

MARIELLE HOALLE MOREIRA BENEVIDES LAGE

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE
CdMnTe**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

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

T

L174c
2013

Lage, Marielle Hoalle Moreira Benevides, 1988-
Crescimento e caracterização de pontos quânticos de
CdMmTe / Marielle Hoalle Moreira Benevides Lage. – Viçosa,
MG, 2013.
x, 43f. : il. (algumas color.) ; 29cm.

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 42-44

1. Epitaxia. 2. Semicondutores. 3. Manganês. 4. Silício.
5. Microscopia de força atômica. 6. Raios X – Difração.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física.
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 530.41

MARIELLE HOALLE MOREIRA BENEVIDES LAGE

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CdMnTe

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: 06 de março de 2013

Maximiliano Delany Martins

Maximiliano Luis Munford

Sukarno Olavo Ferreira
(Orientador)

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Chegou uma das horas mais gratificantes, a de agradecer e prestar as homenagens aos que contribuíram para essa conquista. Primeiramente à Deus que me deu força nos momentos de dificuldade, tranquilidade nas atribulações, saúde para desfrutar das boas coisas da vida e principalmente por me cercar de pessoas maravilhosas.

Dentre essas pessoas a minha família que sempre com palavras de conforto me deu força para seguir e acreditou no meu potencial, meus avós Plínio e Anacélia, minha mãe Márcia, meu irmão Plínio, minhas tias e primos.

Os meus amigos da física, principalmente Aline, Angélica, Tatiane, Isnard, Priscila, Ronan, Davidson, Eduardo e Anderson pelos momentos de estudos e conversas na sala 214 que me engrandeceram em conhecimento e contribuíram para a minha felicidade dia após dia. As amigas de república que sempre estiveram por perto apoiando e cuidando nos momentos difíceis. Aos demais amigos que estiveram presentes nesses dois anos maravilhosos, perto ou longe, Amana, Lorena, Fernanda, Bruna, Lídia e Thanmara.

Ao Sukarno, meu orientador, que com muita calma me acompanhou auxiliando em todos os momentos, sempre com boa vontade e com um tempinho para mim. A professora Andreza por revisar o meu texto com muita calma e atenção. Ao professor Angelo pela disponibilidade e contribuição no trabalho realizado. Aos demais professores do departamento de física que contribuíram para a construção do meu conhecimento.

Aos funcionários do departamento de física, que estiveram sempre à disposição para ajudar a qualquer hora ou situação, o meu grande obrigada a: Lauriete, Neuzinha, Lúcia, Marcos e Samuel.

À CAPES, FAPEMIG, ao CNPq e LNLS pelo apoio financeiro e/ou material.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Materiais depositados	3
2.1.1 Telureto de Cádmio e Manganês (CdTe e CdMnTe).....	3
2.2 Epitaxia por feixe molecular	4
2.3 Modos de crescimento de pontos quânticos epitaxiais.....	7
2.4 Técnicas de caracterização	8
2.4.1 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	8
2.4.2 Difração de raios-X	10
3 MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 Produção das amostras	18
3.2 Caracterização das amostras.....	23
3.2.1 Microscopia de Força Atômica	23
3.2.2 Difração de raios-X de alta resolução	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1 Calibração do forno do substrato.....	28
4.2 Caracterização das amostras.....	29
4.2.1 Medidas de AFM	29
4.2.2 Medidas de difração de raios-X	31
4.2.3 Mapas da rede recíproca.....	34

4.2.4	Resultados dos ajustes em Mathcad.....	38
5	CONCLUSÃO	42
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Disposição dos elementos químicos das colunas 2B, 3A, 4A, 5A e 6A na tabela periódica [10].....	5
Figura 2.2 – Ilustração do interior de uma câmara de crescimento típica de um sistema de epitaxia por feixes moleculares [12]	6
Figura 2.3 – Processos cinéticos de superfície que podem ocorrer durante o crescimento epitaxial.....	6
Figura 2.4 – Modos de crescimento de ilhas epitaxiais: (a) Stranski-Krastanov, (b) Volmer-Weber [12].....	7
Figura 2.5 – Esquema de operação de um sistema típico de Microscopia de Força Atômica[16]	9
Figura 2.6 - Relação entre a força de interação e distância ponta-amostra para os três modos básicos de operação do AFM	9
Figura 2.7 - Representação esquemática do fenômeno de difração de raios-X em planos cristalinos [20]	11
Figura 2.8 - Condição de interferência construtiva para espalhamento atômico [21]	12
Figura 2.9 - Modelo de cristal em forma de paralelepípedo [21]	13
Figura 2.10 - Influência do tamanho dos cristais nos picos de difração de raios-X para diferentes valores de N: (a) N=10, (b) N=20 e (c) N=10000 [21].....	14
Figura 2.11 - Influência da forma do cristal nos picos de difração de raios-X ao considerar apenas um cristal de cada tipo (mesmo tamanho) [21]	14
Figura 2.12 - Arranjo esquemático da varredura θ -2 θ simétrica [21].....	15
Figura 2.13 - Arranjo esquemático da varredura ω -2 θ assimétrica [21].....	16
Figura 2.14 - Regiões da rede recíproca que podem ser estudadas por cada tipo de varredura	17
Figura 3.1 - (a) esquema e (b) foto do porta-substrato.....	18
Figura 3.2 – (a) Esquema, (b) fotografia do sistema de MBE utilizado para o crescimento das amostras. Tanto no esquema quanto na fotografia os números indicados correspondem a: 1) câmara de crescimento, 2) câmara de introdução, 3) bomba turbo molecular, 4) bomba mecânica, 5) bomba iônica e 6) guia metálica....	19

Figura 3.3 - Esquema da câmara de crescimento. Os números indicados correspondem a: 1) forno do substrato, 2) célula de efusão, 3) obturador da célula de efusão [22].....	20
Figura 3.4 - Foto do Microscópio de Força Atômica utilizado neste trabalho [23]..	23
Figura 3.5 - Esquema da linha de luz XRD2 do LNLS [24].....	24
Figura 3.6 - Goniômetro da marca HUBER que compõe a linha XRD2 do LNLS, em: (1) a saída do feixe incidente, (2) o detector, (3) o braço 2θ e (4) a cabeça goniométrica [25]	25
Figura 3.7 - Representação esquemática do difratômetro da linha XRD2 do LNLS [24]	25
Figura 3.8 - Intensidades simuladas para 3 amostras estudadas neste trabalho, contendo nano-cristais de diferentes tamanhos. As linhas azuis pontilhadas mostram o resultado somente da simulação da difração dos nano-cristais com um tamanho médio L uma distribuição de tamanho σ (Equação 3.1). A linha verde pontilhada é uma simulação de um cristal semi-infinito (substrato) utilizado como <i>background</i> inhomogêneo para todas as curvas (vista em detalhe apenas para a simulação inferior). As linhas vermelhas contínuas são o resultado da soma do espalhamento do substrato e dos nano-cristais para cada caso.....	27
Figura 4.1 - Relação entre temperatura no porta substrato e a temperatura do forno do substrato	28
Figura 4.2 – Imagens de microscopia de força atômica da amostra B4.....	29
Figura 4.3 – Imagens de AFM das amostras B2 e B4, cujos tempos de crescimento são 5 e 20min, respectivamente	30
Figura 4.4 – Imagens de AFM das amostras A1, B1 e C1.....	30
Figura 4.5 – Resultados normalizados da difração de raios-x das amostras A2, B2, C2	31
Figura 4.6 – Resultados normalizados da difração de raios-x das amostras A3, B3, C3	32
Figura 4.7 - Resultado normalizado da difração de raios-x das amostras C2, C3, C4	33
Figura 4.8 – Resultado da difração de raios-X das amostras D0 e D1, em (b) as curvas normalizadas	33

Figura 4.9 – Resultados normalizados da difração de raios-x das amostras D1, D2, C4 e D3	34
Figura 4.10 – Componentes do vetor transferência de momento	35
Figura 4.11 - Mapa da rede recíproca da amostra A2	36
Figura 4.12 - Mapas da rede recíproca das amostras A2 e A3.....	36
Figura 4.13 - Mapas da rede recíproca das amostras B4 e C4	37
Figura 4.14 - Mapas da rede recíproca das amostras D0 e D3.....	37
Figura 4.15 - Relação entre o tempo de crescimento e o tamanho médio dos pontos quânticos para o Grupo A	39
Figura 4.16 - Relação entre o tempo de crescimento e o tamanho médio dos pontos quânticos para o Grupo C.....	39
Figura 4.17 - Relação entre o tempo de crescimento e σ/L para o Grupo C.....	40
Figura 4.18 - Relação entre a temperatura do substrato e σ/L para as amostras A3, B3 e C3.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Parâmetros de crescimento das amostras do Grupo A cuja temperatura do substrato foi de 250°C.....	21
Tabela 3.2 - Parâmetros de crescimento das amostras do Grupo B cuja temperatura do substrato foi de 300°C.....	22
Tabela 3.3 - Parâmetros de crescimento das amostras do Grupo C cuja temperatura do substrato foi de 350°C.....	22
Tabela 3.4 - Parâmetros de crescimento das amostras dos grupo C e D cuja temperatura do substrato foi de 350°C e o tempo de crescimento 20 minutos.....	22
Tabela 4.1 - Resultados encontrados para as amostras do grupo A, com temperatura do substrato de 250°C.	38
Tabela 4.2 - Resultados encontrados para as amostras do grupo C, com temperatura do substrato de 350°C.	38

RESUMO

LAGE, Marielle Hoalle Moreira Benevides, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março 2013. **Crescimento e caracterização de pontos quânticos de CdMnTe.** Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Coorientadores: Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira e Andreza Germana da Silva Subtil.

Na última década, tem-se estudado com grande interesse o crescimento de pontos quânticos com o intuito de conhecer mais sobre a física básica do confinamento zero dimensional e também devido a sua aplicação em dispositivos óptico-eletrônicos. Os níveis de energia podem ser controlados mudando o tamanho, a forma e o material utilizado, sendo assim a morfologia do ponto quântico desempenha um papel importante na determinação das propriedades ópticas do material estudado. Neste trabalho foi utilizada a técnica de crescimento epitaxial por feixe molecular (MBE) para a produção de pontos quânticos do semicondutor magnético diluído CdMnTe sobre substratos de silício (111). Para a produção das amostras, foram variados a temperatura do substrato, o tempo de crescimento e concentração de manganês. As propriedades morfológicas e estruturais das amostras foram analisadas através de Microscopia de Força Atômica (AFM) no Laboratório Nacional de Nanotecnologia, e através de difração de raios-x utilizando a linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Os resultados mostraram que a temperatura do substrato influencia na dispersão de tamanhos das ilhas, o tempo de crescimento altera o tamanho e a qualidade e a concentração de manganês influencia principalmente a qualidade dos pontos quânticos.

ABSTRACT

LAGE, Marielle Hoalle Moreira Benevides, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2013. **Growth and characterization of CdMnTe quantum dots.** Adviser: Sukarno Olavo Ferreira. Co-advisers: Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira and Andreza Germana da Silva Subtil.

In the last decade, the growth of quantum dots has been studied with great interest in order to learn more about the basic physics of zero dimensional confinement and also due to their application in optoelectronic devices. The quantum dot energy levels can be controlled by changing the size, shape and material used, therefore its morphology plays an important role in determination of optical and electronic properties. In this study we used the molecular beam epitaxial technique (MBE) for producing CdMnTe quantum dots on silicon (111) substrates. To produce the samples, substrate temperature, growth time and manganese concentration were varied. The morphological and structural properties of the samples were analyzed by Atomic Force Microscopy (AFM) at the Laboratório Nacional de Nanotecnologia and by x-ray diffraction using the XRD2 beam line of the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), in Campinas. The results showed that the substrate temperature influences the size dispersion of the islands, the growth time changes the size and the quality and the concentration of manganese affects mainly the quality of the quantum dots.

1 INTRODUÇÃO

O estudo de pontos quânticos tem como intuito, principalmente, aprofundar o conhecimento sobre a física básica do confinamento zero dimensional e desenvolver materiais para aplicação em opto-eletrônica [1]. O confinamento nessas estruturas é imposto em todas as três direções espaciais, resultando em um espectro discreto de níveis de energia, similar ao de átomo ou molécula. Pode-se, portanto, pensar em pontos quânticos como átomos artificiais, que, em princípio, diferente dos átomos, podem ser modificados para ter um determinado espectro de níveis de energia, o que caracteriza a grande vantagem de se estudar tais partículas [2].

Os modos de crescimento para a fabricação de pontos quânticos ou ilhas por epitaxia dependem fundamentalmente da natureza da interface entre o substrato e o material que se pretende obter. Para os compostos II-VI (da tabela periódica) crescidos sobre substratos de silício (Si) o modo de crescimento observado experimentalmente é conhecido como Volmer-Weber. Em tal modo, ilhas tridimensionais são formadas imediatamente após a nucleação, sem a formação de uma camada de molhamento [3].

Além de suas propriedades intrínsecas, os compostos II-VI permitem facilmente a incorporação de elementos magnéticos sem deteriorar a qualidade óptica. Em nanoestruturas de semicondutores, ao incorporar elementos magnéticos, novos fenômenos podem ser esperados devido à combinação do confinamento quântico e a interação de troca, tal como modificações nas propriedades magnéticas [4].

Os níveis de energia podem ser controlados ao mudar o tamanho, tipo de material utilizado e a forma do ponto quântico, portanto, a morfologia desempenha um papel importante na determinação das propriedades ópticas das partículas estudadas.

No presente trabalho, foram crescidos e caracterizados pontos quânticos de telureto de cádmio (CdTe) e telureto de cádmio com manganês (CdMnTe). A técnica utilizada para o crescimento foi a Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE). As amostras foram caracterizadas por meio da Microscopia de Força Atômica (AFM) e difração de raios-X de alta resolução.

A dissertação está distribuída da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica contendo o embasamento teórico necessário para o entendimento do trabalho realizado, no capítulo 3 pode-se encontrar os materiais e métodos utilizados para a produção e caracterização dos pontos quânticos, no capítulo 4 tem-se a apresentação dos resultados e as discussões dos mesmos, no capítulo 5 as conclusões obtidas e no capítulo 6 estão dispostas as referências bibliográficas que foram base para a realização do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão discutidos os pontos importantes do trabalho como os materiais utilizados, a técnica de crescimento e as técnicas de caracterização.

2.1 Materiais depositados

2.1.1 Telureto de Cádmio e Manganês (CdTe e CdMnTe)

O CdTe é um composto químico do grupo II-VI formado de cádmio e telúrio com uma estrutura cristalina cúbica. Na sua forma cristalina é um semicondutor e possui parâmetro de rede a igual a 6,481 Å. Como um material congruente o CdTe não se dissocia ao evaporar. O composto apresenta uma estrutura de bandas com *gap* direto, isso significa que o mínimo da banda de condução coincide com o máximo da banda de valência, tornando-o um eficiente emissor de luz [5].

O CdMnTe é um semicondutor magnético diluído usado em isoladores ópticos, células solares, lasers, detectores de infravermelhos e é um material potencial para detectores de raio gama [6],[7]. O CdMnTe apresenta uma concentração uniforme de Mn em CdTe devido ao fato de que o coeficiente de segregação de Mn em CdTe é quase igual a um em todas as direções. Tal característica intrínseca do composto melhora o rendimento dos cristais e adéqua-os ao uso em detectores.

A concentração de manganês, x , presente no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ altera o parâmetro de rede a do cristal conforme a equação 2.1 [8]:

$$a = (6,482 - 0,150x) \text{ (Å)}. \quad (2.1)$$

Existe também uma relação da energia do *gap* (E_g), com a concentração de manganês, sendo que esta varia linearmente com (x). À temperatura ambiente, esses parâmetros estão relacionados de acordo com a Equação 2.2 [9]:

$$E_g(x) = 1,510 + 1,303x \text{ (eV)}. \quad (2.2)$$

Propriedades importantes tais como a morfologia e estrutura cristalina podem ser estudadas no caso de pontos quânticos, com o objetivo compreender os processos de incorporação de Mn em CdTe.

2.2 Epitaxia por feixe molecular

A técnica de epitaxia por feixe molecular começou a ser desenvolvida no início dos anos 70 e ao longo dos anos tornou-se essencial para a pesquisa e o desenvolvimento de dispositivos semicondutores de alta qualidade. O termo epitaxia é derivado da palavra grega *epitaxis* (*epi* = sobre, *taxis* = arranjo) e designa, portanto, o crescimento de um cristal, que possuirá a mesma estrutura cristalina do material sobre o qual está sendo crescido (substrato) [10].

Molecular Beam Epitaxy (MBE), ou em português, Epitaxia por Feixe Molecular, é uma técnica de crescimento epitaxial de camadas num ambiente de ultra-alto-vácuo ($\approx 10^{-10}$ Torr, ou seja, 10^{13} vezes menor que a pressão atmosférica). Tal técnica promove crescimento de camadas com elevada qualidade, o que permite um controle da espessura, dopagem e composição das diferentes camadas com grande precisão. O ambiente de ultra-alto vácuo assegura a integridade dos feixes incidentes (provenientes das células de efusão) durante o crescimento e limita os níveis de impurezas não intencionais que eventualmente possam ser incorporadas nas amostras durante o processo de formação do filme [10].

O excelente controle da espessura, composição e dopagem na escala atômica oferecido por essa técnica permitiu o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos exemplificada pelos transistores de alta mobilidade eletrônica, lasers de poços quânticos e diodos de tunelamento ressonante. Além de contribuir para o estudo de importantes propriedades presentes nos nanomateriais crescidos a partir da mesma [11].

O crescimento epitaxial apresenta a capacidade de produzir estruturas semicondutoras artificiais que apresentam uma excelente qualidade cristalina. Atualmente uma grande gama de compostos das famílias III-V, II-VI e IV-IV (Figura 2.1), além de outros, são objetos de inúmeros estudos na área de dispositivos semicondutores como por exemplo: GaAs (arseneto de gálio), InAs (arseneto de índio), InP (fosfeto de índio), GaN (nitreto de gálio), CdTe (teruleto de cádmio), bem como as

ligas ternárias (InGaAs, AlGaAs, InGaN, etc.) e quaternárias (AlGaAsP, InGaAsP, etc.) destes compostos.

	3A	4A	5A	6A
	5 B Boro	6 C Carbono	7 N Nitrogênio	8 O Oxigênio
	13 Al Alumínio	14 Si Silício	15 P Fósforo	16 S Enxofre
2B				
30 Zn Zinco	31 Ga Gálio	32 Ge Germanio	33 As Arsênio	34 Se Selênio
48 Cd Cádmio	49 In Índio	50 Sn Estanho	51 Sb Antimônio	52 Te Telúrio
80 Hg Mercúrio	81 Tl Tálio	82 Pb Chumbo	83 Bi Bismuto	84 Po Polônio

Figura 2.1 - Disposição dos elementos químicos das colunas 2B, 3A, 4A, 5A e 6A na tabela periódica [10]

A Figura 2.2 ilustra uma câmara de crescimento típica de um sistema MBE. Dentro das células de efusão ficam os elementos químicos (Ga, In, Al, As, por exemplo) que são aquecidos em temperaturas específicas. Em frente às células está o porta-substrato que recebe os feixes moleculares provenientes das células de efusão. Os obturadores podem interromper os fluxos sobre a superfície do substrato a qualquer momento [11].

Acoplada à câmara de crescimento há sempre uma câmara de introdução que se faz necessária, para que não haja quebra do vácuo a cada troca de substrato. Com o intuito de que a câmara de crescimento esteja a uma pressão da ordem de 10^{-10} Torr, é feito um vácuo primário na câmara de introdução por meio de bombas mecânica e turbo molecular e em seguida, normalmente com o auxílio de uma bomba iônica e das painéis criogênicas a pressão é reduzida até o valor desejado [10].

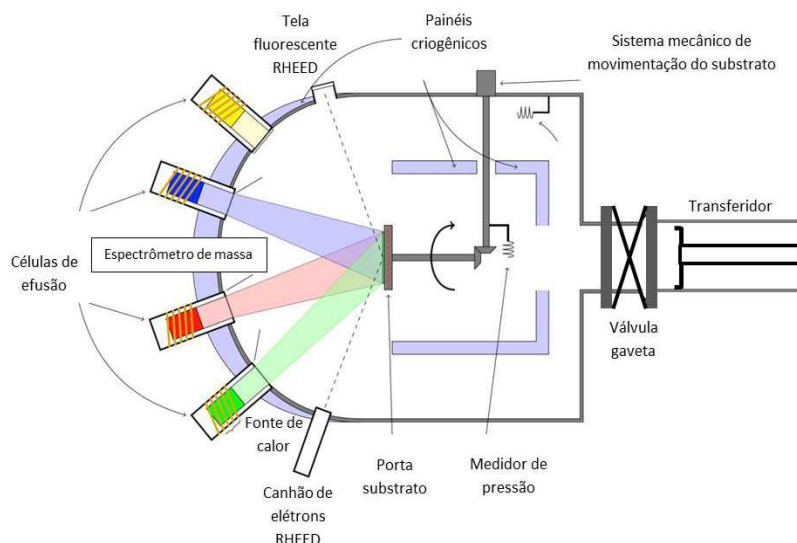


Figura 2.2 – Ilustração do interior de uma câmara de crescimento típica de um sistema de epitaxia por feixes moleculares [12]

No processo de crescimento por MBE, o substrato e todas as espécies químicas dirigidas à sua superfície podem estar em diferentes temperaturas. Seria esperado, portanto, que a formação de um filme sempre ocorresse fora do equilíbrio termodinâmico. Por outro lado, apesar das diferenças iniciais de temperatura, a formação do material cristalino é precedida por um número imenso de processos cinéticos de superfície que podem promover a acomodação térmica das espécies. Tais processos podem ser observados na Figura 2.3.

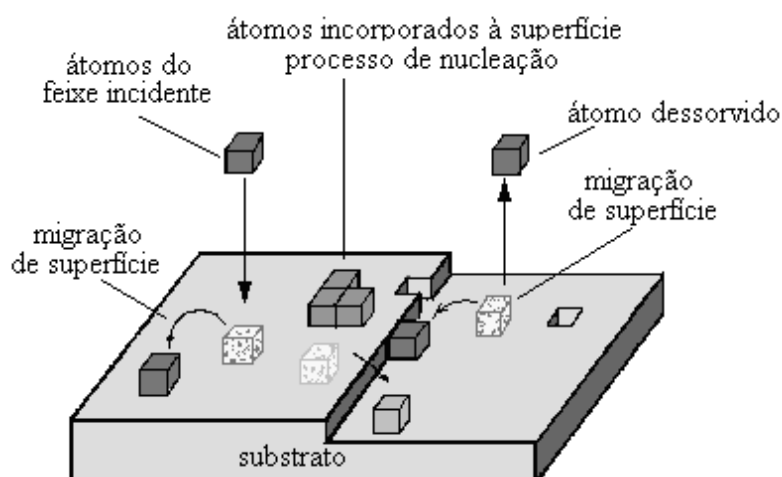


Figura 2.3 – Processos cinéticos de superfície que podem ocorrer durante o crescimento epitaxial

Os átomos e moléculas adsorvidos sobre o substrato podem trocar energia entre si e com a superfície, aproximando o sistema do equilíbrio termodinâmico e só então serem incorporados, já as espécies não incorporadas na rede cristalina podem ser desorvidas [10].

A eficiência com a qual os processos cinéticos (adsorções física e química, dissociação de espécies moleculares e migração) podem aproximar o sistema do equilíbrio depende das condições de crescimento, tais como temperatura das fontes, temperatura do substrato e também da natureza do sistema (tipo de substrato, orientação do substrato, acordo do parâmetro de rede entre o substrato e o material em crescimento). Crescimentos sob condições distintas implicam diferenças relevantes nas taxas dos processos cinéticos envolvidos e, desse modo, tendem a resultar em diferenças significativas quanto à topografia e composição química [10].

2.3 Modos de crescimento de pontos quânticos epitaxiais

Para a fabricação de pontos quânticos ou ilhas por epitaxia, o modo de crescimento mais utilizado é o Stranski-Krastanov. Nesse caso, o crescimento se inicia com uma camada bidimensional formada por uma ou mais monocamadas, conhecida como camada de molhamento (*wetting layer*) e após a atingir uma espessura crítica, torna-se energeticamente desfavorável o crescimento por camada e então se formam as ilhas tridimensionais, conforme a Figura 2.4a 43[12].

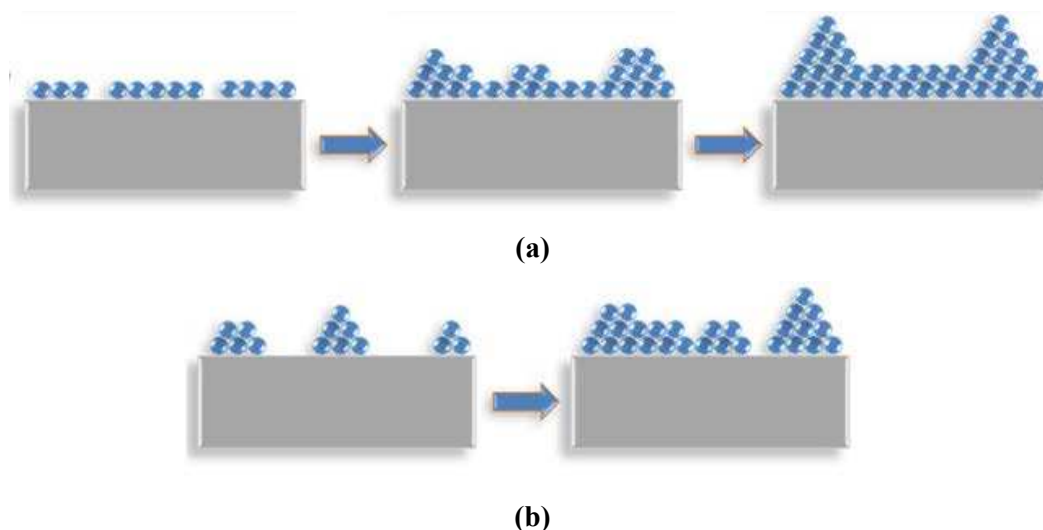


Figura 2.4 – Modos de crescimento de ilhas epitaxiais: (a) Stranski-Krastanov, (b) Volmer-Weber [12]

Outro modo de crescimento que pode ser usado para a produção de pontos quânticos é o modo Volmer-Weber (Figura 2.4b), no qual devido à natureza da interface entre o substrato e o material que se pretende obter, ilhas tridimensionais são formadas imediatamente após a nucleação, sem a formação da camada de molhamento. Este tipo de crescimento ocorre quando os átomos ou moléculas a serem depositadas são mais fortemente ligados uns aos outros do que com o material do substrato. No caso do CdTe e CdMnTe crescidos sobre silício, este é o modo de crescimento observado experimentalmente [12].

2.4 Técnicas de caracterização

Com o intuito de estudar as propriedades dos materiais, diferentes técnicas de caracterização podem ser utilizadas, a escolha depende do parâmetro a ser estudado.

2.4.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Existem varias técnicas para observação de detalhes ampliados de superfícies, dentre elas a que mais se adequa ao estudo feito neste trabalho é a microscopia de varredura por sonda. O primeiro tipo de microscópio por sonda desenvolvido foi o Microscópio de Tunelamento (STM) em 1981 por Binnig e Rohrer. Em 1986, Binnig, Quate e Gerber propuseram um novo microscópio para superar a deficiência do microscópio de tunelamento, que consistia na necessidade da condutividade da amostra. Esse novo microscópio ao invés de medir corrente elétrica, mediria forças em escala atômica[14].

A partir daí, filmes orgânicos frágeis como Langmuir-Blodgett (LB), biomoléculas, cerâmicas, polímeros e vidros foram então alvos de análises por microscopia de força atômica (AFM). O princípio fundamental da técnica é a medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (chamada comumente de ponta) e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. Há um grande número de modos possíveis de produzir imagens, devido às diferentes interações em função da distância entre a ponta e a

amostra, assim como ao esquema de detecção utilizado. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer.

A Figura 2.5 mostra um diagrama representativo dos principais componentes de um microscópio de força atômica. Na figura observa-se uma ponta acoplada a uma mola do tipo plana, denominada cantilever. Em resposta à força de interação entre a ponta e a superfície da amostra o cantilever é defletido, e, conseqüentemente, o feixe de laser. Por meio de tal deflexão que é medida pelos fotodetectores, é acionado o sistema de retroalimentação que permite a construção das imagens.

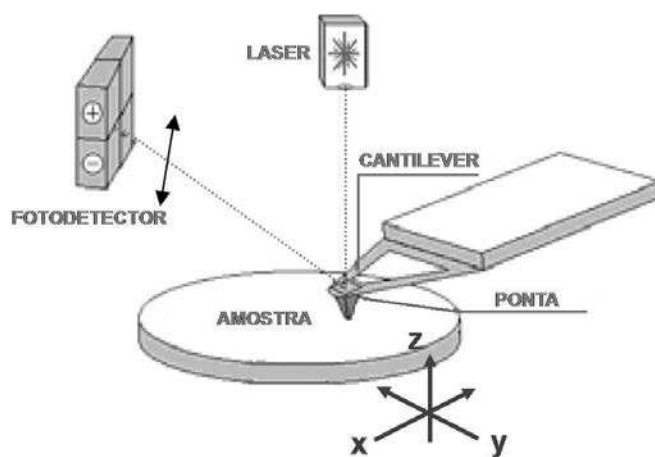


Figura 2.5 – Esquema de operação de um sistema típico de Microscopia de Força Atômica[16]

Para entender o funcionamento de um AFM devemos ter conhecimento das forças que agem a distâncias muito pequenas, que são o princípio que este microscópio utiliza para funcionar. Na Figura 2.6, estão representadas as forças que agem entre a ponteira e a amostra em função da distância que as separa.

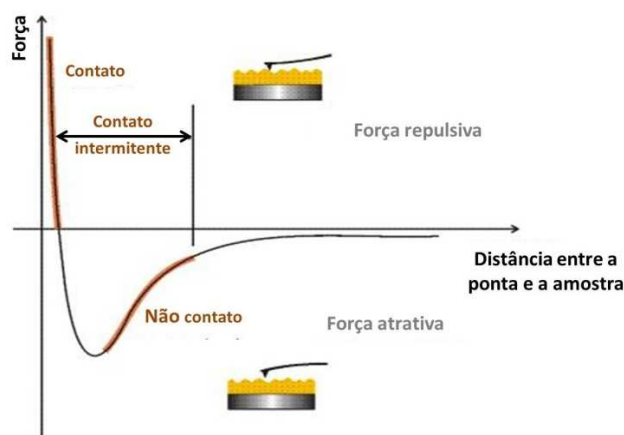


Figura 2.6 - Relação entre a força de interação e distância ponta-amostra para os três modos básicos de operação do AFM

Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstroms (da ordem da distância característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar. Na Figura 2.6 pode-se observar os três tipos de varreduras, que dependem exclusivamente da distância entre ponta-amostra. [15].

2.4.2 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X é amplamente utilizada na caracterização estrutural de diversos materiais, amorfos ou cristalinos, nanoestruturados ou em forma *bulk*. Seu uso no estudo de nanoestruturas tem se tornado mais relevante com a utilização de fontes de radiação sincrotron, capazes de produzir maior fluxo de fótons [17].

2.4.2.1 Princípios básicos

Uma das maneiras de entender o fenômeno da difração de raios-X por um cristal é supor que um feixe paralelo ao incidir em uma amostra mono- ou policristalina é espalhado por planos de átomos organizados em um empacotamento cristalino. Para cada um destes planos haverá interferência construtiva quando o ângulo que o feixe incidente faz com um determinado plano cristalino satisfizer a lei de Bragg [18]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda. \quad (2.3)$$

Para especificar cada plano de um cristal estudado convencionou-se utilizar os índices de Miller (hkl). Assim, d_{hkl} é a distância interplanar de uma família de planos cristalinos definidos pelos índices de Miller, λ é o comprimento de onda do feixe incidente e θ o ângulo entre o feixe de raios-X incidente e os planos cristalinos [18], conforme ilustrado na Figura 2.7.

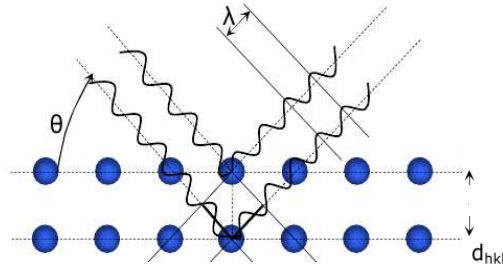


Figura 2.7 - Representação esquemática do fenômeno de difração de raios-X em planos cristalinos [20]

No caso de um cristal cúbico, a distância interplanar está relacionada ao parâmetro de rede a do cristal, segundo a Equação 2.4 [18]:

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

O parâmetro de rede define o tamanho da célula unitária em um cristal. No caso mais geral, pode-se definir a posição de um ponto da rede tridimensional conforme a Equação 2.5 [18]:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.5)$$

onde a_1, a_2, a_3 são os vetores que definem a célula unitária e n_1, n_2, n_3 são números inteiros.

Para a interpretação dos padrões de difração correspondentes às estruturas cristalinas é útil introduzir o conceito de espaço recíproco. A orientação dos planos cristalinos, assim como seu espaçamento podem ser estudados por meio de um vetor da rede recíproca G_{hkl} definido pela Equação 2.6:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.6)$$

onde $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ são os vetores que definem a rede recíproca e h, k, l são os índices de Miller. Os vetores $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ estão relacionados aos vetores da rede real $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ através da Equação 2.7:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi \cdot \vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \text{ e } \vec{b}_3 = \frac{2\pi \cdot \vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.7)$$

O vetor da rede recíproca $\vec{G}_{hkl}$ é perpendicular ao plano definido pelos índices de Miller e o módulo de $\vec{G}_{hkl}$ está relacionado à distância interplanar d_{hkl} , conforme a Equação 2.8:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}. \quad (2.8)$$

A lei de Bragg permite determinar apenas o ângulo de incidência para o qual ocorre interferência construtiva devido à determinada família de planos cristalinos, mas não fornece informação sobre a intensidade da radiação difratada. A formulação de Laue permite o cálculo da intensidade através da soma da intensidade espalhada por cada átomo individualmente. Segundo tal formulação haverá interferência construtiva sempre que a diferença entre vetor de onda incidente, $\vec{k}$, e o vetor de onda espalhado, $\vec{k}'$, ($\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$, chamado de vetor transferência de momento) for um vetor da rede recíproca $\vec{G}_{hkl}$ [18], como mostrado na Figura 2.8.

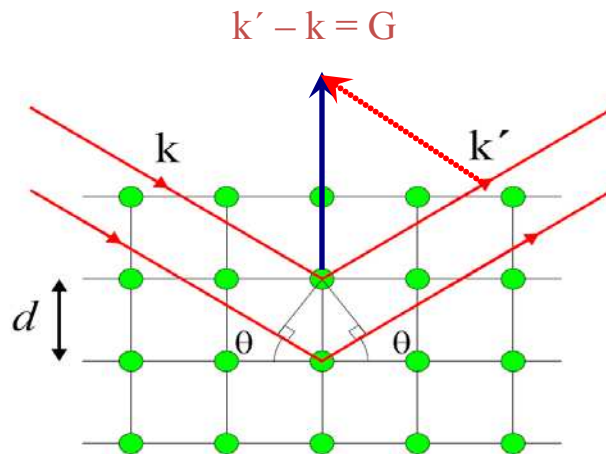


Figura 2.8 - Condição de interferência construtiva para espalhamento atômico [21]

Experimentalmente mede-se a intensidade de raios-X espalhada, que é proporcional ao quadrado do campo elétrico, sendo esse calculado somando-se o campo elétrico espalhado por cada um dos átomos do cristal. Para um cristal em forma de paralelepípedo com limites N_1a_1 , N_2a_2 , N_3a_3 paralelos aos eixos cristalinis a_1 , a_2 , a_3 conforme a Figura 2.9, onde N_1 , N_2 , N_3 são os números de células unitárias nas direções a_1 , a_2 e a_3 respectivamente.

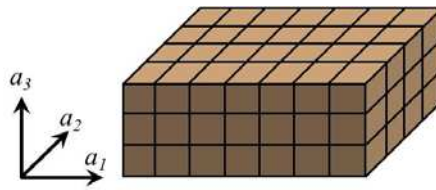


Figura 2.9 - Modelo de cristal em forma de paralelepípedo [21]

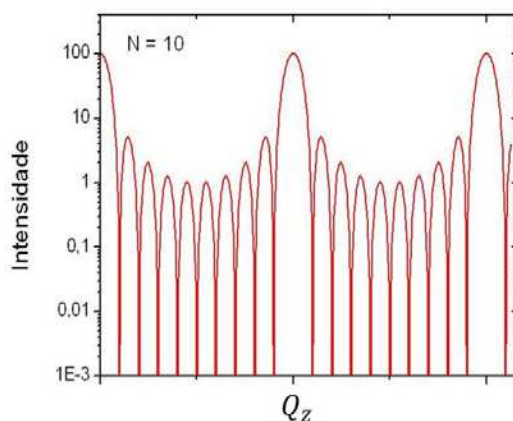
Na Equação 2.9 para o campo elétrico espalhado, a primeira somatória (sobre o índice n) é chamada de fator de estrutura e envolve as posições r_n dos átomos em cada célula unitária assim como o fator de espalhamento atômico f_n . Para efeito de determinação estrutural por difração de raios-x (cristalografia) o fator de estrutura tem papel fundamental, pois contém toda a informação do empacotamento atômico do material, já que o mesmo varia com a estrutura cristalina e com os átomos da base [21].

$$E_{\text{cristal}} = E_0 A e^{(-i\omega t)} \sum_n f_n e^{i(2\pi/\lambda)(k \cdot r_n)} \sum_{m_1=0}^{N_1-1} \sum_{m_2=0}^{N_2-1} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{i(2\pi/\lambda)(k \cdot m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3)} \quad (2.9)$$

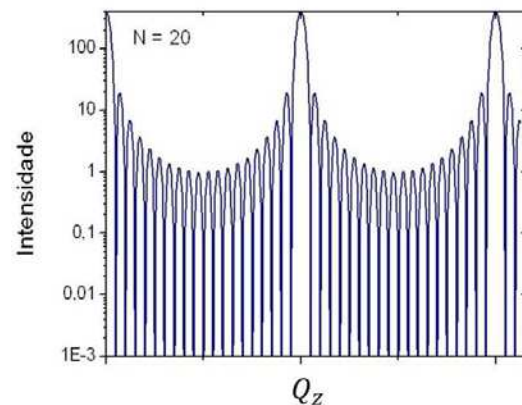
Fator de estrutura

Fator de forma

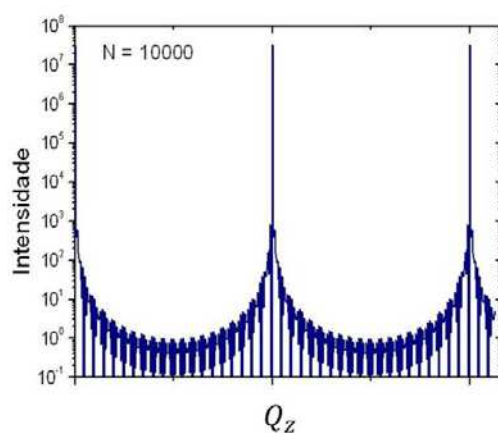
O conjunto das outras três somatórias (sobre m_1 , m_2 , m_3) contém informação acerca do tamanho e formato do cristal espalhador, conhecido como fator de forma. A influência do tamanho do cristal pode ser evidenciada na Figura 2.10, que mostra a intensidade da radiação espalhada calculada para diferentes valores de N . No limite em que N é muito grande (Figura 2.10 - c) os picos de Bragg são extremamente finos [21].



(a)



(b)



(c)

Figura 2.10 - Influência do tamanho dos cristais nos picos de difração de raios-X para diferentes valores de N: (a) N=10, (b) N=20 e (c) N=10000 [21]

A influência da forma do cristal pode ser vista na Figura 2.11, que mostra o cálculo da intensidade espalhada para um cristal quadrado e um cristal cilíndrico. Desta maneira, é possível, a partir de medidas de difração de raios-x, estimar o tamanho e forma (no caso de cristais com mesmo tamanho ou dispersão de tamanho muito pequena) de cristais crescidos experimentalmente.

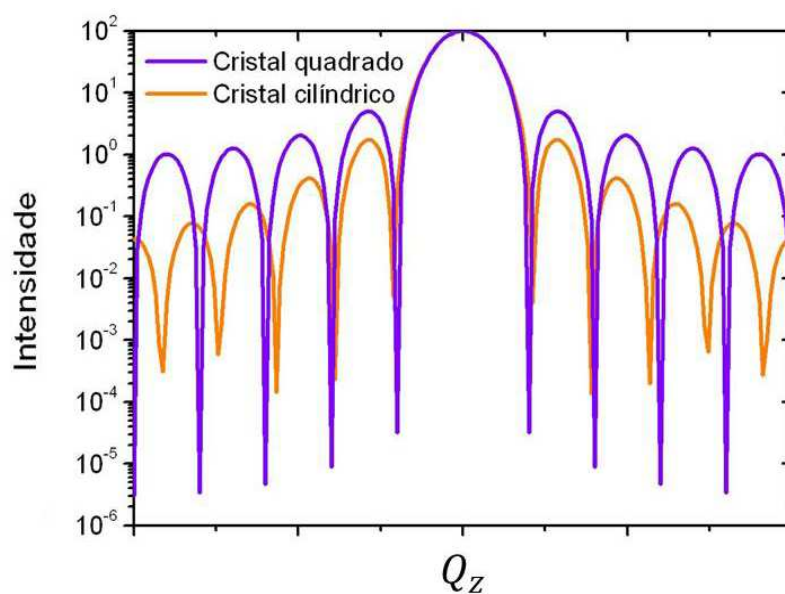


Figura 2.11 - Influência da forma do cristal nos picos de difração de raios-X ao considerar apenas um cristal de cada tipo (mesmo tamanho) [21]

2.4.2.2 Difração de raios-X de alta resolução

Difratômetros convencionais de raios-X não oferecem resolução para investigar com precisão cristais ou camadas epitaxiais cristalinas, necessita-se, portanto utilizar a difração de raios-x de alta intensidade.

No caso de pontos quânticos é necessário que a fonte de raios-x seja de alta intensidade e alta resolução. Sendo assim para obter sinais detectáveis para tais amostras, uma opção é utilizar uma fonte de radiação síncrotron.

A radiação síncrotron leva o nome de um tipo específico de acelerador de partículas, mas, no entanto, tornou-se um termo genérico para descrever a radiação de partículas carregadas que viajam em velocidade relativística ao longo de trajetórias curvas, devido à presença de campos magnéticos aplicados. A produção da radiação síncrotron se dá em anéis de armazenamento onde os elétrons ou pósitrons são mantidos circulando em energia constante [17].

2.4.2.3 Tipos de varredura

Para o estudo das propriedades das amostras podem ser feitas varreduras com diferentes configurações, na busca de resultados que se complementem. As principais varreduras são:

- θ - 2θ : este tipo de varredura consiste em incidir um feixe sob o ângulo θ e posicionar o detector em um ângulo igual a 2θ (isto é o dobro de θ) como mostrado na Figura 2.12. A varredura pode ser realizada ao manter a fonte fixa e movimentar o detector e a amostra. O detector se move com uma velocidade angular duas vezes maior que a da amostra. Nesse tipo de varredura só serão medidos pontos da rede recíproca que estiverem ao longo da normal, associados a planos paralelos à superfície da amostra e chamadas de reflexões simétricas [21].

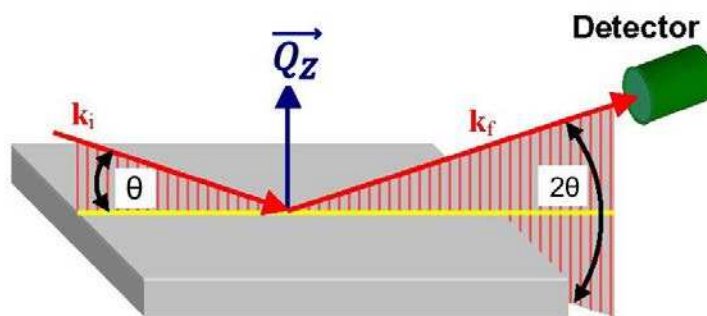


Figura 2.12 - Arranjo esquemático da varredura θ - 2θ simétrica [21]

- ω - 2θ (*offset-scan*): este tipo de varredura consiste em incidir um feixe sob o ângulo ω e posicionar o detector em um ângulo igual a 2θ (ω diferente de $2\theta/2$) como mostrado na Figura 2.13. A varredura pode ser feita mantendo a fonte fixa e movimentando o detector e a amostra. Novamente, o detector se move com uma velocidade angular duas vezes maior que a da amostra. Os pontos da rede recíproca que serão medidos estarão inclinados em relação a normal, segundo a direção do vetor transferência de momento $\vec{Q}$ e são chamados de reflexões assimétricas [21].

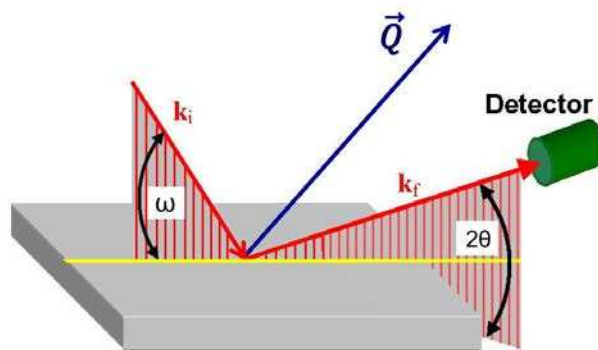


Figura 2.13 - Arranjo esquemático da varredura ω - 2θ assimétrica [21]

- ω (*rocking curve*): este tipo de varredura consiste em variar o ângulo de incidência ω , mantendo o 2θ fixo. Assim, mantém-se o detector fixo e movimenta-se apenas a amostra.
- 2θ : este tipo de varredura consiste em manter fixo o ângulo de incidência ω variando o 2θ . Conseguído por meio da rotação do detector com a amostra fixa.

As duas varreduras anteriores percorrem pontos da rede recíproca que não podem ser estudados com as varreduras θ - 2θ e ω - 2θ . Na Figura 2.14 podem ser vistas as regiões da rede recíproca que podem ser estudadas por cada tipo de varredura [21].

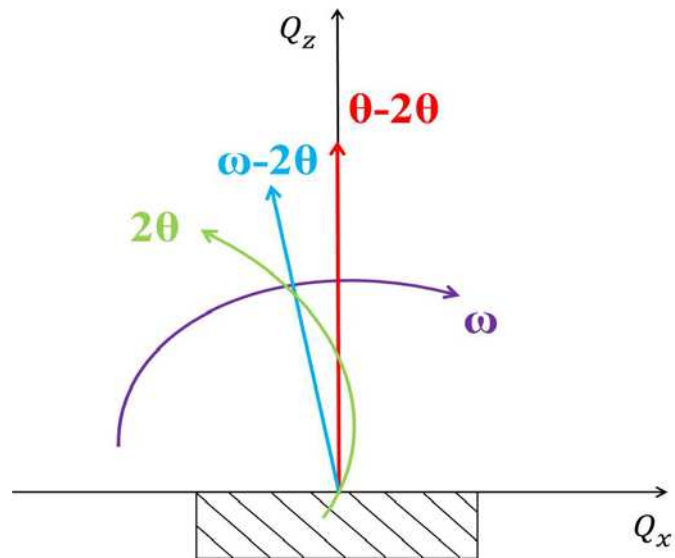


Figura 2.14 - Regiões da rede recíproca que podem ser estudadas por cada tipo de varredura

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produção das amostras

Os pontos quânticos de CdTe e CdMnTe estudados no presente trabalho foram crescidos sobre substrato de silício e o método de crescimento utilizado foi a epitaxia por feixe molecular (MBE).

Os substratos foram produzidos cortando o *wafer* de silício (111) em quadrados de 10 milímetros de lado, com todo o cuidado, para que não houvesse estilhaços de silício sobre a superfície. Para a limpeza do mesmo, foi utilizada uma solução de ácido fluorídrico 2% colocada em um bequer de plástico e com o auxílio de uma pinça, também de plástico, o substrato foi mantido na diagonal no interior da solução durante dois minutos, para que possíveis sujeiras fossem eliminadas. Depois do tempo estabelecido o substrato era encostado em uma folha sem fibra e em seguida colocado no porta-substrato, conforme ilustrado na Figura 3.1.

O substrato foi fixado no suporte através de duas hastes reguladas por pequenos parafusos. Em seguida o porta-substrato foi encaixado na guia metálica presente na câmara de introdução do MBE, tal guia é responsável pelo transporte do mesmo para o sistema de crescimento.

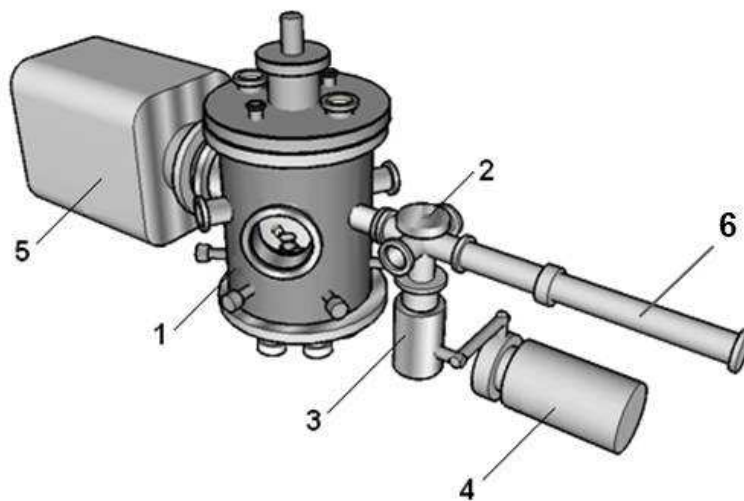


Figura 3.1 - (a) esquema e (b) foto do porta-substrato

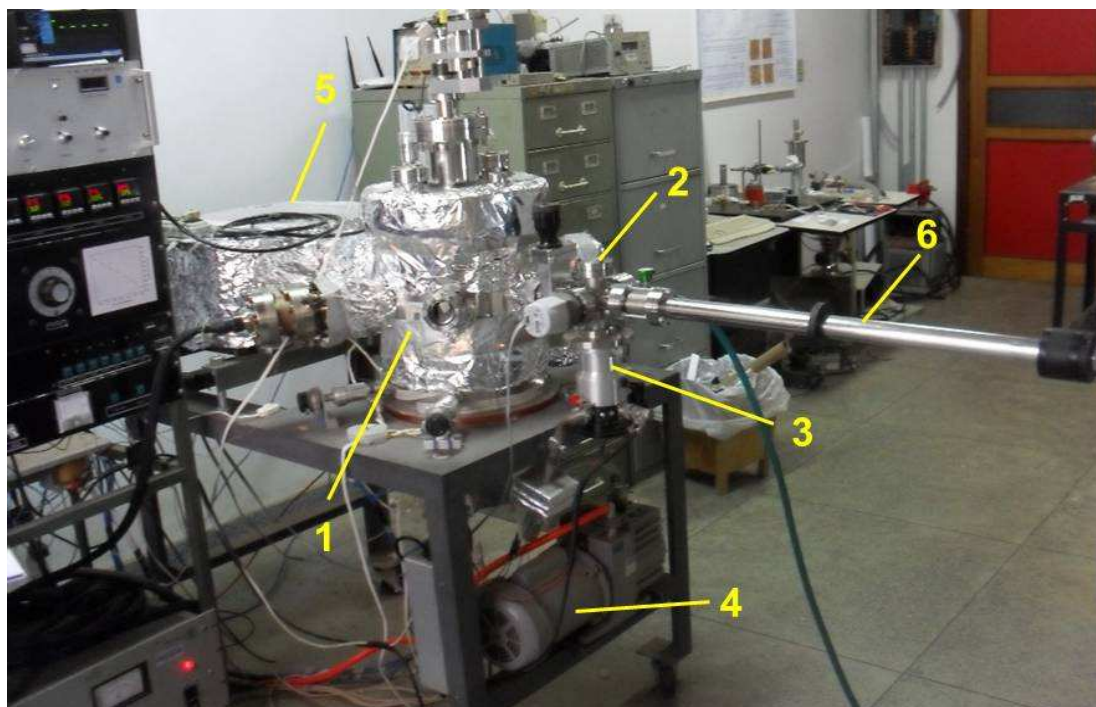
Conforme visto na revisão bibliográfica, todo sistema de MBE é constituído principalmente por: uma câmara de introdução, uma câmara de crescimento e de bombas de vácuo.

O sistema de crescimento utilizado neste trabalho foi construído durante o trabalho de doutorado do aluno Joaquim Pinto Gomes [22], desenvolvido no Laboratório de Epitaxia do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

Na Figura 3.2 estão ilustrados, respectivamente, o esquema do sistema utilizado e uma fotografia do mesmo. Para realizar o crescimento, o primeiro passo foi inserir o porta amostra na câmara de introdução, encaixando-o na guia metálica.



(a)



(b)

Figura 3.2 – (a) Esquema, (b) fotografia do sistema de MBE utilizado para o crescimento das amostras. Tanto no esquema quanto na fotografia os números indicados correspondem a: 1) câmara de crescimento, 2) câmara de introdução, 3) bomba turbo molecular, 4) bomba mecânica, 5) bomba iônica e 6) guia metálica.

Para que não houvesse a quebra do vácuo e entrada de impurezas na câmara de crescimento durante a introdução do substrato na mesma, foi feito vácuo primário na câmara de introdução, utilizando uma bomba mecânica, até que o mesmo atingisse uma pressão da ordem de 10^{-2} Torr. Em seguida, a bomba turbo molecular foi ligada e foi aguardado a pressão atingir aproximadamente 4×10^{-6} Torr. Somente após este procedimento é que a válvula que liga as câmaras de introdução e crescimento foi aberta e o porta-substrato transportado para à câmara de crescimento por meio da guia metálica.

Na Figura 3.3 pode ser visto um esquema que contém as principais partes da câmara de crescimento. O posicionamento do substrato é feito por meio da guia metálica que encaixa o porta-substrato no forno do mesmo, indicado pelo número 1 na figura. O sistema de MBE utilizado conta com quatro células de efusão, nelas estão contidas fontes sólidas de CdTe, Te, Mn e Zn. Neste trabalho foram utilizadas apenas as fontes de CdTe e Mn. O transporte do substrato foi feito rapidamente para que não houvesse um aumento significativo na pressão no interior da câmara de crescimento, que é da ordem 10^{-9} Torr.

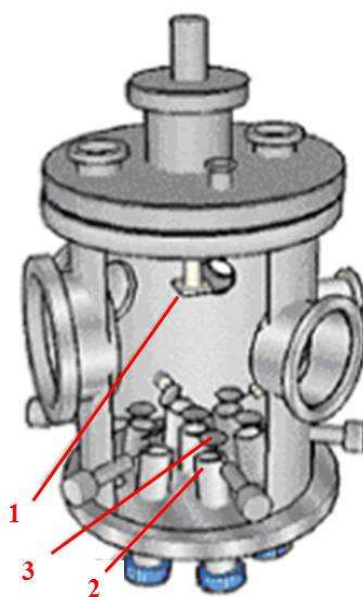


Figura 3.3 - Esquema da câmara de crescimento. Os números indicados correspondem a: 1) forno do substrato, 2) célula de efusão, 3) obturador da célula de efusão [22].

Os parâmetros de crescimento foram ajustados de acordo com o desejado, sendo eles: temperatura do forno do substrato, temperatura do forno de CdTe e temperatura do forno de Mn (no caso de crescer CdMnTe). Foi esperada cerca de uma hora, até que a

temperatura atingisse e se estabilizasse no valor ajustado, característico de cada amostra.

Para iniciar o crescimento foram abertos os obturadores dos fornos do substrato e das células de efusão respectivamente. Depois do tempo desejado, os obturadores foram fechados e os fornos desligados e todo processo anteriormente descrito, porém no sentido contrário foi feito com o objetivo de retirar a amostra.

Com o intuito de reduzir possíveis contaminações houve um cuidado especial na hora de abrir a câmara de introdução, foi injetado nitrogênio, aumentando a pressão até atingir a pressão atmosférica.

Depois de remover o porta amostra da câmara de introdução, a amostra foi retirada com cuidado, por meio de pinças. Tal amostra foi nomeada e reservada em uma caixa de plástico forrada com folha sem fibra e tampada.

Todas as amostras crescidas seguiram o mesmo procedimento descrito anteriormente, mantendo-se fixa a temperatura da fonte de CdTe (T_{CdTe}) em 520°C e variando os seguintes parâmetros de crescimento: tempo de crescimento (Δt), temperatura do forno do substrato ($T_{substrato}$) e temperatura do forno de manganês (T_{Mn}).

Nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 as amostras foram agrupadas com relação à temperatura do substrato. No Grupo A estão as amostras crescidas a temperatura do substrato igual a 250°C, já nos Grupos B e C estão as amostras crescidas a temperaturas do substrato respectivamente iguais a 300°C e 350°C.

Em cada um dos grupos foi crescida uma amostra sem a adição de manganês A0, B0 e C0 respectivamente. Nas demais amostras a fonte de manganês esteve ligada a uma temperatura fixa e variou-se o tempo de crescimento.

Tabela 3.1 - Parâmetros de crescimento das amostras do Grupo A cuja temperatura do substrato foi de 250°C.

Amostra	Tempo de crescimento (min)	T_{Mn} (°C)
A0	5	0
A1	2	790
A2	5	790
A3	10	790
A4	20	790

Tabela 3.2 - Parâmetros de crescimento das amostras do Grupo B cuja temperatura do substrato foi de 300°C.

Amostra	Tempo de crescimento (min)	T _{Mn} (°C)
B0	5	0
B1	2	790
B2	5	790
B3	10	790
B4	20	790

Tabela 3.3 - Parâmetros de crescimento das amostras do Grupo C cuja temperatura do substrato foi de 350°C.

Amostra	Tempo de crescimento (min)	T _{Mn} (°C)
C0	5	0
C1	2	790
C2	5	790
C3	10	790
C4	20	790

No Grupo D foram agrupadas as amostras cujo tempo de crescimento foi de 20 minutos e a temperatura do forno do substrato de 350°C. Na Tabela 3.4 estão apresentadas as amostras dos Grupos C e D, dentre elas quatro são do Grupo D e uma é do Grupo C. Há a amostra D0 sem adição de Mn, nas demais amostras a temperatura da fonte de manganês foi variada.

Tabela 3.4 - Parâmetros de crescimento das amostras dos grupo C e D cuja temperatura do substrato foi de 350°C e o tempo de crescimento 20 minutos.

Referência	Tempo de crescimento (min)	T _{Mn} (°C)
D0	20	0
D1	20	770
D2	20	780
C4	20	790
D3	20	800

3.2 Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas utilizando o Microscópio de Força Atômica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e a Difração de Raios-x do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas.

3.2.1 Microscopia de Força Atômica

As medidas de topografia foram feitas no microscópio de força atômica da empresa Digital Instruments modelo Nanoscope III. O instrumento permite fazer varreduras de $125 \times 125 \mu\text{m}^2$ e a resolução em z é de 0,03 nm [23]. Na Figura 3.4 pode ser vista uma foto do AFM usado. Foram feitas medidas com varreduras de 500 nanômetros e 1 micrometro quadrados no modo de operação semi-contato.



Figura 3.4 - Foto do Microscópio de Força Atômica utilizado neste trabalho [23]

3.2.2 Difração de raios-X de alta resolução

As medidas de difração de raios-x foram feitas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

A fonte de radiação síncrotron do LNLS é constituída de um anel de armazenamento de elétrons de 1,37 GeV com um *booster* síncrotron de 500 MeV e um acelerador linear de 120 MeV. O armazenamento dos elétrons neste tipo de anel está condicionado a um ambiente de ultra-alto-vácuo e suas seções curvas são equipadas com magnetos responsáveis pela deflexão radial destes elétrons. Quando os elétrons atravessam os dipolos magnéticos, com campo magnético de 1,67 T perpendicular à

trajetória, a radiação síncrotron é produzida. Desse modo, esta radiação é emitida tangencialmente à trajetória dos elétrons com intensidade da ordem de 10^8 vezes maior do que a de fontes de raios-X convencionais de laboratório [24].

A linha de luz XRD2 pode ser utilizada para estudos na área da física de estado sólido, química e biologia. Mas é usada, principalmente, na caracterização de filmes finos, pontos quânticos e heteroestruturas [25].

Antes de atingir a amostra, a radiação síncrotron deve ser transformada em um feixe focalizado e monocromático através de um sistema óptico. Basicamente, a óptica da linha XRD2 é formada por um espelho, um monocromador, um conjunto de fendas e um goniômetro. Esses equipamentos estão representados esquematicamente na Figura 3.5 [24].

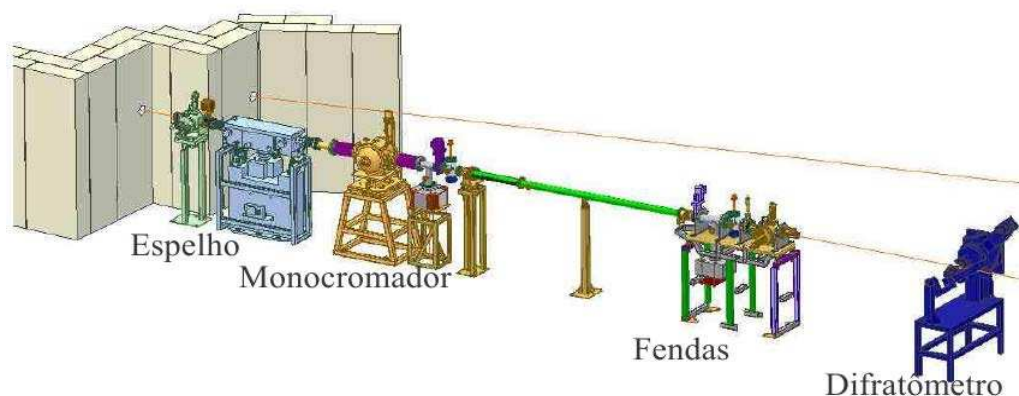


Figura 3.5 - Esquema da linha de luz XRD2 do LNLS [24]

O espelho é constituído por um monocristal de silício coberto com ouro e remove os fótons de alta energia indesejáveis para as medidas. Além disso, tem a função de focalizar meridionalmente o feixe de raios-X. O monocromador é do tipo sagital composto de dois cristais de Si (111) independentes, cuja finalidade é seleccionar o comprimento de onda.

O feixe, depois de passar pelo espelho e pelo monocromador, chega a um conjunto de fendas que são responsáveis pelo controle da largura vertical e horizontal do mesmo. Finalmente, a linha é concluída com um goniômetro da marca HUBER, que pode ser visto na Figura 3.6.



Figura 3.6 - Goniômetro da marca HUBER que compõe a linha XRD2 do LNLS, em: (1) a saída do feixe incidente, (2) o detector, (3) o braço 2θ e (4) a cabeça goniométrica [25]

Os principais componentes e os quatro dos graus de liberdade permitidos pelo difratômetro citado encontram-se representados, esquematicamente, na Figura 3.7.

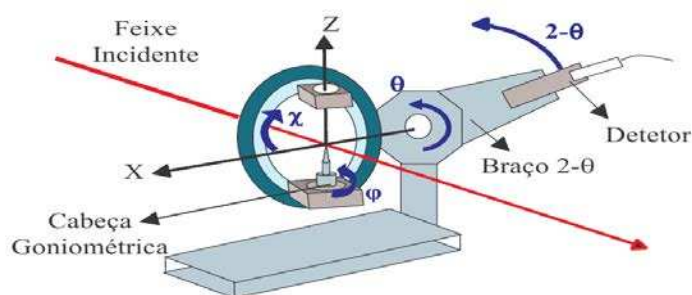


Figura 3.7 - Representação esquemática do difratômetro da linha XRD2 do LNLS [24]

O difratômetro de seis círculos permite seis graus de liberdade: três deles (θ , χ e φ) destinam-se à orientação da amostra; outro (2θ , que é independente de θ) refere-se ao braço 2θ , que permite a movimentação do detector, e os outros dois são destinados à análise de energia do feixe difratado e só são usados quando é acoplado um goniômetro menor com liberdade θ' e $2\theta'$ no braço 2θ . Para as medidas realizadas não foi necessário tal acoplamento, operando na geometria de quatro círculos.

A amostra foi colocada na cabeça goniométrica, mais precisamente no centro do goniômetro, onde o feixe de raios X é focado. Foram então feitas as varreduras θ - 2θ das reflexões (111) da camada e do substrato de Si. A varredura e aquisição de dados foram feitas por *softwares* específicos. (Para maiores informações consultar referências [24][25]).

3.2.2.1 Mapas da rede recíproca

Os mapas da rede recíproca foram feitos como o objetivo de complementar a análise de defeitos estruturais nos pontos quânticos, correlacionando-os com os parâmetros de crescimento. Para essas medidas foi utilizado o detector Pilatus 100k, que é um detector bidimensional com 94.965 pixels (195x487) sendo cada pixel de 29.584 μm^2 (172x172 μm).

O mapa em torno de um ponto específico da rede recíproca foi obtido através de diversas medidas de varreduras ω - 2Θ com diferentes deslocamentos em ω .

3.2.2.2 Ajuste de parâmetros via Mathcad

Com a colaboração do professor Angelo Malachias, da Universidade Federal de Minas Gerais foi possível obter o parâmetro de rede, o tamanho médio dos pontos quânticos e a dispersão nos tamanhos.

Os ajustes foram feitos em Mathcad baseado no modelo de cristal esférico. Com os resultados de difração de raios-X extraiu-se para cada amostra os parâmetros: tamanho médio e dispersão. O princípio básico do programa foi explicado na seção 2.3.2 que evidencia a influência do tamanho e forma dos cristais. Os ajustes foram feitos segundo a Equação 3.1:

$$I(q) = I_0 \frac{\int_{L-\sigma}^{L+\sigma} \frac{1}{L} \left[\frac{\sin(q \cdot l)}{(q \cdot l)} \right]^2 dl}{\sigma}, \quad (3.1)$$

em que é realizada uma integração para somar o espalhamento de partículas com um diâmetro médio L e distribuição de tamanhos simétrica de largura σ . O termo I_0 é uma constante multiplicativa que leva em consideração o volume de partículas existentes na amostra, área iluminada, fluxo de fótons incidentes e outras variáveis experimentais que afetam apenas a intensidade (mas não a largura) da curva simulada.

Na Figura 3.8 têm-se os pontos experimentais medidos no LNLS e o ajuste feito pelo programa para algumas das amostras estudadas. Para simular o *background* gerado pelo pico do substrato de silício adicionou-se o espalhamento de um pico muito intenso (como os vistos para $N=10000$ na Figura 2.10) onde o substrato é representado como um cristal semi-infinito.

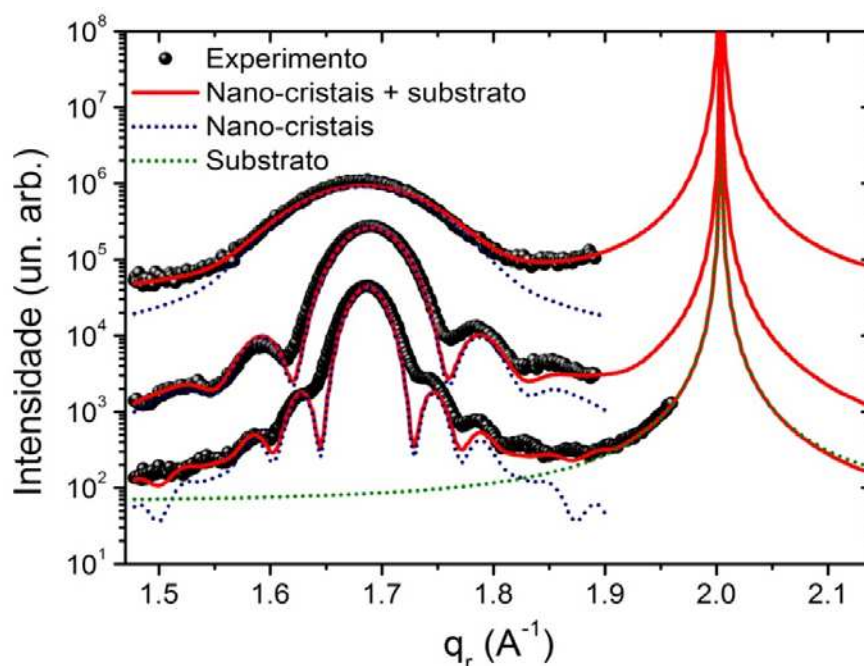


Figura 3.8 - Intensidades simuladas para 3 amostras estudadas neste trabalho, contendo nano-cristais de diferentes tamanhos. As linhas azuis pontilhadas mostram o resultado somente da simulação da difração dos nano-cristais com um tamanho médio L uma distribuição de tamanho σ (Equação 3.1). A linha verde pontilhada é uma simulação de um cristal semi-infinito (substrato) utilizado como *background* inhomogêneo para todas as curvas (vista em detalhe apenas para a simulação inferior). As linhas vermelhas contínuas são o resultado da soma do espalhamento do substrato e dos nano-cristais para cada caso.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Calibração do forno do substrato

Muitos são os processos cinéticos que podem ocorrer na superfície do substrato no momento do crescimento, esses processos são governados principalmente pela temperatura de crescimento. Assim, é de grande importância um controle e conhecimento da temperatura na qual se encontra o substrato. Entretanto, no momento do crescimento é impossível medir a temperatura real, já que o medidor de temperatura está localizado acima do ponto onde o porta-substrato é colocado e não fica em contato direto com o mesmo.

Para contornar esse problema, a temperatura do forno foi variada com incrementos de 100° C e após aproximadamente 10 minutos (para que a mesma se estabilizasse) a temperatura real do substrato foi coletada com o auxílio de um termopar fixado ao porta substrato. Com as informações obtidas foi construído o gráfico mostrado na Figura 4.1.

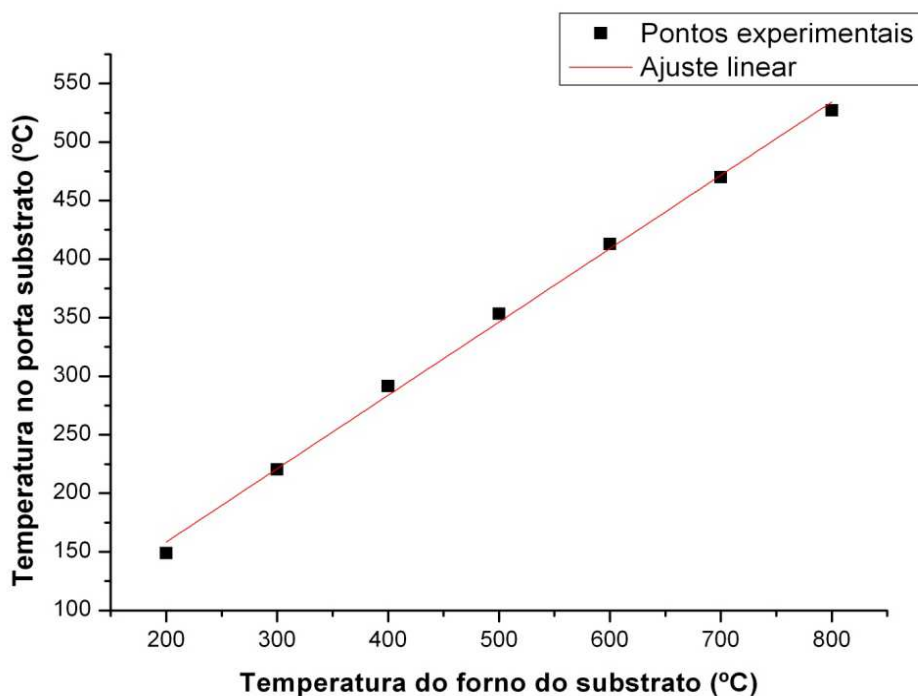


Figura 4.1 - Relação entre temperatura no porta substrato e a temperatura do forno do substrato

Um ajuste linear foi feito segundo a equação $y = ax + b$ e foram encontrados: $a = 0,63 \pm 0,01$ e $b = (33 \pm 7)^\circ\text{C}$. O que possibilitou o conhecimento da relação da temperatura real com a temperatura medida pelo termopar.

4.2 Caracterização das amostras

4.2.1 Medidas de AFM

Nas medidas de AFM foram variados os tamanhos das varreduras e analisados tanto a influência do tempo de crescimento quanto a temperatura do substrato. Na Figura 4.2 encontram-se as medidas de AFM da amostra B4 cujos parâmetros são $T_{\text{substrato}} = 300^\circ\text{C}$, $T_{\text{Mn}} = 790^\circ\text{C}$, $T_{\text{CdTe}} = 520^\circ\text{C}$ e $\Delta t = 20 \text{ min}$, da esquerda para direita tem-se apenas uma ampliação.

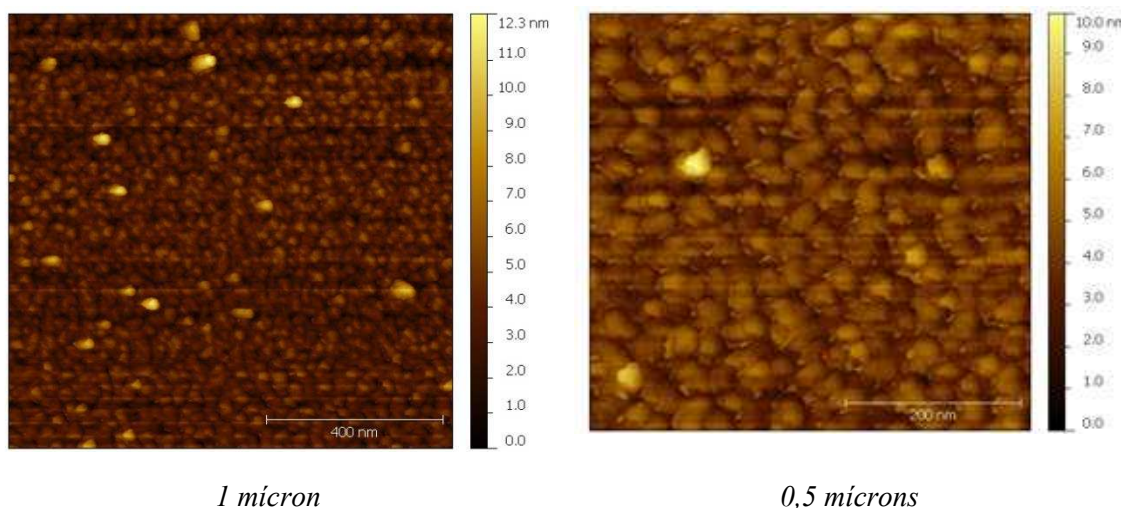


Figura 4.2 – Imagens de microscopia de força atômica da amostra B4

Com o interesse de estudar a evolução temporal dos pontos quânticos comparamos amostras com tempos de crescimento diferente, como pode ser observado na Figura 4.3. Das imagens de microscopia de força atômica para as amostras B2 e B4, é possível notar que ao aumentar o tempo de crescimento e manter todos os demais parâmetros inalterados, há um aumento do tamanho médio dos grãos e uma diminuição na densidade dos mesmos. Tal fato ocorre devido à coalescência das ilhas. As demais amostras obedecem ao mesmo padrão de aumento de tamanho médio com o aumento do tempo de crescimento.

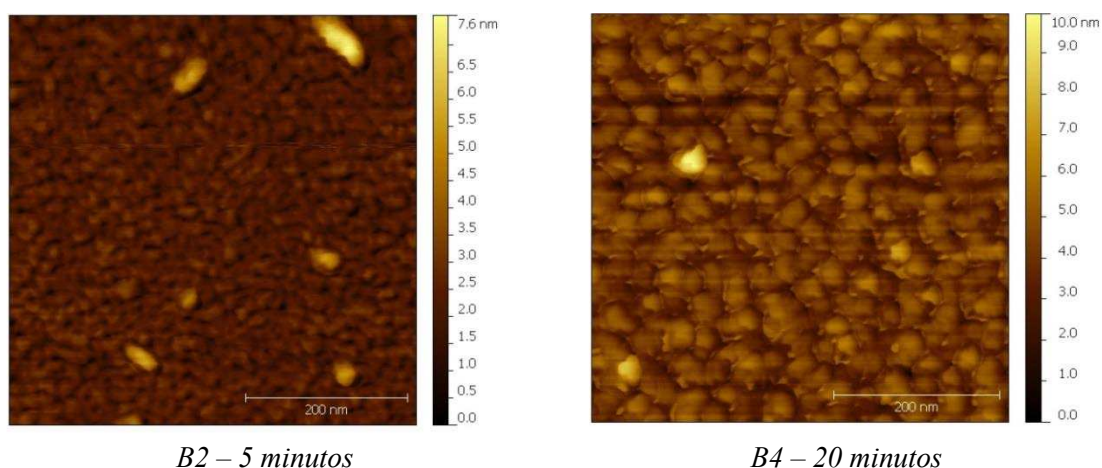


Figura 4.3 – Imagens de AFM das amostras B2 e B4, cujos tempos de crescimento são 5 e 20min, respectivamente

Para estudar a influência da temperatura do substrato no tamanho médio dos grãos foi feita uma comparação entre as amostras com os demais parâmetros fixos:

$T_{Mn} = 790^{\circ}C$, $T_{CdTe} = 520^{\circ}C$ e $\Delta t = 2min$.

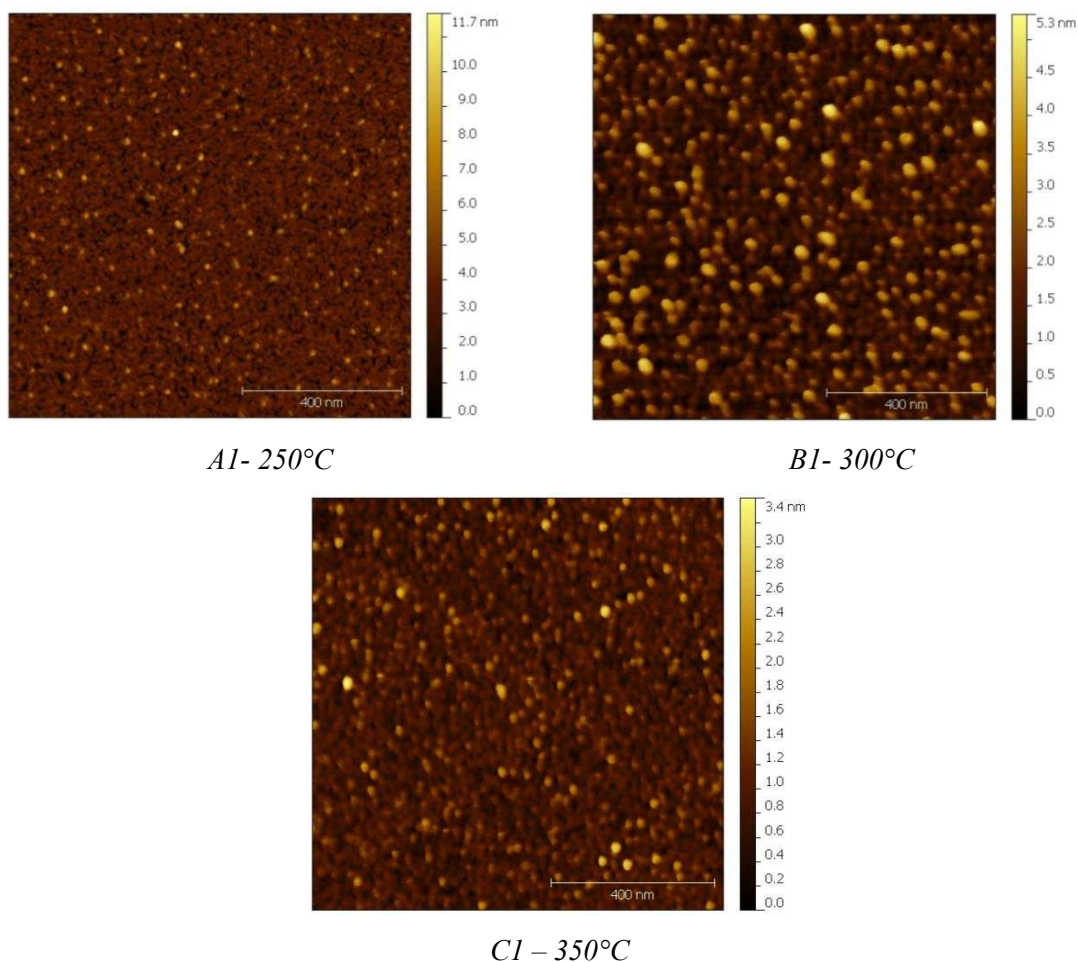


Figura 4.4 – Imagens de AFM das amostras A1, B1 e C1

Ao analisar a influência da temperatura do substrato nas amostras, como pode ser visto na Figura 4.4, foi possível inferir qualitativamente um comportamento não linear. O tamanho médio dos grãos aumenta de A1 para B1, quando a temperatura do substrato também aumenta e em seguida o mesmo diminui enquanto a temperatura do substrato continua a aumentar (de B1 para C1). Entretanto, tal fato não pode ser comprovado, já que foram feitas amostras em apenas três temperaturas diferentes. Em futuros trabalhos será interessante o estudo da influência de tal fator, produzindo amostras que varram uma gama maior de temperaturas do substrato.

4.2.2 Medidas de difração de raios-X

A partir das medidas de difração de raios-x foi analisada a influência do tempo de crescimento, da temperatura do substrato e da temperatura do forno de manganês.

Na Figura 4.5 uma comparação entre os resultados das medidas de raios-X das amostras A2, B2 e C2 onde mantiveram fixos a $T_{\text{CdaTe}} = 520^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Mn}} = 790^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t = 5 \text{ min}$, variando-se somente a temperatura do forno do substrato.

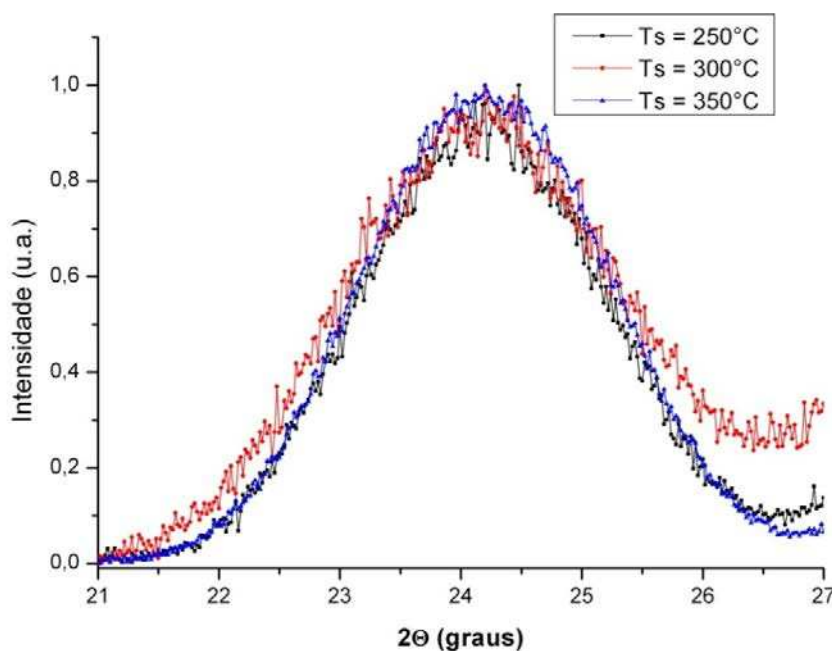


Figura 4.5 – Resultados normalizados da difração de raios-x das amostras A2, B2, C2

Neste caso pode ser observado um comportamento similar para todas as amostras, independente da temperatura do substrato. O mesmo ocorre para as amostras com o tempo de crescimento de 10 minutos conforme a Figura 4.6, com a diferença apenas na largura dos picos, devido principalmente ao tempo de crescimento.

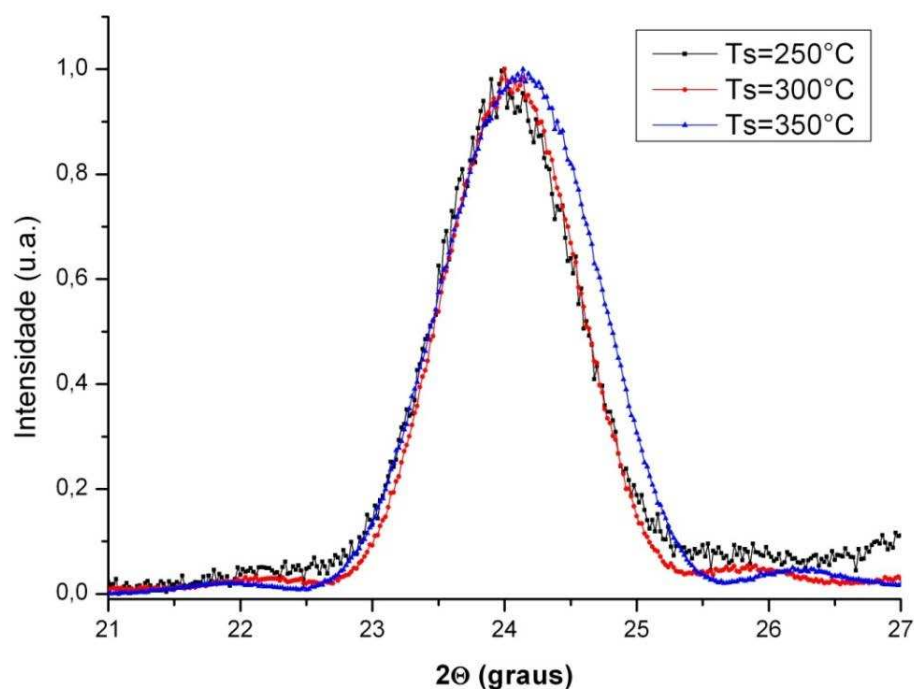


Figura 4.6 – Resultados normalizados da difração de raios-x das amostras A3, B3, C3

O efeito do tempo de crescimento pode ser observado na Figura 4.7 que apresenta uma comparação entre os resultados de raios-X para as amostras C2, C3 e C4 nas quais apenas o parâmetro tempo de crescimento foi variado, mantendo os demais fixos $T_{CdTe} = 520^{\circ}C$, $T_{Mn} = 790^{\circ}C$ e $T_{substrato} = 350^{\circ}C$. O resultado destas medidas é compatível com o encontrado nas medidas de AFM: Quando se aumenta o tempo de crescimento aumenta-se também o volume espalhador, as ilhas coalescem gerando ilhas maiores. Tal fato pode ser observado com o estreitamento da largura dos picos de difração de raios-X. Este estreitamento também poderia estar relacionado com a quantidade de defeitos presente nas amostras, entretanto, somente com esta medida é impossível inferir sobre a qualidade das amostras.

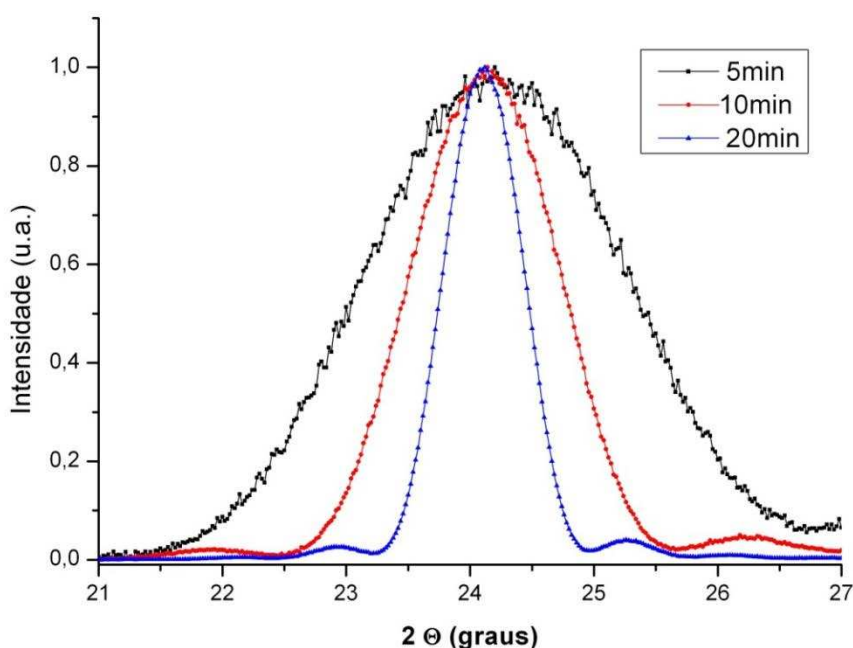


Figura 4.7 - Resultado normalizado da difração de raios-x das amostras C2, C3, C4

Para estudar a influência da adição de manganês comparou-se D0 e D1, conforme a Figura 4.8. Pode-se observar um aumento de aproximadamente seis vezes na intensidade espalhada, caracterizando uma melhora na qualidade cristalina, assim como um deslocamento do pico no sentido do pico do substrato que está relacionado à possíveis tensões na rede.

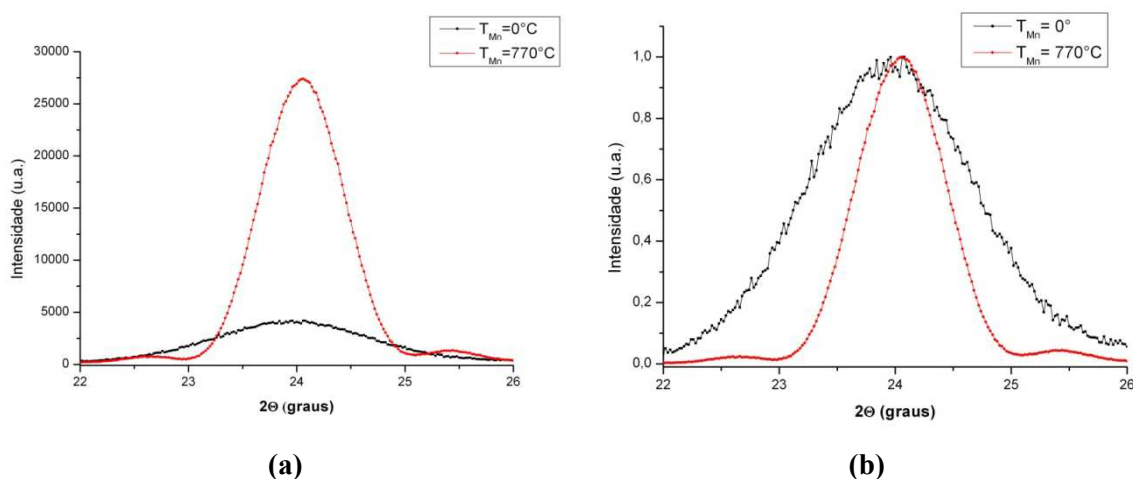


Figura 4.8 – Resultado da difração de raios-X das amostras D0 e D1, em (b) as curvas normalizadas

Analisando a influencia da concentração de manganês, foram comparadas as amostras cujas temperaturas do forno de Mn variaram, mantendo os demais parâmetros

fixos. $T_{CdTe} = 520^{\circ}\text{C}$, $T_{substrato} = 350^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t = 20 \text{ min}$. Os resultados encontram-se dispostos na Figura 4.9.

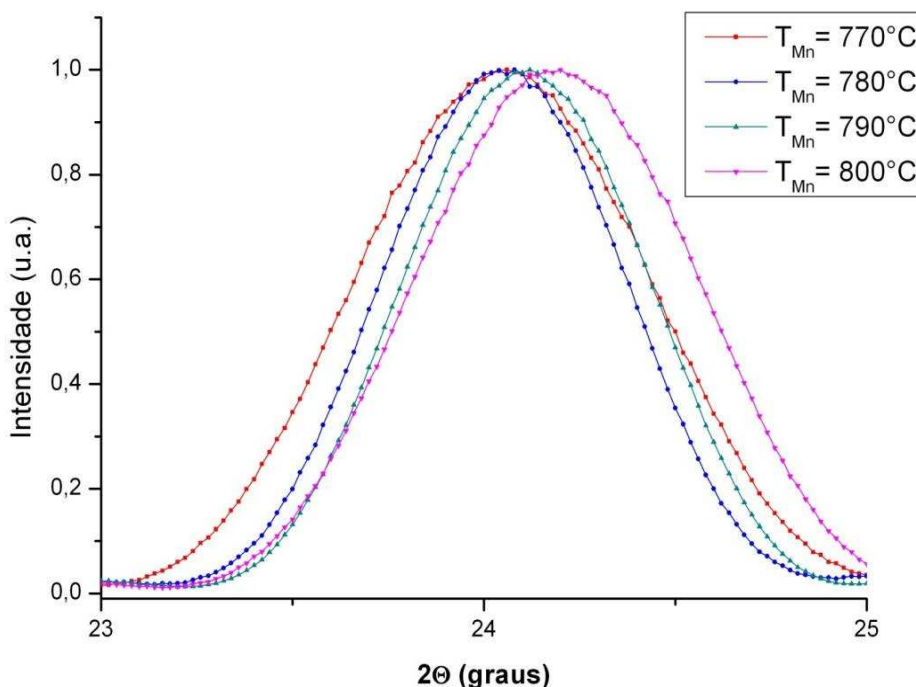


Figura 4.9 – Resultados normalizados da difração de raios-x das amostras D1, D2, C4 e D3

Sendo a taxa de evaporação de Mn suficientemente baixa, sua adição não influencia significativamente no tamanho das ilhas, o que nos leva a concluir que o único fator responsável pelo estreitamento dos picos é a qualidade das amostras. Sendo assim, pode-se observar que a adição de Mn diminui a quantidade de defeitos. Além disso, é possível observar que ao aumentar a temperatura do forno de manganês, ou seja, a taxa de evaporação, há um deslocamento do pico no sentido do pico do substrato de silício, o que caracteriza uma aproximação do parâmetro de rede das ilhas ao parâmetro de rede do substrato, provocando uma diminuição de tensão na rede cristalina.

4.2.3 Mapas da rede recíproca

Os mapas produzidos neste trabalho são representados graficamente em termos das componentes $\vec{Q}_x$ e $\vec{Q}_z$ do vetor transferência de momento $\vec{Q}$, conforme esquematizado na Figura 4.10.

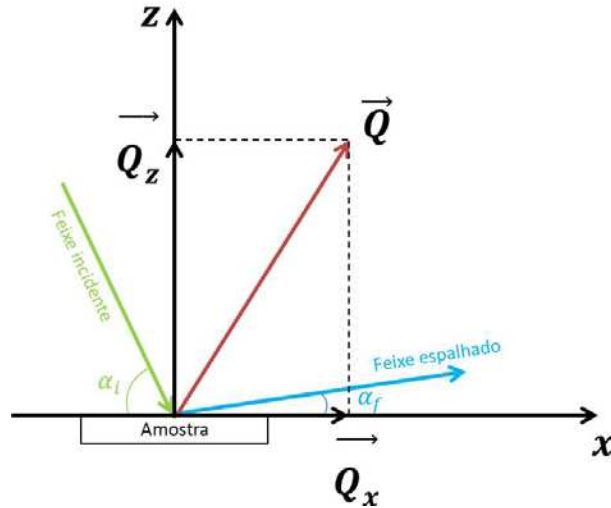


Figura 4.10 – Componentes do vetor transferência de momento

As relações dessas grandezas com os ângulos entre os feixes incidente (α_i) e espalhado (α_f) com a superfície, estão apresentadas nas equações 4.1 e 4.2:

$$Q_x = \frac{2\pi}{\lambda(\cos \alpha_i - \cos \alpha_f)}, \quad (4.1)$$

$$Q_z = \frac{2\pi}{\lambda(\sin \alpha_i + \sin \alpha_f)}, \quad (4.2)$$

em que λ é o comprimento de onda do raios-X incidente.

Foram medidos os mapas da intensidade espalhada em torno da reflexão (111) para as amostras de pontos quânticos de CdTe e CdMnTe. Na Figura 4.11 o mapa da rede recíproca da amostra A2 cujos parâmetros são: $T_{CdTe} = 520^\circ C$, $T_{Mn} = 790^\circ C$, $T_{substrato} = 250^\circ C$ e $\Delta t = 5 \text{ min}$.

Na Figura 4.11 o pico mais intenso na parte superior representa o pico do substrato, ou seja, a reflexão (111) do silício, e na parte inferior e menos intenso, está localizado o pico (111) das ilhas crescidas. A variação na intensidade deve-se ao tamanho e a qualidade do cristal. Para verificar tais fatores é importante compararmos os mapas de diferentes amostras.

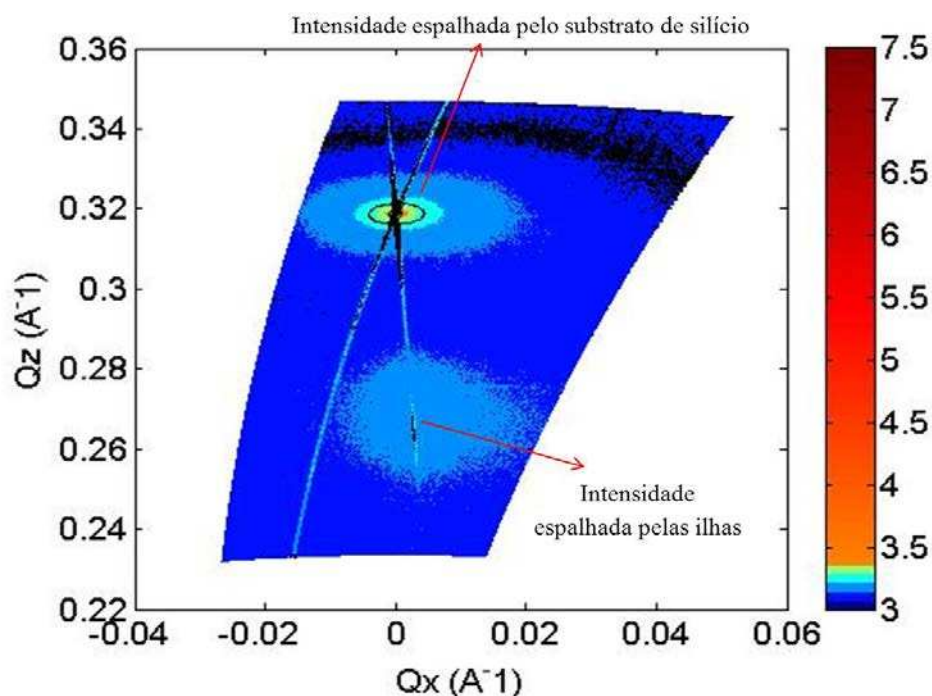


Figura 4.11 - Mapa da rede recíproca da amostra A2

Na Figura 4.12 pode ser vista uma comparação entre as amostras A2 e A3, cuja única diferença está no tempo de crescimento.

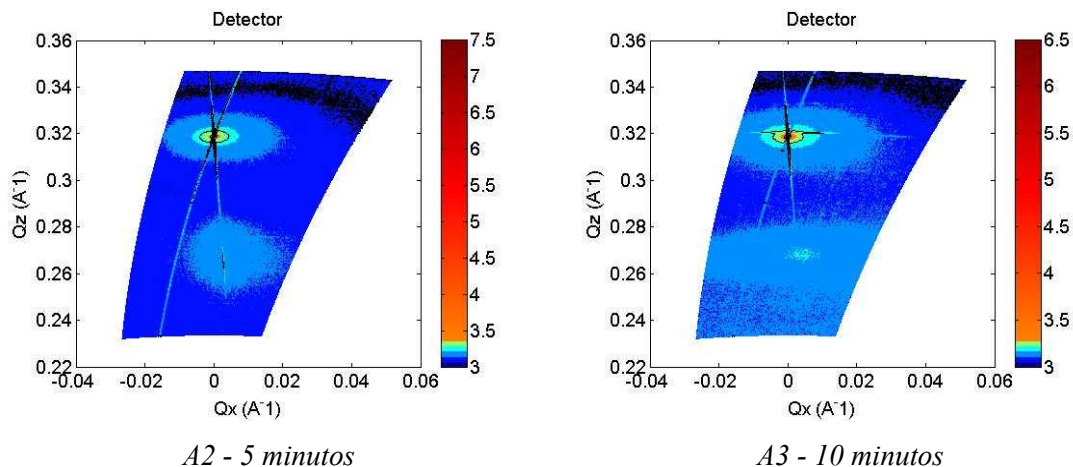


Figura 4.12 - Mapas da rede recíproca das amostras A2 e A3

O aumento do tempo de crescimento implica em um aumento na intensidade do pico, o qual está associado ao aumento do volume espalhador (observado por AFM). Além disso, observa-se um grande alargamento na direção de Q_x , que caracteriza um aumento na quantidade de defeitos. Desta forma, foi possível concluir que ao aumentar o tempo de crescimento, diminui-se a qualidade das amostras.

Tendo em vista a importância dos fenômenos de superfície foi analisada a influência da temperatura do substrato por meio dos mapas da rede recíproca, o resultado encontra-se na Figura 4.13. Pode-se notar que ao aumentar a temperatura do substrato ocorre um estreitamento da direção Q_x , o que caracteriza uma melhora na qualidade cristalina.

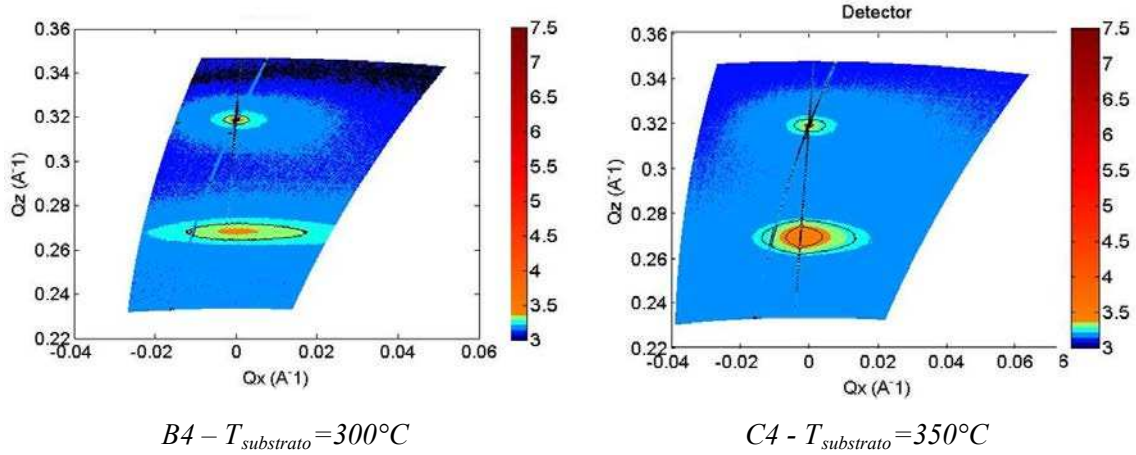


Figura 4.13 - Mapas da rede recíproca das amostras B4 e C4

Com o intuito de analisar a influência da quantidade de manganês nos pontos quânticos crescidos, foi necessário comparar as amostras com e sem o componente. A Figura 4.14 nos mostra uma comparação entre as amostras D0 e D3 cujos parâmetros são:

$T_{CdTe} = 520^{\circ}C$, $T_{substrato} = 350^{\circ}C$, $\Delta t = 20 \text{ min}$, $T_{Mn} = 0^{\circ}C$ e $T_{Mn} = 90^{\circ}C$ respectivamente.

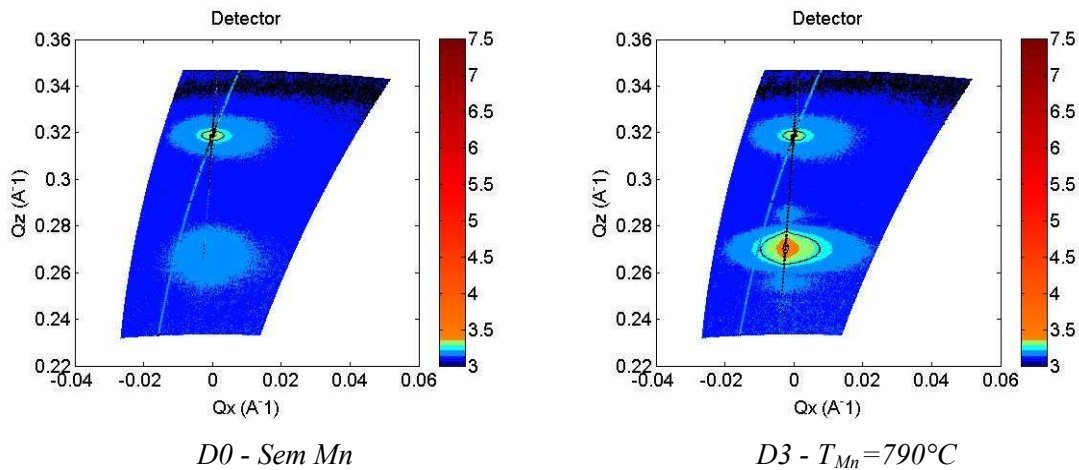


Figura 4.14 - Mapas da rede recíproca das amostras D0 e D3

É possível observar que a adição de manganês caracteriza um aumento na intensidade de radiação espalhada pelas ilhas. Este resultado adiciona mais uma prova

das vantagens do crescimento de pontos quânticos de CdMnTe. A incorporação de manganês reduz a quantidade de defeitos, pois o aumento da concentração de Mn aproxima o parâmetro de rede das ilhas ao parâmetro de rede do substrato de silício, como mostra a Equação 2.1.

4.2.4 Resultados dos ajustes em Mathcad

As Tabelas 4.1 e 4.2 contêm os resultados obtidos através da simulação descrita na seção 3.2.3 para as amostras dos grupos A e C, respectivamente. Nas duas colunas da esquerda estão contidas os parâmetros de crescimento das amostras e nas três da direita podem ser vistos os resultados encontrados para o tamanho médio, dispersão de tamanho e a razão entre essas duas grandezas.

Tabela 4.1 - Resultados encontrados para as amostras do grupo A, com temperatura do substrato de 250°C.

Amostra	Tempo de crescimento (min)	Tamanho médio - L (Å)	Dispersão de tamanho - σ (Å)	σ/L
A2	5	34	10	0,294
A3	10	64	22	0,344
A4	20	152	22	0,148

Tabela 4.2 - Resultados encontrados para as amostras do grupo C, com temperatura do substrato de 350°C.

Amostra	Tempo de crescimento (min)	Tamanho médio - L (Å)	Dispersão de tamanho - σ (Å)	σ/L
C2	5	32	10	0,312
C3	10	58	14	0,214
C4	20	112	18	0,161

Com os dados das Tabela 4.1 e 4.2 foram construídos dois gráficos que ilustram o comportamento do tamanho médio dos grãos com relação ao tempo de crescimento, como pode ser visto nas Figura 4.15 e 4.13. As linhas tracejadas representam a faixa de variação do tamanho médio dos pontos quânticos, ou seja, a largura da distribuição dada pelo parâmetro σ . Esses resultados são compatíveis com os encontrados nas medidas de

AFM e mostram um comportamento similar para os dois grupos, independentemente da temperatura do substrato.

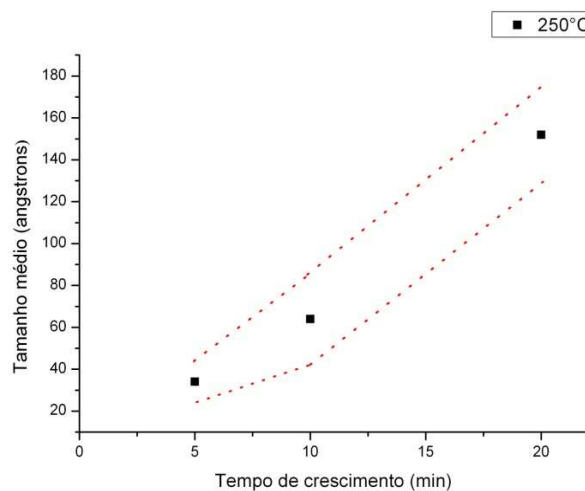


Figura 4.15 - Relação entre o tempo de crescimento e o tamanho médio dos pontos quânticos para o Grupo A

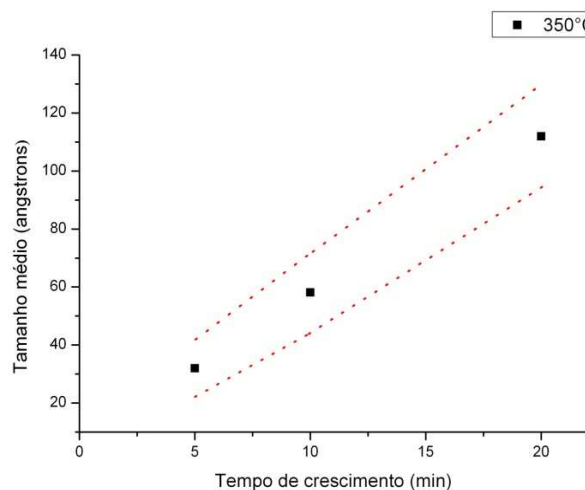


Figura 4.16 - Relação entre o tempo de crescimento e o tamanho médio dos pontos quânticos para o Grupo C

Na última coluna das tabelas tem-se um parâmetro (σ/L) indicador da largura normalizada da distribuição de tamanhos, cujo erro é de aproximadamente 0,02. Com o intuito de estudar tal fator nas amostras crescidas, esse parâmetro foi analisado em função do tempo de crescimento e em função da temperatura do substrato, conforme visto, respectivamente nas Figura 4.17 e 4.15.

Na Figura 4.17 pode-se observar a diminuição do parâmetro σ/L com o aumento do tempo de crescimento, tal fato indica que as ilhas coalescem de forma que a distribuição de tamanho torna-se mais estreita com o passar do tempo.

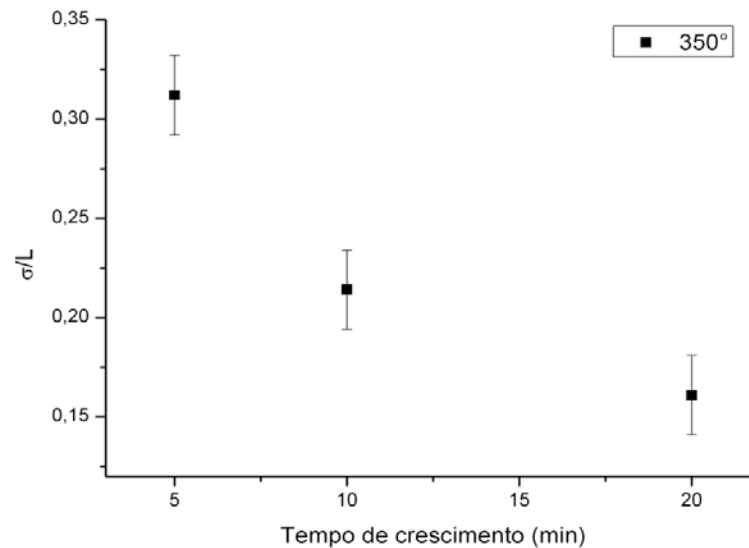


Figura 4.17 - Relação entre o tempo de crescimento e σ/L para o Grupo C

A influência da temperatura do substrato pode ser analisada por meio de uma comparação entre as amostras A3, B3 e C3 cujo tempo de crescimento se manteve em 10 minutos, conforme mostrado na Figura 4.18. Neste caso é possível observar que a largura da distribuição se torna menor com o aumento da temperatura do substrato, fator encontrado em trabalhos anteriores para o CdTe puro [26].

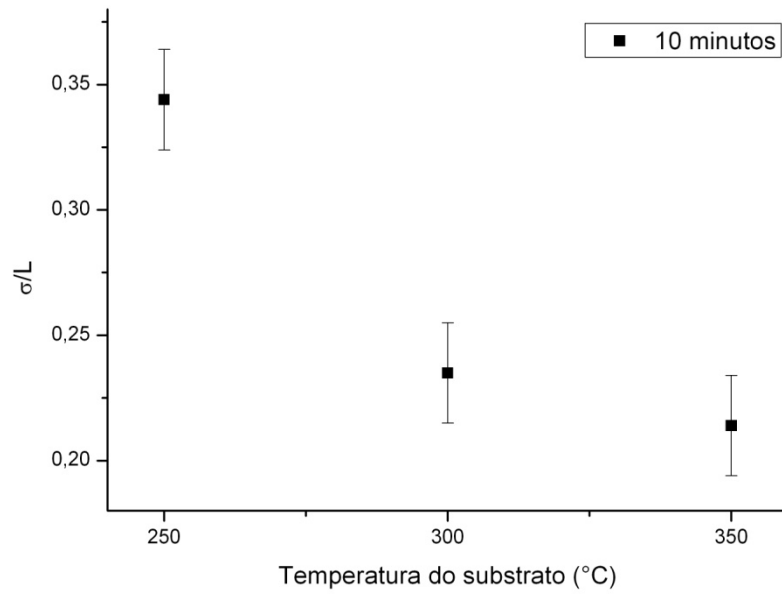


Figura 4.18 - Relação entre a temperatura do substrato e σ/L para as amostras A3, B3 e C3

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram crescidos pontos quânticos de CdTe e CdMnTe por epitaxia de feixes moleculares e caracterizados por meio da microscopia de força atômica e por difração de raios-X de alta resolução. Os resultados encontrados possibilitam compreender a influência dos parâmetros: tempo de crescimento, temperatura do substrato e quantidade de manganês na morfologia e estrutura dos pontos quânticos.

O tempo de crescimento afeta o tamanho e a qualidade dos pontos quânticos. Ao aumentar o tempo, tornou-se maior o volume espalhador e as ilhas coalesceram gerando ilhas maiores. Com relação à qualidade, o comportamento é inverso. Isto provavelmente está associado aos defeitos surgidos durante o processo de coalescência das ilhas. Finalmente, foi observado, por meio da simulação, que o aumento do tempo de crescimento provoca um estreitamento na distribuição de tamanho das ilhas.

Ao analisar a influência da temperatura do substrato em relação ao tamanho das ilhas, foi observado um comportamento não linear. Tal fato não pode ser comprovado, já que foram feitas amostras em apenas três temperaturas diferentes. Em futuros trabalhos será interessante o estudo da influência de tal fator.

Conforme trabalhos anteriores para o CdTe puro, foi encontrado que o aumento da temperatura do substrato faz com que as ilhas de CdMnTe tenham uma distribuição de tamanhos mais estreita, ou seja, os pontos quânticos tem de modo geral tamanhos próximos [26].

Quanto a influência da quantidade de manganês nos pontos quânticos, foi possível observar que a inserção de manganês melhorou significativamente a qualidade das ilhas. E ao aumentar a temperatura do forno de manganês houve um aumento da concentração de Mn e, conseqüentemente, uma aproximação do parâmetro de rede das ilhas ao parâmetro de rede do substrato, provocando uma diminuição de tensão na rede cristalina.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Mackowski, S.** Impact of carrier redistribution on the photoluminescence of CdTe self-assembled quantum dot ensembles. *Physical Review*. 2004, p. B 69.
- [2] **Ferry, D. K., Goodnick, S. M. and Bird, J.** *Transport in Nanostructures*. New York : s.n., 2009. pp. 299-300.
- [3] **M. Volmer and A. Weber**, *Z. Physik. Chem, in Epitaxi and Quantum Dot Formation*, 119, 277. 1926.
- [4] *Robust magnetic polarons in type-II (Zn,Mn)Te/ZnSe magnetic quantum dots.* **Sellers, I. R.** 2010, *Physical Review* , p. B82.
- [5] **Paiva, E. C.** Estudo do processo de nucleação de CdTe crescido sobre Si (111) por Epitaxia de Paredes Quentes (HWE). *Dissertação de Mestrado*. 2003.
- [6] **Booth, N. and Smith, A. S.** *Infrared Detectors*. New York & Boston : Goodwin House Publishers, 1997. pp. 241-248.
- [7] *Crystal growth, fabrication and evaluation of cadmium manganese telluride gamma ray detectors.* **A.Burger, K. Chattopadhyay, H. Chen, J. O. Ndap, X. Ma, S. Trivedi, S. W. Kutcher, R. Chen and R. D. Resemeier.** 1999, *J. Cryst. Growth*, Vols. 198-99, pp. 872-876.
- [8] *Growth and characterization of Cd_{1-x}Mn_xTe and MnTe crystals; contribution to the CdTe- MnTe pseudo-binary phase diagram determination.* **R. Triboulet, G. Didier.** 1981, *J. Cryst. Growth* 52, pp. 614 .
- [9] *Energy-gap dependence on the Mn mole fraction and temperature in CdMnTe crystal .* **K. H. Kim, A. E. Bolotnikov, G. S. Camarda, G. Yang, A. Hossain, Y. Cui, R. B. James, J. Hong, and S. U. Kim.** 2009, *Journal of Applied Physics*, pp. 106.
- [10] **M. A. Herman, W. Richter and H. Sitter.** *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation*. s.l. : Springer, 2004.
- [11] *Crescimento epitaxial por feixe molecular: da física ao dispositivo.* **Martini, Sandro.** São Paulo: Universidade São Judas Tadeu : s.n., 2006, *Integração (São Paulo) - Ensino Pesquisa Extensão*, pp. 49-57.
- [12] http://web.tiscali.it/decartes/phd_html/node4.html – Modificada. [OnLine].

- [13] *Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films.* **L.W. Martina, Y. H. Chuc and R. Rameshd.** *Materials Science and Engineering.* 2010, Vol. 68, pp. 89-93.
- [14] **Quate, G. Binnig and C. F.** Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters.* 1986, Vols. 56, nº 9.
- [15] **H. S. Mansur, M. M Pereira e R. L. Oréfica.** *Biomateriais - Fundamentos e Aplicações.* s.l. : Editora Guanabara Koogan, 2012. Capítulo 7 - Técnicas de Caracterização de Materiais .
- [16] **Munford, M. L.** Técnicas de Microscopia de Ponta de Prova (SPM, Scanning Probe Microscopy). s.l. : Minicurso, 2007.
- [17] **Nielsen, J. A. and McMorro, D.** *Elements of Modern X-ray Physics .* 2ª Edição. s.l. : Wiley , 2011. pp. 30-31.
- [18] **Warren, B. E.** *X-Ray Diffraction.* s.l. : Courier Dover Publications, 1969.
- [19] **Ashcroft, N. W e Mermin N. D.** *Física do estado sólido.* s.l. : Cengage learning nacional, 2011.
- [20] **Franco, N. P. S. L. N.** Caracterização das Propriedades Estruturais de Heterojunções de SiGe. *Tese de Doutorado.* Lisboa : s.n., 2008.
- [21] **Malachias, A.** Difração de raios-X curso introdutório. *Seminário.* 2009.
- [22] **Gomes, J. P.** Projeto e construção de um sistema de MBE. *Dissertação de mestrado.* 2009.
- [23] <http://lnnano.cnpem.br/laboratories/mta/instruments/>. *LNNano Brazilian Nanotechnology National Laboratory .* [Online]
- [24] **Adriano, C.** Estudo de propriedades estruturais e magnéticas de filmes epitaxiais de MnAs sobre GaAs(001). *Dissertação de Mestrado.* Universidade Estadual de Campinas - Campinas : s.n., 2004.
- [25] <http://lnls.cnpem.br/xrd/home/xrd2/>. *LNLS - Brazilian Synchrotron Light Laboratory.* [Online]
- [26] **Ferreira, S. O, Ribeiro, I. R. B. e Suela, J., Sobrinho, I. M, Ferreira JR, S C, Alves, S.** The effect of temperature on the Hurst and growth exponents of CdTe polycrystalline films. *Applied Physics Letters.* 24, 2006, Vol. 88.