico-químicas do CdTe.

As células solares, nas quais o CdTe é o material ativo, geralmente são constituídas de uma combinação de p-CdTe/n-CdS. O sulfeto de cádmio (CdS) é um composto transparente e possui um "gap" de 2,5 eV. Isso permite que a faixa de comprimentos transmitida atinja o CdTe. A ordem de crescimento das camadas de filmes finos nas células de CdS/CdTe pode variar. Uma configuração básica para esse tipo de célula seria: um substrato de vidro coberto por uma camada de óxido condutor transparente (TCO), por exemplo o óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), seguida da camada de janela (CdS tipo n), sobre esta deposita-se uma camada de p-CdTe, e finalmente, cria-se os contatos com um material condutor como o ouro. Essa configuração está apresentada na Figura 2.2.

Existem células solares de CdTe que demonstraram eficiência de conversão superiores a 16%, elas foram produzidas pela técnica "closed space sublimation (CSS)" entre temperaturas de 500 e 650 °C [12]. A eficiência máxima teórica para uma célula de CdTe policristalino está na ordem de 27%,

evidenciada na Figura 2.3. Esta figura é uma comparação da eficiência de uma célula solar teórica (linha pontilhada) para diferentes materiais, considerando a energia do “gap” e o coeficiente de absorção. Vale ressaltar que há necessidade de uma melhor compreensão de propriedades fundamentais de filmes de CdTe policristalinos.

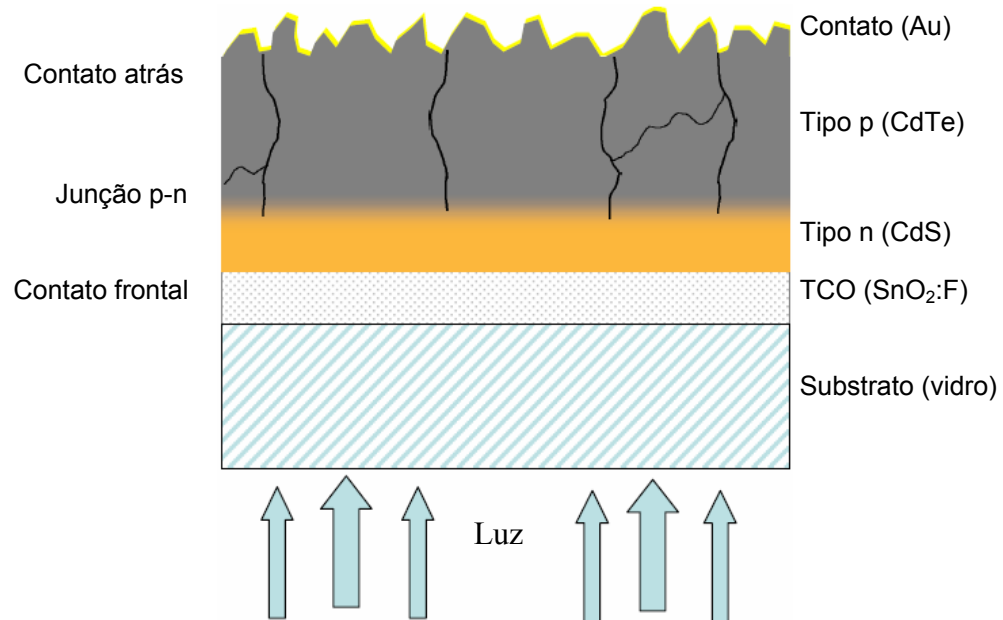


Figura 2.2. Esquema de uma seqüência de filmes utilizado em uma célula solar de CdS/CdTe (extraída e modificada da referência [11]).

Uma outra propriedade interessante do CdTe é a evaporação congruente para uma grande faixa de temperatura. Isso ocorre devido as pressões de vapor do Cd e Te serem próximas. Esta propriedade possibilita a sua utilização em sistemas de crescimento que se baseiam em evaporação de fonte única como na técnica de Epitaxia de Paredes Quentes, utilizada neste trabalho. Em temperaturas entre 200 e 520 °C sob pressões entre 10^{-6} e 10^{-7} Torr, o vapor de CdTe é constituído de mais de 98% de moléculas CdTe e o restante contém principalmente átomos de Cd e moléculas de Te₂ [13].

Além da epitaxia de paredes quentes, várias outras técnicas foram utilizadas para a produção de filmes finos de CdTe, como: “Screen Printing” [14], eletrodeposição [15], evaporação a vácuo [16], sublimação em espaço reduzido [17], “sputtering” [18], “metal-organic chemical vapour deposition” [19] e epitaxia de feixe molecular [20].

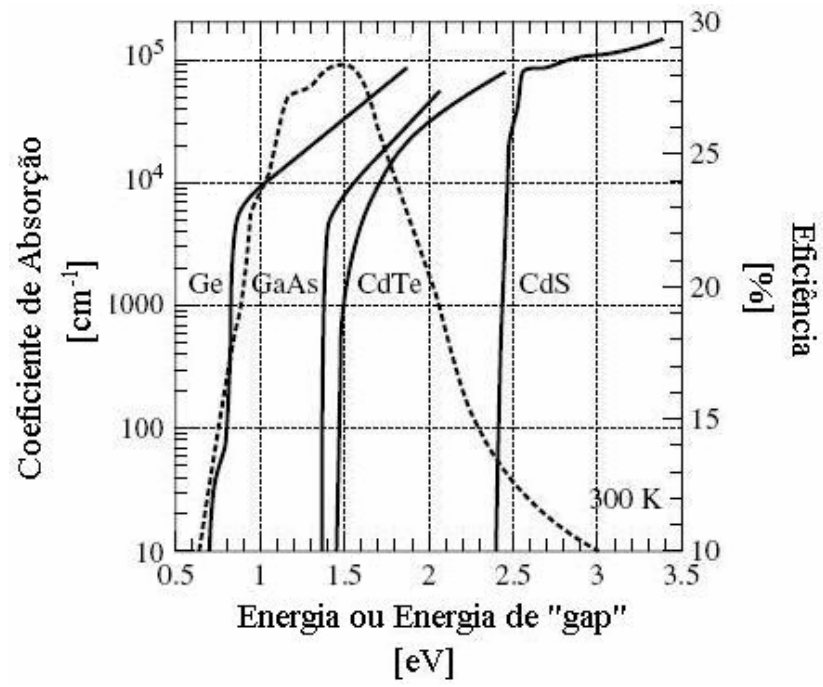


Figura 2.3. Eficiência de uma célula solar teórica (linha pontilhada) para irradiância espectral AM1.5 versus energia de "gap" e coeficiente de absorção versus energia, (linhas cheias) para diferentes materiais semicondutores (extraída da referência [9]).

2.2 – Epitaxia

O termo epitaxia foi criado por Royer em 1928 e segundo este, a epitaxia ocorre apenas quando há o paralelismo dos dois planos atômicos e dos seus parâmetros de rede de forma idêntica ou quase idêntica [21]. Assim, a camada cristalina é produzida “paralelamente orientada” sobre uma superfície cristalograficamente orientada (substrato). Atualmente, além de abranger essa definição, a epitaxia tornou-se um termo mais amplo e passou a designar qualquer técnica na qual ocorra a formação de um sólido cristalino sobre um substrato.

O crescimento epitaxial de um cristal é um exemplo de uma transição de fase dinâmica, ou seja, uma fase estável cresce a partir de uma fase metaestável. Esta pode ser sólida, líquida ou vapor, originando a epitaxia da fase sólida (“Solid Phase Epitaxy” - SPE), a epitaxia da fase líquida (“Liquid Phase Epitaxy” - LPE), ou a epitaxia da fase vapor (“Vapor Phase Epitaxy” - VPE), respectivamente.

Uma ilustração esquemática do processo de cristalização é mostrada nas Figuras 2.4, 2.5 e 2.6, nas quais a fase A representa o estado metaestável e a fase B o estado estável. Cada uma dessas figuras evidência um estágio diferente do processo de crescimento, ou seja, refere-se a tempos distintos. Vale mencionar que as explicações dos fenômenos envolvidos nessas figuras serão relacionadas a VPE, mais especificamente a técnica de deposição física da fase vapor (“Physical Vapor Deposition” - PVD) apesar do processo fenomenológico ser parecido em todas as técnicas epitaxiais.

No tempo $t = t_0$, Figura 2.4, a fase A é colocada em contato com a fase B^(s) (substrato). Neste momento não há presença de nenhuma camada epitaxial, pois se trata da configuração do sistema antes do crescimento.

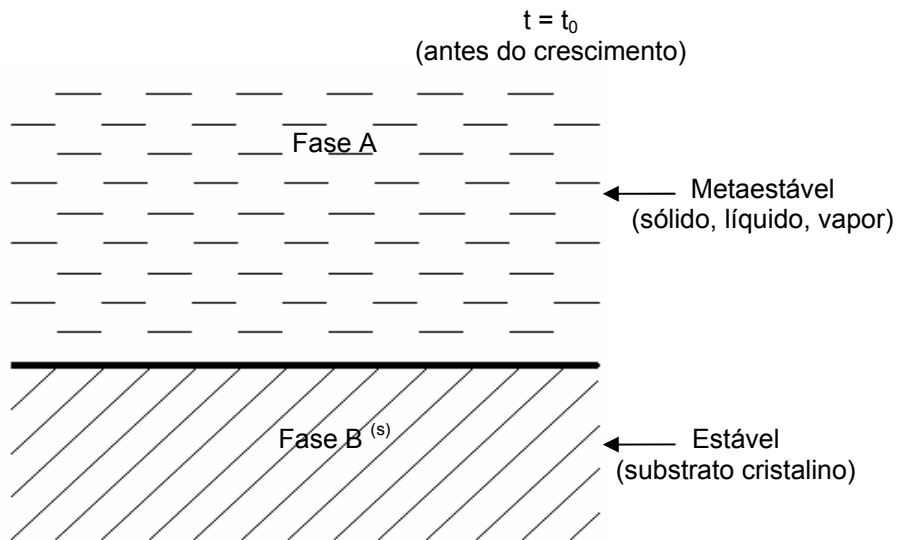


Figura 2.4. Esquema da cristalização epitaxial antes do início do crescimento. (Extraída e modificada da referência [4]).

Para um instante $t_1 > t_0$, Figura 2.5, começa a ocorrer um transporte de massa dos constituintes da fase metaestável em direção ao substrato.

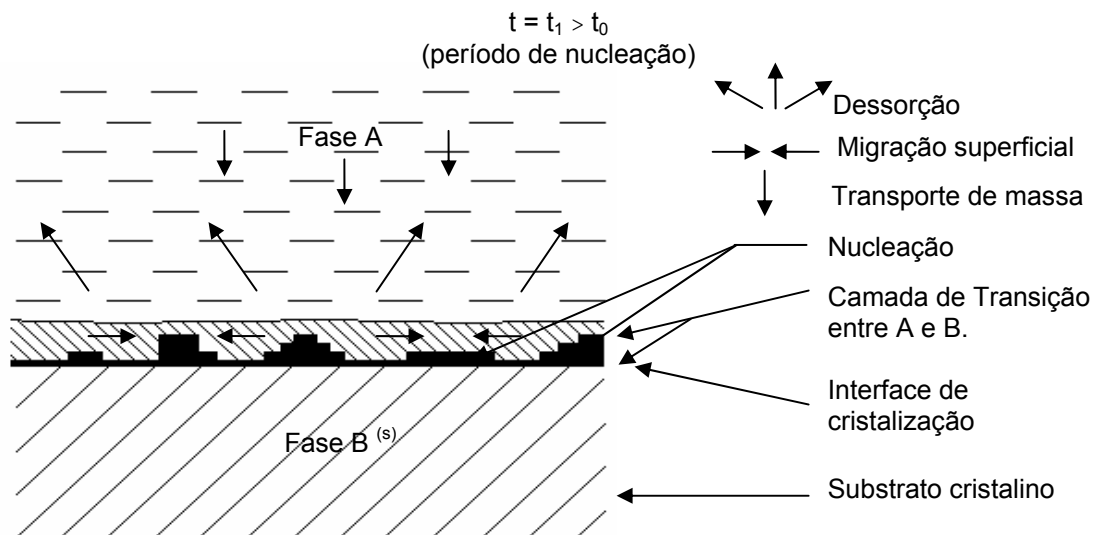


Figura 2.5. Esquema da cristalização epitaxial no período de nucleação relacionado a formação da primeira monocamada. (Extraída e modificada da referência [4]).

O transporte de massa é um fenômeno extremamente complexo, pois é influenciado pelos gradientes de temperatura e de concentração [4]. Ele envolve, principalmente, dois processos: fluxo atômico/molecular incidente e difusão. Os átomos provenientes do fluxo atômico incidente ao atingirem o substrato sofrem a ação de efeitos cinéticos: adsorção ou deposição, dessorção e a difusão [22], explicados a seguir.

- A adsorção ou deposição é um processo no qual o átomo incidente interage com a superfície, realizando ligações com os átomos superficiais. Essa etapa pode ser subdividida em adsorção física e química. Na adsorção física os átomos sofrem interações de natureza coulombiana através de forças de Van der Waals que são ligações fracas. Já na situação de adsorção química, os átomos são efetivamente incorporados à superfície devido a ligações covalentes ou iônicas, as quais são mais fortes.
- A dessorção representa um sentido oposto ao da deposição, o átomo abandona a interface de cristalização. Esse processo depende das condições do sistema, como: temperatura do substrato, sobre-pressão criada pelo feixe incidente, tempo de contato com a superfície insuficiente para formar as ligações químicas, entre outros.
- A difusão é o processo de migração superficial, envolvendo o transporte de massa lateral que possibilita a reestruturação da camada epitaxial na busca pela minimização da energia superficial. Esses transportes obedecem as barreiras de potencial associadas à configuração da vizinhança do átomo.

Há uma competição entre a difusão e a dessorção, pois são processos termicamente ativados e, simultaneamente ocorre a nucleação, relacionada ao crescimento da primeira monocamada.

A nucleação acontece graças a formação espontânea de um pequeno agrupamento de átomos/moléculas com algum tamanho crítico. O seu tamanho é determinado pelo equilíbrio entre a pressão de vapor do material do núcleo e a pressão do equipamento de crescimento.

Os núcleos iniciais, por apresentarem uma maior razão superfície/volume, possuem uma maior quantidade de energia comparada a uma outra parte do filme com a mesma quantidade de massa. A relação entre o processo de nucleação e a ocorrência de epitaxia ainda não está bem entendido [4]. Entretanto, no caso do crescimento em ilhas, os dados experimentais sugerem que a epitaxia é um fenômeno de pós-nucleação, envolvendo: rotação, migração e rearranjo estável do núcleo crítico. Já no processo de crescimento por camadas, a epitaxia é influenciada por impurezas ou defeitos nas camadas. As camadas iniciais são um pouco forçadas a se relacionar epitaxialmente ao substrato.

Para um tempo $t_2 > t_1$, Figura 2.6, continua a ocorrer o transporte de massa e transição de fases entre os estados A e B, originando a frente de crescimento (interface de cristalização).

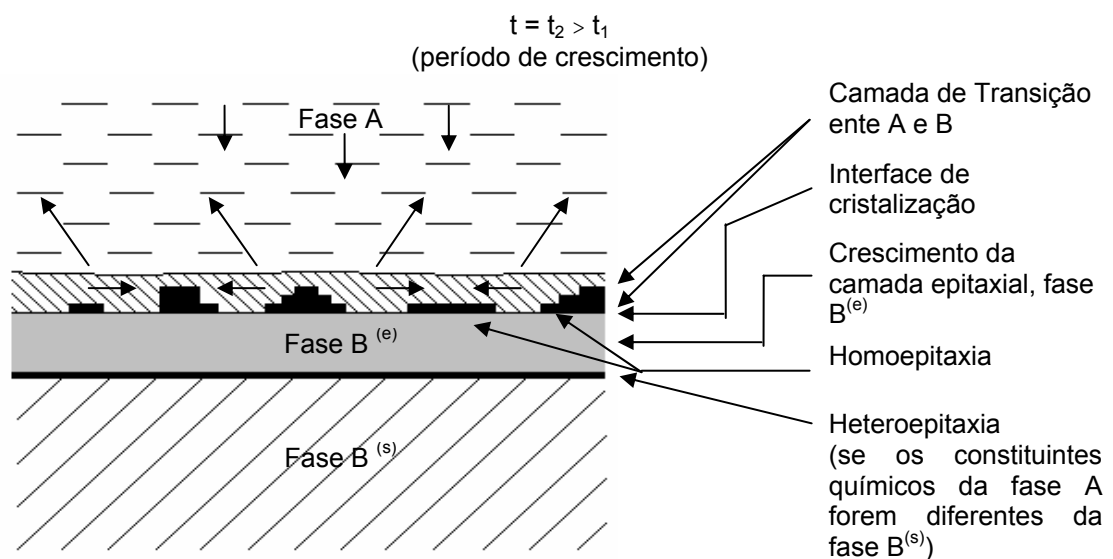


Figura 2.6. Esquema da cristalização epitaxial para a formação da camada epitaxial. (Extraída e modificada da referência [4]).

Nessa etapa o processo de nucleação acontece sobre a camada epitaxial, região de homoepitaxia. Ela ocorre quando os constituintes químicos da fase A e da fase B são os mesmos, senão o processo é denominado de heteroepitaxia. A ordenação atômica da fase B^(e), camada epitaxial estável, ocorre graças aos processos cinéticos que permitem aos átomos ou moléculas

aderirem e migrem superficialmente a procura de uma posição energeticamente favorável para ligar-se.

Durante todo o processo de crescimento epitaxial as partículas estão em contato com uma superfície, seja ela a própria camada epitaxial ou o substrato. As superfícies experimentais por mais planas que sejam apresentam degraus (descontinuidades dos terraços), ver Figura 2.7. Esses degraus influenciam o processo de difusão.

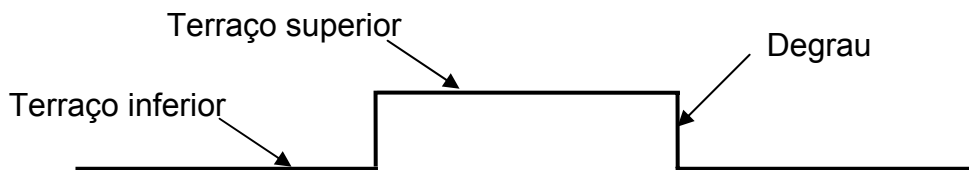


Figura 2.7. Esquema de uma configuração superficial.

Quando um átomo adsorvido sobre o terraço inferior encontra algum degrau atômico, ele exibe uma preferência em ligar-se ao mesmo. Entretanto, para um átomo que se aproxima do degrau, pelo terraço superior, ele sentirá a presença de uma barreira de potencial extra. A presença dessa barreira torna a probabilidade do átomo de ser refletido, permanecendo no terraço, maior do que mudar de terraço.

Essa barreira adicional foi descoberta por Erlich e Hudda [23] pela observação experimental de que as partículas podem possuir diferentes probabilidades de serem incorporadas ao degrau, dependendo da direção da difusão. Em um outro trabalho, Schwoebel e Shipsey [24] propuseram uma barreira de potencial próxima ao degrau devido as alterações das ligações químicas do átomo, que passou a ser denominada de barreira de Schwoebel.

A origem microscópica desta barreira pode ser entendida através de um modelo microscópico simples, ilustrado na Figura 2.8. O átomo, representado pelo círculo pontilhado, pode difundir para esquerda ou para a direita (a). Para ele saltar o degrau é necessário o rompimento da ligação com o átomo da esquerda, mas não há nenhum átomo a sua direita para auxiliar o processo de difusão (b). Isso ocasiona uma assimetria no potencial da rede e gera uma

maior probabilidade de mover para esquerda do que para a direita (d). Caso ele tenha energia suficiente saltará para a camada inferior e formará três ligações com seus vizinhos (c), correspondendo ao mínimo do potencial da rede visto em (d). Assim, há uma maior modificação do potencial periódico da rede próximo a um degrau.

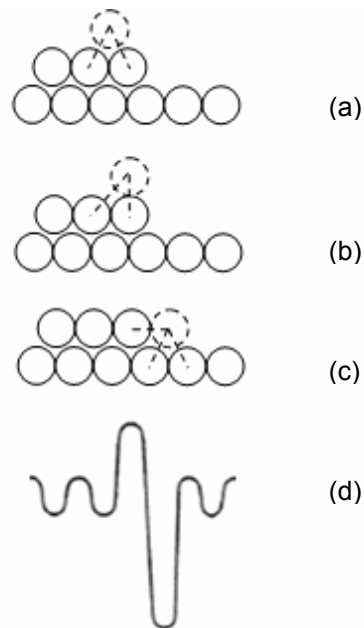


Figura 2.8. Modelo microscópico para a explicação da existência da barreira de Schwoebel. (a) O átomo pode mover para direita ou esquerda. (b) O átomo encontra-se em uma posição intermediária. (c) O átomo salta o degrau e forma 3 ligações. (d) Um esboço do potencial da rede. (Extraída e modificada da referência [5]).

2.2.1 - Epitaxia da Fase Vapor (VPE)

A VPE envolve o transporte dos gases precursores, ou constituintes atômicos/moleculares, para a superfície de um sólido cristalino aquecido, onde o crescimento do filme epitaxial ocorre e os subprodutos são liberados [4]. Ela pode ser dividida grosseiramente em duas categorias.

Na primeira, deposição física da fase vapor (“physical vapor deposition” PVD), o composto a ser crescido ou seus elementos constituintes são vaporizados por evaporação, “sputtering” ou laser pulsado de uma fonte policristalina ou amorfa. Subsequentemente são transportados em direção ao substrato na forma de fluxo de vapor sem qualquer mudança química. Este princípio é empregado no “molecular beam epitaxy” (MBE), “hot wall epitaxy” (HWE), entre outras.

Na segunda, deposição química da fase vapor (“chemical vapor deposition” CVD), espécies voláteis contendo os elementos constituintes da camada a ser crescida são produzidas primeiramente dentro, ou fora do equipamento de epitaxia, e então transportadas como um fluxo de vapor em direção a zona de reação próxima ao substrato. Essas espécies gasosas passam por reações, ou dissociação térmica, para formar os reagentes que participam no crescimento do filme. Este princípio é utilizado nas técnicas: “halogen transport epitaxy”, “hydride vapor phase epitaxy” e “metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE)”.

2.2.2 - Epitaxia de Paredes Quentes

A técnica de crescimento denominada epitaxia de paredes quentes (Hot Wall Epitaxy - HWE), foi desenvolvida por R.F. Bis e colaboradores [25] na década de 70.

A novidade, em relação à evaporação simples, foi a introdução de um tubo de quartzo com paredes aquecidas, o qual conectava a fonte ao substrato. Desse modo, proporcionou-se: crescimentos mais próximos das condições de equilíbrio termodinâmico, com a redução na diferença entre a temperatura da fonte e do substrato e a produção de feixes moleculares altamente convergentes.

O tubo passou a colimar o feixe molecular e aquecê-lo. Devido a isso, há uma menor perda de material evaporado, a alta pressão de vapor pôde ser mantida constante e a diferença de temperatura entre a fonte e o substrato foi reduzida a um mínimo. Assim, desenvolveu-se um método de crescimento epitaxial por fase de vapor, que envolvia transporte físico em condições de quase-equilíbrio termodinâmico.

Na técnica HWE a formação de filmes epitaxiais ocorre em alto vácuo (10^{-3} a 10^{-7} Torr) a partir de uma fonte única. A atmosfera controlada preserva as características do feixe molecular e reduz ao máximo a presença de átomos estranhos no ambiente, evitando contaminações.

O fluxo molecular é produzido pela evaporação de compostos no forno da fonte e estes são conduzidos até o forno do substrato ou próximo do mesmo (Figura 2.9). Como os fornos são independentes, as temperaturas da fonte e do substrato podem ser controladas separadamente. A presença do obturador entre os fornos permite o controle sobre o início e o término do crescimento.

A eficiência da técnica está na utilização de compostos binários (ex.: CdTe) e ternários (ex.: PbSnTe), que evaporem congruentemente. Um composto AB com evaporação congruente ao ser aquecido devem produzir moléculas de AB, ou pelo menos, vapor de átomos A e B separados, mas em quantidades que mantenham o equilíbrio estequiométrico e voltem a formar a

molécula AB sobre o substrato. Normalmente, a congruência é definida pela proximidade das pressões de vapores dos materiais envolvidos. Os seus valores podem ser encontrados na literatura [26, 27].

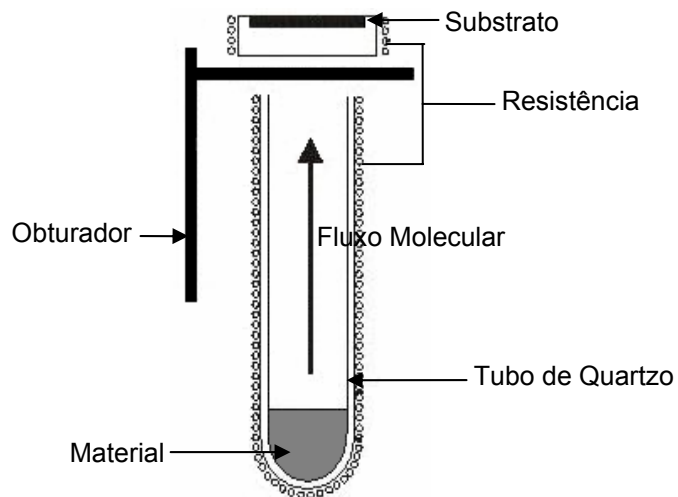


Figura 2.9. Esquema dos fornos em um sistema de HWE.

As vantagens de um sistema de HWE são: a facilidade de implementação, o baixo custo, o controle da taxa de crescimento, espessura do filme e boa qualidade dos mesmos [7]. Entretanto, não permite variar a concentração de dopantes durante o crescimento e nem ser utilizado para materiais que não apresentam evaporação congruente.

2.3 - Crescimento das camadas epitaxiais

O processo de crescimento dos filmes epitaxiais é essencialmente o mesmo que em cristais volumétricos, exceto pela influência do substrato nos estágios iniciais.

Esta influência provém do descasamento entre os parâmetro de rede, de deformações térmicas, do surgimento de defeitos na interface cristal-filme, e das interações químicas entre o filme e o substrato, incluindo a segregação de elementos do substrato em direção a superfície do filme e vice-versa (interdifusão). Logo, os diversos modos de interação entre o substrato e as partículas incidente, conduzem a diferentes modos de crescimento da camada [4, 22].

Há, basicamente, três modos de crescimento, ilustradas na Figura 2.10.

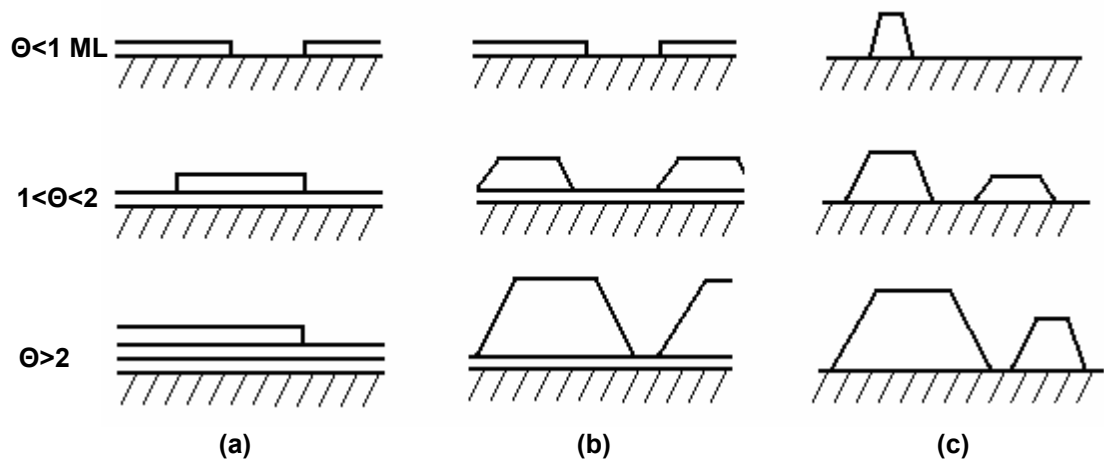


Figura 2.10. Representação esquemática dos três modos de crescimento. (a) Camada por camada ou Frank-van der Merwe (modo-FM); (b) Camada mais ilha ou Stranski-Krastanov (modo-SK); (c) Ilhas ou Volmer-Weber (modo-VW). Θ representa a cobertura em monocamadas.

O primeiro é conhecido como modo Frank-van der Merwe (modo-FM) ou camada por camada. Neste caso, os átomos estão mais fortemente ligados ao substrato do que entre si, os primeiros ao se condensarem formam uma monocamada completa. As camadas posteriores ligam-se com energias menores e a energia de ligação aproxima-se do valor correspondente ao cristal

do material depositado. Em um crescimento ideal, a formação de uma nova camada se inicia somente após a formação completa da camada anterior.

O modo-FM é observado no caso de gases adsorvidos, tais como vários gases raros sobre grafite e metais, em alguns sistemas metal-metal e semicondutor-semicondutor. A energia total do sistema diminui à medida que o substrato é coberto pela deposição de uma monocamada. Isso acontece devido à contribuição da energia de interface substrato/camada.

Caso o material depositado tenha parâmetro de rede diferente do substrato, a camada crescida se ajustará de forma forçada ao substrato. Com a continuação do crescimento haverá acúmulo de energia elástica. Desse modo, a deposição resulta em um filme tensionado sobre o substrato. A energia elástica aumenta com a espessura da camada. Por fim, a tensão acumulada pode originar dois processos.

No primeiro, o crescimento bidimensional é mantido e a energia acumulada é reduzida pela produção de defeitos na camada. E, no segundo, pode ocorrer um enrugamento da superfície, ou seja, formação de ilhas. Isso aumenta a área superficial, conseqüentemente aumenta a energia da superfície e diminui a energia elástica do filme. Assim, o crescimento do filme sofre uma transição de bidimensional para tridimensional. É importante mencionar que esta transição pode acontecer sem qualquer depósito de material adicional, ou seja, as ilhas podem ser formadas apenas com o material já adsorvido. O modo de crescimento, descrito nesse parágrafo, é conhecido como Stranski-Krastanov (modo-SK) ou camada mais ilha e está mostrado em Figura 2.10 (b).

O terceiro modo de crescimento é conhecido como Volmer-Weber (modo-VW) ou ilhas, mostrado em (c). Nesse modo, ocorre a formação de ilhas tridimensionais diretamente sobre a superfície do substrato, sem o surgimento de uma camada atômica contínua como ("wetting layer"). As partículas têm energia de ligação maior entre si do que com o substrato. Logo, aglutinam-se em núcleos sobre o substrato, os quais crescem até coalescerem. Geralmente, o crescimento em ilhas é independente da diferença de parâmetro de rede, e

ocorre quando o substrato e a camada epitaxial têm propriedades muito diferentes (estrutura cristalina, polaridade, etc).

2.3 – Teoria de escala dinâmica

Na natureza existem formas geométricas complexas, tais como: linhas costeiras, folhas de árvores, raios, contornos de nuvens, entre outros. Em geral, a morfologia dessas formas depende do comprimento da escala de observação. Por exemplo, a superfície das páginas deste texto parecem lisas aos nossos olhos, entretanto, vista de um microscópico apresenta várias irregularidades [5].

Para descrever, calcular e pensar sobre essas formas foi introduzida por Benoit Mandelbrot a geometria fractal [28]. Essa geometria tem sido aplicada as ciências da Terra (montanhas, bacias hidrográficas, etc), na astronomia (distribuição de galáxias no universo, diâmetros de crateras na lua, etc), na física e na química (superfície de sólidos, agregação, dedos viscosos, polímeros, eletrodeposição, etc) e na engenharia (estudo do processo de fratura em materiais), entre outros.

Os fractais são objetos que exibem a mesma riqueza de detalhes à medida que diminuimos a escala de observação, ou seja, um pedaço é semelhante ao todo. A sua estrutura geométrica pode ser descrita em termo de uma dimensão não inteira denominada de dimensão fractal. Ainda, os fractais podem ser classificados em auto-similares ou auto-afins.

Os fractais auto-similares são objetos capazes de reproduzir no sentido estatísticos duas partes distintas de tamanhos diferentes. Isso é feito através de uma transformação ou reescala isotrópica, que utiliza um mesmo fator de escala em todas as direções. Já nos fractais auto-afins a sobreposição de duas partes de tamanhos distintos desses objetos somente é possível através da utilização de um fator de escala dependente da direção. Esse processo é realizado mediante a uma transformação anisotrópica.

Essas transformações envolvidas na auto-similaridade e auto-afinidade tornam-se evidentes ao serem aplicadas em um círculo. Este é um objeto euclidiano, no qual a sua dimensão fractal coincide com a sua dimensão topológica.

Na Figura 2.11, mostramos um círculo com diâmetro de um centímetro. Na letra (a), a circunferência tem o seu diâmetro dobrado em uma transformação isotrópica, onde a imagem final é idêntica a inicial, exceto pelo seu tamanho. Em (b), o círculo sofre uma transformação anisotrópica, onde o seu diâmetro é dobrado na vertical e quadruplicado na horizontal. Além de apresentar um tamanho diferente, também apresenta uma distorção em relação à imagem original.

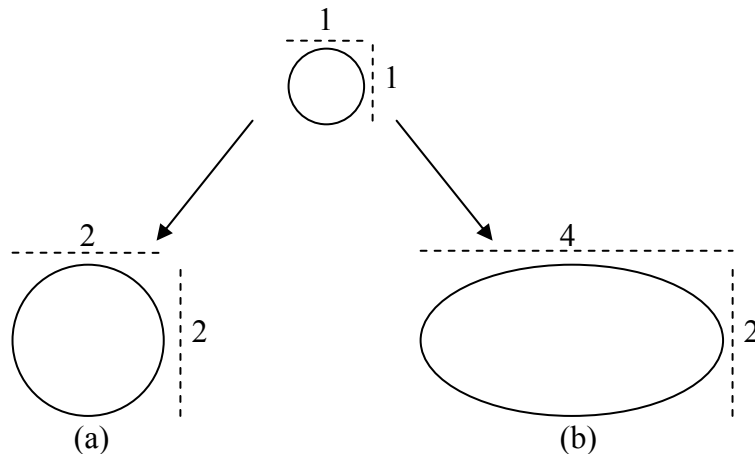


Figura 2.11. Efeito de transformações isotrópicas e anisotrópicas em um círculo mostradas na parte (a) e (b), respectivamente (Retirada da referência [5]).

Um exemplo de fractal auto-afim dentre várias estruturas auto-afins, é a seqüência das posições de uma partícula em função do tempo para um “random walk”. O processo de caminhada aleatória consiste em uma seqüência de passos discretos, com comprimentos definidos e em direções aleatórias.

Na Figura 2.12. (a) apresentamos uma curva de posição versus tempo para o “random walk” em uma dimensão. Em (b) fizemos uma transformação anisotrópica de (a), onde multiplicamos o eixo das abscissas por um fator b e o eixo das ordenadas por b^H . Ao compararmos as duas curvas, percebemos que as curvas (a) e (b) sobrepõem-se perfeitamente.

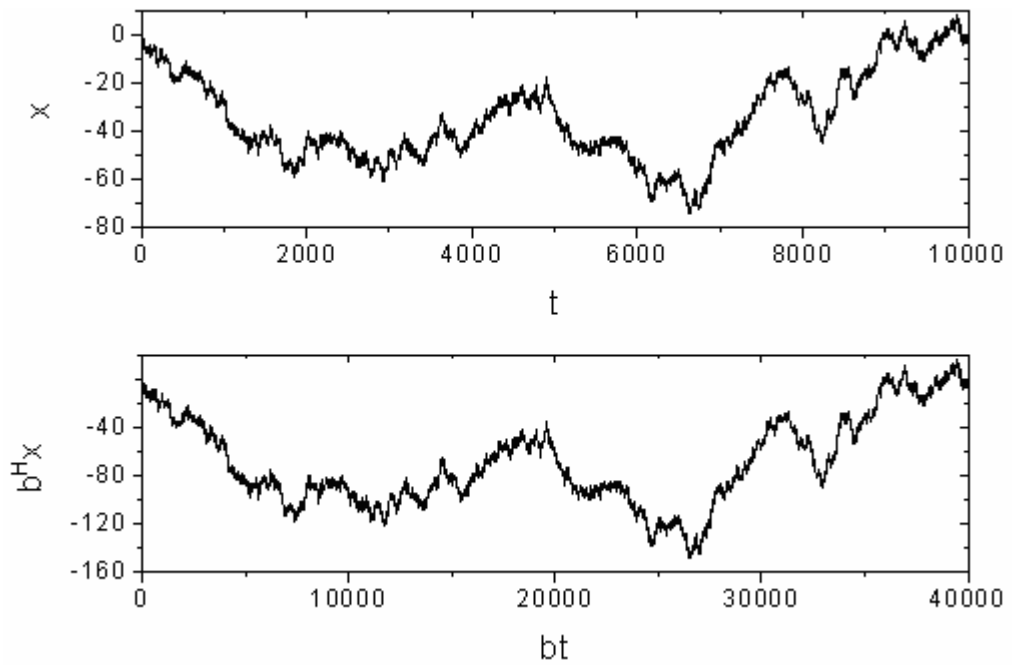


Figura 2.12. Reescala de uma função auto-afim produzida por um passeio aleatório em uma dimensão.

2.3.1 - Caracterização de interfaces

A formação de interfaces é um processo complexo, particularmente as produzidas por epitaxia. O restante do texto dedica-se as mesmas. As suas características são determinadas durante o crescimento e são influenciadas por um grande número de fatores, tais como: pressão, temperatura, energia de ligação, entre outros. O entendimento desses processos é imprescindível para a fabricação de dispositivos eletrônicos, pois o tamanho dos grãos e a morfologia da superfície afetam diretamente o contato e a eficiência dos dispositivos [29]. A produção de superfícies suaves é um dos objetivos experimentais. Entretanto, a rugosidade em muitos casos não pode ser evitada, mesmo em materiais com grande potencialidade. Logo, conhecer o processo de formação do filme pode ajudar a determinar os limites experimentais e tecnológicos, e controlar a sua rugosidade.

Estudamos na seção 2.2 os três principais efeitos que determinam a morfologia final da interface: deposição, dessorção e difusão. O efeito de cada um deles depende das propriedades microscópicas da interface (magnitude da energia de ligação e da barreira de difusão) determinadas inicialmente pelo substrato. Além dos parâmetros que podem ser controlados experimentalmente: taxa de deposição e temperatura. Ao se combinar esses parâmetros é possível produzir uma variedade de morfologias.

Por exemplo, no crescimento de um filme com um material arbitrário:

- A altas temperaturas, um átomo ou molécula possui energia para difundir. Isso ocasiona uma maior movimentação sobre o filme, logo, uma maior probabilidade de encontrar terraços ou degraus para se ligar. Sob essas condições é possível crescer uma interface em camada por camada.
- A baixas temperaturas, o comprimento de difusão diminui. Antes de encontrar qualquer degrau ou a borda de uma ilha, os átomos ligam-se e nucleiam-se em uma nova ilha. Além disso, as ilhas podem ser nucleadas sobre o topo de outras ilhas existentes. Este regime é

chamado de um crescimento em três dimensões, ou em “ilhas”. A difusão superficial é ainda relevante, mas não é suficiente para produzir crescimento camada por camada.

- A temperaturas muito baixas, o comprimento de difusão é próximo do parâmetro de rede. Neste limite somente a deposição determina o crescimento, e o filme formado torna-se amorfo, com uma superfície bastante rugosa.

Vale ressaltar que a energia superficial é um dos fatores microscópicos mais importantes, e determina os fenômenos macroscópicos. De todos os movimentos atômicos possíveis, as condições energéticas selecionam os processos relevantes. Mesmo à temperaturas muito baixas, há uma probabilidade não nula de ocorrer difusão superficial dos átomos depositados. A relevância de cada um dos efeitos é usada durante a investigação experimental para separar as várias características desejadas, e provavelmente controlar a morfologia da interface [5].

Visto a importância das interfaces muitos pesquisadores teóricos e experimentais tem investigado-a. Muito deles utilizam uma ferramenta da física estatística, a teoria de escala dinâmica que engloba o estudo da rugosidade e a partir disto obtém-se os expoentes de escala. Para introduzirmos esses parâmetros vamos utilizar a interface produzida pelo modelo de Crescimento Restrito, proposto por J. M. Kim e J. M. Kosterlitz [30], também conhecido como RSOS (“Restrict Solid-on-Solid”).

Neste modelo de crescimento, a regra de seleção é baseada na restrição de altura. Sorteia-se um sítio do substrato aleatoriamente que receberá um incremento unitário na sua altura ($h_i = h_i + 1$), mas antes de realizar a adição verifica-se a condição de restrição da diferença de alturas entre o sítio escolhido e seus vizinhos ($\Delta h = |h_i + 1 - h_{i\pm 1}| \leq N$), caso seja satisfeita a partícula será depositada, se não é rejeitada. O termo N restringe a diferença de alturas da interface. Um esquema do modelo está apresentado na Figura 2.13. Como as partículas aderem-se exatamente sobre outras do agregado, esse modelo é classificado do tipo *sólido-em-sólido* (SOS) e é não

conservativo, pois há partículas rejeitadas. Esse modelo origina um agregado compacto mostrado na Figura 2.14.

A interface, em um sistema discreto, é definida como sendo o conjunto das partículas localizadas na parte superior de cada coluna do agregado [5]. Uma vez que, por qualquer processo, encontramos a separação entre dois meios (superfície), podemos definir o seu perfil $h(i,t)$, ou seja, conseguimos identificar qual é a altura no sítio i no tempo t . A partir deste consegue-se extrair algumas grandezas que o caracterizam.

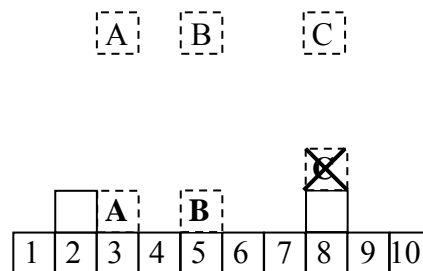


Figura 2.13. Esquema ilustrativo do modelo RSOS com $N=1$ em um substrato unidimensional de comprimento $L=10$. As partículas A, B e C representam os sítios sorteados para deposição e A, B e C mostram essas mesmas partículas depositadas, com exceção de C, que é recusada.

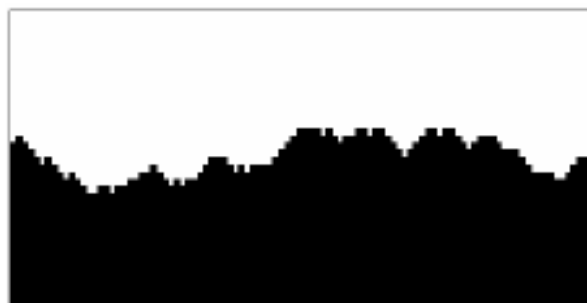


Figura 2.14. Perfil gerado pelo modelo RSOS para um substrato com $L=100$ depois de 5000 partículas sorteadas. (Retirada de [31]).

A primeira delas é a altura média $\bar{h}(t)$ da superfície no instante t ,

$$\bar{h}(t) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i,t) \quad (1)$$

onde $h(i,t)$ é a altura da coluna i no tempo t e L é o tamanho do sistema (número de colunas). A evolução da altura média permite saber a velocidade de crescimento da interface e encontrar qual é a largura da interface, que caracteriza a rugosidade $W(L,t)$ da mesma. Essa é uma grandeza relacionada a flutuações temporais e espaciais, sendo definida pelo desvio quadrático médio das alturas, equação 2.

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

Para acompanhar a evolução da rugosidade quantitativamente, medimos a largura da interface como uma função do tempo. Geralmente, o processo de crescimento inicia-se sobre uma superfície plana com rugosidade nula. O comportamento típico desse processo apresenta duas etapas bem distintas: no início ocorre uma grande variação da rugosidade, seguida de uma saturação. Um gráfico típico da evolução da rugosidade é ilustrado na Figura 2.15. Percebe-se a existência de um tempo característico, denominado tempo de “crossover” t_s , que delimita os dois regimes.

Quando $t \ll t_s$ a rugosidade cresce com o tempo de acordo com uma lei de potência dada por

$$W(L,t) \propto t^\beta. \quad (3)$$

O expoente β é chamado de expoente de crescimento, caracteriza a dependência da rugosidade com o tempo. A rugosidade satura para $t \gg t_s$ ao assumir um valor estacionário W_s .

Geralmente, a rugosidade de saturação apresenta uma dependência do tipo lei de potência em relação ao tamanho do sistema. A relação é expressa por:

$$W(L,t) \propto L^\alpha \quad (t \gg t_s). \quad (4)$$

Onde a grandeza α é o expoente da rugosidade, que caracteriza a rugosidade da interface saturada. O tempo de saturação também apresenta uma

dependência em lei de potência com o tamanho do sistema. Essa relação obedece a seguinte lei de escala:

$$t_s \propto L^z, \quad (5)$$

sendo z o expoente dinâmico.

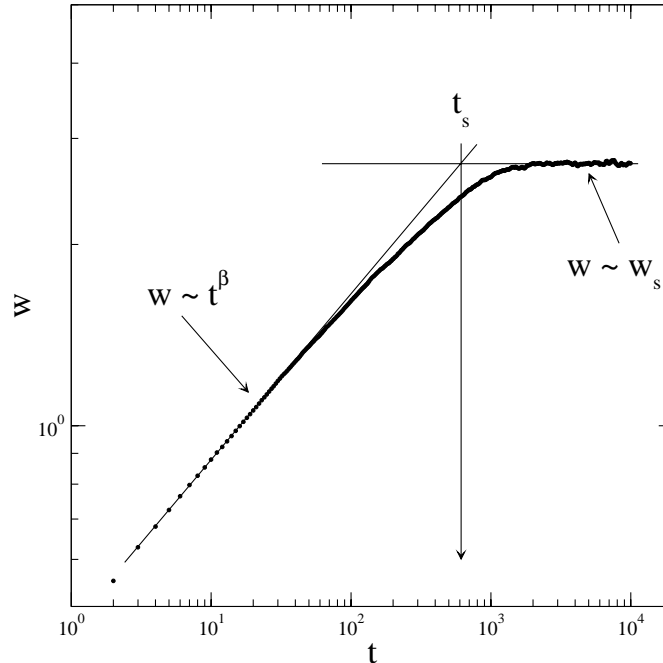


Figura 2.15. Exemplificação da evolução da rugosidade em escala logarítmica. A curva cresce como lei de potência para $t \ll t_s$ e satura para $t \gg t_s$. Os dados dessa curva foram obtidos da simulação do modelo RSOS. (Retirada de [31]).

Os expoentes α , β e z não são independentes entre si. Family e Vicsek [32] propuseram que as várias curvas em escala di-log de $W \times t$ para diferentes comprimentos do sistema poderiam ser colapsadas em uma única curva por meio de uma reescala no gráfico. Os eixos das ordenadas e abcissas foram divididos por L^α e L^z , respectivamente, transformando-os em $\log(W/L^\alpha)$ e $\log(t/L^z)$. O colapso das curvas sugere que W/L^α é uma função de t/L^z da forma:

$$W(L,t) = L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (6)$$

que é a relação de Family e Vicsek, onde $f(x)$ vale x^β para $x \ll 1$ e, é constante para $x \gg 1$.

A dependência entre os expoentes α , β e z é dada por

$$\alpha = \beta z. \quad (7)$$

Válida para todo processo que obedece a relação 6.

Ao se calcular a rugosidade fornecida pela expressão 2 encontra-se a rugosidade global. No entanto, podemos escolher uma janela ao longo do perfil de tamanho $\varepsilon < L$, e a equação 2 nesta situação fornece a rugosidade local. Em uma estrutura auto-afim, essa segue uma lei de potência da forma:

$$W(\varepsilon) = \varepsilon^H, \quad (8)$$

onde H é o expoente de Hurst. Esse expoente indica o quanto a rugosidade depende da escala lateral utilizada na medida. Os expoentes da rugosidade e de Hurst não são necessariamente iguais, pois existem inúmeras situações em que esses expoentes possuem valores diferentes.

No caso onde $\alpha \neq H$, onde o comportamento de escala da largura global difere substancialmente daquele medido através das flutuações da interface local, temos invariância por escala anômala [34-36]. Embora o comportamento da rugosidade global continue como descrito pela eq. 6, as flutuações locais não satisfazem a lei de potência descrita pela equação 8, mas

$$W(\varepsilon, t) \propto t^{\beta_*} \varepsilon^H \quad (t \gg L^z), \quad (11)$$

onde o expoente $\beta_* = \frac{\alpha - H}{z}$. Assim, no caso da escala anômala os dois expoentes α e H entram simultaneamente na descrição do comportamento de escala da superfície.

Conseqüentemente, alguns modelos de crescimento que possuem exatamente os mesmos valores de α e z , sugerindo pertencer a mesma classe de universalidade, na verdade, podem ter diferentes valores de H , mostrando exatamente que eles pertencem a classes distintas de crescimento. Uma outra conseqüência, a rugosidade local não satura no tempo ε^z , mas quando atinge o

sistema inteiro L^z , dando uma dependência não convencional da largura local estacionária sobre o tamanho do sistema

$$W(\varepsilon, t) \gg L^z \propto \varepsilon^H L^{\alpha-H}. \quad (12)$$

De tal modo, a magnitude da rugosidade sobre regiões de mesmo tamanho ε de saturação não deve ser uma função apenas do tamanho da janela, mas também do tamanho do sistema. Isso é distinto do que acontece no caso de Family-Vicsek.

O processo de saturação da rugosidade, mencionado anteriormente, é um efeito de tamanho finito e ocorre quando o comprimento de correlação lateral atinge um valor igual ou maior que o tamanho do sistema. O comprimento de correlação lateral ξ quantifica a influência de um único sítio sobre todo o substrato, ou seja, é a distância máxima que uma coluna “enxerga” a altura da outra em um sistema correlacionado. Ele cresce com $\xi \propto t^{1/z}$, logo, z mede a rapidez com que essa informação se propaga.

A importância desses expoentes críticos justifica-se na tentativa de associá-los a classes de universalidade, pois como ocorrem em fenômenos críticos de equilíbrio, os expoentes não dependem dos detalhes microscópicos do sistema sob investigação. As interfaces pertencentes a uma mesma classe de universalidade são descritas pelos mesmos expoentes de escala (rugosidade, crescimento, dinâmico e Hurst) e também, podem ser associados a equações contínuas estocásticas que representam a dinâmica da interface no limite hidrodinâmico. Essas equações tentam englobar a competição dos principais efeitos e incorporar possíveis contribuições não lineares. Como consequência são capazes de prever diferentes morfologias e classes de universalidade, bem como o efeito dominante no processo de crescimento. Por exemplo, no caso em que há apenas difusão superficial, uma equação contínua para descrever esse processo é da forma [33]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + F(x,t) + \eta(x,t). \quad (9)$$

O termo $-K\nabla^4 h$ representa a difusão, $F(x,t)$ descreve o fluxo atômico médio da deposição por unidade de superfície em uma unidade de tempo e $\eta(x,t)$ é

um ruído branco proveniente do fluxo atômico. Ao solucionar esta equação de difusão obtêm-se os expoentes

$$\alpha = \frac{4-d}{2}, \quad \beta = \frac{4-d}{8}, \quad z = 4, \quad (10)$$

sendo d a dimensão da superfície.

Vários experimentos suportam a existência de uma evolução cinética da rugosidade em processos de deposição, nos quais é possível calcular os expoentes H , caracterizando a morfologia da interface, e o β que quantifica a dinâmica do processo. Entretanto, a determinação desses expoentes contém apenas parte da informação e não significa encontrar uma classe de universalidade. Nesse trabalho investigamos experimentalmente a superfície de filmes finos através dos expoentes H e β na tentativa de conhecer um pouco mais sobre o processo de formação da rugosidade.

2.4 – Técnica de caracterização

2.4.1 – Perfilometria

É uma das técnicas usadas na análise de superfícies. Nessa técnica utiliza-se um instrumento denominado perfilômetro, que através do contato e do movimento de uma ponteira sobre a superfície da amostra, é capaz de gerar um perfil de altura.

Os componentes básicos de um perfilômetro são: a sonda (ponta), uma mesa, cerâmica piezoelétricas, um sistema de controle, um computador e um sensor. Um esquema desse equipamento está mostrado na Figura 2.16.

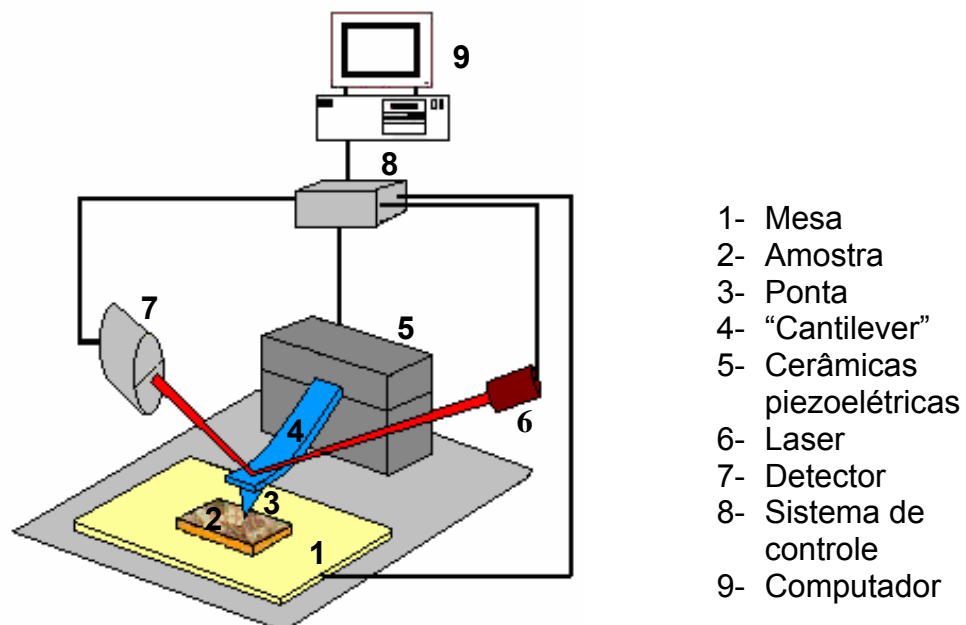


Figura 2.16. Esquema básico dos componentes de um perfilômetro.

A ponta, que é o componente colocado em contato com a amostra, é muito importante, pois é a sua forma, juntamente com o seu nível de vibração com a superfície que determinam a resolução da medida. Caso a amostra seja muito lisa a resolução é determinada pelo diâmetro da ponta. Em contrapartida, quando a amostra é bastante rugosa a resolução depende da sua geometria. A

ponta, dependendo do equipamento, pode mover-se sobre a amostra ou permanecer fixa.

A mesa é o local onde a amostra é colocada para o processo de medida. Essa pode ser fixa ou estar conectada a um motor de passos, permitindo o seu movimento.

A alavanca (“cantilever”), local onde se encontra a ponta, está conectada a cerâmicas piezoelétricas. Isso possibilita controlar pequenas variações na distância entre a ponta e a amostra devido à propriedade dessas cerâmicas alterarem a sua forma quando submetidas a uma diferença de potencial. Para cada tipo de cerâmica há um único coeficiente de expansão. E a partir desse coeficiente é possível determinar a distorção da cerâmica a uma determinada diferença de potencial.

O laser juntamente com o detector é utilizado para medir a deflexão da alavanca. O feixe de laser incide nas costas do “cantilever” e é refletido para um detector bi seccionado. O fato de o detector ter esse padrão e a forma como está disposto no esboço do equipamento ocasiona a perda de qualquer informação sobre a deflexão lateral da alavanca. Quando há alguma movimentação da alavanca ocorre um deslocamento do laser sobre a face do detector. Assim, cada parte do detector recebe uma determinada quantidade de luz. Essa luz é transformada em corrente elétrica e ao se medir as diferenças de corrente, em uma dada configuração, obtém-se informação sobre o quanto o “cantilever” foi defletido.

Todos esses componentes: cerâmica piezoelétrica, mesa, laser e detector estão conectados a um sistema de controle. Este, por sua vez, está ligado a um computador que através de um programa envia os parâmetros desejados ao sistema de controle, que garante as condições para o processo de varredura.

Capítulo 3

Materiais e métodos

3.1 – Materiais

Os materiais e os equipamentos utilizados no processo de crescimento e caracterização foram:

- Fonte sólida de CdTe 99,999% puro.
- Lâminas de vidro cobertas com $\text{SnO}_2\text{:F}$ que é um tipo de TCO (óxido condutor transparente).
- Béqueres.
- Pinças.
- Piceta.
- Pedaco de cerâmica.
- Lenços de papel.
- Recipiente de plástico com tampa.
- Aquecedor.
- Banho de ultra-som.
- Deionizador.
- Nitrogênio.
- Sistema de HWE.
- Perfilômetro.
- Computadores.

3.2 – Procedimento de preparação e caracterização da amostra

Inicialmente, dispomos de uma lâmina de vidro coberta de $\text{SnO}_2\text{:F}$. Esta é cortada com um pedaço de cerâmica em quadrados com lados de aproximadamente 9 mm, que é o tamanho máximo comportado pelo nosso porta-amostras. O número de quadrados obtidos em cada lâmina varia, pois alguns quadrados quebram fora das dimensões desejadas, ficando com uma área superficial pequena ou grande demais.

Estes, na maioria das vezes, não estão limpos devido a diversas manipulações. A presença de sujeiras interfere na rugosidade e na qualidade dos filmes produzidos. Desse modo, existe a necessidade de ser feito um processo de limpeza.

O processo de limpeza consiste em várias etapas, sendo a primeira um banho de acetona. Para isso, coloca-se 50 mL de acetona dentro de um béquer que em seguida é posto sobre um aquecedor. Quando a acetona estiver em ebulição o substrato é mergulhado na mesma por 5 minutos. Durante este processo removem-se camadas de óleos e gorduras da superfície.

Vale mencionar que durante a preparação dos últimos substratos, identificados como L4, o processo de limpeza sofreu alteração. Ao invés do béquer ser colocado sobre o aquecedor este era posto no equipamento de banho de ultra-som, como na Figura 3.1.

O motivo dessa mudança deve-se ao próprio aparelho de ultra-som poder aquecer o sistema a uma temperatura de até 60 °C e das suas paredes vibrarem na frequência do ultra-som. Essa vibração ocasiona a produção de micro-bolhas dentro do béquer, além de movimentar a acetona mecanicamente, auxilia na remoção de partículas da superfície do substrato.

Posteriormente, o substrato é retirado do béquer com acetona e é mergulhado dentro de um outro, que contém água deionizada a temperatura ambiente. A mudança de béqueres deve ser rápida, pois a acetona é muito volátil e caso ela evapore algum resíduo pode permanecer sobre a superfície. Quanto ao tempo que o substrato deve permanecer na água para remover o resto da acetona, este não foi pré-determinado.



Figura 3.1. Sistema de ultra-som.

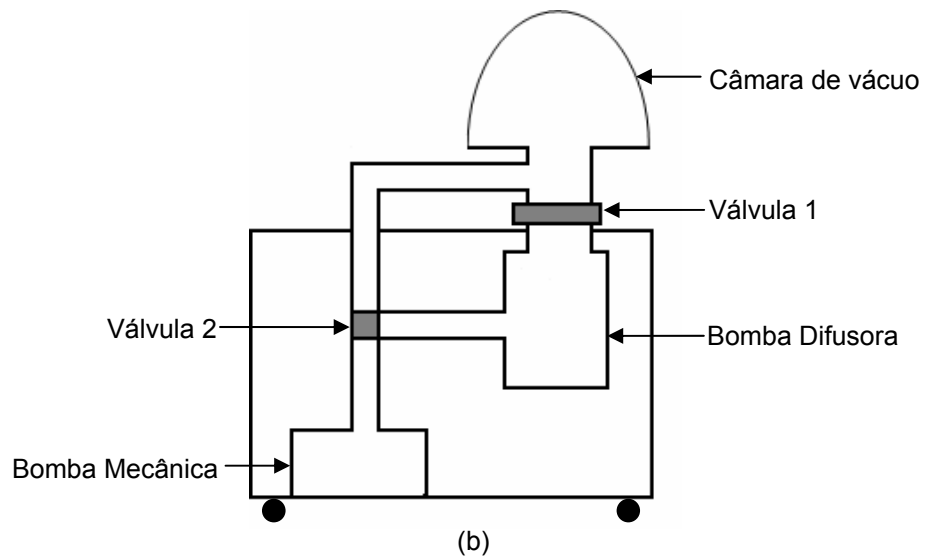
O próximo passo é um esguicho de água deionizada que é realizado com o auxílio da piceta para a remoção de alguma partícula solta. Terminado o esguicho, o substrato deve ser secado, através do contato de uma das bordas do quadrado em um lenço de papel, seguido de um jato de nitrogênio.

O substrato limpo é posto sobre o porta-amostras e levado para dentro do forno do substrato no sistema de HWE. O sistema de HWE utilizado foi construído dentro da câmara de vácuo de uma evaporadora modelo Auto 306 Edwards, mostrada na Figura 3.2 (a). Um esquema da distribuição de suas bombas de vácuo está apresentado na Figura 3.2 (b).

No início do processo de vácuo, a bomba mecânica é acionada. Ela é responsável pela realização do vácuo primário, chegando a aproximadamente 10^{-3} Torr. Isso é feito através do fechamento da válvula 1, abertura da válvula 2 para a tubulação que leva à câmara de vácuo que simultaneamente fecha a tubulação da bomba difusora. Enquanto isso, a bomba difusora é aquecida. Ao atingir a temperatura ideal para o seu funcionamento, a válvula 2 fecha a tubulação da câmara de vácuo, abre a passagem para a bomba difusora e a válvula 1 é aberta. Desse modo, as bombas de vácuo trabalham conectadas em série, realizando o vácuo secundário. A pressão dentro da câmara de vácuo pode atingir a ordem de 10^{-7} Torr.



(a)



(b)

Figura 3.2. (a) Fotografia da evaporadora modelo Auto 306 Edwards, onde o HWE está construído. (b) Esquema do sistema de crescimento HWE do Laboratório de Epitaxia do DPF-UFV.

Os fornos foram montados dentro da câmara de vácuo, como mostrado no esquema da Figura 3.3.

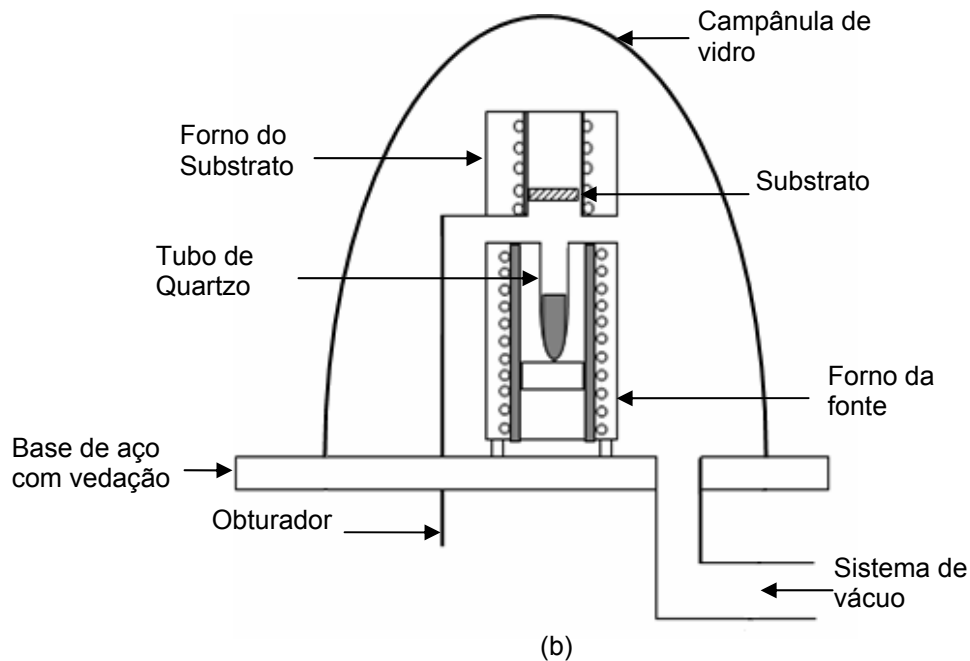


Figura 3.3. Um esquema da câmara de vácuo com os principais componentes de um sistema HWE.

Ao compararmos a disposição dos obturadores nas Figuras 2.9 e 3.3, percebemos uma diferença entre eles. Em 2.9 o obturador encontra-se entre os fornos e em 3.3 o forno do substrato foi adaptado sobre o eixo de movimentação e o suporte do obturador. Essa pequena diferença de configuração permite que o forno do substrato movimente-se horizontalmente. Experimentalmente, isso tem uma grande vantagem, pois conseguimos metalizar as amostras imediatamente após o crescimento sem a necessidade de quebrar o vácuo. A metalizadora, apesar de não estar desenhada no esquema 3.3, encontra-se ao lado do forno da fonte e pode ser vista na imagem apresentada na Figura 3.4 (c).

Os fornos podem atingir até 550 °C e as suas temperaturas são medidas por termopares. Esses estão acoplados a um sistema do tipo proporcional integral e derivativo (PID), que controla e monitora a temperatura dos fornos.

A Figura 3.4 mostra com mais detalhes os fornos do sistema HWE.

(a) Saída da fonte

(b) Posição 1

(c) Posição 2

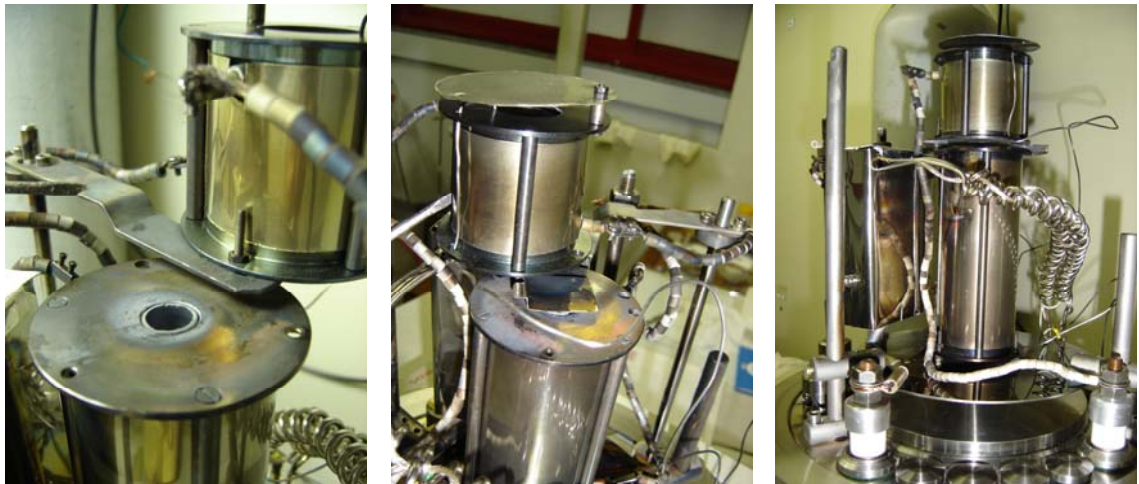


Figura 3.4. (a) Mostra a saída da fonte. (b) Posição 1 – o obturador tampa a saída da fonte. (c) Posição 2 – há um crescimento da camada epitaxial.

Na parte (a), o forno do substrato está completamente deslocado, evidenciando o orifício de onde emerge o vapor de CdTe, ou seja, a saída da fonte. Em (b), o orifício é obstruído por uma placa metálica presa na extremidade inferior do forno, que é o obturador. Quando os fornos encontram-se nessa posição 1 há obstrução da passagem do fluxo molecular. Eles permanecem assim, até as condições desejadas para o início do crescimento sejam atingidas e retorna a mesma posição 1 para finalizar o crescimento. Agora, quando os fornos estão dispostos, como em (c) (posição 2), há um fluxo molecular em direção ao substrato, iniciando o processo de formação da camada epitaxial.

Em termos das disposições dos fornos podemos resumir o processo de crescimento da seguinte forma:

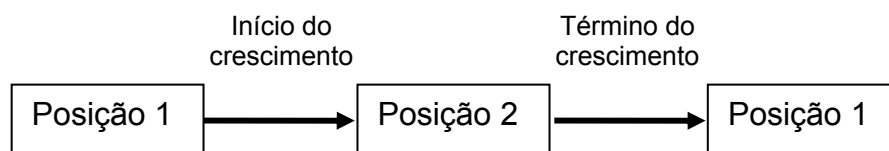


Figura 3.5. Esquema das posições dos fornos da Figura 2.12 para a ocorrência de um crescimento epitaxial.

Antes de começar o crescimento propriamente dito, é feito um tratamento térmico denominado pré-aquecimento. Ele consiste em ligar o forno do substrato e elevar a sua temperatura a 350 °C por 15 minutos. Com isso há possibilidade de evaporar algumas substâncias que estejam aderidas ao substrato.

Após o tratamento térmico os controladores de temperatura dos fornos são ajustados com os parâmetros desejados. Ao estabilizarem, o crescimento é iniciado no momento em que se alinha os fornos como mostrado na posição 2 da Figura 3.4 (c). Quando o tempo de crescimento escolhido é atingido o processo é finalizado, colocando os fornos na posição 1, Figura 3.4 (b). Então, os fornos são desligados e quando as suas temperaturas estão próximas à ambiente o vácuo é quebrado. Então, a amostra é retirada do sistema de HWE.

Na Figura 3.6 vemos uma imagem de um dos filmes de CdTe crescida sobre vidro com TCO. Todas as amostras produzidas possuem um formato circular com 7 mm de diâmetro

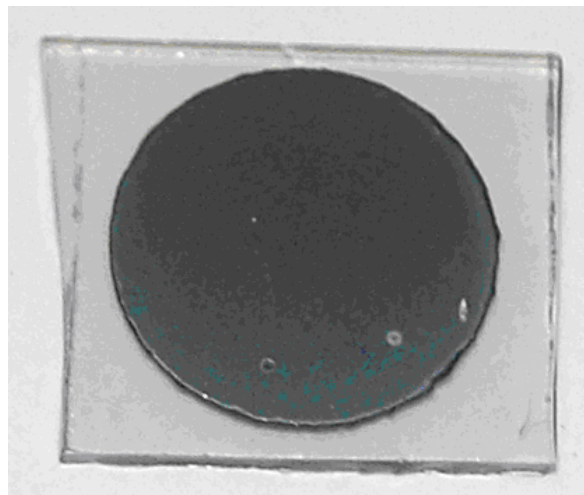


Figura 3.6. Imagem de uma amostra típica de CdTe sobre vidro coberto de TCO produzida pelo nosso sistema de HWE.

A caracterização da superfície e a taxa de crescimento das amostras são feitas através de medidas feitas pelo perfilômetro. O perfilômetro utilizado neste trabalho foi o “Ambios Technology XP Stylus Profiler”, é o XP-1. A Figura 3.7 apresenta uma fotografia frontal do mesmo.



Figura 3.7. Fotografia frontal do perfilômetro XP-1.

Este equipamento possui um programa de controle [37], no qual podemos ver a amostra, acompanhar a varredura em tempo real e ajustar diversos parâmetros pelo “setup”. Na Figura 3.8 mostramos o painel de “setup”.



Figura 3.8. Painel de “setup” do perfilômetro AMBIOS-XP1.

O XP1 opera no modo contato com uma força constante. A ponta ao encostar-se à superfície da amostra causa uma deflexão da alavanca, fazendo surgir uma força que obedece a Lei de Hooke

$$\vec{F} = -K\vec{x} . \quad (11)$$

Onde F é módulo do vetor força, K é a constante elástica e x é módulo do vetor deformação ou deflexão.

A equação 11 permite relacionar a deformação necessária para gerar uma determinada força, desde que se conheça o valor de K . Assim, pode-se escolher um valor de força específico e deformar o “cantilever” até atingir este valor.

Durante a varredura, a ponta pode mudar de posição devido a irregularidades da superfície da amostra. Isso ocasiona mudanças na deflexão da alavanca, conseqüentemente forças diferentes. Entretanto, o valor da força pode ficar inalterado, porque a alavanca está presa a cerâmicas piezoelétricas que podem distender ou contrair dependendo do valor do potencial. Logo, basta saber qual é a diferença de deflexão e compensá-las pelos piezoelétricos através de uma diferença de potencial, para manter o mesmo valor de “set point” da força.

As principais especificações do equipamento (XP-1) [37] estão sintetizadas na tabela 2.

Para a obtenção dos perfis de altura da superfície ajustamos o comprimento de varredura em 300 μm , a uma velocidade de 0,03 mm/s, com uma força de 1×10^{-2} N, nível do filtro em 4 e “range” de 10 μm . O arquivo gerado durante a varredura possui 4570 pontos. E em cada amostra fizemos no mínimo 20 varreduras em posições distintas, evitando sujeiras e bordas. Através desses perfis e com auxílio de um computador estudamos a morfologia da superfície dos filmes de CdTe.

Diâmetro da Amostra	Máximo de 170 mm
Alcance do Comprimento da Varredura	Máximo de 25 mm
Estágio de Translação X-Y	—
Espessura da Amostra	Máximo de 20 mm
Estágio de Posicionamento	Fixo
Mandril de Vácuo	Nenhum
Resolução Vertical	1,5 Å de 10 µm
Resolução Lateral	100 nm
Alcance Vertical	Máximo de 100 µm
Reprodutibilidade do Passo de Altura	10 Å sobre o passo de 1 um
Número de Pontos por Varredura	Máximo de 50000
Visualização da Amostra	Câmera colorida
Ampliação padrão	100X fixado 40-160X na opção motorizada
Raio da ponta	2,5 µm
Alcance da força do “cantilever”	,05 – 10 mg (programável)
Nivelamento através do programa	Controlado pelo cursor ou auto-nivelamento (para varreduras repetidas)
Filtros de dados	Ajuste de filtro “Low-pass” e “High-pass”

Tabela 2. Principais especificações do Ambios-XP1.

Para confirmar a taxa de crescimento a espessura da amostra é dividida pelo tempo de crescimento.

O processo para obtenção da espessura consiste em posicionar a ponta próxima à borda da amostra e fazer uma varredura de todo o degrau. Durante as varreduras o programa do perfilômetro nos permite ver a superfície da amostra e acompanhar o comportamento do perfil através do “real time scan

display”. Ao terminar a varredura é gerado automaticamente o perfil de altura medido.

A Figura 3.9 mostra a varredura de um degrau de uma amostra crescida a 250 °C por 90 min, no qual encontramos uma espessura de 543 nm. Esta é determinada pela diferença de altura entre as posições dos cursores M e R, o seu valor aparece em frente ao “delta height”. Finalmente, encontramos sua taxa de crescimento de aproximadamente de 1,01 Å/s. (Observação o desvio das grandezas mencionadas anteriormente não foram apresentadas, pois a Figura 3.9 foi utilizada apenas como exemplificação).

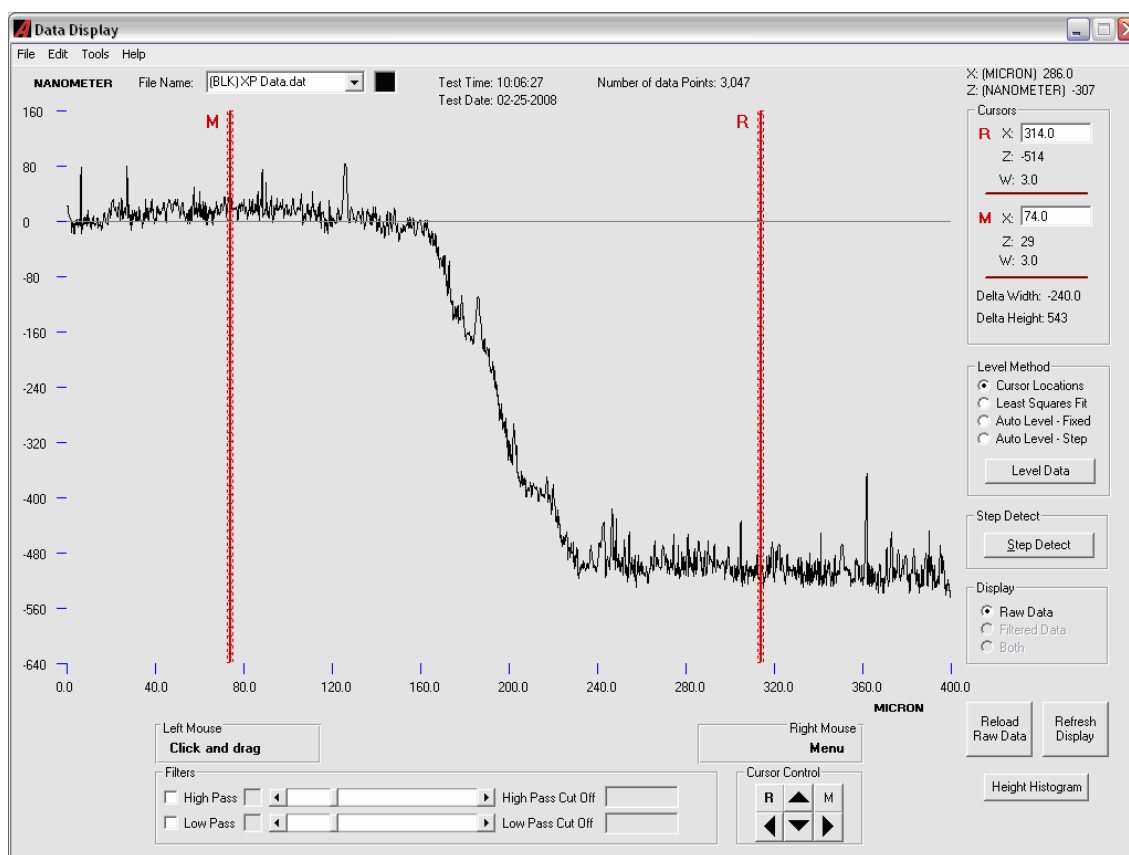


Figura 3.9. Perfil produzido pelo software do perfilômetro, logo após o fim da varredura.

Ainda, realizamos uma investigação estrutural dos filmes de CdTe sobre vidro e vidro com TCO. O estudo foi realizado através de medidas de difração de raio-X realizadas em difratômetro de raio-X, fabricado pela Diano X – Ray Systems, usando radiação produzida por um alvo de Cu ($K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$)

submetido a 45 KV e com passos de $0,1^\circ$. As varreduras θ - 2θ foram obtidas usando a geometria Bragg-Brentano.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Crescemos amostras de filmes finos de CdTe sobre vidro coberto SnO₂:F, no qual a temperatura da fonte (T_F) foi mantida constante a 520 °C, alteramos a temperatura do substrato (T_s) e o tempo de crescimento (t). Os parâmetros utilizados durante o crescimento estão sintetizados na tabela 3, onde os símbolos • e — representam a existência e a não existência da amostra com aqueles parâmetros, respectivamente.

T_s (°C) \ t (h)	150	200	225	250	275	300
0,5	•	•	—	•	—	•
1,5	•	•	—	•	—	•
3,0	•	•	•	•	•	•
5,0	•	•	•	•	•	•
8,0	•	•	—	•	—	•
11	•	•	—	•	—	•

Tabela 3. Parâmetros de crescimento das amostras. O intercepto entre uma linha e uma coluna, no qual estiver o símbolo • significa a existência de uma amostra com os parâmetros tempo em horas e temperatura do substrato °C. Caso esteja o símbolo — a amostra com aqueles parâmetros não foi produzida.

4.1 – Caracterização estrutural

Inicialmente, verificamos se há alguma diferença estrutural da camada de CdTe crescida sobre vidro com TCO em relação a aquelas sobre vidro puro. A caracterização estrutural foi feita através de medidas de difração de raio-X.

O espectro de difração de raio-X, apresentado na Figura 4.1, é obtido através da incidência de radiação K_{α} do Cu sobre CdTe na forma de pó em uma varredura do tipo θ - 2θ .

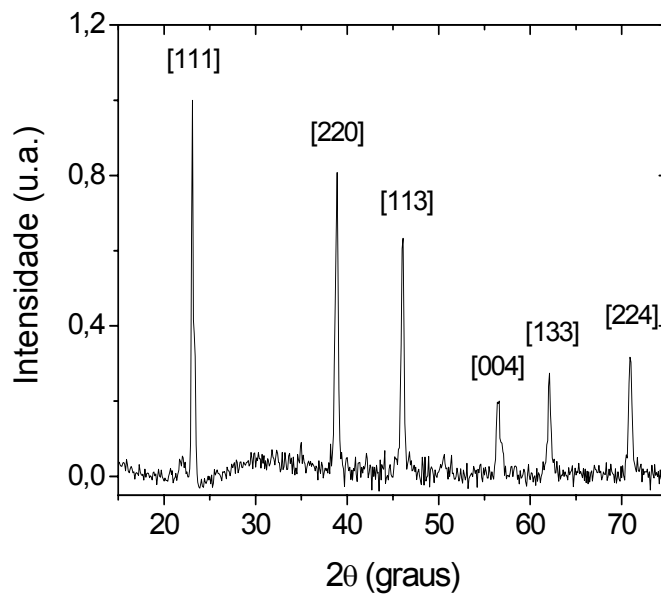


Figura 4.1. Espectro de difração de raio-x para o CdTe em pó.

A pulverização da amostra de CdTe torna a disposição dos cristalitos aleatória. Isso nos permite observar todas as orientações possíveis de um monocristal de CdTe, uma vez que todos os picos são igualmente prováveis. O difratograma encontrado nessa situação é utilizado como padrão.

Na Figura 4.2 apresentamos um espectro de uma amostra de CdTe crescida sobre vidro com espessura menor que $0,3 \mu\text{m}$, a qual designamos de fina. Essas amostras foram crescidas para um outro trabalho [38, 39]. Os três picos observados no difratograma correspondem aos planos (111), (220) e (113). Note que não são planos pertencentes à mesma família. Assim, no início

do processo de formação da camada de CdTe não há uma direção preferencial de crescimento. Quanto a diferenças de intensidade dos picos é justificada pela existência de planos mais freqüentes devido à simetria da estrutura cúbica.

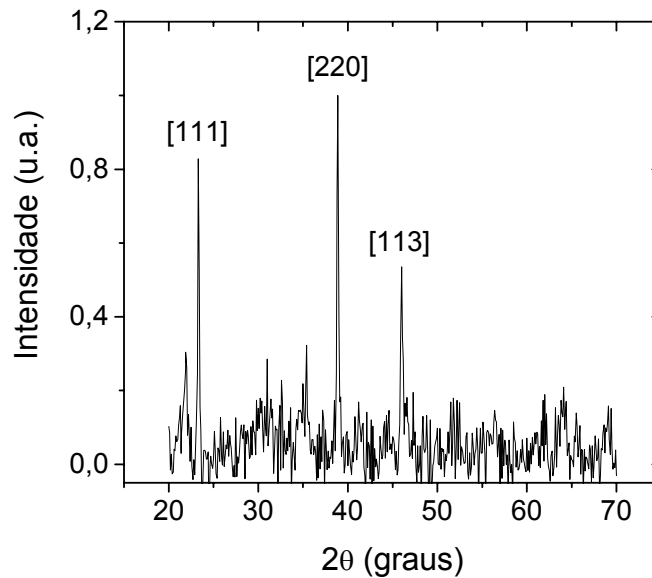


Figura 4.2. Espectro de difração de raios-x para amostra com uma camada fina de CdTe sobre vidro. Observe que não há apenas uma família de planos cristalinos e o pico mais intenso não é referente a direção [111].

Para camadas mais espessas, um espectro característico está mostrado na Figura 4.3. Há apenas um pico referente ao plano (111), demonstrando que apesar de tratar-se de um crescimento sobre substrato amorfo, os filmes mostraram-se altamente orientados na direção perpendicular a superfície do substrato. Todos os espectros para camadas maiores que 1 μm apresentam o mesmo comportamento e em alguns deles é possível verificar a presença de outros picos referente a família de planos (111) [38]. O pico mais intenso sempre foi observado próximo a 24° referente ao plano (111). Isso sugere que a estrutura cristalina do filme de CdTe é do tipo “Zinc Blend” com orientação (111). Essa é a direção compacta da estrutura “Zinc Blend” e este tipo de crescimento tem sido observado em filmes policristalinos CdTe crescidos sobre substratos amorfos [40].

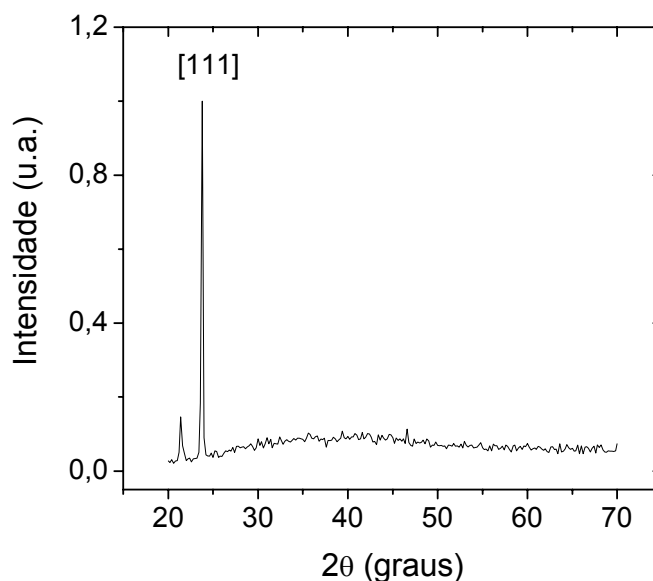


Figura 4.3. Espectro de XRD para amostra com uma camada grossa de CdTe sobre vidro, no qual há apenas o pico (111).

Para os filmes de CdTe crescidos sobre os substratos de vidros coberto com TCO faremos a mesma análise com o intuito de verificar se há um crescimento preferencial.

Na Figura 4.4, mostramos o espectro padrão do filme de SnO₂:F encontrado sobre as lâminas de vidro. Para essa medida fizemos todo o processo de limpeza, descrito na sub-seção 4.1, inclusive o pré-aquecimento a 350 °C por 15 minutos. Desse modo, garantimos que os efeitos da limpeza e do aquecimento são levados em consideração. Além disso, nesse espectro não estamos interessados em determinar quais são os índices dos planos atômicos dos picos. O nosso único propósito é localizar as posições dos picos associados ao filme de TCO para poder distingui-los dos picos de CdTe da camada epitaxial.

O difratograma para uma camada fina de CdTe sobre esse tipo de substrato está mostrado na Figura 4.5. Através da comparação das Figuras 4.1, 4.4 e 4.5 percebemos que nesta figura o pico próximo a 24 ° refere-se a orientação (111) do CdTe e o picos restantes são do TCO.

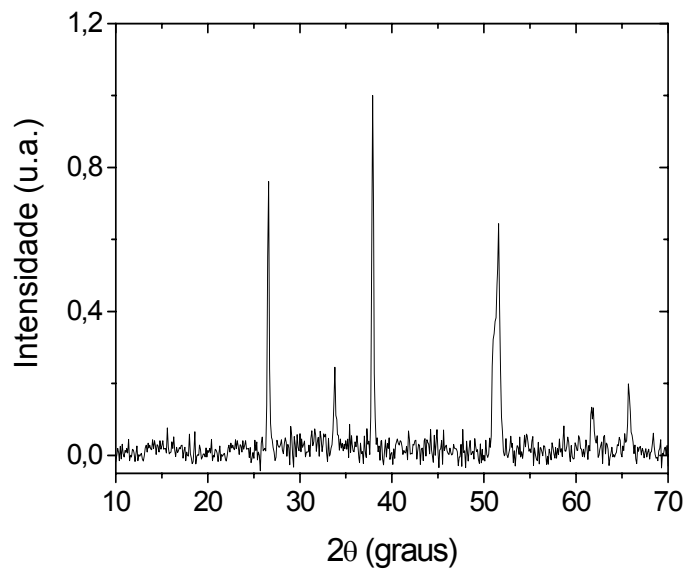


Figura 4.4. Espectro de difração de raio-x do substrato de vidro com TCO após o processo de limpeza e tratamento térmico sem a deposição da camada de CdTe.

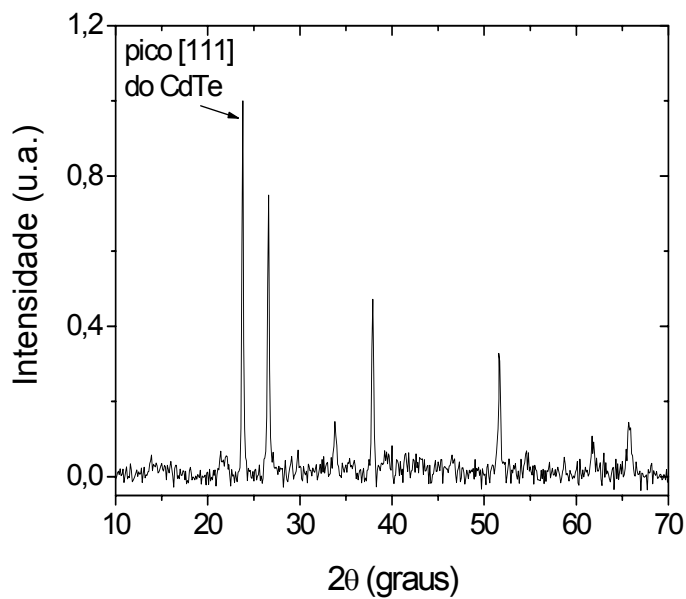


Figura 4.5. Espectro de uma camada fina ($< 0,3 \mu\text{m}$) de CdTe crescida sobre vidro coberto com TCO. O único pico significativo do CdTe é o pico (111) e os demais são do filme de TCO.

O não aparecimento de mais nenhum pico significativo para o CdTe sugere-nos que mesmo para amostras finas ocorre um crescimento preferencial na direção (111). Este fenômeno não foi observado para as

amostras finas crescidas sobre o vidro puro. A presença desse filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (que é cristalino) de alguma forma interfere no processo de crescimento, induzindo a camada de CdTe a crescer mais rapidamente na direção (111) desde o início.

Na Figura 4.6 apresentamos um espectro característico para uma camada grossa de CdTe sobre o substrato com TCO.

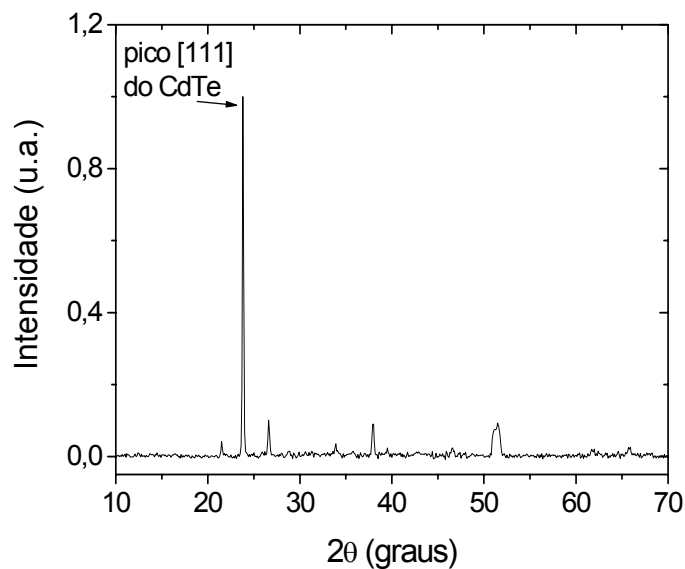


Figura 4.6. Espectro de uma camada grossa ($> 1 \mu\text{m}$) de CdTe crescida sobre vidro coberto com TCO.

Nesta figura fica evidente a presença apenas do plano cristalino (111) do CdTe, os demais picos são do TCO. Em nenhuma das nossas medidas encontramos a existência de outros planos cristalinos, nem mesmo da própria família (111).

Portanto, percebemos que a presença do óxido não altera significativamente a estrutura do filme de CdTe. Ele apenas favorece o crescimento preferencial na direção (111).

4.2 – Caracterização Morfológica

Medidas morfológicas das amostras apresentadas na tabela 3 foram feitas através de um perfilômetro que produz perfis de altura unidimensionais. Estes nos possibilitam estudar a superfície dos filmes de CdTe via teoria de escala dinâmica.

Exemplos de perfis de altura dos substratos de vidro puro e vidro com TCO estão apresentados na Figura 4.7. As medidas foram executadas após o processo de limpeza e antes da deposição do CdTe.

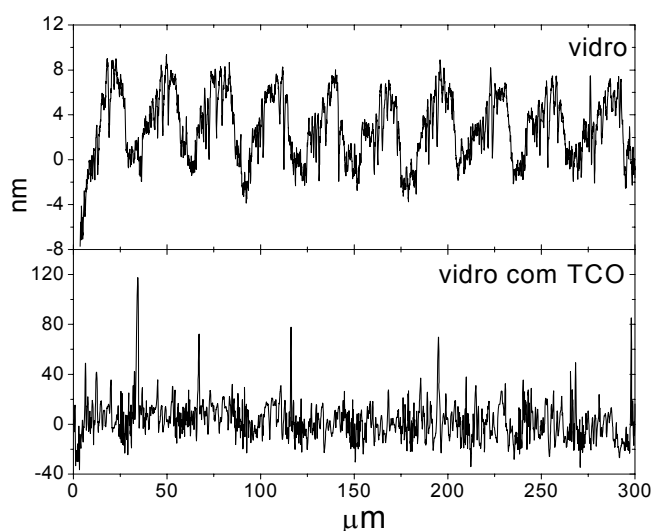


Figura 4.7. Perfis do substrato de vidro puro e vidro coberto com $\text{SnO}_2\text{:F}$.

A partir dessas varreduras percebemos que a largura da interface do vidro é menor do que a do vidro com TCO, demonstrando que a superfície do vidro é mais lisa. Isso se torna evidente quando os dois perfis são colocados em uma mesma escala, como na Figura 4.8. Além disso, o perfil do vidro apresenta um comportamento oscilatório bem definido. Esse comportamento é devido a presença de ruídos externos com uma frequência bem característica, que podem ser de origem mecânica e/ou sonora. Acreditamos que o principal responsável por essas perturbações é o motor de passos. Ele vibra durante as

medidas e o sistema usado de amortecimento não é capaz de absorvê-la completamente.

As presenças dessas vibrações externas impossibilitaram quaisquer medidas confiáveis da morfologia da superfície do vidro puro. Todavia, permitiu a identificação de um erro experimental existente. Quanto ao vidro coberto com TCO a presença deste filme cristalino aumenta a rugosidade drasticamente, superando a limitação de nossas medidas. Mesmo assim, em algumas partes da curva do perfil é possível identificar a presença da perturbação.

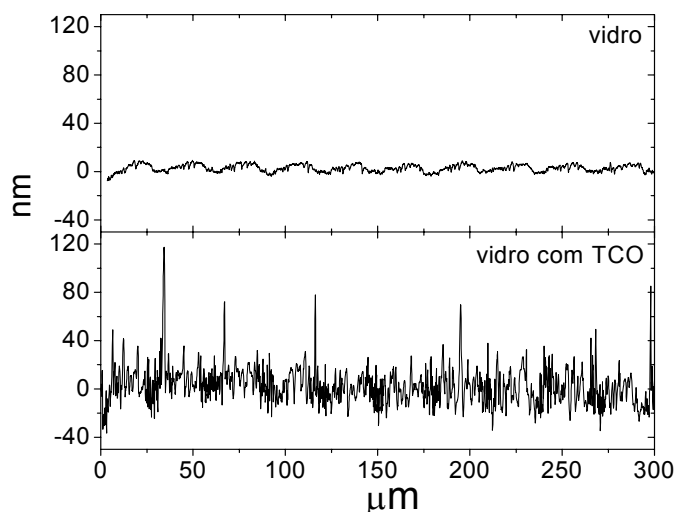


Figura 4.8. Perfis do substrato de vidro puro e vidro coberto com $\text{SnO}_2\text{:F}$ apresentados na Figura 8, entretanto estão colocados com a mesma escala nos eixos da abcissa e ordenada.

Fizemos dez varreduras como estas sobre cada tipo de substrato e o comportamento de todas elas foram semelhantes. O valor da rugosidade de cada uma dessas varreduras foi calculada através da equação 2 e posteriormente calculamos a média dessas rugosidades. A rugosidade média encontrada para o substrato de vidro puro foi de 3 ± 2 nm e para o substrato com TCO foi de 16 ± 2 nm, confirmando ser este mais rugoso.

Na Figura 4.9 mostramos perfis da superfície das amostras crescidos a 300°C com tempo de crescimento de 30 (a), 90 (b), 180 (c), 300 (d), 480 (e) e 660 min (f), onde podemos observar claramente o aumento da largura da

interface com o tempo. O aumento da rugosidade W desses perfis é comprovado pela obtenção dos seus valores algébricos calculados através da equação 2. Os valores encontrados são 11,16 (a), 17,97 (b), 27,61 (c), 49,57 (d), 57,85 (e) e 84,56 nm (f).

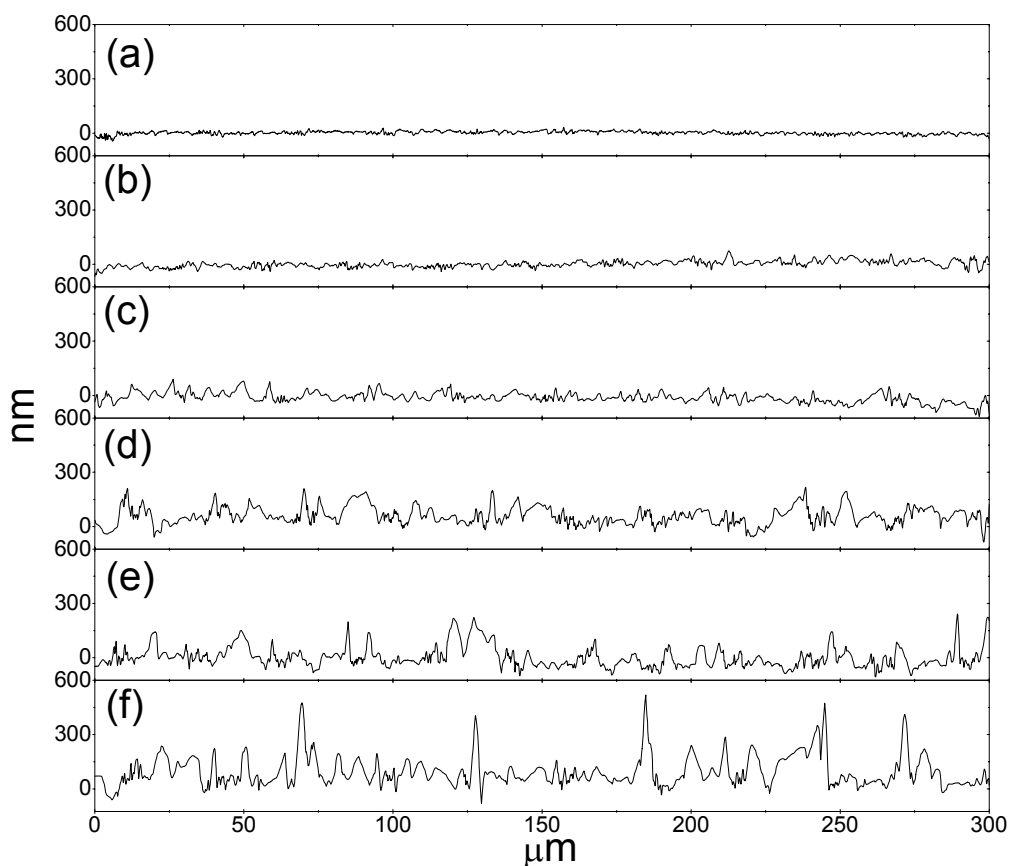


Figura 4.9. Superfície dos perfis das amostras crescidas a 300 °C e com os tempos de crescimento 30 (a), 90 (b), 180 (c), 300 (d), 480 (e) e 660 min (f).

Além da evolução dos perfis com o tempo de deposição, também estudamos o seu comportamento quanto a variação da temperatura do substrato. Os perfis das amostras submetidas a um tempo de deposição de 300 minutos e com temperatura do substrato a 150 (a), 200 (b), 225 (c), 250 (d), 275 (e) e 300 °C (f) estão apresentados na Figura 4.10. Novamente, temos um aumento da rugosidade sendo 13,65 (a), 13,88 (b), 17,14 (c), 20,86 (d), 23,98 (e) e 50,14 nm (f).

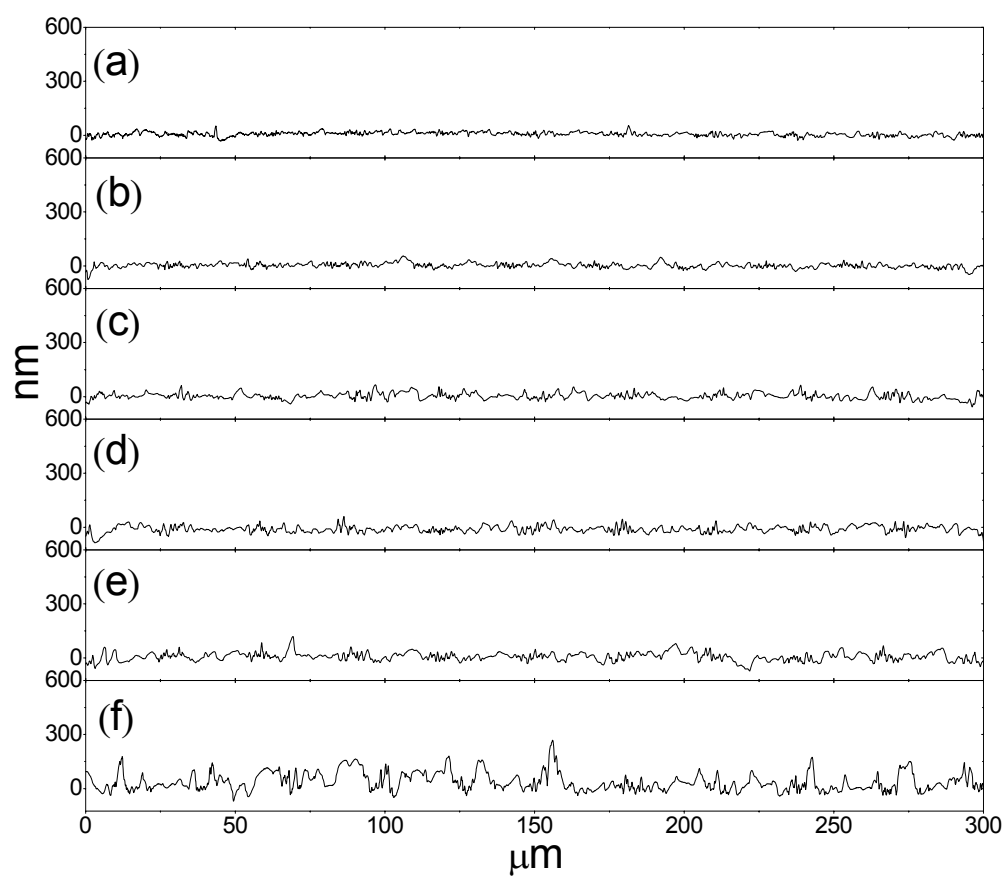


Figura 4.10. Superfície dos perfis das amostras crescidas por 300 min e com a temperatura do substrato de 150 (a), 200 (b), 225 (c), 250 (d), 275 (e) e 300 °C(f).

Para todas as amostras são feitas no mínimo 20 varreduras 1-d e em cada uma delas é calculada a sua rugosidade. O valor final de W é encontrado através da média dessas rugosidades.

Na Figura 4.11 mostramos um gráfico da dispersão da rugosidade dos filmes L2-11 e L4-01 crescidas por 3 horas a temperatura de 300 °C (a designação L2 e L4 fazem referência sobre a lâmina de origem do substrato). Vemos que as rugosidades das amostras flutuam em torno do mesmo valor. Desse modo, a largura da interface não varia muito de uma região para outra, ou seja, o crescimento apresenta as mesmas características em toda sua extensão. Como são amostras diferentes apresentando o mesmo

comportamento significa que conseguimos reprodutibilidade das nossas medidas.

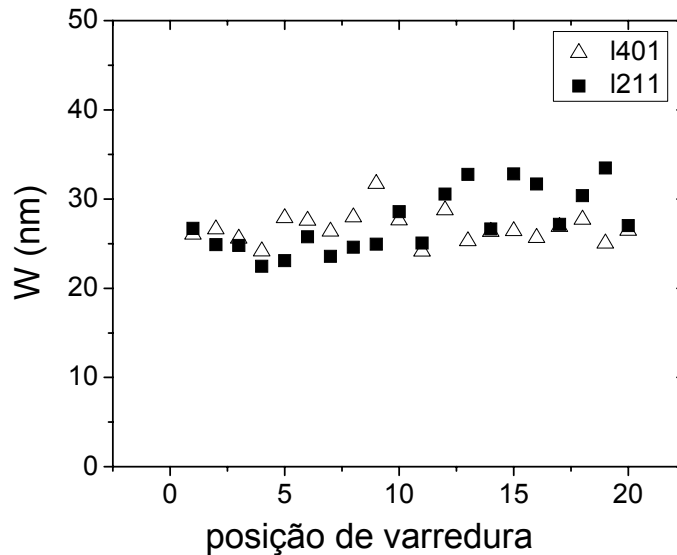


Figura 4.11. Gráfico da rugosidade global em função da posição de varredura. Cada posição de varredura corresponde a uma região diferente da superfície do filme de CdTe.

Também percebemos que a curva referente a amostra L2-11 apresenta maior flutuação comparada a curva L4-01. Isso é verificado ao se calcular o desvio médio que é 3 e 2 nm, respectivamente. O valor final de W é de 27 nm em ambas as amostras. Desse resultado constatou-se que a alteração sobre o procedimento de limpeza da lâmina 4 de vidro com TCO não influenciou no valor final de W , entretanto diminuiu o desvio. Assim, o filme produzido sobre L4 apresenta uma maior uniformidade.

Notamos na Figura 4.10 que os valores da rugosidade dos perfis são influenciados pela temperatura do substrato. Para um estudo mais detalhado desse fenômeno fixamos o tempo, calculamos a rugosidade média da amostra e traçamos um gráfico de W versus T_s mostrado na Figura 4.12.

Essa figura está dividida em duas partes, sendo uma para $t = 180$ min (a) e a outra referente $t = 300$ min (b). A linha sólida é um ajuste exponencial dos dados, no qual obtemos um R^2 de 0,94858 (a) e 0,94092 (b). Isto demonstra que a rugosidade varia de forma quase exponencial com a

temperatura do substrato. Este comportamento também foi observado para os demais tempos de crescimento. O fato de W aumentar com T_s é um comportamento oposto ao esperado pelo senso comum e também previsto por alguns modelos teóricos [41]. Quando se aumenta a temperatura, conseqüentemente o comprimento de difusão superficial torna-se maior. Isso implica que a partícula adsorvida pode explorar mais a superfície antes de realizar uma adsorção química, ou seja, procurar uma região energeticamente favorável para fixar-se. Esse processo leva a uma suavização da superfície.

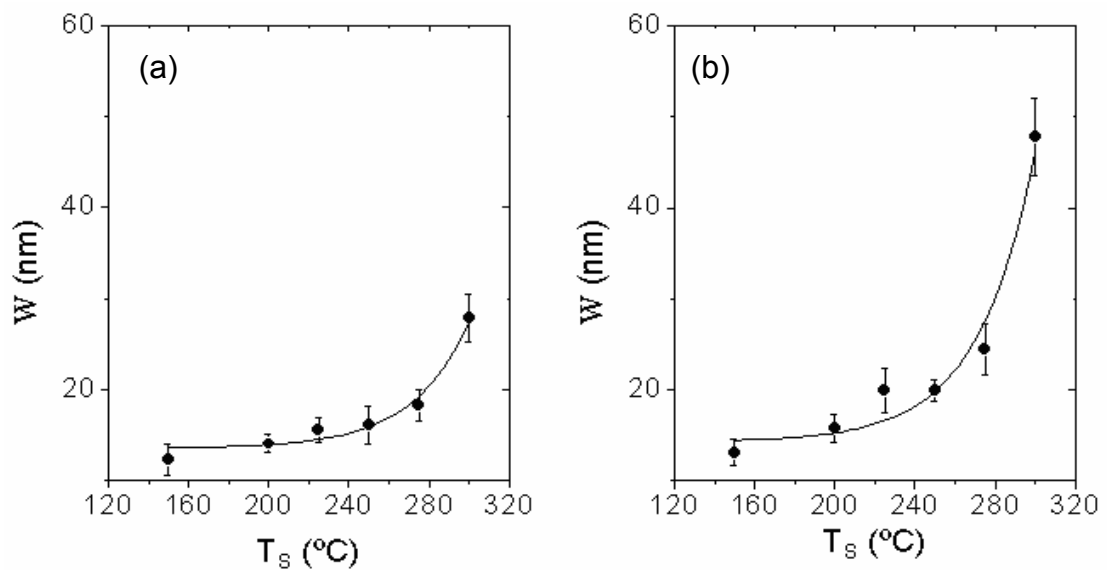


Figura 4.12. Rugosidade global com uma função da temperatura de crescimento para amostras crescidas durante 180 min (a) e 300 min (b). A linha sólida é um “fit” para os dados.

Um outro fenômeno importante é a variação da rugosidade com o tempo. Em um gráfico da rugosidade global como função do tempo de crescimento em escala di-log pode-se determinar o valor do expoente de crescimento, como mostrado na Figura 4.13.

Nesta, as linhas sólidas são ajustes lineares das curvas que fornecem os valores de β , sendo $0,14 \pm 0,03$; $0,19 \pm 0,04$; $0,34 \pm 0,04$; e $0,62 \pm 0,05$, respectivas as curvas com temperaturas do substrato de 150 (●), 200 (△), 250 (■) e 300 °C (▷). Agora, é possível obter um gráfico de β como função de T_s (Figura 4.14).

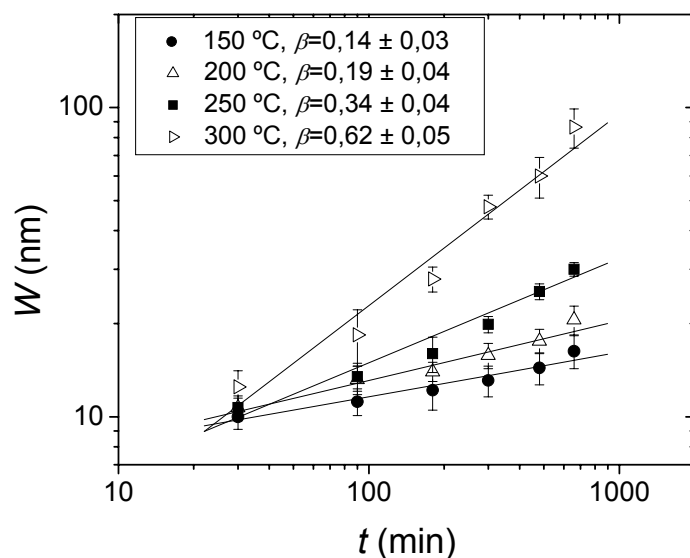


Figura 4.13. Rugosidade global como função do tempo de crescimento para temperaturas de 150 (●), 200 (△), 250 (■) e 300 °C (▷). Os valores do expoente β são obtidos a partir da linearização da equação (3).

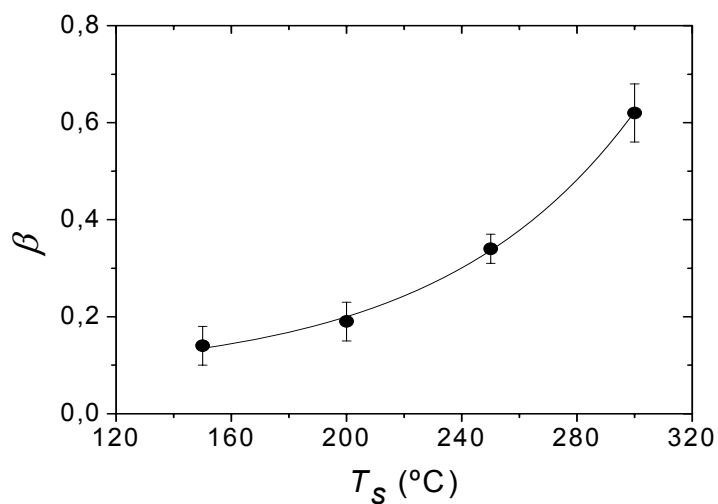


Figura 4.14. Expoente de crescimento em função da temperatura do substrato. A linha sólida é um ajuste exponencial dos dados e apresentou um R^2 de 0.99823.

Na Figura 4.15, percebemos que os expoentes crescem com a temperatura de forma exponencial. Isso é confirmado pelo ajuste exponencial

representado pela linha sólida.

O aumento de β com a temperatura já tinha sido observado em um trabalho sobre homoeptaxia de cobre desenvolvido por Ernst et al [42]. Eles associaram o valor de β com a inibição do transporte de massa entre as camadas devido a presença da barreira de Ehrlich-Schwöbel (ES). Entretanto, modelos teóricos que consideram a existência da barreira de ES predizem que o expoente de crescimento diminuiria de 0,5 com o aumento da temperatura. Isto acontece porque β pode ser associado com a altura da barreira de ES que diminui ou se torna menos eficaz com o aumento da temperatura [43, 44].

Em um outro trabalho, Liu e Shen [45] usaram a teoria linear contínua incluindo difusão superficial, ruído, barreira de ES e instabilidade induzida pela tensão do filme depositado. Os seus resultados mostraram que os expoentes da rugosidade e do crescimento dependem da temperatura, pelo menos nos estágios iniciais de crescimento. O comportamento encontrado para β é complexo, pois diminui com o aumento da temperatura devido ao efeito da barreira do ES como mencionado anteriormente, mas para temperatura muito elevada o expoente aumenta devido ao tensionamento superficial. Isto não pôde ser observado em nossos resultados.

Recentemente, Elsholz et al. [46] simularam o crescimento de filmes amorfos produzidos por “sputtering”, os quais incluíram ruído branco na energia de ligação superficial em um modelo do tipo deposição-difusão-agregação. Encontraram uma forte dependência de β com a temperatura de crescimento e flutuações das forças de ligação. Mais precisamente, mostraram que β diminui com a temperatura e o seu valor é menor de 0.5, quando as flutuações aleatórias tendem a zero. Todavia, para uma grande quantidade de ruído o expoente pode aumentar com temperatura, variando de aproximadamente zero a 1. Mesmo sendo as nossas amostras policristalinas, os resultados que encontramos parecem estar de acordo com estes resultados.

A presença do filme de TCO policristalino certamente introduz um fator de aleatoriedade na posição dos átomos, justificando a introdução de um termo de ruído branco na energia de ligação. Mesmo em substratos monocristalinos podemos associar flutuações na altura da barreira de ES devido a presença dos limites dos grãos e outros defeitos.

Um outro expoente que determinamos foi o expoente de Hurst. Este é encontrado a partir de um gráfico log-log da rugosidade em função de uma janela de comprimento de escala $\varepsilon \leq L$, como mostrado na Figura 4.15.

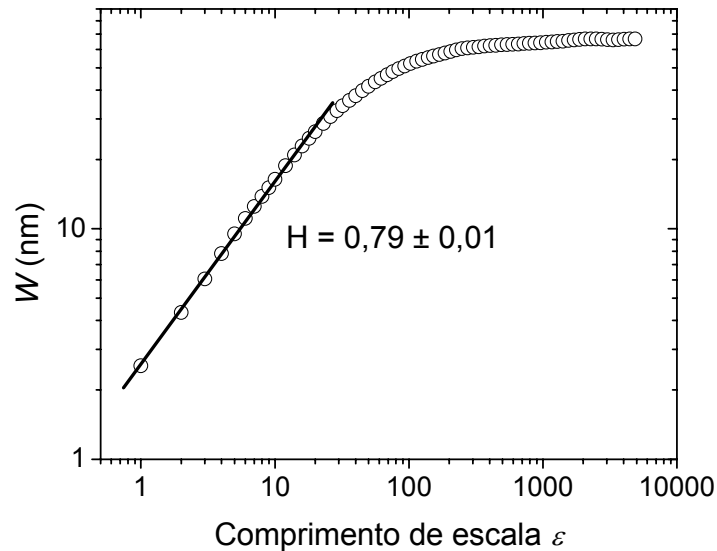


Figura 4.15. Rugosidade em função da janela de crescimento para uma amostra com um tempo de crescimento de 480 min e temperatura do substrato a 300 °C.

Esta curva foi obtida de um perfil referente a uma amostra crescida a 300 °C por 480 min. A linha contínua delimita a região linear e através da determinação do seu coeficiente angular obtivemos o expoente de Hurst, neste caso $0,79 \pm 0,01$. Esse cálculo é repetido para cada varredura e o valor final de H para uma determinada amostra é a média de todos os seus expoentes.

Da mesma forma que fizemos para a rugosidade iniciaremos o estudo do expoente de Hurst em função do tempo.

Na Figura 4.16 observamos a dependência de H com o tempo para duas temperaturas de crescimento 150 °C (●) e a 300 °C (▲). Como pode ser percebido, dentro da incerteza experimental, o valor de H é praticamente independente do tempo de crescimento a uma temperatura de 150 °C, tendo um valor médio de $0,72 \pm 0,02$. Um comportamento semelhante a este foi observado no trabalho desenvolvido por Leal *et al* [38]. Neste trabalho foram crescidos filmes de CdTe sobre vidro pela técnica HWE com os seguintes

parâmetros: temperatura da fonte de 530 °C, temperatura do substrato em 150 °C e o tempo de deposição variando de 30 a 450 minutos. Os seus resultados mostraram um comportamento aproximadamente constante do expoente de Hurst com o tempo crescimento. O valor médio de H foi $0,69 \pm 0,03$, sendo próximo ao qual encontramos para os filmes sobre vidro com TCO.

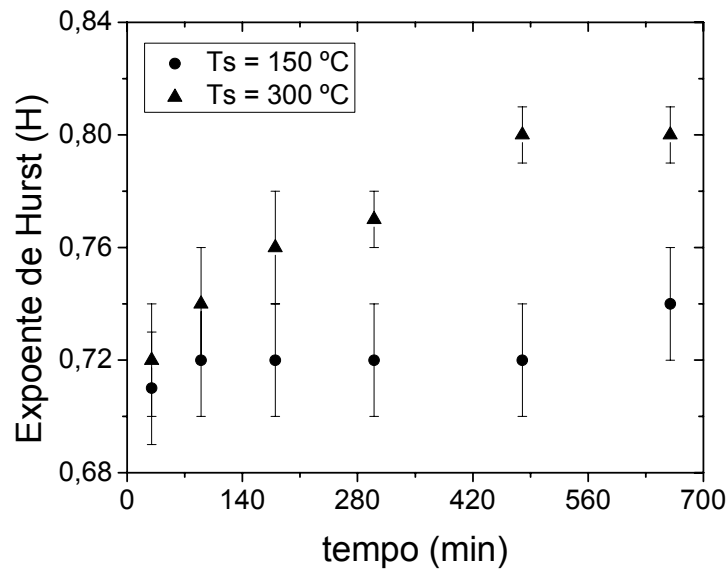


Figura 4.16. Gráfico do expoente de Hurst em função do tempo de crescimento para temperaturas do substrato de 150 °C (●) e a 300 °C (▲).

Entretanto, para curva referente a 300 °C o expoente H varia com o tempo e somente atinge um valor estático após um determinado tempo de crescimento, aproximadamente acima de 500 min. Este mesmo comportamento foi observado para as temperaturas de 200 e 250 °C, no qual notamos a não saturação de H no início do crescimento.

Na Figura 4.17 temos um gráfico dos valores do expoente de Hurst saturados, exceto o ponto referente a 150 °C que é a média dos expoentes de todos os tempos, como função da temperatura de crescimento. A linha sólida representa um ajuste linear dos dados.

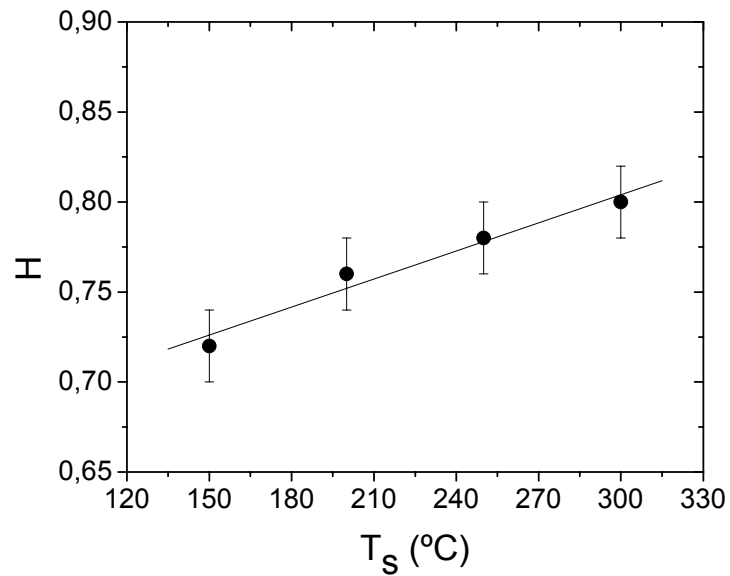


Figura 4.17. Valores saturados do expoente de Hurst em função da temperatura de crescimento. A linha sólida é um ajuste linear.

A partir desta figura notamos um comportamento linear de H em função de T_s , variando de aproximadamente 0,7 até 0,8. Os valores de H encontrados estão entre os valores previstos pela teoria não linear e linear para o MBE, sendo $2/3$ e 1 , respectivamente [41]. Eles têm sido associados com o crescimento em ilhas tridimensionais [47, 48], que é o caso das amostras estudadas neste trabalho. Esse aumento de H com a temperatura não tinham sido relatados anteriormente na literatura e a explicação para esse fenômeno ainda está aberto para discussões.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho investigamos a morfologia de filmes policristalinos de CdTe crescidos sobre o substrato de vidro coberto com óxido de estanho dopado com flúor pela técnica de epitaxia HWE. Nessas amostras usamos o formalismo da teoria de escala dinâmica para caracterizar o processo de crescimento. Os nossos resultados mostraram um caráter auto-afim da superfície crescida com uma mudança do expoente de Hurst de forma linear, mas de forma não muito significativa. A origem deste comportamento não pode ser explicado pela avaliação dos modelos teóricos. Por outro lado, o expoente de crescimento é fortemente dependente da temperatura do substrato, que o torna um bom parâmetro de controle da rugosidade. Entretanto, como tem sido observado para filmes amorfos [46], o efeito da temperatura em nossas amostras foram o oposto do que é esperado usualmente.

Todos esses resultados precisam de estudos mais detalhados tanto teóricos quanto experimentais, principalmente sobre a temperatura de crescimento. Com o intuito de verificar se os fenômenos observados anteriormente permanecem, crescemos filmes de CdTe sobre o substrato cristalino de Si (100). As medidas topológicas estão sendo feitas através de um microscópio de força atômica (AFM). Analisaremos as imagens via teoria de escala dinâmica, no qual obteremos os expoentes H , β e inclusive z .

Anexo

Effect of temperature on the Hurst and growth exponents of CdTe polycrystalline films

S. O. Ferreira,^{a)} I. R. B. Ribeiro, J. Suela, I. L. Menezes-Sobrinho, and S. C. Ferreira, Jr.
Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 36570-000 Brazil

S. G. Alves
Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais,
36570-000 Brazil

(Received 23 February 2006; accepted 17 May 2006; published online 13 June 2006)

We have studied the influence of substrate temperature on the Hurst and growth exponents of CdTe thin films grown on glass substrates covered by fluorine doped tin oxide. The sample roughness profile was measured with a stylus profiler at different growth times and substrate temperatures in order to determine the critical exponents. The Hurst exponent increases linearly from 0.72 to 0.8, whereas the growth exponent increases exponentially from 0.14 to 0.62, for temperatures between 150 and 300 °C. The global roughness also increases with growth temperature, which turns to be a very good parameter for roughness control. © 2006 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2213512]

CdTe has been studied for a long time as an ideal material for the fabrication of low cost and high-efficient electronic devices such as solar cells, gamma and x-ray room-temperature nuclear detectors, and electro-optic modulators.^{1,2} Independent of growth procedure, it has been shown that grain size and surface morphology are some of the most important aspects affecting the efficiency of these devices.³ The determination of the Hurst (H) and growth (β) exponents is recognized as an important tool to understand the deposition processes and the growth properties of thin films.⁴ In this work, we have studied the effect of growth temperature on H and β for CdTe polycrystalline layers and show that it is possible to have a very fine roughness control by adjusting the growth temperature.

We have grown CdTe films on glass substrates covered by a fluorine doped tin oxide layer, which are usually used for the fabrication of high efficiency thin film solar cells.⁵ The samples were grown by hot wall epitaxy with growth rate of 1.4 Å/s. Details of the growth procedure can be found elsewhere.⁶ In order to measure H , β , and their temperature dependence, we have grown samples with growth times of 30, 90, 180, 300, 480, and 660 min at substrate temperatures of 150, 200, 225, 250, 275, and 300 °C. Detailed structural and optical characterization of these samples are still under progress but all samples are polycrystalline with a strong [111] preferential orientation. At least 20 surface profiles with lengths of 300 μm were measured for each sample, using a stylus profiler (XPI-AMBIOS) with vertical resolution better than 10 Å and lateral resolution of 10 nm. Figure 1 shows the profiles for samples grown at 300 °C with growth times of 30 (a), 180 (b), and 480 min (c). One can clearly observe the increase of roughness with time.

The surface roughness or width $w(\varepsilon)$ is defined as the rms value of the height over a length ε ,⁷

$$w(\varepsilon) = \frac{1}{N - 2\varepsilon} \sum_{i=\varepsilon}^{N-\varepsilon} \sqrt{\frac{1}{2\varepsilon + 1} \sum_{j=i-\varepsilon}^{i+\varepsilon} [h(x_j) - \langle h \rangle_i]^2}, \quad (1)$$

where $\langle h \rangle_i = [1/(2\varepsilon + 1)] \sum_{j=i-\varepsilon}^{i+\varepsilon} h(x_j)$ is the average height around the position i , ε is an integer, and N is the profile total number of points.

If the surface has a self-affine character, $w(\varepsilon)$ can be fitted to a scaling law $w \sim \varepsilon^H$, which defines the Hurst exponent.^{4,7} The growth exponent is calculated from the growth time dependence of the global roughness $w(L)$, where L is the total profile length, also assuming a power law $w_L \sim t^\beta$.^{4,7,8}

In the inset of Fig. 2, one can see the time dependence of H for two growth temperatures, 150 (▲) and 300 °C (●). As one can see, H only reaches its static value after a certain growth time, above 500 min. A similar behavior has been observed for the other growth temperatures. One should notice that at the beginning of the growth, the Hurst exponent has not reached its saturation value yet. In Fig. 2, we plot the

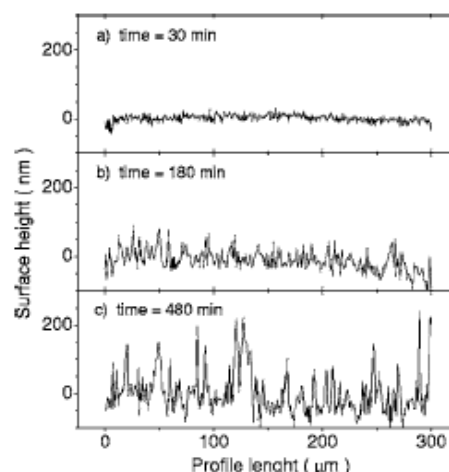


FIG. 1. Surface profiles for samples grown at 300 °C and with growth times of 30 (a), 180 (b), and 480 min (c).

^{a)}Electronic mail: sukamo@ufv.br

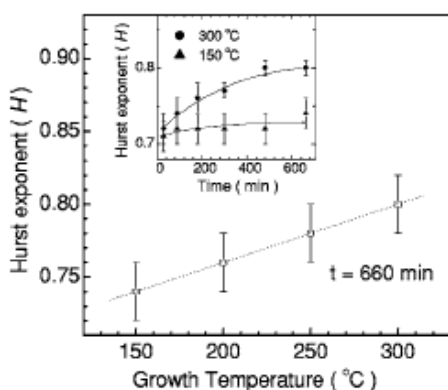


FIG. 2. Hurst exponent H as a function of growth temperature. The inset shows H as a function of time for 150 (\blacktriangle) and 300 (\bullet) °C growth temperatures. The growth time is 300 min. The solid lines are just a guide for the eye.

saturation value of H as a function of growth temperature. It shows a linear change from 0.7 to 0.8. Values of H in this range lie between the ones predicted by the nonlinear and linear molecular beam epitaxy (MBE) theory, $2/3$ and 1 , respectively,⁹ and have been reported to be associated with three-dimensional (3D) island growth,^{10,11} which is precisely the case of our samples. The increase of H with temperature, observed in this study, has not been reported before, probably because very few studies have investigated the effect of temperature on H : Law *et al.*¹⁰ observed a decrease in H with temperature associated with a transition from island to layer-by-layer growth (which is not expected to occur in our case); Zubimendi *et al.*¹² did not observe any change in H for Au evaporated films at 25 and 400 °C and Liu *et al.*¹³ reported a very complex behavior for Au layers grown on mica substrates, in this same temperature range.

Figure 3 shows that the global roughness exhibits an exponential dependency with temperature for a fixed growth time. This behavior was observed for all growth times and is the opposite of that expected by the common sense and also predicted by most theoretical models, in which the temperature increase should enhance surface diffusion smoothing the surface.⁹

Plotting the global roughness as a function of growth time in a log-log scale one can determine the growth exponent, as seen in the inset of Fig. 4 for temperatures of 200 (\square) and 300 °C (\blacksquare). Finally one can determine the behavior of β as a function of growth temperature, as shown in Fig. 4.

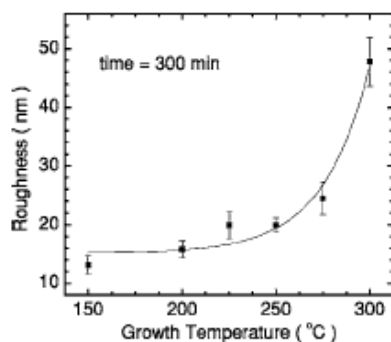


FIG. 3. Global roughness as a function of growth temperature for samples grown during 300 min. The solid line is an exponential fit to the data.

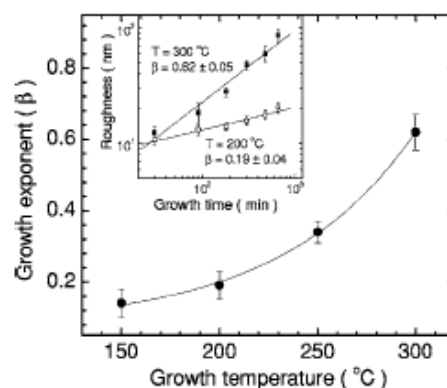


FIG. 4. Growth exponent β as a function of growth temperature. The solid line is an exponential fit to the data. Inset: global roughness as a function of growth time for temperatures of 200 (\square) and 300 °C (\blacksquare). The values of β were obtained using a power law fitting.

The solid line is an exponential fit to the data.

The increase of β with temperature has already been observed for Cu homoepitaxy by Emst *et al.*,¹⁴ who have associated the value of β with the inhibition of interlayer mass transport caused by the presence of an Ehrlich-Schwöbel (ES) barrier. However, the theoretical models considering the ES barrier predict that the growth exponent would decrease from 0.5 at low temperature to lower values at high temperature. This happens because β can be associated with the ES barrier height that decreases or becomes less effective for high temperatures and, therefore, β should decrease with temperature.^{15,16} An infinite ES barrier recovers the random deposition model that has exact solution and $\beta=1/2$. In a very recent work, Liu and Shen have used linear continuum theory including surface diffusion, shot noise, ES barrier, and stress induced instability to show that surface roughness and growth exponent are strongly temperature dependent, at least in the early growth time regime.¹⁷ They have predicted a complex behavior for β , which decreases with temperature due to the effect of the ES barrier but, for higher temperatures, it increases with temperature due to the effect of stress induced instability. Our data do not show these regimes.

Recently, Elsholz *et al.*¹⁸ have modeled the growth of amorphous films by magnetron sputtering including quenched white noise in the surface binding energy of a typical deposition-diffusion-aggregation model. They were able to show that β depends strongly on the growth temperature and on the fluctuation strength. More precisely, they have shown that β decreases with temperature and is smaller than 0.5 when the random fluctuations tend to zero, but for large noise strength, β can increase with temperature varying from almost 0 to 1. Even though our samples are not amorphous but polycrystalline, our data seem to corroborate these results. An amorphous substrate certainly introduces a random factor in the position of the atoms justifying the introduction of a white noise term in the binding energies. Besides that, one can claim that even for monocrystalline substrates, the presence of grain boundaries and other defects in a real experiment could impose the necessity of barrier height fluctuations in the growth model and the absence of such term in the theoretical models could probably explain the difficulties found in the determination of universality class of growth processes from experimental data.⁴

In conclusion, we have carried out a detailed experimental study of the temperature dependency of the critical exponents H and β for polycrystalline CdTe films. In the case of the Hurst exponent H the change is not very significant, but our data show a linearly increase with temperature and the origin of this behavior cannot be explained by the available theoretical models. On the other hand, the growth exponent β is strongly dependent on growth temperature, which turns to be a very good parameter for roughness control. However, as has been previously shown for amorphous films,¹⁸ the effect of temperature is the opposite of that usually expected. Moreover, all these results make clear the necessity of more detailed experimental and theoretical studies addressing the effects of the various parameters, specially the growth temperature, on the critical exponents to interpret correctly the growth process of thin films.

This work has been supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES, and FAPEMIG through projects and undergraduate scholarships.

- ¹T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakagima, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Okamura, and M. Murozono, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **36**, 6304 (1997).
²J. Rams, N. V. Sochinskii, V. Munoz, and J. M. Cabrera, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **71**, 277 (2000).

- ³G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán, J. Vidal-Varamendi, F. Cruz-Gandarilla, M. Hesiquio-Garduño, J. Aguilar-Hernández, and A. Cruz-Orea, *Thin Solid Films* **387**, 50 (2001).
⁴A. L. Barabasi and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
⁵P. V. Meyers and S. P. Albright, *Prog. Photovoltaics* **8**, 161 (2000).
⁶F. F. Leal, S. O. Ferreira, I. L. Menezes-Sobrinho, and T. E. Faria, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 27 (2005).
⁷P. Meakin, *Fractals, Scaling and Growth Far from Equilibrium* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
⁸F. Family and T. Vicsek, *J. Phys. A* **18**, L75 (1985).
⁹S. Das Sarma, C. J. Lanczycki, S. V. Ghaisas, and J. M. Kim, *Phys. Rev. B* **49**, 10693 (1994).
¹⁰D. C. Law, L. Li, M. J. Baergamey, and R. F. Hicks, *J. Appl. Phys.* **88**, 508 (2000).
¹¹Z. H. Liu, N. M. D. Brown, and A. McKinley, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 59 (1997).
¹²J. L. Zubimendi, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, L. Vasquez, J. M. Vara, and A. J. Arvia, *Langmuir* **12**, 12 (1996).
¹³Z. H. Liu, N. M. D. Brown, and A. McKinley, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 59 (1997).
¹⁴H. J. Emst, F. Fabre, R. Folkerts, and J. Lapujoulade, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 112 (1994).
¹⁵J. Krug, M. Plischke, and M. Seigert, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3271 (1993).
¹⁶Z. Zhang, *Phys. Rev. B* **48**, 4972 (1993).
¹⁷Z. J. Liu and Y. G. Shen, *Surf. Sci.* **595**, 20 (2005).
¹⁸F. Elsholz, E. Schöll, and A. Hosenfeld, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4167 (2004).

Low temperature growth of high quality CdTe polycrystalline layers

I R B Ribeiro¹, J Suela¹, J E Oliveira¹, S O Ferreira¹ and P Motisuke²

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brazil

²Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brazil

Received 26 February 2007, in final form 3 May 2007

Published 13 July 2007

Online at stacks.iop.org/JPhysD/40/4610

Abstract

We have investigated the growth of CdTe thin films on glass substrates by hot wall epitaxy. The layers have been characterized by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, profilometry, x-ray diffraction and optical transmission. The grown samples are polycrystalline with a high preferential [1 1 1] orientation. Atomic force microscopy and scanning electron microscopy reveal pyramidal grain shapes with a size of around 0.3 μm . The surface roughness increases with sample thickness and growth temperature, reaching about 200 nm for 10 μm thick layers grown at 300 °C. Samples with a thickness of 2 μm grown at 150 °C showed a roughness of less than 40 nm. Optical transmission measurements demonstrate layers with high optical quality.

1. Introduction

CdTe is one of the most important candidates for thin film solar cell production and has been studied intensively in recent years [1]. Various techniques have been investigated for production of CdTe thin films: screen printing [2], electro-deposition [3], vacuum evaporation [4], closed space sublimation [5], sputtering [6], metal-organic chemical vapour deposition [7] and molecular beam epitaxy [8], all having their advantages and disadvantages. Up to now, the most efficient cells, with efficiency of above 16%, have been produced using closed space sublimation and processing temperatures between 500 and 650 °C [9]. However, the use of lower processing temperatures is advantageous if pre-processed substrates are used. The reduction of growth temperature below 300 °C would make the CdCl₂ activation process the limiting factor [10] for temperature sensitive substrate materials. Another application where low processing temperatures can be an advantage is the production of hybrid x-ray detector arrays of CdTe on silicon substrates already containing the processing electronics, which have been produced up to now using the bump bond technique [11–13]. Besides that, low temperature processing can be even a necessity in the case of using alternative transparent conductive oxide contact layers or if hybrid structures with polymer substrates are the objective [6, 14]. In this work, we investigate the use of hot wall

epitaxy (HWE) for the growth of polycrystalline CdTe layers on glass substrates. Thin films with thickness in the range 0.2–10 μm were produced and characterized by electron scanning microscopy, atomic force microscopy, profilometry, x-ray diffraction and optical transmission in the visible and near infrared. Our results show that high quality layers can be grown at temperatures as low as 150 °C.

2. Experimental

HWE is a well-established technique able to produce very high quality epitaxial semiconductor films on many crystalline substrates such as silicon, gallium arsenide and barium fluoride [15–17]. However, to our knowledge there is no report on its use with amorphous substrates. In this work, we have used 0.5 mm thick glass slides as substrates. The 9×9 mm substrates were degreased with acetone, truly washed in deionized water and gently etched for 2 min in a 2% HF solution.

The HWE growth system used consists of a two furnace system, for source and substrate, separated by a shutter. The deposition occurs at pressures between 3×10^{-6} and 4×10^{-7} Torr, obtained by a diffusion pump system. The source temperature can be controlled in the range between 400 and 590 °C, producing growth rates between 0.01 and 3 Å s^{-1} . The growth time can be controlled from some minutes up to many hours, corresponding to sample thicknesses from

10 Å to 15 μm, depending on source temperature. In this study we investigate samples grown at the same growth rate, varying the growth time from 15 to 450 min, which corresponds to thicknesses between 0.15 and 10 μm. The substrate temperature was varied between 150 and 300 °C. High purity commercial CdTe (99.999%) was used as source material.

The film thickness has been measured using a stylus profiler (AMBIOS XP1). Almost no influence of substrate temperature on the growth rate has been observed in the investigated range. The thickness was obtained averaging at least eight measurements around the sample perimeter. The thickness uniformity was better than 5% for all samples. The stylus profiler was also used to measure the surface roughness as a function of growth time and temperature. The critical exponents were determined, using dynamic scale theory, in order to obtain information about the growth dynamics. Sample morphology was investigated using scanning electron microscopy (LEO model 1430VP) and atomic force microscopy using a NT-MDT SOLVER scanning probe microscope, operating in the intermittent contact mode. A DIANO diffractometer was used to investigate the structural properties of the grown layers by x-ray diffraction. The θ - 2θ scans were obtained using the Bragg–Brentano geometry and Cu target. Optical transmission and reflection were measured using a Perkin Elmer 1600 Fourier Transform spectrometer to determine the optical absorption in the range from 0.8 to 1.6 eV.

3. Results and discussion

The scanning electron micrograph reveals a grain size which varies slowly from about 0.2 μm for 0.25 μm thick samples to about 0.5 μm for samples with thickness above 5 μm. Figure 1(a) shows a scanning electron micrograph of a 1.5 μm thick sample taken at 15 kV with a 20 000 magnification. One can clearly see that grain size distribution is very uniform. Details of sample morphology investigated by atomic force microscopy can be observed in figure 1(b), which shows a 2 μm × 2 μm AFM image of a 2.5 μm thick sample. The image clearly reveals the grain's pyramidal shape with a base width of approximately 0.5 μm.

The x-ray diffraction measurements have revealed that all grown films with thicknesses of above 1 μm, exhibited only the (1 1 1), (3 3 3) and (4 4 4) diffraction peaks, indicating highly textured samples with a preferred [1 1 1] growth orientation. The only factor affecting the film texture was layer thickness. This can be observed in figure 2, which shows the diffraction spectra for two samples grown under the same conditions (growth rate and substrate temperature), but with different thicknesses. The diffraction pattern in figure 2(a), for a 0.25 μm film, shows the (2 2 0), (1 1 1) and (3 1 1) peaks, as expected for a polycrystalline sample, while in the pattern shown in figure 2(b), obtained for a 1.5 μm thick layer, one can observe only the (1 1 1) and (3 3 3) peaks, indicating a highly textured layer. This result indicates that the growth process initiates by the nucleation of islands with all possible orientations, but as the growth proceeds, the [1 1 1] orientation dominates and after the deposition of about 1 μm most of the grains have this orientation. This behaviour has already been

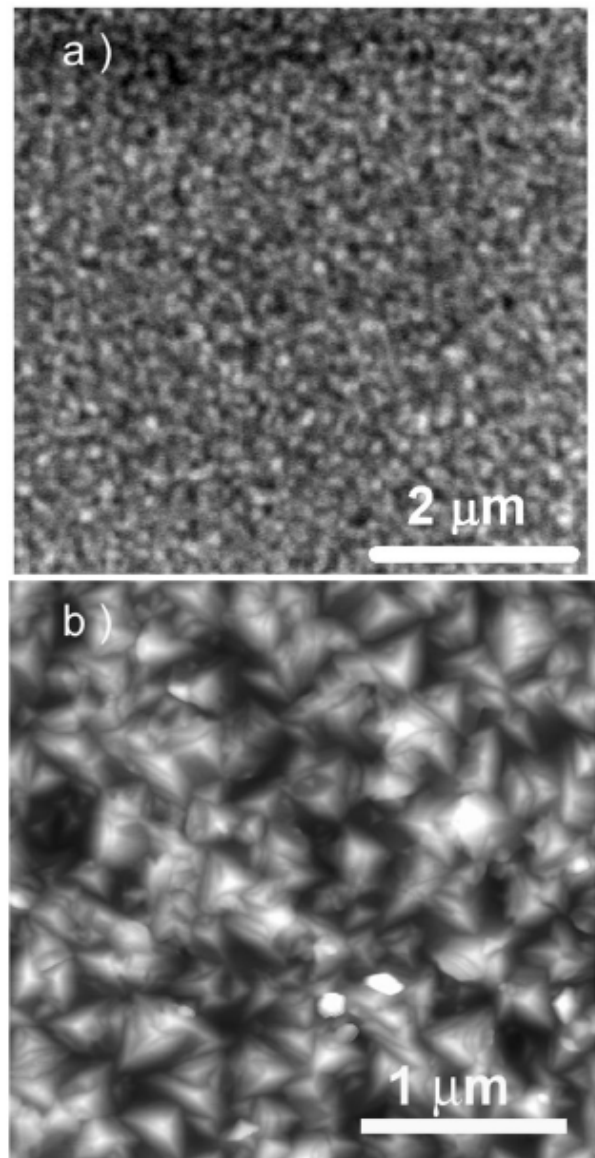


Figure 1. (a) Scanning electron micrograph of a 1.5 μm thick layer. (b) Atomic force microscopy image of a 2.5 μm thick layer.

observed for CdTe layers obtained by other growth techniques, almost independent of substrate material, but in most cases this was observed only for high substrate temperatures, usually above 500 °C. [18]. We have not observed any influence of the substrate temperature in the diffraction spectra of our samples in the investigated range 150–300 °C. The preparation of such highly oriented films at temperatures as low as 150 °C is an advantage of the HWE technique, which has not been reported before.

Using surface profiles obtained with the stylus profiler we have evaluated the sample roughness, determined as the root mean square fluctuation of surface height over a specified length scale, and determined the critical exponents (α and β) for our samples. The roughness (or Hurst) exponent α and the growth exponent β are recognized as important tools to understand the deposition processes and the growth

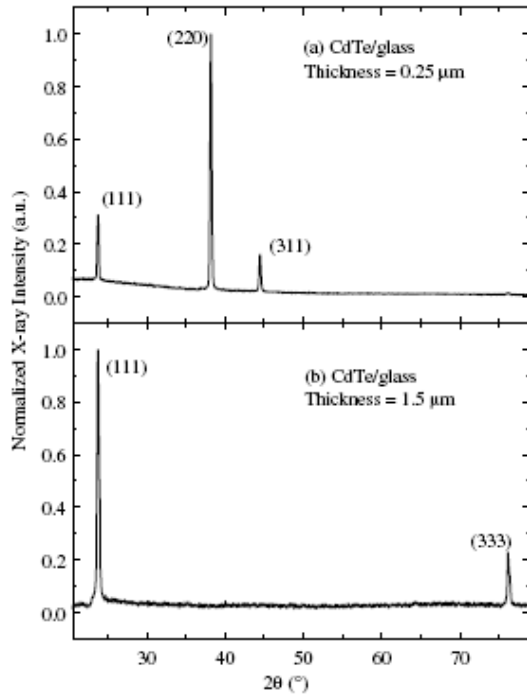


Figure 2. X-ray diffraction of two samples with thicknesses of $0.25 \mu\text{m}$ (a) and $1.5 \mu\text{m}$ (b).

properties of thin films [19]. Details of determination of α and β for these CdTe layers have already been published elsewhere [20]. Figure 3(a) shows the surface roughness as a function of growth time for samples grown at 150°C . This time dependence can be used to evaluate β , equal to 0.39 ± 0.08 , by fitting a power law ($w \sim t^\beta$). For each sample, the roughness has also a power law dependence with length scale (ϵ), which can be used to determine α ($w \sim \epsilon^\alpha$). This behaviour indicates that the CdTe surface has a self-affine character. Figure 3(b) illustrates the determination of $\alpha = 0.67 \pm 0.03$, for a sample with growth time equal to 120 min and a substrate temperature of 290°C . The value of α , measured as a function of sample thickness, is almost constant and is very close to the one predicted by the non-linear MBE growth theory [19] and can be associated with 3D island growth mode [21, 22].

We have observed a very strong dependence of the surface roughness of these layers on growth temperature. However, the observed behaviour is not the one typically expected or predicted by temperature activated growth models, where the increase in temperature should produce smoother surfaces [23]. The roughness of our samples increases with temperature, as can be seen in figure 4. A similar behaviour has been observed, recently by Elsholz *et al* [24], for oxide films grown by magnetron sputtering. A detailed study of the effect of growth temperature on the critical exponents of CdTe films grown by HWE has been published elsewhere [25].

Finally, we have investigated the optical quality of the grown layers. As shown in figure 5, the optical transmission spectra at room temperature were recorded between 0.8 and 1.6 eV. At low energy side, in the transparent region of CdTe, these transmission spectra show interference fringes due to multiple reflection of light at the sample surface and

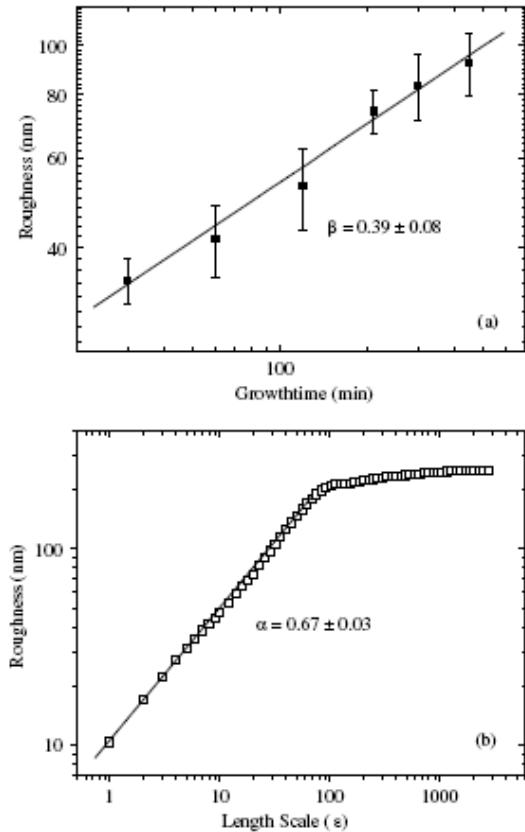


Figure 3. Surface roughness as a function of time for samples grown at 150°C (a) and as a function of length scale ϵ for a sample grown at 290°C and growth time of 120 min (b).

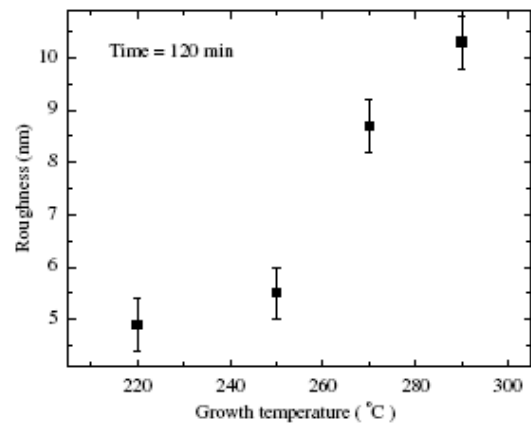


Figure 4. Roughness as a function of growth temperature for samples with the same thickness (growth time of 120 min).

the CdTe/glass interface. The sample thickness is evaluated from the two adjacent minima (or maxima) of the transmission spectra using the relation $d = (\lambda_1 \lambda_2) / (n_2 \lambda_1 - n_1 \lambda_2)$ where n_1 and n_2 are the index of refraction [26] at λ_1 and λ_2 , respectively. From this thickness and the transmission spectra, corrected for the reflection, the absorption spectra $\alpha_{\text{ab}}(h\nu)$ was evaluated using Beer–Lambert's law. In the insert of figure 5 the square

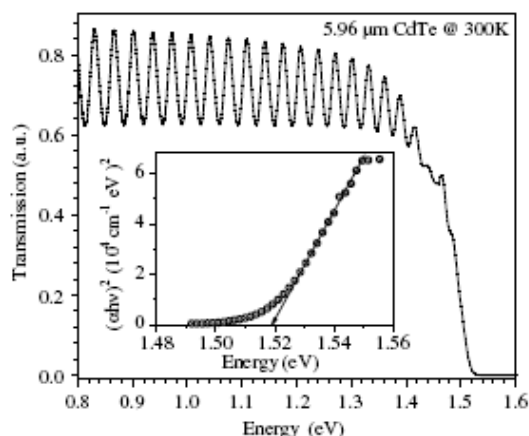


Figure 5. Room temperature optical transmission spectra of 5.9 μm thick CdTe on glass substrate. Inset: plot of square of the absorption coefficient times photon energy, $(\alpha_{ab}h\nu)^2$, against the photon energy, $h\nu$, extrapolated intercept at 1.519 eV.

of the absorption coefficient times photon energy, $(\alpha_{ab}h\nu)^2$, is plotted against the photon energy, $h\nu$, to obtain the band gap from the extrapolated intercept, assuming a direct band gap. The reasonably straight line obtained indicates that the assumption of a direct band gap is correct and the energy at the intercept was found to be 1.519 eV. This value has to be corrected by 9 meV due to exciton binding energy in order to obtain the true optical gap E_g which results to be 1.528 eV, which coincides with the value reported in the literature for bulk CdTe at 300 K [27].

4. Conclusions

CdTe polycrystalline thin films were grown using the HWE technique on glass substrates. All samples produced are highly textured, with preferential orientation in the [111] direction. The degree of preferential orientation increases with layer thickness and for samples thicker than 1 μm no other diffraction peak is observed besides the {111} family. The calculated values of the critical exponents indicate 3D island growth mode. Our results show that roughness increases with growth temperature, a behaviour which is the opposite of that usually expected and indicate the necessity of a detailed study of the effect of temperature. Pronounced interference fringes and a steep onset of the fundamental absorption with direct band gap energy at 1.528 eV, in the transmission spectra, are indications that CdTe layers grown by HWE on amorphous glass substrate have a very good optical quality. The most important result is that such high quality and oriented layers were obtained at a very low growth temperature of 150 $^\circ\text{C}$. Such a low processing temperature opens the possibility for the growth on pre-processed substrates already containing electronic circuits and even on polymer substrates, for the production of hybrid cells.

Acknowledgments

This study has been partially sponsored by CNPq, CAPES and FAPEMIG, through projects and undergraduate scholarships.

References

- [1] Meyers P V and Albright S P 2000 *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **8** 161
- [2] Uda H, Matumoto H, Komatsu Y, Nakano A and Ikegami S 1982 *Proc. of 16th Photovoltaic Specialists Conf. (San Diego, CA, September 1982)* (New York: IEEE) p 801
- [3] Gomez H, Henriquez R, Schrebler R, Cordova R, Ramirez D, Riveros G and Dalchiele E A 2005 *Electrochim. Acta* **50** 1299
- [4] Sridharan M, Narayandass S K and Mangalaraj D 2002 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **13** 471
- [5] Okamoto T, Yamada A and Konagai M 2000 *J. Cryst. Growth* **214-215** 1148
- [6] Gupta A and Compaan A D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 684
- [7] Mora-Seró I, Polop C, Ocal C, Aguiló M and Muñoz-Sanjosé 2003 *J. Cryst. Growth* **275** 60
- [8] Almeida L A, Hirsch L, Martinka M, Boyd P R and Dinan J H 2001 *J. Electron. Mater.* **30** 608
- [9] Wu X, Keane J C, Dhare R G, DeHart C, Albin D S, Duda A, Gessert T A, Asher S, Levi D H and Sheldon P 2001 *Proc. 17th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf., Munich, Germany, October 2001* p 995
- [10] McCandless B E and Sites J R 2002 *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* ed A Luque and S S Hagedus (New York: Wiley) Chap 14, pp 617–52
- [11] Delpierre P *et al* 2007 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **572** 250
- [12] Takahashi T 2005 *Exp. Astron.* **20** 319
- [13] Darabara D G 2006 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **569** 153
- [14] Mathew X, Enriquez J P, Romeu A and Tiwari A N 2004 *Sol. Energy* **77** 831
- [15] Seto S, Yamada S and Suzuki K 2000 *J. Cryst. Growth* **214-215** 5
- [16] Lalev G M, Wang J, Abe S, Masumoto K and Ishiki M 2003 *J. Cryst. Growth* **256** 20
- [17] Ferreira S O, Paiva E C, Fontes G N and Neves B R A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1195
- [18] Saucedo E, Corregidor V, Fornaro L, Cuña A and Dieguez E 2005 *Thin Solid Films* **471** 304
- [19] Barabasi A L and Stanley H E 1995 *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [20] Leal F F, Ferreira S O, Menezes-Sobrinho I L and Faria T E 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 27
- [21] Law D C, Li L, Baergamey M J and Hicks R F 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 508
- [22] Liu Z H, Brown N M D and McKinley A 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 59
- [23] Das Sarma S, Lanczycki C J, Ghaisas S V and Kim J M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 10693
- [24] Elsholz F, Schöll E and Hosenfeld A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4167
- [25] Ferreira S O, Ribeiro I R B, Suela J, Menezes-Sobrinho I L, Ferreira S C Jr and Gonçalves S G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 1
- [26] Marple D T F 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 539
- [27] Broser I, Broser R, Finkenrath H and Galazka U R R 1982 *Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors (Landolt-Börnstein vol 17b)* ed O Madelung (Berlin: Springer) p 457

Referências Bibliográficas

- [1] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov and D. Bimberg, *Epitaxy of Nanostructures*, 1 st edn (Springer, Berlin 2004).
- [2] G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán, J. Vidal-VArramendi, F. Cruz-Gandarilla, M. Hesiquio-Garduño, J. Aguilar-Hernandéz, A. Cruz-Orea, *Thin Solid Films* **387** (2001).
- [3] K. Zanio, *Semiconductors and Semimetals*, 13 th edn. (Academic Press, New York 1978).
- [4] M. A. Herman, W. Richter, H. Sitter, *Epitaxy Physical Principles and Technical Implementation*, 1 st edn. (Springer, Verlag Berlin Heidelberg 2004).
- [5] A. L. Barabasi, H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [6] S. O. Ferreira, I. R. B. Ribeiro, J. Suela, I. L. Menezes-Sobrinho, S. C. Ferreira Jr., S. G. Alves *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006).
- [7] I R. B. Ribeiro, J. Suela, J. E. Oliveira, S. O. Ferreira and P. Motisuke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007).
- [8] Frerichs R, *Phys. Rev.* **72**, (1947) 594-601.
- [9] Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Edited by A. Luque and S. Hegedus (John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49196-9, 2003).
- [10] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 8ª Edição (LTC, Rio de Janeiro, 2006).
- [11] A. S. Gilmore, *Studies of Basic Electronic Properties of CdTe Thin Films and Complete CdTe/CdS Solar Cells*, Dissertação de Doutorado Apresentada a Faculty and the Board of Trustess of the Colorado School of Mines.

- [12] Wu X, Keane J C, Dhare R G, DeHart C, Albin D S, Duda A, Gessert T A, Asher S, Levi D H and Sheddon P 2001 *Proc 17th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf., Munich, Germany, October 2001* p 995.
- [13] J. D. Benson, B. K. Wagner, A. Torabi, and C.J. Summers, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 16 (1986).
- [14] H. Uda, H. Matumoto, Y. Komatsu, A. Nakano and S. Ikegami *Proc. Of 16th Photovoltaic Specialists Conf. (San Diego, CA, September 1982) (New York: IEEE) (1982)* p 801.
- [15] L. M. Guimarães, *Dissertação de Mestrado Apresentada à UFV (2007)*.
- [16] M. Sridharam, S. K. Narayandass and D. Mangalaraj *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **13** 471 (2002).
- [17] T. Okamoto, A. Yamanda and M. Konagai *J. Cryst. Growth* **214-215** 1148 (2000).
- [18] A. Gupta and A. D. Compaan *Appl. Phys. Lett.* **85** 684 (2004).
- [19] I. Mora-Seró, C. Polop, C. Ocal, M. Aguiló and Muñoz-SanJosé *J. Cryst. Growth* **275** 60 (2003).
- [20] L. A. Almeida, L. Hirsch, M. Martinka, P. R. Boyd and J. H. Dinan *J. Electron. Mater.* **30** 608 (2001).
- [21] L. Royer: *Bull. Soc. Franc. Min.* **51**, 7 (1928).
- [22] J. A. Venables, "Introduction to Surface and Thin Film Processes" (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [23] G. Ehrlich, F. G. Hudda: *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1966).
- [24] R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey: *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).
- [25] R. Bis, J. Dixon, G. Lowney, *Vacuum Sci. Technol.*, **9**, (1972), 226.
- [26] D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics – 79th Edition 1998-1999" (CRC-Press, Washington, 1998).
- [27] Kurt J. Lesker Company, "Catalog 6 – Vacuum Products", Technical Tables 24.
- [28] J. Feder; *Fractal* (Plenum Press, New York, 1988).

- [29] G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galín, J. Vidal-Varramendi, F. Cruz-Gandarilha, M. Hesiquio-Garduño, J. Aguilar-Hernández, and A. Cruz-Orea, *Thin Solid Films* **387**, 50 (2001).
- [30] J. M. Kim e J. M. Kosterlitz, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2289 (1989).
- [31] S. G. Alves, *Leis de Escala e Crossovers em Modelos de Crescimento*, Tese de Doutorado (UFMG), 2006.
- [32] F. Family e T. Vicsek, *J. Phys. A* **18**, L75 (1985).
- [33] D. E. Wolf and J. Villain, "Growth with surface diffusion," *Europhys. Lett.* **13**, 389-394 (1990).
- [34] Juan M. López and Jean Schmittbuhl, *Phys. Rev. E* **57**, 6405 (1998).
- [35] José J. Ramasco, Juan M. López and Miguel A. Rodríguez, *Phys. Rev. Lett.* **2199** (2000).
- [36] Juan M. López, Mario Castro and Rafael Gallego, *Phys. Rev. Lett.* **166103** (2005).
- [37] Manual de Instrução do XP Series Stylus Profiler, Copyright 2001.
- [38] F. F. Leal, S. O. Ferreira, I. L. Menezes-Sobrinho and T. E. Faria *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 27-32.
- [39] F. F. Leal, Dissertação de Mestrado Apresentada à UFV (2005)
- [40] J. H. Lee, D. G. Lim, J. S. Yi, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **75** (2003) 235-242.
- [41] S. Das Sarma, C. J. Lanczycki, S. V. Ghaisas, and J. M. Kim, *Phys. Rev. B* **49**. 10693 (1994).
- [42] H. J. Ernst, F. Fabre, R. Folkers, and J. Lapujoulade, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 112 (1994).
- [43] J. Krug, M. Plischke, and M. Seigert, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3271 (1993).
- [44] Z. Zhang, *Phys. Rev. B* **48**, 4972 (1993).
- [45] Z. J. Liu and Y. G. Shen, *Surf. Sci.* **595**, 20 (2005).
- [46] F. Elsoholz, E. Schöll, and A. Hosenfeld, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4167 (2004).

- [47] D. C. Law, L. Li, M. J. Beergeamey, and R. F. Hicks, *J. Appl. Phys.* **88**, 508 (2000).
- [48] Z. H. Liu, N. M. D. Brown, and A. Mckinley, *J. Phys.: Condes. Matter* **9**, 59 (1997).