



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-14703-TDI/1228

**CRESCIMENTO DE CAMADAS EPITAXIAIS DE CaF_2 E BaF_2
SOBRE SUBSTRATOS DE SILÍCIO PARA POSTERIOR
DESENVOLVIMENTO DE HETEROESTRUTURAS DE PbTe E
 PbEuTe**

Romina Paula de Castro Costa

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. César Boschetti, aprovada em 16 de fevereiro de 2007.

INPE
São José dos Campos
2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Publicado por:

esta página é responsabilidade do SID

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Gabinete do Diretor – (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970

São José dos Campos – SP – Brasil

Tel.: (012) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**Solicita-se intercâmbio
We ask for exchange**

Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-14703-TDI/1228

**CRESCIMENTO DE CAMADAS EPITAXIAIS DE CaF_2 E BaF_2
SOBRE SUBSTRATOS DE SILÍCIO PARA POSTERIOR
DESENVOLVIMENTO DE HETEROESTRUTURAS DE PbTe E
 PbEuTe**

Romina Paula de Castro Costa

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. César Boschetti, aprovada em 16 de fevereiro de 2007.

INPE
São José dos Campos
2007

620.1

Costa, R. P. C.

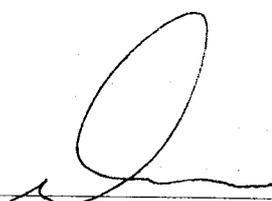
Crescimento de camadas epitaxiais de CaF_2 e BaF_2 sobre substratos de silício para posterior desenvolvimento de heteroestruturas de PbTe e PbEuTe / Romina Paula de Castro Costa. - São José dos Campos: INPE, 2007.

123 p. ; (INPE-14703-TDI/1228)

1. Crescimento por MBE. 2. Interfaces CaF_2 , BaF_2 . 3. Si, PbTe e PbEuTe . 4. Crescimento por epitaxia de feixe molecular. 5. Interfaces de Fluoreto de Cálcio (CaF_2) e Fluoreto de Bário (BaF_2). I. Título.

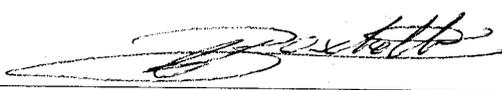
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Chen Ying An



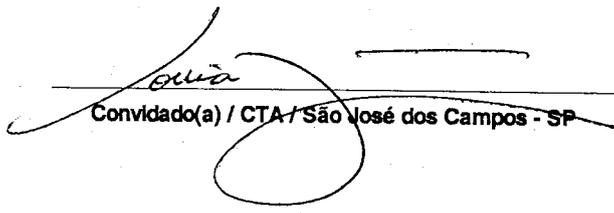
Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dr. César Boschetti



Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Sonia Guimarães



Convidado(a) / CTA / São José dos Campos - SP



Aluno (a): Romina Paula de Castro Costa

São José dos Campos, 16 de Fevereiro de 2007.

“Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário.”

ALBERT EINSTEIN

*Dedico este trabalho ao meu esposo Marcio,
à luz dos meus olhos, minha filha Rayane.
Dedico também a minha avó Jahyra
(in memoriam), ao meu tio Ramiro,
a minha sogra Edna e
minha mãe Aparecida .*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que me ajudaram a vencer mais esta etapa da vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – (CNPq), pelo auxílio financeiro de dois anos de bolsa de mestrado.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – (INPE), pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associados e Materiais (LAS), por ter disponibilizado a infra-estrutura necessária para a execução desta dissertação de mestrado.

Ao grupo de pesquisas de Tecnologia de Materiais (TECMAT), pela atenção dedicada.

Aos professores da área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores (CMS) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE) pelo conhecimento compartilhado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cesar Boschetti, pelo conhecimento passado, e pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo de Oliveira Rappl, pelo apoio e sugestões nas várias horas dedicadas de auxílio no laboratório.

A Prof^a. Dr. Sônia Guimarães, pelo apoio na realização deste trabalho e principalmente pela pessoa especial que demonstrou ser. Também não poderia deixar de agradecer as horas de conversa que tivemos.

A todos os meus amigos da pós-graduação que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para o meu desenvolvimento, compartilhando dificuldades e vitórias durante o mestrado.

A todos os funcionários e estagiários que sempre foram solícitos nos momentos que precisei.

A meu esposo, pelo amor, carinho, compreensão, e apoio de sempre mesmo nos tempos difíceis.

A meus avós e minha sogra por sempre acreditarem na importância do estudo.

RESUMO

Este trabalho propõe uma investigação detalhada dos vários aspectos envolvidos no crescimento de interfaces de CaF_2 e BaF_2 sobre Si (111), utilizando-se a técnica de Molecular Beam Epitaxy (MBE) e análise in situ com Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED). O objetivo é conseguir estabelecer um conjunto mínimo de condições para que se possam obter de forma sistemática e reproduzível camadas de CaF_2 e BaF_2 sobre Si(111) adequadas ao posterior crescimento de compostos IV-VI para a fabricação monolítica de detectores de radiação infravermelha integrados ao Si. A Caracterização pós-crescimento das camadas de CaF_2 e BaF_2 envolve medidas estruturais de raio-X de alta resolução, nas configurações de Bragg Brentano, Rocking Curve e Reflexão de raios-X em incidência rasante, bem como medidas com o microscópio eletrônico de varredura. As medidas permitem a obtenção de informação sobre a qualidade cristalina das camadas, o relaxamento das tensões mecânicas originadas devido à discrepância de parâmetros de rede entre as várias camadas, espessura e rugosidade do filme crescido.

EPITAXIAL GROWTH OF CaF_2 AND BaF_2 BUFFER LAYERS ON SILICON SUBSTRATES FOR PbTe PbEuTe HETEROSTRUCTURE DEVELOPMENT

ABSTRACT

This work investigates in details the growth of CaF_2 and BaF_2 buffer layers on Si(111) substrates by using Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique and in situ Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) analysis. The main goal is to obtain a minimum set of conditions capable to make the growth of PbTe and PbSnTe compounds on buffered Si(111) substrates a reliable and reproducible procedure. The characterization after growth of the epitaxial CaF_2 and BaF_2 layers involves high resolution x-rays diffraction measurements using Bragg Brentano method, rocking curves and grazing incidence x-ray reflectivity, as well as scanning electron microscopy. These measurements inform about crystal quality of the layers and strain relief between buffer and substrate due to lattice parameters differences.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1	29
CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES	29
1.1 Introdução	29
1.2 Semicondutores	300
1.3 Detectores de Infravermelho	32
1.4 Silício (111)	35
1.5 PbTe	36
1.6 EuTe	39
CAPÍTULO 2	41
TÉCNICAS DE CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS EPITAXIAIS	41
2.1 Introdução	41
2.2 Crescimento Epitaxial por MBE	42
2.2.1 MBE Riber 32P	47
2.3 RHEED	50
2.3.1 Aspectos Experimentais do RHEED	50
2.3.2 Construção de Ewald	51
2.3.3 Imagens de RHEED	53
2.4 Reconstrução	55
2.5 Raios-X de Alta Resolução	57
2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	62
2.7 Perfilometria	64
2.8 Efeito Hall	64
CAPÍTULO 3	71
FABRICAÇÃO DA ESTRUTURA PbTe/BaF₂/CaF₂/Si (111)	71
3.1 Procedimentos Experimentais	72
3.1.1 Preparação do Substrato	72
3.1.2 Limpeza Química dos Substratos	74

3.1.3 Limpeza Térmica.....	76
3.2 Crescimento Epitaxial de CaF ₂ sobre Si (111).....	78
3.3 Crescimento Epitaxial de BaF ₂ /CaF ₂ sobre Si (111).....	80
3.4 Crescimento Epitaxial de PbTe sobre BaF ₂ /CaF ₂ /Si (111).....	81
3.5 Crescimento Epitaxial de Pb _{1-x} Eu _x Te/BaF ₂ /CaF ₂ /Si (111).....	82
CAPÍTULO 4.....	85
CARACTERIZAÇÃO EX-SITU DAS ESTRUTURAS DE BaF₂/CaF₂/Si, PbTe/BaF₂/CaF₂/Si e PbEuTe/BaF₂/CaF₂/Si.....	85
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CaF ₂ /Si (111).....	85
4.1.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura das camadas de CaF ₂ ...88	
4.1.2 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X da estrutura CaF ₂ /Si(111).....90	
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA BaF ₂ /CaF ₂ /Si (111).....	91
4.2.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura das camadas de BaF ₂ ..93	
4.2.2 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X da estrutura BaF ₂ /CaF ₂ /Si(111).....	94
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA PbTe/BaF ₂ /CaF ₂ /Si (111).....	97
4.3.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura PbTe/BaF ₂ /CaF ₂ /Si(111).....	99
4.3.2 Caracterização Estrutural por Difração de raios X da estrutura PbTe/BaF ₂ /CaF ₂ /Si(111).....	101
4.3.3 Caracterização por Efeito Hall da estrutura PbTe/BaF ₂ /CaF ₂ /Si (111).....	102
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA Pb _{1-x} Eu _x Te /BaF ₂ /CaF ₂ /Si (111).....	105
4.4.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura PbEuTe/BaF ₂ /CaF ₂ /Si(111).....	105
4.4.2 Caracterização Estrutural por Difração de raios X da estrutura Pb _{1-x} Eu _x Te /BaF ₂ /CaF ₂ /Si(111).....	106
4.4.3 Caracterização por Efeito Hall da estrutura Pb _{1-x} Eu _x Te /BaF ₂ /CaF ₂ /Si (111).....	108
CAPÍTULO 5.....	113
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
APÊNDICE A.....	123
TRABALHOS EM EVENTOS.....	123

LISTA DE FIGURAS

1.1: Diagrama esquemático de um sistema de detecção de radiação.	33
1.2: Célula unitária do diamante, com o plano de corte (111) representado ao lado	35
1.3: Célula unitária cúbica de face centrada do PbTe. As esferas maiores representam o Pb e a aresta do cubo corresponde ao parâmetro da rede a	36
1.4: Diagrama de fase Temperatura X Composição para o PbTe (Springholz, 1993) ...	37
1.5: Vista expandida do diagrama de fase do PbTe nas vizinhanças da composição estequiométrica (Springholz, 1993).....	39
2.1: Ilustração dos processos que ocorrem na camada próxima de transição (CPT), junto à superfície do substrato durante o crescimento por MBE (Boschetti, 2000 e Rappl, 1998)	44
2.2: Modos de crescimento de camadas epitaxiais: (a) Frank-van der Merwe ou camada a camada, (b) Volmer-Weber ou crescimento em ilhas e (c) Stranski-Krastanov ou camadas seguidas de formação de ilhas.	45
2.3: Diagrama esquemático do sistema de epitaxia de feixe molecular (MBE) instalado no LAS/INPE para o crescimento de compostos IV-VI (vista de cima mostrando as três câmaras do sistema).....	47
2.4: Foto do MBE Riber 32P, instalado no CTE/LAS.	48
2.5: Esquema do posicionamento das células de efusão com relação ao substrato. Por simplicidade são mostradas apenas 4 células.....	49
2.6: Desenho esquemático do padrão RHEED obtido pela difração de um feixe de elétrons de incidência rasante sobre uma superfície plana.	51
2.7: Construção de Ewald ilustrando a imagem vista na tela fluorescente do RHEED, onde "L" representa a primeira zona de Laue.	52
2.8: Representação geométrica da esfera de Ewald sobre um plano do espaço recíproco (Kittel, 1978)	53
2.9: Padrão RHEED de uma superfície plana e monocristalina com alto grau de perfeição, com pontos intensos e círculos de pouca intensidade.....	54
2.10: Padrão RHEED de uma superfície plana com alguma rugosidade. Crescimento típico 2D.	54
2.11: Padrão RHEED de uma superfície rugosa mostra uma imagem de vários pontos na tela, indicando um crescimento 3D.	54
2.12: Padrão RHEED de uma superfície policristalina, isto é, com vários domínios em diferentes orientações.....	55
2.13: Ilustração de dois possíveis planos (111) ideais do Silício sem reconstrução.	56
2.14: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (lei de Bragg).	58
2.15: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X de alta resolução na configuração de detector aberto (X'Pert-MRD System Service Manual, 1996). Nesta configuração, a variação do ângulo " ω ", mantendo-se " θ " fixo, permite as medidas conhecidas como Rocking Curve.....	60
2.16: Vista frontal da câmara interna do difratômetro de raios-X de alta resolução Philips X'Pert MRD.	60

2.17: Difratorômetro de raios-X de alta resolução na configuração de Bragg Brentano (X'Pert-MRD System Service Manual, 1996).....	61
2.18: Difratorômetro de raios-X de alta resolução na configuração de Refletividade (X'Pert-MRD System Service Manual, 1996).....	61
2.19: (a) Foto do Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM – 5310, instalado no CTE/LAS. (b) Desenho esquemático da coluna óptica do MEV com os principais componentes.	62
2.20: Vista frontal do perfilômetro Alpha-Step 500 da Tencor instalado no LAS/INPE.....	64
2.21: Sistema de medidas de resistividade e efeito Hall com temperatura variável entre 10K e 300K.	65
2.22: Diagrama esquemático de uma amostra nas condições de medida de Efeito Hall: (a) visão oblíqua da amostra submetida a um campo magnético B na direção z e uma corrente j_x na direção x. (b) deflexão no caso de buracos (sentido convencional da corrente elétrica) e (c) deflexão no caso de elétrons.....	66
2.23: Diagrama esquemático do sistema de medidas Hall disponível no LAS.....	68
3.1: Esquema da Estrutura PbTe/BaF ₂ /CaF ₂ /Si (111) fabricada por MBE.	71
3.2: (a) Dispositivo para o corte das lâminas de Silício e (b) o suporte de teflon.....	73
3.3: Diagrama esquemático do corte realizado nas lâminas de Si (111).	73
3.4: Porta amostra de molibdênio com suporte central de nióbio.	77
3.5: (a) Padrão de RHEED típico da camada de óxido protetor e (b) Padrão de RHEED típico da reconstrução 7x7 do Silício (111), após remoção do óxido artificial à 800°C por 5 minutos, na mesma direção azimutal, [01-1], mostrada em (a).	78
3.6: (a) Padrão de RHEED típico da camada de CaF ₂ sobre o substrato de Si (111) observado na direção [01-1], no final do crescimento.....	79
3.7: Padrão de RHEED típico da camada de BaF ₂ sobre CaF ₂ /Si (111) observado na direção [01-1], no final do crescimento.....	80
3.8: Padrão de RHEED típico da camada de PbTe sobre BaF ₂ /CaF ₂ /Si (111) na direção [01-1], no final do crescimento.....	82
3.9: Padrão de RHEED da camada de Pb _{1-x} Eu _x Te sobre BaF ₂ /CaF ₂ /Si (111).	83
4.1: Variação da espessura final da camada de CaF ₂ com relação à temperatura do substrato para uma mesma temperatura fixa de 1250°C da célula de efusão do CaF ₂ e para um tempo de crescimento de 15 minutos.....	86
4.2: Imagem MEV, com escala de 7 µm, das camadas de CaF ₂ listadas na Tabela 4.1, com aumento de 5000 vezes, crescidas durante 15 minutos com a célula de efusão de CaF ₂ estabilizada em 1250°C. As temperaturas do substrato são: (a) – 400°C; (b) – 450°C; (c) – 500°C; (d) – 550°C; (e) – 600°C; (f) – 650°C; (g) – 700°C; (h) – 750°C e (i) – 800°C.	89
4.3: Difratorograma de raio-x, na configuração de Bragg Brentano, de uma camada de CaF ₂ listada na Tabela 4.1, crescida durante 15 minutos com a célula de efusão de CaF ₂ estabilizada em 1250°C e a temperatura do substrato em 400°C.....	90

4.4: Variação da espessura final da camada de BaF ₂ com relação à temperatura do substrato para uma mesma temperatura fixa de 1150°C da célula de efusão do BaF ₂ e para um tempo de crescimento de 20 minutos.....	92
4.5: Imagem MEV, com escala de 7 μm, das camadas de BaF ₂ listadas na Tabela 4.2, com aumento de 5000 vezes, crescidas durante 20 minutos com a célula de efusão de BaF ₂ estabilizada em 1150°C. As temperaturas do substrato são: (a) – 400°C; (b) – 450°C; (c) – 500°C; (d) – 550°C; (e) – 600°C; (f) – 650°C; (g) – 700°C; (h) – 750°C e (i) – 800°C.	93
4.6: Raio-x típico, na configuração de Bragg Brentano, das camadas de BaF ₂ listadas na Tabela 4.3, crescidas durante 20 minutos com a célula de efusão de BaF ₂ estabilizada em 1150°C. O difratograma é para uma camada crescida com a temperatura do substrato a 500°C.....	95
4.7: Rocking Curve típico do pico (111) das camadas de BaF ₂ listadas na Tabela 4.2 crescidas durante 20 minutos com a célula de efusão de BaF ₂ estabilizada em 1150°C. Neste caso a camada foi crescida com a temperatura do substrato a 500°C. FWHM = 2065 segundos de arco (<i>arcseconds</i>).....	95
4.8: Variação da <i>FWHM</i> (Full Width Half Maximun) com a temperatura do substrato para as camadas de BaF ₂ medida em segundos de arco (<i>arcseconds</i>).	96
4.9: Imagem MEV, com escala de 4 μm, das camadas de PbTe listadas na Tabela 4.4, com aumento de 10000 vezes, crescidas durante 1 hora e 30 minutos com a célula de efusão de PbTe estabilizada em 650°C, a temperatura do substrato de 250°C e a temperatura da fonte de Te são: (a), (b) e (c) – 300°C; (d) – 310°C; (e) – 320°C; (f) – 330°C; (g) – 340°C; (h) – 350°C.....	100
4.10: Bragg Brentano típico das camadas de PbTe crescidas, listadas na Tabela 4.4 com a célula de efusão de PbTe estabilizada em 650°C, a temperatura do substrato em 250°C e a temperatura da célula de efusão do Te em 350°C e um tempo de crescimento de 1 hora e 30 minutos.	101
4.11: Rocking Curve típico de uma camada de PbTe com FWHM= 272 segundos de arco, crescidas durante 1 hora e 30 minutos com a célula de efusão de PbTe estabilizada em 650°C, a temperatura do substrato em 250°C e a temperatura da célula de efusão do Te em 350°C.	102
4.12: Imagem MEV da camada de Pb _{1-x} Eu _x Te listada na Tabela 4.8 (a) com aumento de 5000 vezes - escala de 7 μm (b) com aumento de 10000 vezes – escala de 4 μm e (c) com aumento de 15000 vezes – escala de 2.1 μm.	106
4.13: Bragg Brentano da camada de Pb _{1-x} Eu _x Te crescida com a célula de efusão do PbTe em 650°C, a célula de efusão do Te em 350°C, a célula de efusão do Eu em 410°C, a temperatura do substrato em 250°C e um tempo de crescimento de 1 hora.	107
4.14: <i>Rocking Curve</i> da camada de Pb _{1-x} Eu _x Te crescida com a célula de efusão do PbTe termalizada em 650°C, a célula de efusão do Te em 350°C, a célula de efusão do Eu em 410°C, a temperatura do substrato em 250°C e um tempo de crescimento de 1 hora. FWHM = 481 segundos de arco.	108
4.15: (a) Imagem MEV com escala de 7 μm de uma camada de CaF ₂ crescida durante 15 minutos sobre substrato a 500°C, (b) a mesma amostra após imersão em N ₂ líquido (77K).	110

- 4.16: (a) Imagem MEV com escala de 7 μm de uma camada de BaF_2 crescida durante 20 minutos sobre substrato a 500°C , (b) a mesma amostra após imersão em N_2111
- 4.17: (a) *Rocking Curve* da camada dupla de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ mostrada na Figura 4.16. antes do resfriamento (FWHM = 2065 segundos de arco) e (b) após o resfriamento em N_2 (FWHM = 2413 segundos de arco), representando uma degradação de cerca de 17%.111

LISTA DE TABELAS

1.1: Propriedades relevantes de alguns semicondutores IV-VI, fluoretos (isolantes), calcogeneto de európio (semimagnético) e o silício (semicondutor), próximos a 300 K. (m.A: massa atômica, E_g : energia da banda proibida, a : constante de rede, β_{lin} : coeficiente de dilatação térmica linear e ρ : densidade do material) (Pong et al 1981, Salehpour et al, 1991 e Rappl, 1998). Δa representa o desvio percentual do parâmetro de rede dos materiais em relação ao do Si.	31
1.2: Subdivisões do espectro infravermelho e aplicações mais comuns.	34
1.3: Energia da banda proibida para alguns compostos IV-VI. (Rappl, 1998).....	37
4.1: Parâmetros utilizados no crescimento de CaF_2 sobre Si (111). T_{Sub} é a temperatura do substrato; BEP – <i>Beam Equivalent Pressure</i> – representa o fluxo da célula de CaF_2 sobre o substrato*; d é a espessura do filme medida por refletividade de raios-x e T_x é a taxa de crescimento. Para todas as amostras a temperatura do CaF_2 é estabilizada em 1250°C e o tempo de crescimento fixado em 15 minutos (Obs.: 1 Torr=133,322 Pa).	86
4.2: Parâmetros de crescimento do lote de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ sobre Si (111). T_{Sub} é a temperatura do substrato (CaF_2/Si); BEP é a pressão equivalente do feixe molecular da célula de BaF_2 ; d é a espessura do filme BaF_2 medidos por refletividade de raios-X; e T_x é a taxa de crescimento. Para todas as amostras deste lote a temperatura do BaF_2 é estabilizada em 1150°C e o tempo de crescimento de 20 minutos (Obs.: 1 Torr=133,322 Pa).	92
4.3: Medidas de $FWHM$ (Full Width Half Maximun) do lote de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ sobre Si (111) onde T_{Sub} é a temperatura do substrato. As medidas referem-se à largura meia altura do pico (111) do BaF_2 medida em segundos de arco.	96
4.4: Parâmetros de crescimento do lote de $\text{PbTe}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ sobre Si (111). T_{Te} é a temperatura do telúrio; d é a espessura dos filmes medidos por perfilometria. Para todas as amostras deste lote a temperatura do PbTe é estabilizada em 650°C, a temperatura do substrato em 250°C e o tempo de crescimento de 1 hora e 30 minutos.	98
4.5: Dados de caracterização do lote de $\text{PbTe}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ sobre Si (111): T_{Te} é a temperatura do telúrio e $FWHM$ é a largura a meia altura do pico (222) do PbTe . A temperatura da fonte de PbTe foi sempre de 650°C e o tempo de crescimento de 1 hora e 30 minutos.	102
4.6: Caracterizações das camadas de PbTe : ρ é a resistividade, n/p é a concentração de portadores e μ é a mobilidade. Para todas as amostras deste lote a temperatura do PbTe é estabilizada em 650°C; a temperatura do substrato em 250°C e um tempo de crescimento de 1 hora e 30 minutos.	103
4.7: Contribuições à condutividade de vacâncias e interstícios de PbTe	104
4.8: Parâmetro de crescimento da camada de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ sobre $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ (111). T_{PbTe} é a temperatura da célula de efusão do PbTe ; T_{Te} é a temperatura da célula de efusão do Te ; T_{Eu} é a temperatura da célula de efusão do európio; d é a espessura do filme medido por perfilometria; T_x é a	

taxa de crescimento. O crescimento foi de 1:00h com o substrato aquecido a 250°C. <i>FWHM</i> é a largura a meia altura do pico (222) do PbEuTe.....	105
4.9: Características elétricas da camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ a 300K onde: ρ é a resistividade, n é a concentração de portadores e μ é a mobilidade.....	108
4.10: Parâmetros das camadas de PbTe crescidas diretamente sobre substrato de BaF_2 (111) . T_{PbTe} é a temperatura da célula de efusão do PbTe; BEP_{PbTe} é a pressão equivalente do feixe molecular da célula de PbTe; T_{Te} é a temperatura da célula de efusão do telúrio; BEP_{Te} é a pressão equivalente do feixe molecular da célula de Te; T_{Sub} é a temperatura do substrato; t é o tempo de crescimento das camadas de PbTe; d é a espessura dos filmes medidos; e T_x é a taxa de crescimento.....	109

LISTA DE SÍMBOLOS

- a - Constante de rede
- a e b - Vetores de base de uma superfície não reconstruída
- a_r e b_r - Vetores de base de uma superfície reconstruída
- B - Campo magnético
- B_x - Campo magnético na direção x
- B_z - Campo magnético na direção z
- β_{lin} - Coeficiente de expansão térmico linear
- d - Distância interplanar
- d - Espessura
- E - Campo elétrico
- e - Carga do elétron
- E_c - Energia da banda de condução
- E_g - Energia da banda proibida
- E_v - Energia da banda de valência
- E_y - Campo elétrico na direção y
- F - Força
- F_y - Força na direção y
- f - Fator de Van der Pauw
- G - Vetor da rede recíproca
- h, k, l - Índices de Muller

HCl	-	Ácido Clorídrico
HF	-	Ácido Fluorídrico
H ₂ O ₂	-	Água Oxigenada
H ₂ O	-	Molécula da água
J	-	Densidade de corrente
J_x	-	Densidade de corrente na direção x
K_i	-	Vetor de onda incidente
K	-	Vetor de onda difratado
K	-	Temperatura em Kelvin
L	-	Representa a primeira zona de Laue
m		Números reais
n	-	Concentração de elétrons por unidade de volume
n_i	-	Índice de refração
n		Números reais
NH ₄ F	-	Fluoreto de amônia
NH ₄ OH	-	Hidróxido de amônia
p	-	Concentração de portadores por unidade de volume do tipo n ou p
p	-	Concentração de buracos por unidade de volume
$R\phi$	-	Rotação de a_r em relação a
R_H	-	Coeficiente Hall
T_f	-	Temperatura da célula de efusão
T_r	-	Temperatura de reevaporação

T_{sub}	- Temperatura do substrato
T_{Te}	- Temperatura do telúrio
T_x	- Taxa de crescimento
Δa	- Desvio percentual do parâmetro de rede dos materiais em relação ao Si
ϵ_s	- Constante dielétrica
η	- Eficiência quântica
θ	- Ângulo de incidência
ρ	- Resistividade
μ	- Mobilidade
v	- Velocidade dos elétrons
v_y	- Velocidade na direção y
v_x	- Velocidade na direção x
λ	- Comprimento de onda
ρ	- Densidade do material
ϕ	Rotação do porta-amostra (HRXRD) ao redor do eixo z
ψ	Rotação do porta-amostra (HRXRD) ao redor do eixo x
θ	Ângulo de Bragg
ω	Ângulo formado pelo feixe incidente a superfície da amostra
$\Delta d/d$	- Variações nas distâncias interplanares
$\Delta \lambda/\lambda$	- Variações no comprimento de onda
$2D$	Crescimento epitaxial em duas dimensões
$3D$	Crescimento epitaxial em três dimensões

2θ Ângulo entre o feixe de raios X incidente e o detector

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Arcsec	- Segundo de arco
CaF ₂	- Fluoreto de Cálcio
BaF ₂	- Fluoreto de Bário
BEP	- Fluxo Equivalente de Pressão
BOE	- Buffered Oxide Etchant - Decapador Lento de Dióxido de Silício
CNPq	- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CPT	- Camada Próxima de Transição
CTE	- Centro Tecnológico Espacial
DC	- Corrente Contínua
EuTe	- Telureto de Európio
FCC	- Face Centered Cubic - Cúbico de Face Centrada
FTIR	- Fourier Transformer Infrared - Infravermelho com Transformada de Fourier
FWHM	- Full Width Half Maximum - Largura a meia Altura
IEEE	- Institute of Electrical and Electronics Engineers - Instituto de Elétrica e Engenharia Eletrônica
HRXRD	- High Resolution X Ray Diffraction - Difração de Raio-X de Alta Resolução
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	- Laboratório Associado de Sensores e Materiais
m.A	- Massa Atômica
MBE	- Molecular Beam Epitaxy - Epitaxia por Feixe Molecular

MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
NaCl	- Cloreto de Sódio
P.A	- Para Análise
PbTe	- Telureto de Chumbo
PbEuTe	- Telureto de Európio e Chumbo
PbSnTe	- Telureto de Estanho e Chumbo
P & D	- Pesquisa e Desenvolvimento
RHEED	- Difração de Elétrons de Alta Energia por Reflexão Rasante
Si	- Silício
UHV	-Ultra Alto Vácuo

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

1.1 Introdução

Este trabalho trata do crescimento de camadas epitaxiais de fluoretos alcalinos (CaF_2 e BaF_2) sobre substratos de silício (Si) orientado no plano (111), para posterior crescimento de camadas de telureto de chumbo (PbTe), telureto de chumbo e estanho ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) e telureto de chumbo e európio ($\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$). Estas camadas têm como objetivo o estudo de propriedades fundamentais bem como aplicações na fabricação de dispositivos sensores de infravermelho integrados ao silício.

O composto $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, de alguns anos para cá, tem despertado grande interesse por suas propriedades magneto-ópticas com possíveis aplicações futuras em spintrônica, isto é, uma nova eletrônica baseada no controle do spin dos portadores de corrente. Normalmente, este material é crescido sobre substratos comerciais de BaF_2 , mas devido à alta densidade de degraus de clivagem presentes nesses substratos, surgem muitos defeitos nas camadas crescidas. A opção de crescer o $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ sobre substratos mais uniformes e sem degraus de clivagem como o Si (111) com interface de fluoretos é altamente desejável e abre inúmeras perspectivas de P&D. Este trabalho reporta pela primeira vez uma camada de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ crescida por MBE sobre Si (111), com camadas “*buffer*” de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$. Trata-se de uma primeira tentativa e há ainda muita coisa a ser investigada, mas foi possível crescer e caracterizar a camada, ensejando várias possibilidades futuras.

O Crescimento das camadas se faz através da técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE – “Molecular Beam Epitaxy”), monitorado em tempo real com a técnica de Difração de Elétrons de Alta Energia por Reflexão Rasante (RHEED - “Reflection High Energy Electron Diffraction”). Esses tópicos são abordados em detalhes no Capítulo 2.

O objetivo principal deste trabalho é conseguir estabelecer um conjunto mínimo de condições e parâmetros que permitam obter de forma sistemática e reprodutível camadas de CaF_2 e BaF_2 sobre Si (111), adequadas ao posterior crescimento de compostos semicondutores do grupo IV-VI como PbTe e suas ligas pseudo-binárias com SnTe e semimagnéticas com európio (Eu). Além do monitoramento em tempo real com o RHEED, os filmes de CaF_2 e BaF_2 são caracterizados após o crescimento, com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de raios-X de alta resolução (HRXRD), técnicas que também são tratadas mais a frente.

Para o melhor entendimento da relevância deste trabalho e situação dos problemas envolvidos, será feita uma breve introdução às características dos semicondutores e detectores de radiação infravermelha. No capítulo 2 são abordados os princípios básicos do MBE, bem como das várias técnicas e instrumentos utilizados na caracterização de camadas epitaxiais. No capítulo 3 apresentam-se em detalhes os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho e no capítulo 4 faz-se uma análise dos principais resultados obtidos. Finalmente no capítulo 5, as conclusões e perspectivas futuras são apresentadas.

1.2 Semicondutores

Semicondutores são sólidos cristalinos com condutividade elétrica intermediária entre os condutores e os isolantes. Os materiais semicondutores podem ser convenientemente trabalhados na forma de estruturas ou dispositivos que permitam a passagem controlada da corrente elétrica ou a detecção de fótons provenientes de diversas fontes. Seu emprego é importante na fabricação de componentes eletrônicos, tais como: diodos, transistores, sensores de radiação eletromagnética e outros dispositivos ou estruturas de diversos graus de complexidade tecnológica. Recentemente, tem crescido bastante o interesse em estruturas semicondutoras com dimensões nanométricas, objetivando o estudo de novas propriedades e novas aplicações tecnológicas. Portanto, atualmente, os

materiais semicondutores são essenciais em diversos setores da indústria, pesquisa e desenvolvimento Técnico-Científico.

De uma maneira geral, os semicondutores são sólidos nos quais, à temperatura de 0 K, seus elétrons preenchem todos os estados disponíveis na banda de valência. (Rogalski et al, 1988). É também fato conhecido na física do estado sólido, que a condutividade elétrica de um material é devida somente aos elétrons existentes em bandas parcialmente preenchidas (Harman et al, 1974). Portanto, a condutividade dos semicondutores, à temperatura ambiente, é causada pela excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. A quantidade de energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução é que determina se um sólido será um semicondutor ou um isolante. Para um semicondutor, esta energia é da ordem de grandeza de 1 eV à temperatura ambiente, para isolantes esta energia é várias vezes maior. Na Tabela 1.1 encontram-se algumas propriedades relevantes de alguns compostos semicondutores IV-VI, fluoretos, calcogeneto de európio (semimagnético) e o silício. Nos condutores as bandas de condução e de valência se sobrepõem e a banda de condução está sempre semi preenchida, não existindo um intervalo de energias proibidas que estabeleça uma quantidade mínima de energia para excitação dos elétrons (Rogalski et al, 1988).

TABELA 1.1: Propriedades relevantes de alguns semicondutores IV-VI, fluoretos (isolantes), calcogeneto de európio (semimagnético) e o silício (semicondutor), próximos a 300 K. (m.A: massa atômica, E_g : energia da banda proibida, a : constante de rede, β_{lin} : coeficiente de dilatação térmica linear e ρ : densidade do material) (Pong et al 1981, Salehpour et al, 1991 e Rappl, 1998). Δa representa o desvio percentual do parâmetro de rede dos materiais em relação ao do Si e F é a temperatura de fusão do material.

Material	Estrutura Cristalina	m.A.	E_g (eV)	a (Å)	β_{lin} ($10^{-6}K^{-1}$)	ρ ($g.cm^{-3}$)	Δa (%)	F (°C)
Si	Diamante	28,09	1,12	5,43	2,6	2,33	0	1420
CaF ₂	NaCl	78,08	12,1	5,46	19,1	3,18	0,6	1360
BaF ₂	NaCl	175,32	10	6,20	18,2	4,89	12,4	1280
PbTe	NaCl	334,80	0,32	6,46	19,8	8,16	15,9	930
EuTe	NaCl	279,56	2	6,60	13,1	6,44	17,7	2215
SnTe	NaCl	246,31	0,26	6,33	21,0	6,45	14,2	806

Nos semicondutores a condutividade elétrica não é determinada apenas pelos elétrons excitados. As lacunas deixadas pelas cargas negativas são chamadas de buracos, deixados na banda de valência, também dão contribuição importante à condutividade efetiva do material. Tão importante que estes buracos são tratados como partículas normais com carga positiva, oposta à do elétron. Além disto, os semicondutores são estruturas cristalinas que podem ser artificialmente reproduzidas em laboratório. Devido a essas características, a escolha do material semicondutor e um projeto adequado de uma estrutura substrato-camadas, permitem o estudo de inúmeras propriedades ópticas e elétricas, bem como o desenvolvimento de inúmeros dispositivos optoeletrônicos, como detectores de radiação infravermelha, por exemplo. No caso particular dos materiais $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, a condutividade elétrica tem origem em defeitos eletricamente ativos como se verá mais adiante.

1.3 Detectores de Radiação Infravermelha

Os detectores de radiação eletromagnética têm um papel fundamental no progresso científico e tecnológico nos mais variados campos do conhecimento. De um modo geral, a radiação absorvida interage com o detector produzindo alguma forma de sinal elétrico que é processado por um circuito eletrônico associado (Figura 1.1). A sensibilidade do sistema (detector + eletrônica), isto é, o menor nível de intensidade de radiação incidente que pode ser detectado depende, basicamente, de fatores intrínsecos ao detector e à eletrônica associada. Para maximizar a sensibilidade de um sistema, devemos considerar a formação do sinal no detector, o acoplamento do detector com a eletrônica e as flutuações introduzidas pela eletrônica durante o processamento do sinal. O conjunto, como um todo, envolve aspectos científicos e tecnológicos variados. Do ponto de vista da engenharia há que se mencionar o acoplamento detector-eletrônica, que compreende uma variedade de aspectos técnicos, por vezes bastante complexos. Do ponto de vista da física de semicondutores, há diversas questões interessantes quanto ao crescimento das estruturas que constituem o elemento detector propriamente dito,

objetivando uma determinada arquitetura, propriedades ópticas e elétricas convenientes para a aplicação em vista.

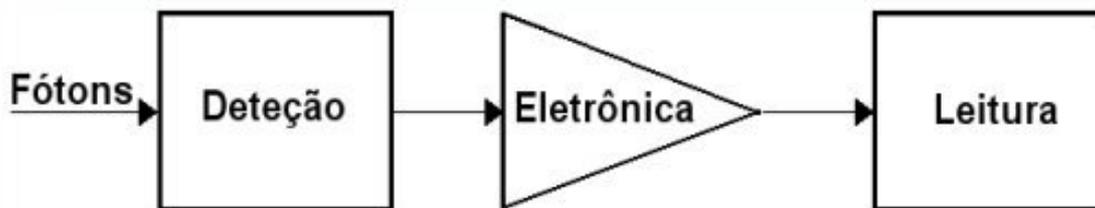


FIGURA 1.1: Diagrama esquemático de um sistema de detecção de radiação.

Algumas ligas ou compostos formados pelos elementos químicos dos grupos IV-VI, em especial PbTe e SnTe, cuja largura da banda de energia proibida, a 300K, é de 0,32 e 0,26 eV, respectivamente, compõem uma parte do conjunto de materiais semicondutores conhecidos como semicondutores de banda proibida estreita. É exatamente desta propriedade que advém a grande potencialidade desses semicondutores IV-VI, para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos de detecção e emissão de radiação na região do infravermelho médio e distante (Tabela 1.2). O interesse tecnológico sobre estes materiais foi estimulado devido à dependência da largura de banda de energias proibidas com a composição das ligas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Assim, tornou-se possível sintonizar a largura da banda proibida com a escolha conveniente da composição da liga. Esse fenômeno permitiu o desenvolvimento de uma nova classe de detectores intrínsecos nas janelas de transmissão atmosférica (3 – 6) μ m e (6 – 15) μ m (Boschetti et al, 1993; Rogalski et al, 1988 e Rappl, 1998). Além disso, estes materiais possuem alta eficiência quântica (eficiência do material para converter fótons em pares elétrons-buracos), baixos níveis de ruído, e facilidade de ajuste estequiométrico da liga, possibilitando a sintonização do dispositivo em um dado intervalo de comprimentos de onda.

Tem havido também um crescente interesse no estudo das propriedades fundamentais de compostos semimagnéticos de terras-raras como o $Pb_{1-x}Eu_xTe$ em face da possibilidade de se obterem ligas com bandas de energias proibidas maiores e por possuírem a mesma estrutura cristalina da família IV-VI.

O telureto de európio, apesar de ser um composto ainda muito pouco estudado no Brasil, tem atraído atenção nos últimos anos, não só por apresentar propriedades magnéticas peculiares (Heiss et al, 2001), mas também por possuir a mesma estrutura cristalina e parâmetro de rede muito próximo dos sais de chumbo (Springholz et al, 1996), que são adequados à fabricação de dispositivos optoeletrônicos de detecção (Zogg et al, 2002). O telureto de európio pertence à classe dos semicondutores de banda de energia proibida larga (Tabela 1.1), tornando-se interessante para o crescimento de heteroestruturas, simples ou organizadas em múltiplas camadas, como super-redes, poços e pontos quânticos, quando associados aos semicondutores de banda de energia proibida estreita.

TABELA 1.2: Subdivisões do espectro infravermelho e aplicações mais comuns.

Designação	Comprimento de onda (μm)	Algumas aplicações usuais
Infravermelho próximo	0,75-3	Comunicação sem fio e analisadores de umidade.
Infravermelho médio	3-6	Imageador por Varredura de Média Resolução (Análise de fenômenos que apresentem alterações de temperatura da superfície, Geração de cartas-imagens).
Infravermelho distante	6-15	Sensoriamento remoto (mapeamento temático, quantificação de parâmetros da biomassa florestal).
Infravermelho extremo	15-100 ou 1000	Análise quantitativa de misturas de compostos gasosos, líquidos e sólidos na faixa de 2-25 μm . E acima de 40 μm nuvens moleculares muito frias e outras análises astronômicas.

Os compostos IV-VI e as ligas de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ são crescidos normalmente sobre substratos de BaF_2 , cuja estrutura cristalina e coeficiente de dilatação térmica são muito próximos. Existe, entretanto, grande interesse no crescimento desses semicondutores sobre substratos de silício. Isto se deve à importância do silício, que possui toda uma base tecnológica já bem estabelecida na microeletrônica, estimulando a investigação de novas estruturas integradas aos dispositivos e circuitos nele já existentes. Além disto, as camadas crescidas sobre Si não estão sujeitas aos degraus de clivagem característicos dos substratos de BaF_2 e causadores de defeitos nas camadas epitaxiais (Abrikosov, et al 1969).

É dentro deste enfoque e motivação que este trabalho se insere, buscando estabelecer parâmetros e condições para o crescimento dos semicondutores IV-VI integrados ao substrato de silício.

1.4 Silício (111)

O silício é o segundo elemento mais abundante na natureza, após o oxigênio. É usualmente encontrado na forma de dióxido de silício ou sílica e, raramente, em sua forma cristalina pura. É o semicondutor de maior aplicação tecnológica da atualidade, sendo por isto bastante conhecido e estudado. É utilizado na produção de ligas metálicas, na indústria cerâmica e, além disto, por ser um material semicondutor muito abundante, tem um interesse muito especial na indústria eletrônica e microeletrônica como material básico para a produção de transístores, células solares e em diversas outras variedades de dispositivos eletrônicos. O silício se apresenta na forma amorfa e cristalina. Na forma cristalina segue a estrutura do diamante, cuja célula unitária cúbica de face centrada (Kittel, 1978) está ilustrada na Figura 1.2.

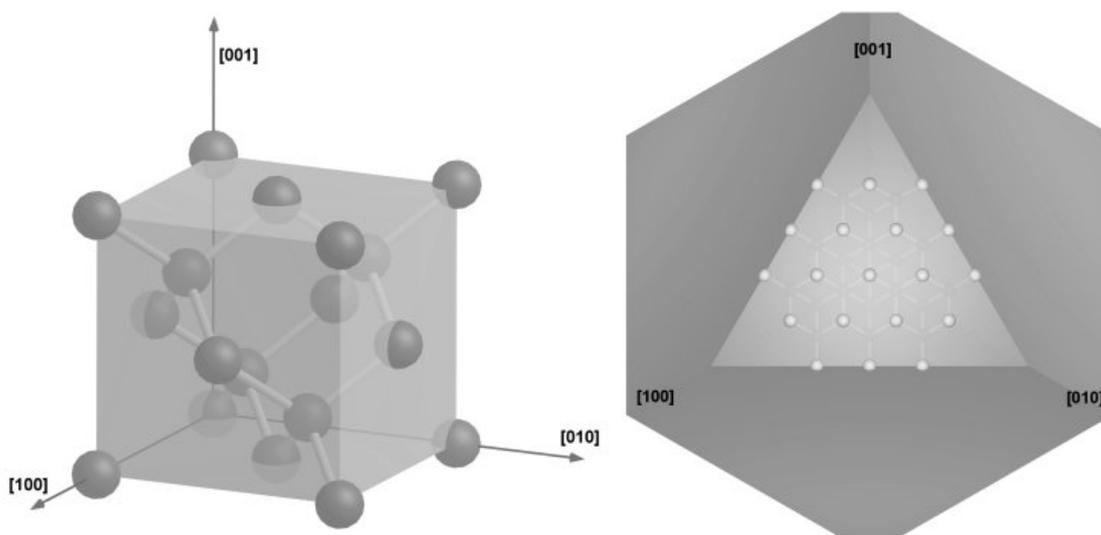


FIGURA 1.2: Célula unitária do diamante, com o plano de corte (111) representado ao lado.

A constante de rede (a) e o coeficiente de dilatação térmica (β_{in}) do silício apresentam elevada discrepância com relação aos correspondentes parâmetros dos compostos IV-VI. Apesar destas diferenças, utilizando-se camadas intermediárias ou “*buffer*” de

fluoretos (CaF_2 e BaF_2), é possível conseguir-se camadas monocristalinas de PbTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, sobre substratos de Si (111), com qualidade adequada à fabricação de detectores de radiação infravermelha (Boschetti et al, 1993, Zogg et al, 1989 e Zogg et al, 1994). A estrutura obtida desta forma é monolítica e os fluoretos permitem compensar as diferenças existentes entre as redes cristalinas do Si e dos teluretos acima citados (Partin, 1983; Blunier et al, 1988 e Blunier et al, 1992).

1.5 PbTe

O PbTe é um dos compostos binários mais pesquisados do grupo de semicondutores IV-VI, por sua importância tecnológica como detector de infravermelho e por apresentar propriedades que não são comuns em outros grupos de semicondutores. Como já apontado na Tabela 1.1, o PbTe também possui estrutura cristalina cúbica de face centrada, como a do NaCl , e sua célula unitária está ilustrada na Figura 1.3.

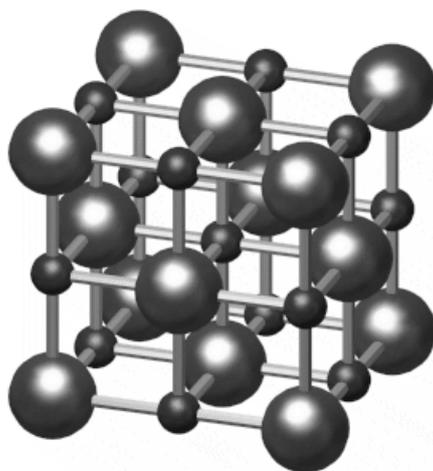


FIGURA 1.3: Célula unitária cúbica de face centrada do PbTe . As esferas maiores representam o Pb e a aresta do cubo corresponde ao parâmetro da rede a .

Dentre as propriedades interessantes do PbTe , destacam-se a banda proibida estreita (E_g), listada na Tabela 1.3 para alguns materiais em diferentes temperaturas, e a elevada mobilidade (μ) dos portadores de carga. A mobilidade que é da ordem de $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à temperatura ambiente, aumenta com o decréscimo da temperatura saturando em valores da ordem de $10^6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para baixas temperaturas (10K). Estes altos valores de mobilidade são observados devido ao efeito de blindagem das impurezas causado

pelo valor elevado da constante dielétrica, ϵ_s (≈ 1200 em 10K) para o PbTe (Dalven, 1973 e Rappl, 1998).

TABELA 1.3: Energia da banda proibida para alguns compostos IV-VI.

Temperatura (K)	Energia de Banda Proibida (E_g) (eV)	
	PbTe	SnTe
4	0,19	0,36
77	0,22	0,36
300	0,32	0,26

Fonte: Rappl (1998).

Uma outra propriedade importante do PbTe é que o tipo e a densidade de portadores de cargas são determinados por defeitos cristalográficos eletricamente ativos, cuja natureza depende do desvio da estequiometria da liga. Embora o intervalo de composição, no qual o composto binário PbTe existe, seja representado por apenas uma linha sobre a composição de 50% de átomos de Te, como indicado no diagrama de fases na Figura 1.4, existe uma faixa não nula de composições permitidas (Harman et al, 1974). A largura deste intervalo de composição, no qual a proporção dos elementos Pb e Te se desviam da estequiometria da liga, no equilíbrio térmico, é de 0,031 % de átomos. Uma consequência deste fato é que o número de defeitos causados pela falta de estequiometria na composição da liga pode ser várias ordens de magnitude maior que a concentração não intencional de impurezas (Schlicht et al, 1983).

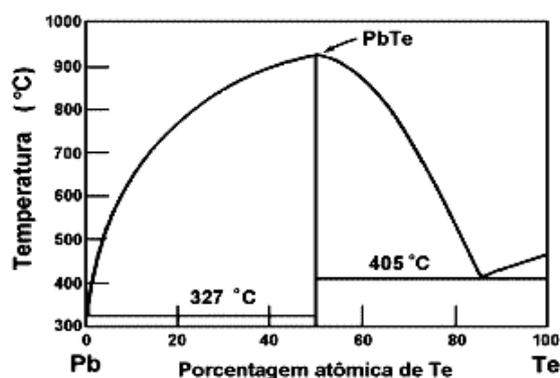


FIGURA 1.4: Diagrama de fase Temperatura x Composição para o PbTe.
Fonte: Springholz (1993).

É importante a questão da impureza ou dos estados de defeitos no PbTe, pois defeitos originados pela ocupação de um interstício entre os pontos da rede ou pela ausência de um átomo (vacância) num destes pontos, devido ao desvio da estequiometria, são centros que produzem portadores de cargas livres. As propriedades dos estados de energia associados com as vacâncias de átomos ou átomos intersticiais no PbTe indicam que eles não se localizam no intervalo de energias proibidas. Estas imperfeições atômicas ou pontos de defeitos da rede associados ao excesso de metal (vacância de Te ou Pb intersticial) produzem níveis doadores com energia de ativação nula, fornecendo material tipo-n, enquanto aqueles associados ao excesso de não-metal (vacância de Pb ou Te intersticial) produzem níveis aceitadores com energia de ativação nula, fornecendo material tipo-p (Parada et al, 1969 e Parada, 1971). Deste modo, as propriedades elétricas do PbTe são normalmente dominadas pelo desvio da estequiometria, e os defeitos de rede originados desta maneira, podem ser usados de modo similar à adição de impurezas em outros materiais semicondutores.

A Figura 1.5 a seguir, mostra esse pequeno desvio da estequiometria e sua consequência na concentração de portadores de carga no PbTe. Devido a essa possibilidade de se alterar a densidade de portadores em função do número de vacâncias ou átomos intersticiais na vizinhança da composição estequiométrica, o diagrama de fase, temperatura versus composição, pode ser expresso em termos da densidade de portadores do tipo-p ou do tipo-n. O excesso de átomos de Pb resulta em portadores do tipo-n e o excesso de Te em transporte do tipo-p (Parada et al, 1969 e Parada, 1971). A largura do intervalo de composição é máxima para as temperaturas um pouco abaixo do ponto de fusão e decresce rapidamente com a temperatura. Entretanto, não se pode esperar que a densidade de portadores seja fortemente reduzida em camadas epitaxiais crescidas a temperaturas baixas, isto porque o diagrama de fases só é válido no limite do equilíbrio termodinâmico, que não se aplica a um crescimento epitaxial por MBE, por estar normalmente longe dele, como se verá no capítulo 2. Portanto, pode-se esperar que, também neste caso, a largura do intervalo de composição seja grande (Schlicht et al, 1983 e Rappl, 1998). Para o PbTe este intervalo é mais largo no lado com excesso de Te do que com excesso de Pb, como mostra a Figura 1.5.

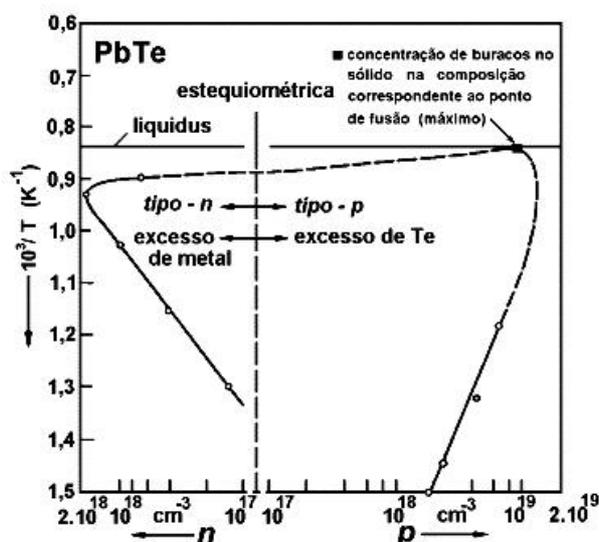


FIGURA 1.5: Vista expandida do diagrama de fase do PbTe nas vizinhanças da composição estequiométrica
 Fonte: Springholz (1993).

1.6 EuTe

O EuTe possui uma estrutura cúbica de face centrada do tipo do NaCl com parâmetro de rede, a , de $6,60\text{\AA}$. A semelhança desta estrutura com a dos semicondutores IV-VI propicia uma miscibilidade relativamente ampla entre PbTe e EuTe. Além disso, como já mencionado, o Eu permite aumentar a largura da banda proibida, na liga $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$.

A introdução desse elemento magnético na rede cristalina dos compostos IV-VI, forma os chamados semicondutores magnéticos diluídos. Estes materiais apresentam propriedades interessantes para investigação científica (Springholz et al, 1993, Abramof et al, 2001) e potencial de aplicação para o desenvolvimento de novos dispositivos (Feit et al, 1996). Além disto, as propriedades típicas de um semiconductor como, largura de banda proibida, parâmetro de rede e a massa efetiva, podem ser modificadas com a variação da concentração atômica do elemento magnético na liga (Anjos, 2006). Normalmente, estas ligas semimagnéticas apresentam um espectro largo de comportamento magnético (Wachter, 1979) e, dependendo do composto, é possível estudar estas diferentes propriedades em função da composição do elemento magnético.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS EPITAXIAIS

2.1 Introdução

Atualmente, um aspecto muito importante na área de semicondutores é a possibilidade de crescimento de estruturas, capazes de evidenciar fenômenos quânticos, alterar propriedades óticas e elétricas, dentre outros efeitos possíveis em heteroestruturas semicondutoras, obtidas por MBE. Muitos exemplos podem ser encontrados na literatura (Koike et al, 2003).

A epitaxia de feixe molecular foi introduzida na década de 70 (Holloway et al, 1970). Desde então, a técnica foi amplamente difundida na fabricação de ligas III-V e logo ampliada para outros materiais. Dentre as inúmeras técnicas utilizadas para o crescimento em laboratório de estruturas cristalinas, o MBE tem sido extensivamente utilizado na obtenção de filmes de alta qualidade, com excelente controle de espessura, dopagem e composição de estruturas complexas, que exigem elevado padrão de controle dos vários aspectos geométricos e físico-químicos da camada. Deste modo, o MBE se tornou uma valiosa ferramenta no desenvolvimento de estruturas complexas para investigação de propriedades fundamentais e de sofisticados dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

A técnica de crescimento epitaxial consiste na deposição a partir de um fluxo molecular de determinado material sobre um substrato com determinadas características cristalinas. Sob condições controladas, as moléculas do material crescido tendem a reproduzir o parâmetro de rede e orientação do substrato. Desta forma, na maioria dos casos, é conveniente que o substrato e o material a ser crescido tenham parâmetros de rede o mais próximo possível. Outro critério usual é a semelhança nos valores dos

coeficientes de dilatação térmica. No MBE, os materiais são crescidos a partir de células de efusão devidamente posicionadas dentro de uma câmara de ultra-alto vácuo e controladas por controladores de temperatura programáveis e de precisão. O aquecimento de tais células e a condição de ultra-alto vácuo faz com que o material sublimado forme um jato de vapor ou feixe molecular em direção ao substrato. Cada célula possui um material específico cujo fluxo de vapor pode ser combinado com o de outras células durante a deposição no substrato, formando um filme fino com estrutura cristalina similar ao do substrato. A literatura dedicada ao crescimento epitaxial por feixe molecular é muito extensa, e um tratamento mais abrangente de todos os aspectos envolvidos, que foge ao escopo deste trabalho, pode ser visto em Herman e Sitter, 1989.

2.2 Crescimento Epitaxial por MBE

A palavra epitaxia provém da combinação do prefixo grego “epi” que significa acima, com o radical latim “axis” que significa eixo, representando a idéia de que a camada cristalina crescida segue a orientação cristalográfica da superfície abaixo, no caso, o substrato.

O termo “feixe molecular” refere-se à natureza do fluxo de massa entre a célula de efusão e o substrato. No regime molecular, as partículas (átomos ou moléculas) provenientes da célula de efusão atingem o substrato praticamente sem perturbação, ou seja, as colisões entre essas partículas e as moléculas do gás residual da câmara do MBE são mínimas. Essa condição exige um sistema de ultra-alto vácuo (melhor que 10^{-9} Torr), assegurando elevado padrão de pureza das camadas crescidas. Deste modo, à técnica de MBE consiste em incidir um feixe molecular sobre um substrato cristalino e deste modo crescer camadas atômicas idênticas à anterior, sucessivamente, até atingir-se uma determinada espessura desejada.

Um sistema típico para o crescimento por epitaxia de feixe molecular é dotado de várias células de efusão dentro das quais são colocadas as substâncias de interesse. O

aquecimento das células é controlado, proporcionando um fluxo molecular com intensidade controlada, proporcional à temperatura da célula. Cada célula atua como um canhão de moléculas e todas as células estão posicionadas a distâncias uniformes em relação a um substrato alvo, sobre o qual os materiais das células ativas são depositados epitaxialmente. Cada célula é dotada de um obturador que permite iniciar e interromper o fluxo molecular em frações de segundo. Através deste recurso é possível construir estruturas complexas com diferentes materiais alternados ou com variações abruptas de composição e/ou concentração.

A estequiometria da camada epitaxial é estabelecida pela razão entre os diferentes fluxos dos materiais oriundos de cada célula. O fluxo proveniente de cada célula de efusão é monitorado por um medidor do tipo Bayer Albert que fornece a pressão parcial equivalente ao fluxo. Este medidor é estrategicamente disposto no interior do sistema MBE, atrás do suporte móvel do substrato, de forma a não interferir no fluxo durante o crescimento.

Quando os feixes moleculares, provenientes das diversas células de efusão, interagem na região imediatamente acima do substrato, chamada camada próxima de transição (CPT), ocorrem diversos processos físico-químicos dependentes da estrutura cristalográfica do substrato, bem como das espécies contidas nos feixes moleculares. A superfície do substrato é vista como não neutra por uma partícula (átomo ou molécula), que se aproxima, havendo uma interação, superfície-partícula. Os processos mais importantes que ocorrem nesta região são: (a) adsorção da partícula incidente na superfície do substrato; (b) migração superficial e dissociação da molécula adsorvida; (c) incorporação dos átomos constituintes na rede cristalina do substrato ou da camada já crescida e (d) dessorção térmica das partículas não incorporadas (Boschetti, 2000 e Rappl, 1998).

A Figura 2.1 ilustra de modo esquemático, os processos que ocorrem nessa camada próxima de transição (CPT), onde ocorre a interação entre os feixes moleculares e a superfície abaixo.

As partículas que entram na camada próxima de transição encontram uma superfície ou região com uma temperatura T_{sub} , que é a temperatura do substrato. Essas partículas possuem energia térmica correspondente à temperatura de sua fonte de origem, isto é, a temperatura da célula de efusão, T_f , pois devido ao ultra-alto vácuo, praticamente, não ocorre dissipação de energia durante o trajeto da partícula.



FIGURA 2.1: Ilustração dos processos que ocorrem na camada próxima de transição (CPT), junto à superfície do substrato durante o crescimento por MBE. Fonte: Boschetti (2000) e Rappl (1998).

Na CPT a partícula pode ser reevaporada, com uma nova temperatura T_r , ou interagir com algum ponto da superfície do substrato até atingir o equilíbrio termodinâmico a uma temperatura T_{sub} , que normalmente é menor que T_f . Desta forma, apenas uma parte das partículas incidentes são efetivamente incorporadas. As demais partículas em equilíbrio termodinâmico com o substrato, após sucessivas interações, podem ser adsorvidas ou reevaporadas. A adsorção de partículas ao substrato pode-se dar através de dois mecanismos distintos, porém não completamente independentes. Primeiro tem-se a adsorção física ou fisissorção, na qual a partícula incidente, o adsorvato, não perde a sua identidade química, sendo agregada ao substrato por forças tipo Van der Waals. O segundo mecanismo correspondente à quimissorção, na qual ocorre a transferência de

elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. Neste caso a energia de interação é própria da natureza da ligação química entre o adsorvato e adsorvente e, em geral, maior que a energia de interação por fisorção. Estes dois mecanismos de adsorção resultam em diferentes coeficientes de adesão. A adsorção química depende de ligações livres dos átomos da superfície do substrato e portanto, neste caso, existe uma forte dependência com relação à estrutura cristalográfica do mesmo ou do arranjo dos átomos da camada formada. Já a adsorção física, dominada por forças do tipo Van der Waals, pouca ou nenhuma dependência tem com relação ao arranjo cristalográfico do substrato.

Experimentalmente sabe-se que em processos de crescimento por MBE, quando as espécies envolvidas são moléculas, como é o caso do PbTe, a partícula atinge o estado de quimisorção via um estado precursor de fisorção. (Ploog, 1980). Inicialmente uma molécula incidente é fisicamente adsorvida em algum ponto da superfície do cristal, a partir do qual, por difusão, pode alcançar um estado de quimisorção, onde ficará fortemente ligada ao substrato. Caso o estado precursor já esteja ocupado, a molécula irá, por difusão superficial, em busca de outro vago, a partir do qual a mesma poderá atingir o estado de quimisorção ou ser reevaporada. Em termos energéticos, a quimisorção a partir do estado precursor é mais favorável que a reevaporação (Herman e Sitter, 1989). Os diversos modos de interação entre o substrato e as partículas incidentes, conduzem a diferentes modos de crescimento da camada. Basicamente podem-se distinguir três possibilidades, ilustradas na Figura 2.2.

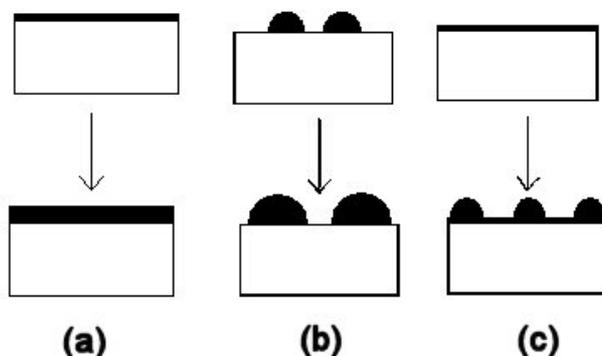


FIGURA 2.2: Modos de crescimento de camadas epitaxiais: (a) Frank-van der Merwe ou camada a camada, (b) Volmer-Weber ou crescimento em ilhas e (c) Stranski-Krastanov ou camadas seguidas de formação de ilhas.

No processo de cristalização de uma camada epitaxial, podemos ter crescimento bidimensional ou 2D, tridimensional ou 3D e crescimento intermediário com uma mistura dos dois modos. Os modos de crescimento dependem da interação entre as moléculas na CPT e entre as moléculas na CPT com o substrato. No modo conhecido como Frank-van der Merwe a energia de ligação entre os átomos ou moléculas do filme e o substrato supera a energia de ligação entre os átomos ou moléculas do filme. Desta forma, no início do crescimento, à medida que o feixe molecular atinge o substrato, a ligação preferencial filme-substrato faz com que as moléculas preencham completamente uma camada antes de formarem a camada seguinte. Esta característica faz com que este crescimento seja também conhecido como modo camada a camada.

Este modo de crescimento é ideal para a construção de heteroestruturas devido à alta uniformidade da superfície formada. Normalmente este modo de crescimento está associado a temperaturas de substrato maiores e a fluxos moleculares menores. No caso em que a interação entre os átomos ou moléculas no filme suplante a interação filme-substrato, a condensação das moléculas adsorvidas ao substrato tende a formar ilhas que funcionam como sítios de nucleação para as novas moléculas que chegam. Este modo de crescimento é chamado Volmer-Weber ou modo em ilhas. Este regime está associado a temperaturas de substrato baixas e a fluxos moleculares maiores.

O modo Stranski-Krastanov ou modo camada e ilha é intermediário aos dois modos anteriores. Inicialmente algumas monocamadas são formadas para depois haver a formação de ilhas. Este modo de crescimento está associado a temperaturas de substrato moderadas. É um regime muito aplicado à construção de pontos quânticos. Através do monitoramento com RHEED, os modos de crescimento podem ser identificados e outros parâmetros a respeito da dinâmica de crescimento podem ser extraídos. Um destes parâmetros é a taxa de crescimento obtida através das oscilações de RHEED (Anjos, 2006).

2.2.1 MBE Riber 32P

O sistema de MBE utilizado neste trabalho é um Riber 32P composto por três câmaras interligadas, como ilustrado pela Figura 2.3. A câmara de introdução possui uma bomba de vácuo turbo molecular que permite a obtenção de pressões na faixa de 10^{-7} Torr. Esta câmara possui um suporte móvel que comporta seis porta substratos e que serve para a introdução ou retirada das amostras. Para a abertura, esta câmara é pressurizada com nitrogênio super-seco, evitando-se a entrada de ar e eventual contaminação pela atmosfera ambiente. Após a introdução das amostras, a câmara é fechada e evacuada. Somente quando se atinge uma pressão menor que 8×10^{-7} Torr é que se abre a válvula gaveta que permite a transposição da amostra para a câmara seguinte de preparação.

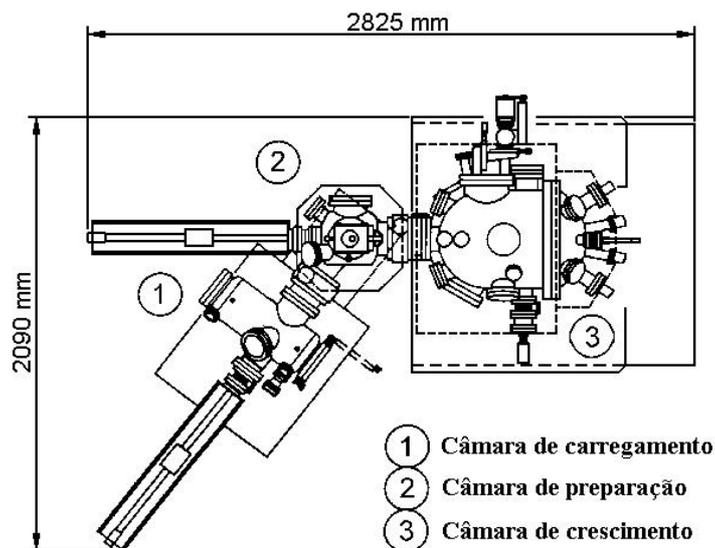


FIGURA 2.3: Diagrama esquemático do sistema de epitaxia de feixe molecular (MBE) instalado no LAS/INPE para o crescimento de compostos IV-VI (vista de cima mostrando as três câmaras do sistema).

A câmara de preparação é mantida sob vácuo permanente, da ordem de 10^{-9} Torr, por uma bomba iônica. Dentro desta câmara há um suporte com uma resistência elétrica para pré-aquecimento e degasagem do substrato. Além disto, o suporte permite a rotação do porta substrato que pode ser posicionado na direção da abertura da câmara principal ou da câmara de introdução. Essa transposição é feita por meio de uma garra com haste magnética deslizante.

A câmara principal é mantida, permanentemente, em pressões da ordem de 10^{-10} Torr por um conjunto de bombeamento constituído por uma bomba iônica e uma bomba de sublimação de titânio. É nesta câmara que são realizados os crescimentos e em seu interior há um suporte giratório onde fica o substrato que pode ser rotacionado durante o crescimento para melhor uniformidade do filme crescido. Além disto, existe dentro desta câmara um circuito refrigerado a nitrogênio líquido que tem a função de melhorar o vácuo aprisionando moléculas de gás residual. Um segundo circuito de nitrogênio líquido envolve as células de efusão proporcionando uma espécie de isolamento térmica entre elas.

Este sistema de três câmaras possui ainda um espectrômetro de massa que permite monitorar a atmosfera residual no interior da câmara de crescimento, e um medidor de fluxo tipo Bayer Alpert para controle do fluxo proveniente das células de efusão. Além disso, há um sistema RHEED, detalhado mais à frente, que permite monitorar em tempo real o crescimento das camadas. Uma visão ampla do sistema MBE pode ser visto na Figura 2.4.

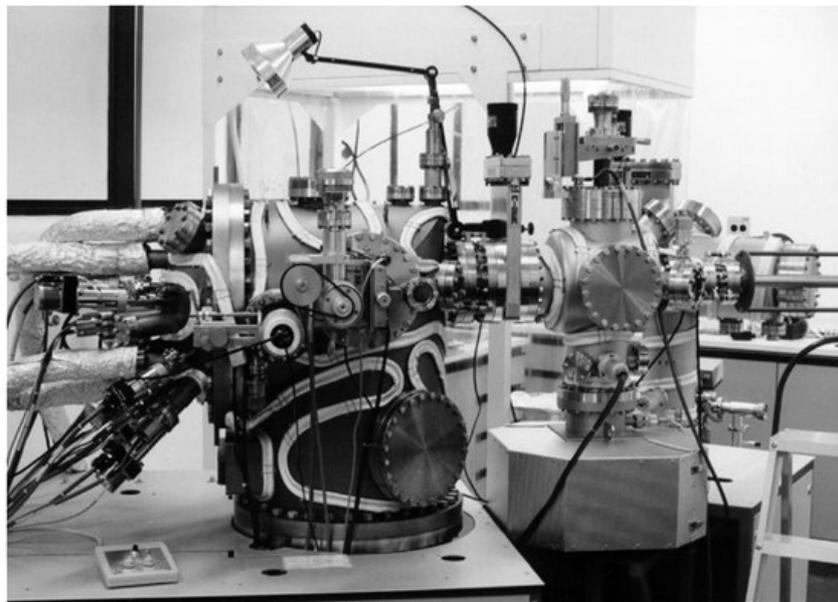


FIGURA 2.4: Foto do MBE Riber 32P, instalado no CTE/LAS.

Atualmente este sistema MBE está equipado com oito células de efusão contendo as seguintes cargas sólidas: PbTe, SnTe, Te(1), Eu, Te(2), CaF₂, BaF₂ e Bi₂Te₃. Todas essas células estão dispostas radialmente em direção ao substrato, conforme mostra as 4 células ilustradas na Figura 2.5.

As células podem operar isoladamente ou agrupadas conforme o objetivo do crescimento. Para tanto é necessário o conhecimento da funcionalidade de cada material contido nas células, individualmente, e quando combinados.

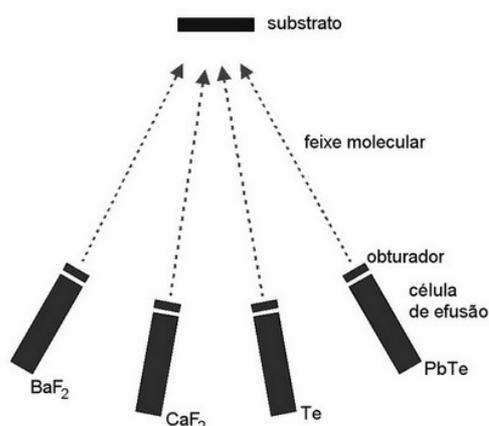


FIGURA 2.5: Esquema do posicionamento das células de efusão com relação ao substrato. Por simplicidade são mostradas apenas 4 células.

O PbTe utilizado neste trabalho é rico em Pb, com um teor de 0,505, conferindo um caráter tipo-n aos filmes formados quando se usa unicamente esta célula. A primeira célula de Telúrio é geralmente utilizada para controle estequiométrico da liga de PbTe. Na medida em que o filme é enriquecido com Telúrio, a partir da célula Te(1), a característica tipo-n é reduzida e, gradualmente, pode-se passar para material tipo-p conforme mostrado no diagrama de fase da seção 1.5 na Figura 1.4. O monitoramento do desvio estequiométrico portanto, é utilizado para controlar o tipo e a concentração de portadores nos filmes crescidos. Uma segunda célula de telúrio, Te(2), é normalmente utilizada durante o crescimento de heteroestruturas envolvendo compostos com Eu e outras ligas ternárias. Conforme o ajuste da razão entre os fluxos de Eu e Te, é conferido características de nucleação em ilhas ou de crescimento camada a camada na fabricação das ligas de Pb_{1-x}Eu_xTe (Anjos et al, 2006). As células de CaF₂ e BaF₂ são

utilizadas para promover uma transição gradual entre os parâmetros de rede dos materiais IV-VI quando crescidos sobre substratos de silício. O Bi_2Te_3 é utilizado para a dopagem extrínseca tipo-n, tornando possível a obtenção de camadas com altas concentrações de elétrons.

2.3 RHEED

O RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) é uma técnica de análise de superfície que adquiriu, nas últimas décadas, muito interesse no que se refere à caracterização de camadas epitaxiais. Um aspecto importante é que esta técnica de análise permite realizar medidas diretas da estrutura da superfície tanto do substrato quanto das próprias camadas epitaxiais que compõem o filme durante o seu processo de deposição. Isto porque a interação do feixe incidente de elétrons ocorre sempre nas camadas atômicas mais externas, em função da geometria de baixo ângulo de incidência do feixe eletrônico, o que torna o método sensível à presença de desordem de superfície. Além disso, também é possível estudar a cinética de crescimento através da variação temporal da intensidade do padrão de difração de RHEED gerado pela superfície da amostra (Rappl, 1998).

2.3.1 Aspectos Experimentais do RHEED

A configuração experimental do RHEED, de acordo com a representação esquemática indicada na Figura 2.6, pode ser sucintamente descrita do seguinte modo. Um feixe incidente de elétrons, gerado por um catodo de filamento quente, é acelerado e colimado em direção à superfície da amostra através de um sistema de grades e lentes magnéticas múltiplas. A energia do feixe de elétrons varia de 10 a 50 keV, dependendo das características do canhão de elétrons. O sistema RHEED utilizado neste trabalho é composto por um canhão de elétrons de 12 keV e uma tela de fósforo de 4" de diâmetro. As imagens da tela podem ser adquiridas por uma câmara CCD, e gravadas em disco

rígido ou, eventualmente, em um vídeo cassete Panasonic para análise posterior dos padrões.

Como indicado na Figura 2.6, o feixe incide sobre a amostra com ângulo rasante (θ) não superior a 3° . Sua penetração se dá apenas nas camadas atômicas mais externas, onde sofre um espalhamento. O feixe difratado que emerge da amostra é projetado sobre um anteparo fluorescente, localizado sobre uma janela na câmara de crescimento, oposto ao canhão de elétrons.

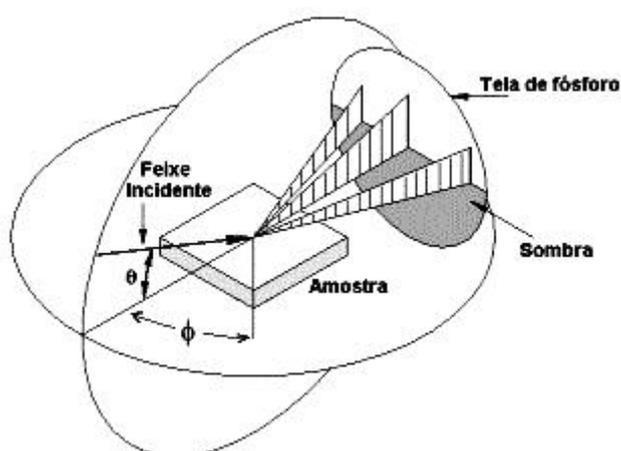


FIGURA 2.6: Desenho esquemático do padrão RHEED obtido pela difração de um feixe de elétrons de incidência rasante sobre uma superfície plana.

O padrão RHEED de difração apresenta-se como listras perpendiculares à região de sombra, como mostrado na Figura 2.6. Com o auxílio da rotação azimutal (ϕ) da mostra é possível observar o padrão de difração em diferentes direções. Este padrão pode ser analisado qualitativamente pela observação visual ou quantitativamente, capturando as imagens em vídeo empregando equipamentos e programas dedicados a aquisição e processamento em computador.

2.3.2 Construção de Ewald

A construção de Ewald fornece uma interpretação geométrica dos padrões de difração de RHEED visualizados na tela de fósforo do sistema MBE. A interpretação geométrica

é desenvolvida considerando o espalhamento elástico dos elétrons após interagirem com a superfície da amostra. O cumprimento desta condição estabelece que os vetores de onda incidente (k_i) e difratado (k) sejam iguais em módulo. A consequência é que os extremos dos vetores de onda dos feixes incidente e difratado encontram-se sobre uma superfície esférica imaginária, denominada esfera de Ewald cujo raio, medido a partir da origem no ponto de intersecção entre o vetor de onda e a amostra, é k_i . A Figura 2.7 esquematiza um padrão de RHEED projetado na tela de fósforo segundo a construção de Ewald.

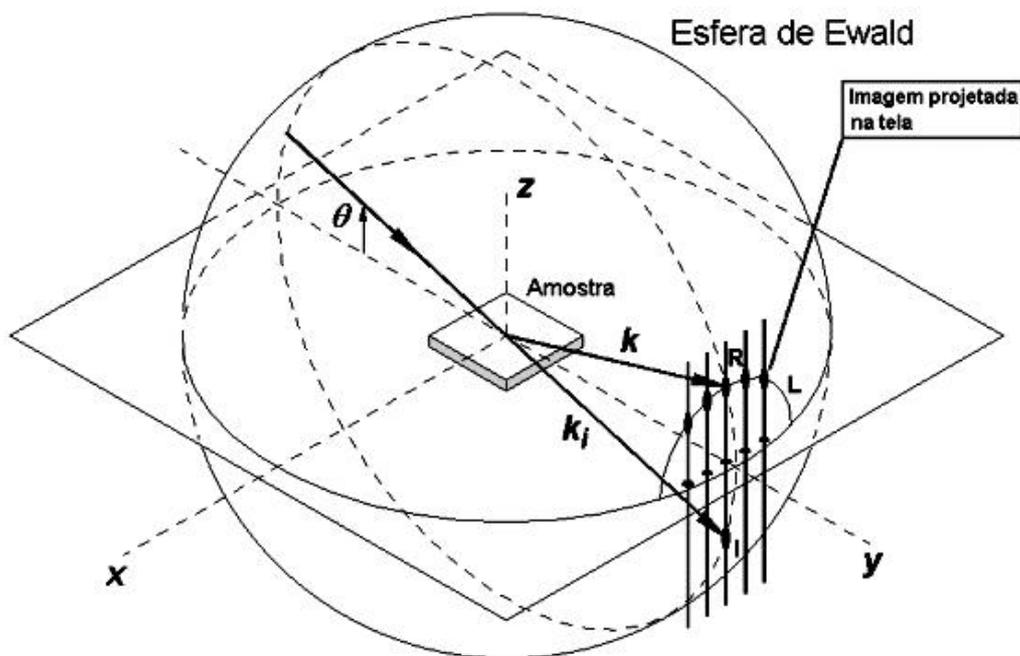


FIGURA 2.7: Construção de Ewald ilustrando a imagem vista na tela fluorescente do RHEED, onde “L” representa a primeira zona de Laue.

A partir da Figura 2.7 percebe-se que os pontos representados na tela fluorescente são intersecções entre a esfera de Ewald e o vetor da rede recíproca, G , degenerado na direção z . A intersecção é devida à condição de interferência construtiva que estabelece $G = k - k_i$ (Figura 2.8).

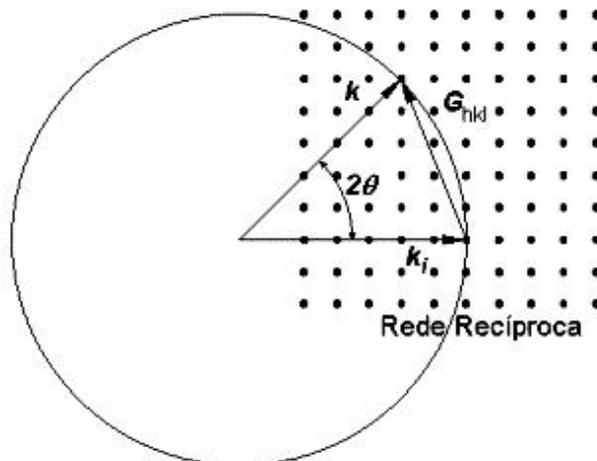


FIGURA 2.8: Representação geométrica da esfera de Ewald sobre um plano do espaço recíproco (Kittel, 1978).

As intersecções entre a esfera de Ewald e a rede recíproca delineiam semicírculos conhecidos como zonas de Laue. Na Figura 2.7 está representada somente a primeira zona de Laue “L” na qual está contido o ponto de reflexão especular “R”. Existirão tantas zonas de Laue quantas forem às intersecções entre a rede recíproca e a esfera de Ewald.

2.3.3 Imagens de RHEED

Como ilustrado na Figura 2.9, para uma superfície idealmente plana o padrão de RHEED aparece como pontos em semicírculos correspondentes a cada zona de Laue. Pequenos degraus fazem com que os padrões RHEED de amostras reais apareçam alongados, diferindo dos pontos bem definidos esperados numa condição ideal. O alongamento é também consequência da dispersão de energia do feixe de elétrons conferindo certa espessura à esfera de Ewald. Neste caso, o padrão RHEED apresenta-se como na Figura 2.10. Este padrão é característico do crescimento 2D, como ocorre, tipicamente, no crescimento de PbTe. Em uma superfície rugosa, característica de uma nucleação em ilhas ou crescimento tridimensional, o feixe de elétrons passa a ser predominantemente transmitido, fazendo com que pontos fixos apareçam na tela e as zonas de Laue sejam descaracterizadas, como mostra a Figura 2.11. Defeitos na rede

crystalina, rugosidades e outros tipos de discordâncias comuns em materiais reais, também conferem um alargamento do padrão projetado na tela de fósforo. Na Figura 2.12 temos o que ocorre no caso do material ser policristalino. Neste caso, o padrão de RHEED mostra-se somente com semicírculos que não se alteram em diferentes azimutes.

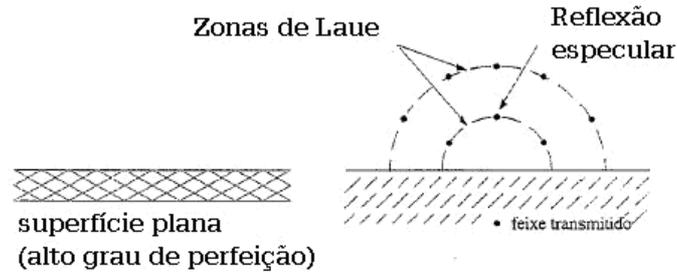


FIGURA 2.9: Padrão RHEED de uma superfície plana e monocristalina com alto grau de perfeição, com pontos intensos e círculos de pouca intensidade.

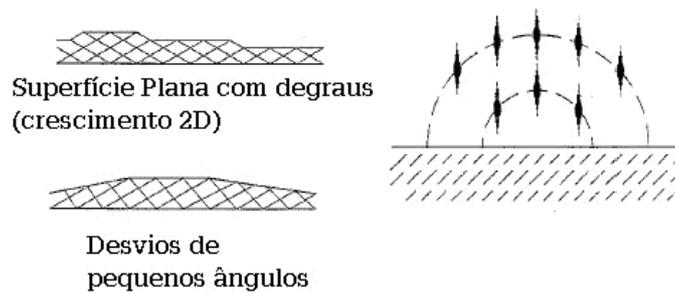


FIGURA 2.10: Padrão RHEED de uma superfície plana com alguma rugosidade. Crescimento típico 2D.

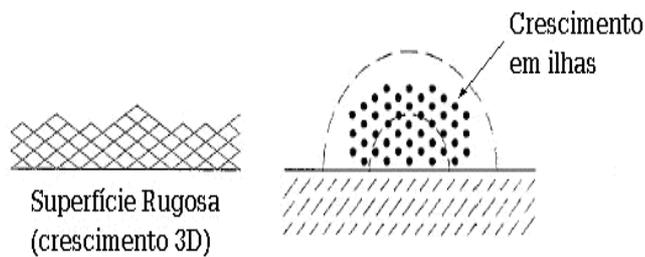


FIGURA 2.11: Padrão RHEED de uma superfície rugosa mostra uma imagem de vários pontos na tela, indicando um crescimento 3D.

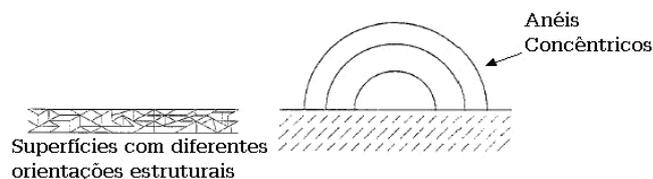


FIGURA 2.12: Padrão RHEED de uma superfície policristalina, isto é, com vários domínios em diferentes orientações.

2.4 Reconstrução

Normalmente, a superfície de um cristal é considerada uma estrutura idêntica à encontrada em planos cristalinos internos do cristal volumétrico. Sabe-se, entretanto, que os átomos na superfície, ou próximos da superfície, não seguem o mesmo arranjo e ordem dos átomos do cristal volumétrico. A ausência de vizinhos mais próximos em um lado deixa os átomos superficiais com ligações livres (dangling bonds) e, portanto, energeticamente instáveis. A estabilidade é reestabelecida pelo rebaixamento da energia livre através de ligações com átomos diferentes do cristal ou pelo rearranjo dos átomos superficiais. Por vezes isto se dá pela compressão ou expansão das ligações nas camadas mais externas, na direção perpendicular à superfície, conduzindo a uma relaxação. A simetria volumétrica na direção paralela ao plano superficial é mantida neste caso. Isto ocorre normalmente com metais, nos quais as ligações são mediadas por um gás de elétrons, com caráter direcional fraco ou inexistente (Springholz, et al 1996).

Entretanto, em semicondutores, geralmente com ligações de natureza covalente e fortemente direcionais, pode ocorrer uma reordenação dos átomos da superfície. Este rearranjo ocorre devido à saturação das ligações livres dos átomos superficiais que formam novas ligações entre si, devido a uma rehibridização dos orbitais ligantes. Neste caso a superfície sofre uma reconstrução com os átomos ocupando posições inexistentes no cristal volumétrico (Herman e Sitter, 1989). A reconstrução pode ocorrer tanto em superfícies estáticas, como no substrato, ou em superfícies em formação, ou seja, em fase de crescimento, como nas camadas epitaxiais. A Figura 2.13 representa dois modos ideais da superfície de um cristal de silício, mostrando os átomos superficiais com as respectivas ligações não saturadas em suas posições originais da superfície não

reconstruída. Estes fatores têm influência direta no modo como a superfície se reconstrói. Isto conduz, na prática, a uma superfície mista em termos de rearranjo superficial.

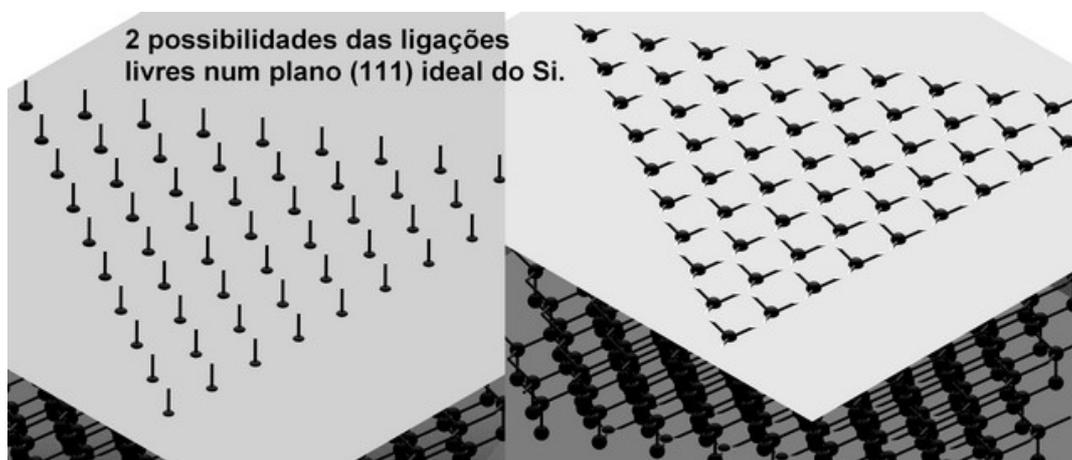


FIGURA 2.13: Ilustração de dois possíveis planos (111) ideais do Silício sem reconstrução.

Uma forma natural através da qual a superfície é estabilizada é pela combinação com átomos de outras substâncias, como o oxigênio, formando um óxido. Isto pode ocorrer espontaneamente ou de modo intencional. No caso do silício, uma outra possibilidade é saturar as ligações livres com hidrogênio, promovendo-se uma passivação da superfície. Estes aspectos são bastante úteis e comumente empregados no preparo de substratos para posterior crescimento epitaxial em sistemas de MBE.

Quando os agentes externos, óxidos ou terminações de hidrogênio são eliminados em ultra-alto vácuo, sob a ação de calor, os átomos superficiais da amostra tendem a reagir entre si, promovendo a reconstrução da superfície.

As superfícies reconstruídas apresentam-se em geral com um arranjo diferente dos átomos das superfícies não reconstruídas, mas sempre guardando uma relação com a geometria original. Deste modo, os vetores base do novo arranjo atômico estão diretamente relacionados aos vetores base da superfície não reconstruída. A notação normalmente utilizada na literatura reflete esta relação de modo bastante simples

(Wood, 1964). Sendo \mathbf{a}_r e \mathbf{b}_r , vetores base de uma superfície reconstruída, a reconstrução é notada como:

$$(n\mathbf{x}m)R\phi \quad (2.1)$$

onde, $n = |\mathbf{a}_r|/|\mathbf{a}|$; $m = |\mathbf{b}_r|/|\mathbf{b}|$, são números reais, \mathbf{a} e \mathbf{b} vetores base da superfície não reconstruída e $R\phi$ a rotação de \mathbf{a}_r em relação à \mathbf{a} .

O fenômeno da reconstrução é um tópico extremamente complexo tanto do ponto de vista teórico como experimental, e um maior detalhamento está fora do alcance deste trabalho. As variáveis são muitas e qualquer defeito ou impureza na superfície pode alterar drasticamente a reconstrução, que, além disto, guarda forte dependência com a temperatura (Tromp et al, 1986).

2.5 Raios-X de Alta Resolução

A difração de raios-X é uma técnica de caracterização não destrutiva amplamente utilizada na caracterização de amostras policristalinas ou monocristalinas. Os raios-X têm comprimento de onda compatível com o parâmetro de rede dos materiais cristalinos. Desta forma, um feixe de raios-X colimado, ao incidir em um material cristalino será difratado pelo arranjo periódico de átomos. A diferença de caminho óptico entre os raios difratados pelos diferentes planos cristalinos resultará em interferências destrutivas e construtivas conforme o ângulo de incidência do feixe, o comprimento de onda da radiação e a distância interplanar do material irradiado. A lei de Bragg ilustrada na Figura 2.14 abaixo estabelece de forma simples a relação entre estas variáveis.

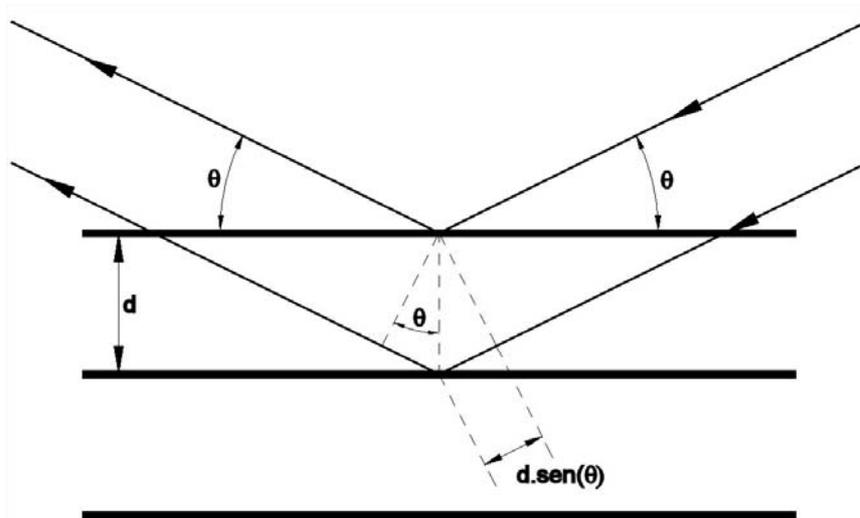


FIGURA 2.14: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (lei de Bragg).

Esta lei supõe a reflexão especular por vários planos do cristal e que não haja perdas de energia na interação, sendo dada por (Kittel, 1978):

$$2d \cdot \text{sen} \theta = n_i \lambda \quad (2.2)$$

Onde θ corresponde ao ângulo medido entre a direção do feixe incidente e a superfície do cristal, d é a distância entre os planos paralelos à superfície n_i é a ordem de difração e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Para um cristal cúbico, a distância interplanar, d , relaciona-se com o parâmetro de rede, a , através da equação abaixo.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.3)$$

Desta forma pode-se calcular a distância interplanar, d , para um determinado conjunto de planos paralelos e, a partir da lei de Bragg (Equação.2.2), obter-se o ângulo correspondente ao feixe difratado. Com isto, fazendo-se a varredura do ângulo θ , podem-se identificar os planos cristalinos nos quais a amostra apresenta difração, permitindo saber-se se a amostra é cristalina ou policristalina.

A lei de Bragg na forma diferencial é escrita como $\Delta d/d = \Delta\lambda/\lambda - \Delta\theta/\tan\theta$. Esta equação permite observar que para se resolver variações nos parâmetros de rede $\Delta d/d$ da ordem de 10^{-5} , o feixe de raios-X incidente também deve possuir uma divergência, $\Delta\theta$ e variações no comprimento de onda, $\Delta\lambda/\lambda$, da ordem de 10^{-5} . O processamento de materiais cristalinos com técnicas como epitaxia, difusão ou implantação, produz variações na distância interplanar $\Delta d/d$ na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} . Os difratômetros usuais de raios-X não oferecem esta resolução. Mesmo com o uso de fendas colimadoras, a divergência do feixe incidente nunca é inferior a $\Delta\theta = 0,1^\circ$.

Então, através do aprimoramento dos equipamentos de difração de raios-X, um monocromador (Bartels, 1983) de quatro cristais de germânio foi introduzido ao longo do caminho óptico do feixe incidente. Estes cristais são colocados dois a dois em paralelo para garantir que o feixe incidente seja difratado quatro vezes antes de atingir a amostra, como indicado na Figura 2.15, reduzindo a largura ($\Delta\lambda/\lambda$) para 2×10^{-5} e a divergência angular $\Delta\theta$ para $12'' = 5,7 \times 10^{-5}$ rad. Sob esta configuração, o sistema é denominado difratômetro de raios-X de alta resolução (HRXD – High Resolution X-Ray Diffraction).

A resolução do difratômetro poderá ser melhorada ainda mais colimando o feixe difratado na entrada do detector. As Figuras 2.15, 2.17 e 2.18 mostram as configurações de Rocking Curve, Bragg Brentano e Refletividade, respectivamente, que foram utilizadas neste trabalho.

O difratômetro de raios-X de alta resolução, Philips X'Pert MRD, utilizado neste trabalho para a caracterização das diversas amostras pode ser visualizado na Figura 2.16.

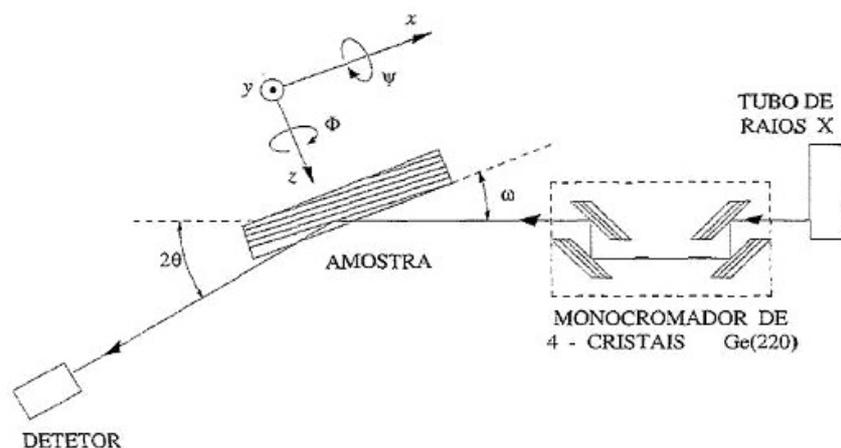


FIGURA 2.15: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X de alta resolução na configuração de detector aberto (X'Pert-MRD System Service Manual, 1996). Nesta configuração, a variação do ângulo " ω ", mantendo-se " θ " fixo, permite as medidas conhecidas como *Rocking Curve*.

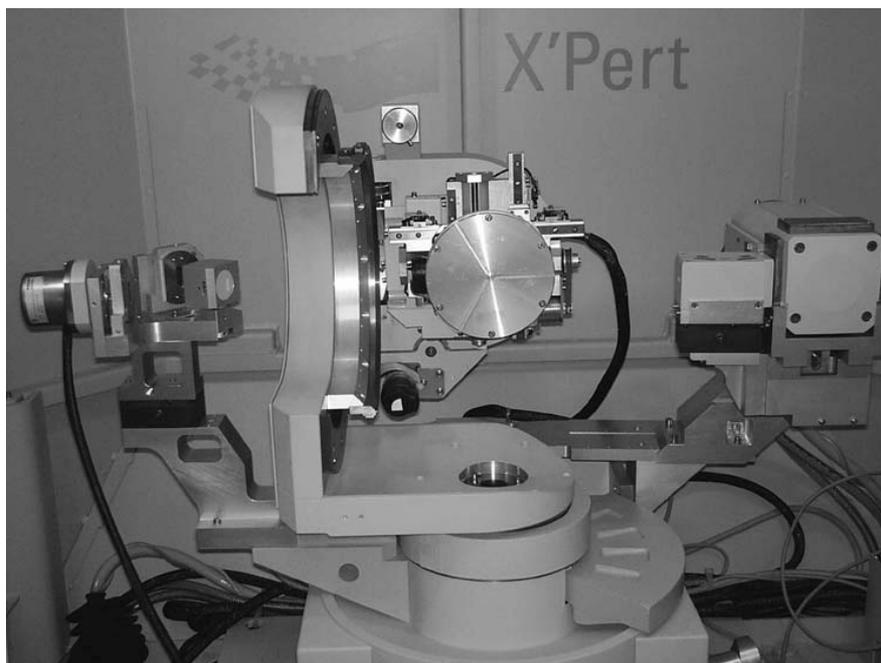


FIGURA 2.16: Vista frontal da câmara interna do difratômetro de raios-X de alta resolução Philips X'Pert MRD.

Outra configuração muito utilizada é a de Bragg-Brentano, para a verificação do grau de cristalinidade das amostras, como será visto nos próximos capítulos. Esta configuração

permite ver a cristalinidade do material através de espectros com picos de vários planos cristalinos. O tubo de raios-X é colocado na configuração de foco linha (forma com que o feixe de elétrons sai do tubo de raios-X) e na óptica primária é utilizado um filtro de Ni e uma fenda de $(1/8)^\circ$, na óptica secundária, o feixe passa por outra fenda de $(1/8)^\circ$ e um monocromador curvo de grafite e vai direto para o detector. A Figura 2.17 mostra o esquema para medidas de raios-X de alta resolução na configuração Bragg-Brentano.

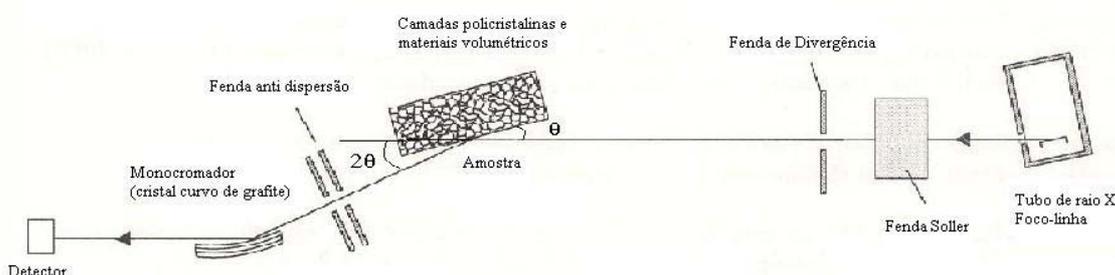


FIGURA 2.17: Difratômetro de raios-X de alta resolução na configuração de Bragg Brentano (X'Pert-MRD System Service Manual, 1996).

Outro tipo de configuração que o raio-X de alta resolução permite é a refletividade, Figura 2.18 abaixo. Isto foi utilizado para medir a espessura dos filmes de CaF_2 e BaF_2 . Nesta configuração, o tubo de raios-X é colocado na configuração de foco linha e uma fenda de $(1/32)^\circ$ encontra-se na óptica primária. Na óptica secundária é utilizado um colimador de placas paralelas, uma fenda de $0,1^\circ$ e um monocromador plano de grafite, onde o feixe difratado passa e vai direto para o detector.

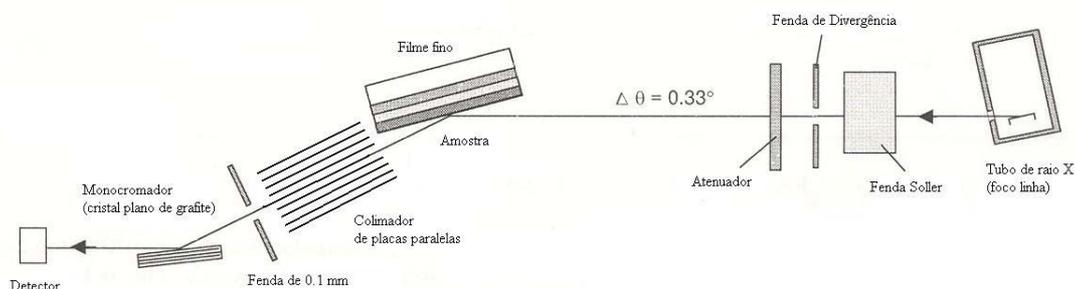


FIGURA 2.18: Difratômetro de raios-X de alta resolução na configuração de Refletividade (X'Pert-MRD System Service Manual, 1996).

Através desta medida obtém-se uma curva caracterizada por franjas de interferência, conhecidas como franjas de Kiessig, cujo número é inversamente proporcional à espessura da camada crescida.

2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como uma técnica bastante adequada para análise de superfície das amostras, pois permite alcançar aumentos muito superiores ao da microscopia ótica. Dependendo do material podem-se atingir ampliações de até 900 000 vezes.

Neste trabalho foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM – 5310, mostrado na Figura 2.19 (a). O MEV apresenta basicamente três partes principais: uma coluna eletro óptica, que gera e colima um feixe eletrônico; um sistema de vácuo incluindo a câmara onde fica a amostra, e a parte de detecção do sinal e geração da imagem. Estes componentes podem ser visualizados no diagrama da Figura 2.19 (b).

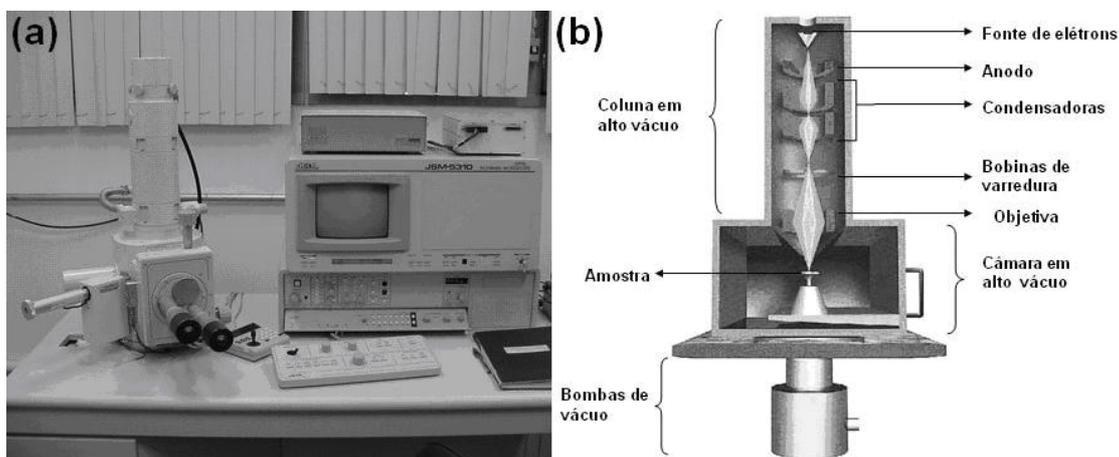


FIGURA 2.19: (a) Foto do Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM – 5310, instalado no CTE/LAS. (b) Desenho esquemático da coluna do MEV com os principais componentes.

O seu princípio de funcionamento consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons emitidos pelo filamento aquecido. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso do feixe é realizada pelas lentes condensadoras que alinham o feixe em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco do feixe de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra tem-se a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger e fótons. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra, tais como topografia da superfície, composição e cristalinidade.

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários são elétrons com energia próxima de 50 eV. A emissão desses elétrons depende sensivelmente da topografia da amostra e fornecem imagens com boa profundidade de foco para aumentos entre 10 e 100 000 vezes. Os elétrons retroespalhados, de alta energia, são elétrons refletidos principalmente por colisões elásticas numa profundidade entre 300 e 400 Å, mas fornecem imagens com menor resolução que os elétrons secundários. A detecção destes elétrons é indicada para aumentos de até 2000 vezes, sendo mais utilizados para imagens de contraste.

2.7 Perfilometria

A técnica de perfilometria foi utilizada neste trabalho para determinar a espessura das amostras de PbTe. O perfilômetro é um equipamento de medida que gera um perfil da superfície da amostra. Uma ponta de diamante monocristalino presa a um braço que é conectado a um cristal piezoelétrico, toca a superfície da amostra com uma força peso pequena e calibrada, e faz uma varredura através de uma distância pré-definida. A variação de altura detectada pela ponta é medida pela variação do sinal elétrico no cristal. O equipamento utilizado para esta medida foi o perfilômetro Alpha-Step 500 da Tencor instalado no LAS/INPE (Úrsula, 2005). Este equipamento pode ser visualizado na figura 2.20. Neste trabalho, a espessura dos filmes de PbTe nas amostras inclui as camadas de CaF₂ e BaF₂, muito finas (12 e 55 nm, respectivamente), e cuja espessura só pode ser medida por refletividade de raios-X.



FIGURA 2.20: Vista frontal do perfilômetro Alpha-Step 500 da Tencor instalado no LAS/INPE.

2.8 Efeito Hall

As propriedades elétricas das amostras podem ser caracterizadas por medidas de efeito Hall em diferentes temperaturas que também fornece a concentração de portadores, a resistividade e mobilidade dos portadores de carga nas amostras, dando ainda informação sobre a qualidade cristalina destas. Essas informações possibilitam o ajuste

dos fluxos moleculares durante o crescimento, de forma que as camadas tenham as propriedades elétricas adequadas à sua aplicação.

O efeito Hall é um fenômeno galvano-magnético, utilizado para determinar a concentração de portadores, incluindo o seu sinal, e também a mobilidade dos portadores de carga de um semiconductor. O equipamento disponível no LAS-INPE para estas medidas pode ser visto na Figura 2.21.

A força de Lorentz é o princípio básico que está por trás do efeito Hall (Kittel, 1978; e Ashcroft et al, 1976).

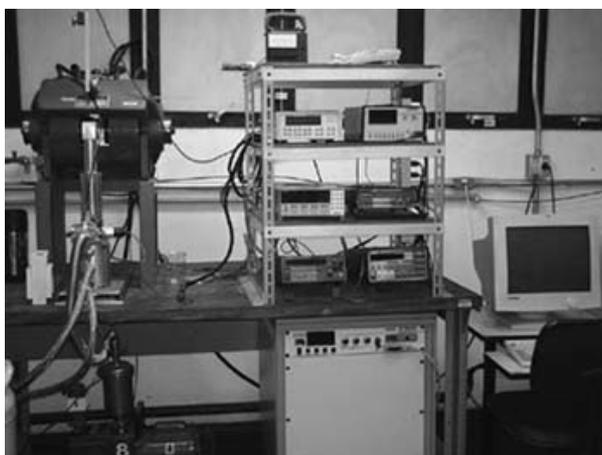


FIGURA 2.21: Sistema de medidas de resistividade e efeito Hall com temperatura variável entre 10K e 300K.

A Figura 2.22 (a) representa uma amostra submetida a um campo magnético B aplicado na direção z com um fluxo de cargas j na direção x . As cargas submetidas ao campo magnético sofrem deflexão pela ação da força de Lorentz, levando ao acúmulo de cargas nas laterais da amostra. O acúmulo de cargas acontece até que o equilíbrio seja restabelecido através da formação de um campo elétrico interno E na direção y que se contrapõe a força de Lorentz. O vetor força de Lorentz é dada pela relação:

$$\mathbf{F} = e \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.4)$$

Onde, e é a carga do elétron, v é a velocidade dos elétrons e \mathbf{B} é o campo magnético aplicado. Na condição colocada na Figura 2.22, o módulo da força de Lorentz resultante pode ser escrita da seguinte forma:

$$F = F_y = ev_x B_z \quad (2.5)$$

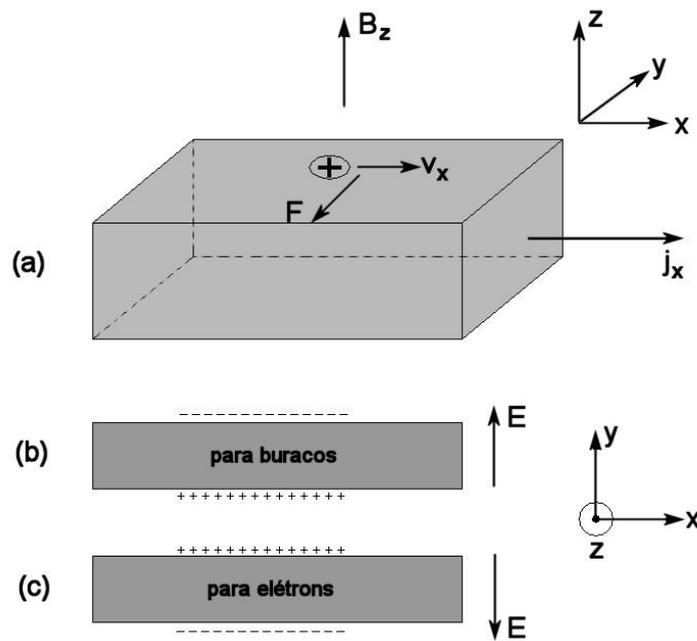


FIGURA 2.22: Diagrama esquemático de uma amostra nas condições de medida de efeito Hall: (a) visão oblíqua da amostra submetida a um campo magnético B na direção z e uma corrente j_x na direção x . (b) deflexão no caso de buracos (sentido convencional da corrente elétrica) e (c) deflexão no caso de elétrons.

Atingida a condição de equilíbrio no sistema, o campo elétrico interno gerado devido ao rearranjo das cargas, atua com uma força de módulos eE_y de mesma intensidade da força de Lorentz e com sentido contrário. Desta forma as forças atuantes na condição de equilíbrio podem ser escritas como:

$$eE_y = ev_x B_z \quad (2.6)$$

simplificando chega-se a:

$$E_y = v_x B_z \quad (2.7)$$

O campo E_y é denominado campo Hall.

O coeficiente Hall, R_H , é definido pela seguinte relação:

$$R_H = (E_y / j_x B_x) \quad (2.8)$$

Onde E_y é o campo Hall definido na Equação (2.7), B_z é o campo magnético na direção z sob o qual a amostra é submetida e j_x é a densidade de corrente na direção x dada por:

$$j_x = -ev_x n \quad (2.9)$$

Deste modo, substituindo os valores de j_x e E_y na Equação (2.8), o coeficiente Hall pode ser reescrito da seguinte forma:

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (2.10)$$

Se $R_H < 0$ os portadores majoritários são do tipo n , elétrons, e se $R_H > 0$ os portadores majoritários são do tipo p , buracos.

O sistema utilizado nestas medidas de efeito Hall é formado por um sistema Keithley conectado a um microcomputador pela interface IEEE-488. É constituído por uma fonte programável de corrente, Keithley-2228, uma placa de efeito Hall Keithley-7065 inserida no sistema de chaveamento Keithley-7001, um multímetro digital Keithley

DMM 199/1992, e um pico amperímetro Keithley-485. A placa de efeito Hall modelo 7065 contém amplificadores DC sensíveis e todo o chaveamento necessário para se fazer medidas Hall em amostras de alta ou baixa resistividade.

O campo magnético para as medidas Hall é fornecido por um eletromagneto Walker Scientific HV4W e sua fonte de potência HS525 25 A-50V DC, possibilitando a aplicação de um campo magnético de até 7200 Gauss com 20A de corrente. Todas as medidas são controladas automaticamente por um programa desenvolvido no LAS/INPE em linguagem Visual Basic. O diagrama esquemático deste sistema pode ser visualizado na Figura 2.23. Este diagrama inclui o sistema de vácuo que é utilizado quando se quer obter medidas com variação de temperatura (Anjos, 2006).

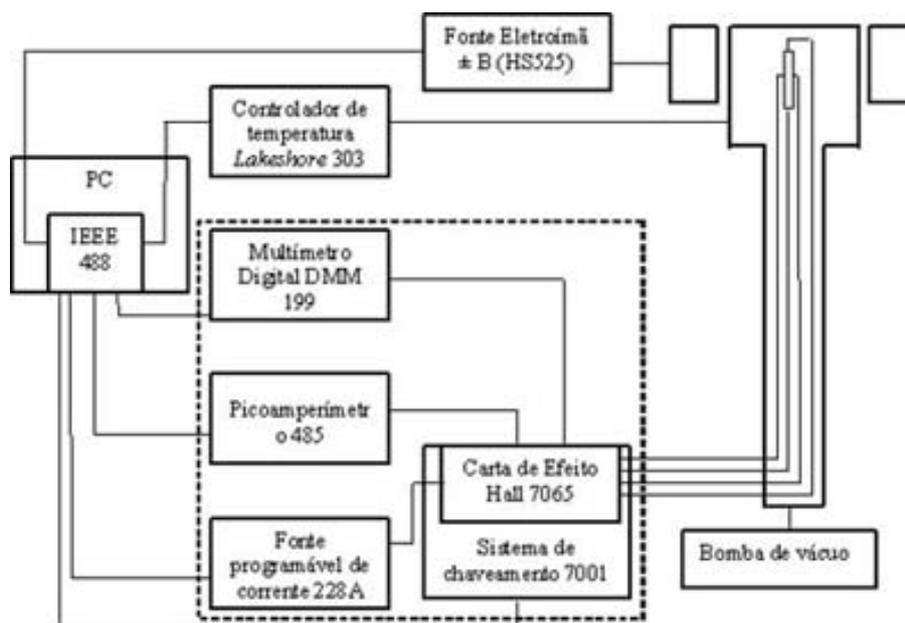


FIGURA 2.23: Diagrama esquemático do sistema de medidas Hall disponível no LAS.

Os contatos nas amostras são feitos com fios de ouro e solda de Índio, utilizando-se a configuração de Van der Pauw. Esse método permite medidas em amostras com diferentes geometrias, desde que esta obedeça aos critérios de espessura uniforme, sem

buracos, e possuir a distância entre os contatos, bem maior do que a espessura do filme (Van de Pauw, 1958).

CAPÍTULO 3

FABRICAÇÃO DA ESTRUTURA PbTe/BaF₂/CaF₂/Si (111)

Neste capítulo é apresentado o modo de preparo do substrato, para o crescimento da estrutura PbTe/BaF₂/CaF₂/Si (111), bem como todos os procedimentos empregados durante o crescimento das camadas dentro da câmara principal do MBE. O esquema desta estrutura que se deseja construir por epitaxia de feixe molecular é representado na Figura 3.1.

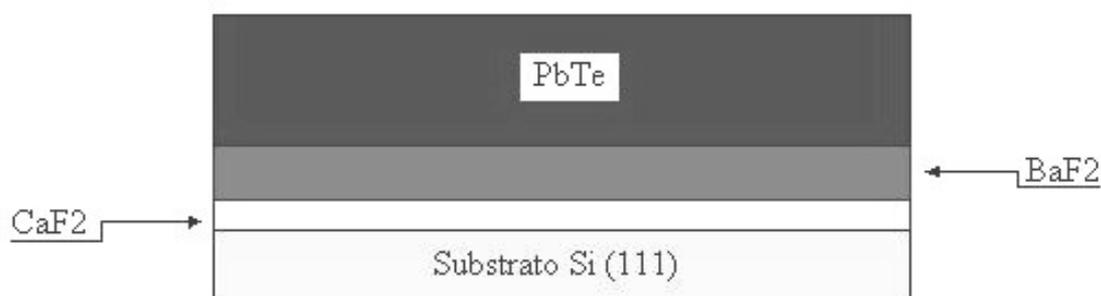


FIGURA 3.1: Esquema da Estrutura PbTe/BaF₂/CaF₂/Si (111) fabricada por MBE.

A estrutura constitui-se de camadas de CaF₂ e BaF₂, crescidas sobre substratos de Si (111) previamente preparados para isto. As camadas de CaF₂ e BaF₂ permitem compensar as diferenças existentes entre os parâmetros de rede (a) e o coeficiente de dilatação térmico (β_{lin}) do Si e do PbTe (Partin, 1983; Blunier et al, 1988 e Blunier et al, 1992). Para se obter a estrutura BaF₂/CaF₂, adequada aos objetivos deste trabalho, é necessário determinar cuidadosamente os parâmetros ótimos de crescimento por MBE para cada camada constituinte individualmente. Além disto, é fundamental o uso de substratos de Si de alta qualidade e um criterioso procedimento de limpeza e preparo desses substratos.

3.1 Procedimentos Experimentais

3.1.1 Preparação do Substrato

Para todos os crescimentos relatados neste trabalho, adotou-se o mesmo procedimento de preparação do substrato antes do crescimento das camadas. São utilizados substratos de Si (111) provenientes de 2 fabricantes diferentes, mas com a mesma orientação cristalográfica e características físico-químicas muito semelhantes, como descritos abaixo:

- Atramet Inc, com espessura de 380 μm , resistividade de 5 $\Omega\cdot\text{cm}$, tipo *n* dopado com fósforo, orientação (111) $\pm 0.5^\circ$, possuindo as duas faces polidas.
- Wacker – Chemistry (GMBH), com espessura de $457 \pm 25\mu$, resistividade de 6-9 $\Omega\cdot\text{cm}$, tipo *n* dopado com fósforo, orientação (111) $\pm 0.5^\circ$, possuindo apenas uma face polida.

Medidas com raios-X de alta resolução mostraram não haver diferenças significativas, para o presente trabalho, entre esses dois lotes de lâminas de Si (111), bem como entre as duas faces polidas da lâmina fornecida pela Atramet Inc.

Inicialmente, as lâminas de Si (111) são riscadas e clivadas em amostras medindo 15mm x 15mm em um equipamento desenvolvido aqui mesmo no LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE. Este equipamento, mostrado na Figura 3.2 (a), é constituído por uma ponta de diamante fixa em um braço articulável e uma mesa com translação x-y e rotação ϕ , onde as lâminas são fixadas por vácuo. Durante o procedimento de riscagem da lâmina, é utilizado um jato de nitrogênio seco para que eventuais micros partículas de silício não se agreguem a superfície do substrato. Cada lâmina de Si proporciona cerca de 12 substratos de 15mm x 15mm que são posteriormente dispostas em um suporte de teflon, Figura 3.2 (b), próprio para a limpeza e preparo químico, simultâneo, de até 8 substratos.

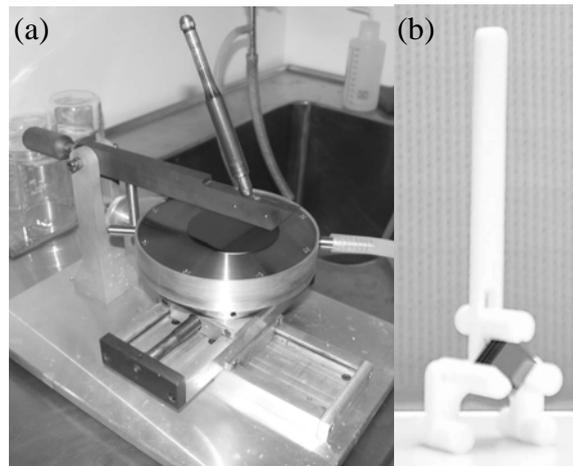


FIGURA 3.2: (a) Dispositivo para o corte das lâminas de Silício e (b) o suporte de teflon.

O corte das lâminas de Si (111) é realizado de acordo com o critério mostrado na Figura 3.3 abaixo. O chanfro lateral da lâmina, indicativo de sua orientação cristalográfica, é proveniente do processo de fabricação da mesma. Deve-se observar que ao longo da direção $[1, -1, 0]$ tem-se um plano de clivagem natural da lâmina, enquanto que na direção $[1, 1, -2]$ não há um plano de clivagem natural. Por esta razão, ao serem separadas as amostras após o processo de riscagem descrito acima, na direção $[1, 1, -2]$ tem-se uma aresta irregular, do mesmo modo que ocorre com o corte de um vidro.

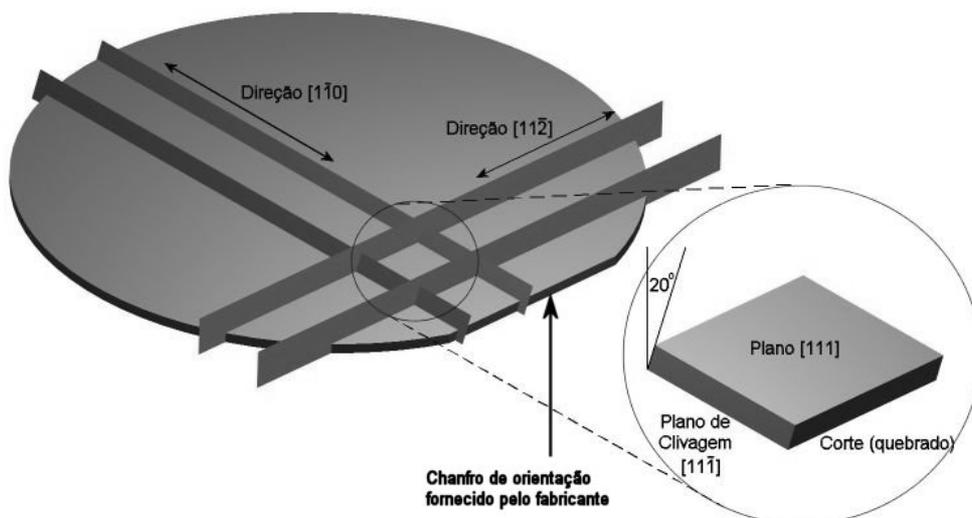


FIGURA 3.3: Diagrama esquemático do corte realizado nas lâminas de Si (111).

3.1.2 Limpeza Química dos Substratos

Sabe-se que as lâminas de silício comercial, mantidas em laboratório sob atmosfera normal não controlada, apresentam uma camada de óxido nativo e uma camada de contaminação por hidrocarbonetos com espessuras da ordem de 70Å e 20Å respectivamente (Takahagi et al, 1988). Essas camadas precisam ser removidas para o posterior crescimento epitaxial das camadas de CaF₂ e BaF₂ por MBE. O Processo de limpeza é dividido em três etapas distintas: remoção de hidrocarbonetos, remoção do óxido nativo e oxidação controlada (Higashi et al 1991 e Rogalski et al 1995).

Para o desengraxe das amostras, os substratos são imersos em um béquer com tricloroetileno (Abramof et al, 1998) e mantidos sob fervura. Não há controle de temperatura, mas sabe-se que o tricloroetileno entra em ebulição em cerca de 87°C. Após cerca de 10 minutos as amostras são retiradas desse banho desengraxante. Deve-se ter o cuidado de retirá-las lentamente, de modo a permitir que as amostras permaneçam mais um ou dois minutos expostas aos vapores do banho, sendo gradualmente afastadas até que estejam completamente secas. Este tipo de lavagem a vapor promove a condensação do solvente na superfície da amostra e posterior gotejamento durante alguns ciclos. Com isto, assegura-se que eventuais resíduos despreendidos da amostra durante o banho, não venham a se fixar novamente na superfície da mesma. Imediatamente após a retirada do tricloroetileno, os substratos são imersos em metanol (Abramof et al, 1998 e Boschetti, 2000), onde todo o procedimento anterior se repete, incluindo o tempo de fervura e a forma de retirada das amostras. Aqui também não se faz o controle da temperatura, mas o metanol entra em ebulição em torno de 64,5°C. Após este procedimento os substratos são lavados com água destilada e deionizada (DI). Esta lavagem se dá em 3 banhos consecutivos, sendo o último para descanso enquanto se prepara o próximo passo da limpeza.

Na seqüência, e agora monitorando a temperatura com um termômetro convencional de mercúrio, os substratos são imersos em uma solução de NH₄OH:H₂O₂:H₂O na proporção de 1:1:4 durante 20 minutos a 80°C (Abramof et al, 1998 e Boschetti, 2000).

Normalmente, o H_2O_2 é adicionado à solução por último, quando a temperatura já se encontra próxima a 80°C . Isto contribui para que não haja degradação de eficiência na solução. Em seguida, as amostras são imersas na solução por cerca de 20 minutos. Após o término deste banho, os substratos são novamente lavados em três béqueres de água DI, descansando no último até o momento da desoxidação. Os passos acima objetivam apenas o desengraxe das amostras, isto é, a completa remoção de qualquer traço de substância orgânica que tenha se agregado à superfície das amostras. Isto é fundamental para o crescimento epitaxial em MBE.

A desoxidação consiste na remoção do óxido nativo presente nas lâminas de Si. O processo se realiza em uma única etapa que consiste na imersão dos substratos em uma solução comercial já pronta, chamada “Buffered Oxide Etchant” (BOE), que é composta por $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$ na proporção de 3:1. Esta imersão é rápida, cerca de 2 ou 3 segundos apenas (Eagleshan et al, 1991). Uma imersão mais prolongada poderia introduzir defeitos indesejáveis na superfície das amostras. Novamente as amostras são lavadas em três béqueres de água DI, descansando no último. Este descanso deve ser o mais breve possível para evitar-se que a superfície exposta do silício possa, eventualmente, ser contaminada ou oxidada. A proteção final das amostras é proporcionada pela formação de um óxido artificial fino, realizado no passo seguinte.

Na oxidação controlada, também sob condição monitorada de temperatura, os substratos são imersos em uma solução de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ na proporção de 1:1:4 por 10 minutos a 80°C (Ishizaka et al, 1982, Eagleshan et al, 1991). Do mesmo modo que antes, o H_2O_2 deve ser adicionado à solução por último, quando a temperatura já estiver próxima de 80°C . Em seguida os substratos são imersos na solução, permanecendo sob fervura por cerca de 10 minutos. Ao término deste processo, os substratos são retirados e lavados em três béqueres com água DI. Esta camada de óxido controlada funciona como uma proteção para a superfície dos substratos, pois impede a contaminação ou oxidação dos mesmos durante a transferência para a câmara de introdução do MBE. Além disto, trata-se de uma camada fina de óxido, que pode ser termicamente volatilizada entre 700°C e 800°C sob ultra-alto vácuo, em um espaço de tempo relativamente curto, 2-4 minutos

(Ishizaka et al, 1982, Eagleshan et al, 1991). Como passo final os substratos são secos com nitrogênio e guardados em um reservatório apropriado com fluxo constante de nitrogênio super seco. As amostras podem ficar nesta câmara com atmosfera inerte por vários dias e, sem risco de oxidação durante a breve exposição à atmosfera durante a operação de transferência para o MBE.

A diferença entre o óxido nativo e o óxido artificial, está na espessura. O óxido nativo é bem mais espesso que o óxido artificial, o que demandaria um tempo mais longo para sua dessorção. As lâminas aqui utilizadas não trazem especificação da espessura e natureza do óxido nativo havendo, portanto, uma razão a mais para que o mesmo seja eliminado. Além disto, sabe-se que a dessorção do SiO_2 se dá por conversão deste em SiO , mais volátil, segundo a reação $\text{SiO}_2 + \text{Si} = 2 \text{SiO}$. Deste modo, um óxido espesso consome muito Si da interface SiO_2/Si , ocasionando uma "erosão" indesejável na superfície do substrato (Kasper et al, 1998). Inicialmente o SiO_2 aquecido reage com o Si da interface formando SiO . Este se difunde através da camada de SiO_2 até à superfície, onde é volatilizado. À medida que este processo ocorre, vai abrindo-se furos na camada de óxido, que vão se alargando a custa do silício da superfície do substrato. Deste modo, a dessorção de SiO_2 , não é um processo uniforme de "decapagem", mas sim um evento distribuído por pontos discretos do substrato, gerando rugosidade na superfície. Daí a importância de se ter controle sob o óxido formado na amostra (Henderson, 1972).

3.1.3 Limpeza Térmica

A retirada da camada de óxido controlada dos substratos de Si (111) é feita sob ultra alto vácuo na câmara principal do MBE. Inicialmente as amostras são montadas em um suporte adequado às operações de transferência e crescimento epitaxial dentro do MBE. Este suporte, feito de Níóbio, está mostrado na Figura 3.4. Uma vez que a amostra esteja corretamente montada no suporte de Níóbio, o mesmo é introduzido na câmara de

introdução do MBE, seguindo-se então os procedimentos de transferência e degasagem na câmara de preparação já descritos no Capítulo 2, seção 2.2.1.

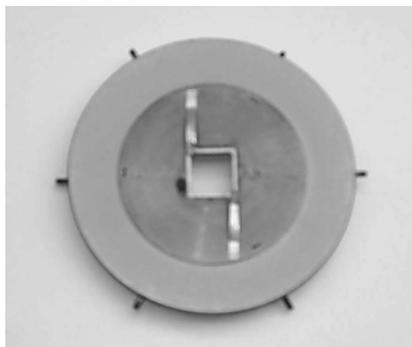


FIGURA 3.4: Porta amostra de molibdênio com suporte central de nióbio.

Após permanecer cerca de 60 minutos a 300°C na câmara de preparação, para eliminação de gases adsorvidos, a amostra é resfriada e a seguir transferida para a câmara principal do MBE. Na câmara principal a amostra é aquecida até 800°C . A desoxidação térmica da superfície dos substratos inicia-se por volta de 760°C e completa-se a 800°C . O substrato permanece por cerca de 5 minutos nesta temperatura. A completa desoxidação do substrato pode ser percebida através da reconstrução 7×7 do Si (111) que só ocorre em uma superfície completamente livre de qualquer elemento estranho (Herman e Sitter, 1989, Tromp, et al 1986 e Ja-Yong Koo, et al 1998).

A Figura 3.5 (a) mostra o padrão RHEED de um substrato recém introduzido na câmara principal e ainda com a camada de óxido protetor. Podem-se ver de modo bastante difuso alguns pontos da rede do Si sob a camada de óxido. Na Figura 3.5 (b) vemos o padrão RHEED da mesma amostra após a remoção total da camada de óxido. Percebem-se claramente os pontos mais intensos da rede normal do Si e os pontos intermediários menos intensos e característicos da rede reconstruída.

O padrão do RHEED característico da reconstrução 7×7 do Si (111), não havendo contaminação ou qualquer outro evento estranho, mantém-se inalterado mesmo com o abaixamento da temperatura do substrato para 500°C onde se processam os crescimentos das camadas de fluoretos alcalinos. Isto é um indicativo muito bom e

bastante confiável da limpeza e boa condição do substrato para o crescimento de camadas epitaxiais.

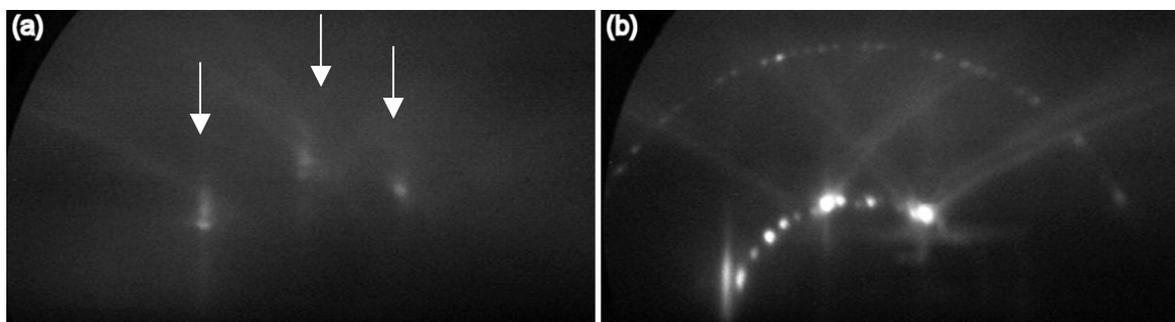


FIGURA 3.5: (a) Padrão de RHEED típico da camada de óxido protetor e (b) Padrão de RHEED típico da reconstrução 7x7 do Silício (111), após remoção do óxido artificial à 800°C por 5 minutos, na mesma direção azimutal, [01-1], mostrada em (a).

3.2 Crescimento Epitaxial de CaF₂ sobre Si (111)

Após o processo de desoxidação térmica da camada de óxido artificial, prossegue-se imediatamente com o crescimento da camada de CaF₂. Inicialmente a fonte de CaF₂ é termalizada durante 10 minutos em 1250°C, temperatura esta que, em experimentos anteriores, verificou-se produzir uma pressão equivalente do feixe molecular adequado aos crescimentos de CaF₂ (Abramof, et al 1998). A pressão equivalente do feixe molecular, BEP (*Beam Equivalent Pressure*), do CaF₂ é medido antes e após o crescimento da camada.

Com o objetivo de investigar a influência das condições de crescimento na qualidade da camada de CaF₂, a temperatura do substrato foi variada no intervalo de 400°C à 800°C e o tempo de crescimento foi inicialmente fixado em 15 minutos. Uma vez que as temperaturas da fonte de CaF₂ e do substrato estejam estabilizadas abre-se o obturador mecânico principal e da célula de efusão de CaF₂ para dar início ao crescimento da camada. Este processo é monitorado em tempo real pelo RHEED. Inicialmente o padrão RHEED típico da reconstrução 7X7 mostrada na Figura 3.5 se desfaz quase que

imediatamente, dando origem a um novo padrão que gradualmente apresenta as características típicas do modo de crescimento camada a camada. O padrão RHEED para este tipo de crescimento pode ser visualizado na Figura 3.6. As linhas verticais representam a interseção de pontos da rede recíproca com a esfera de Ewald e indicam, como mencionado no capítulo 2 (Figura 2.10), um crescimento camada a camada. Durante todo o crescimento, o porta substrato é mantido em rotação em torno de um eixo perpendicular ao plano do substrato, ou seja, paralelo à direção do fluxo molecular e, portanto, paralelo à direção de crescimento. Este procedimento contribui para que a camada formada seja uniforme.

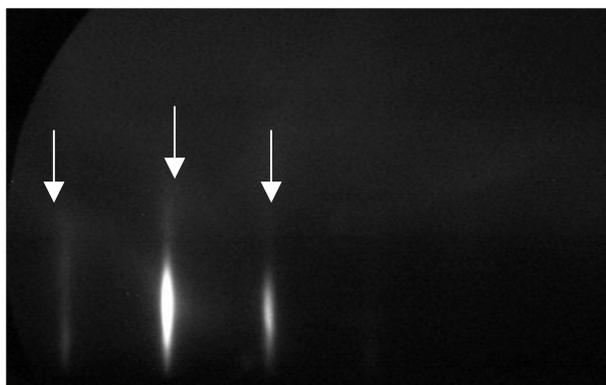


FIGURA 3.6: Padrão de RHEED típico da camada de CaF_2 sobre o substrato de $\text{Si}(111)$ observado na direção $[01-1]$, no final do crescimento.

Todos os crescimentos de CaF_2 mostraram comportamento semelhante ao descrito acima e com figuras de RHEED muito parecidas. Os BEPs medidos antes e após o crescimento são praticamente iguais, ficando as variações dentro da margem de erro da medida.

Foram realizados e analisados vários crescimentos com diferentes temperaturas de substrato sem que houvesse diferenças significativas do comportamento sob o RHEED. Mas com base em outras análises efetuadas fora do sistema MBE, após o crescimento, e que estão detalhadas no capítulo 4, foi possível fixar um conjunto de condições para a obtenção de camadas de CaF_2 com características adequadas aos passos seguintes. Optou-se por camadas crescidas em 500°C para posterior investigação das camadas de BaF_2 .

3.3 Crescimento Epitaxial de BaF₂/CaF₂ sobre Si (111)

Após o crescimento da camada de CaF₂ sobre o Si (111), é crescida a camada de BaF₂. Inicialmente a fonte de BaF₂ é termalizada durante 10 minutos em 1150°C, valores estes já experimentados em trabalhos anteriores deste Laboratório (Abramof et al, 1998). O BEP do BaF₂ também foi medido antes e após o crescimento da camada e, como no caso do CaF₂, não houve diferenças significativas dentro da margem de erro da medida.

Como mencionado acima, os parâmetros das camadas de CaF₂ foram fixados em 15 minutos de crescimento com substrato a 500°C. Aqui também a temperatura do substrato foi variada no intervalo de 400°C à 800°C para investigação da qualidade das camadas de BaF₂. O tempo de crescimento é inicialmente fixado em 20 minutos. Do mesmo modo que antes, o início do crescimento da camada de BaF₂ é monitorado em tempo real com o RHEED, cujo padrão apresenta características do modo de crescimento camada a camada. O padrão de RHEED da Figura 3.7 ilustra este modo de crescimento. Do mesmo modo utilizado com o CaF₂, o porta substrato é mantido em rotação para melhor uniformidade da camada crescida.

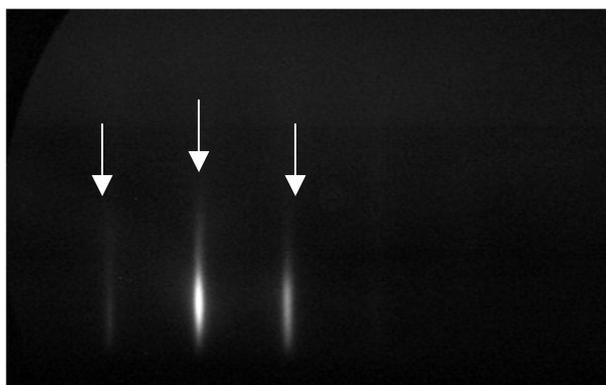


FIGURA 3.7: Padrão de RHEED típico da camada de BaF₂ sobre CaF₂/Si (111) observado na direção [01-1], no final do crescimento.

Foram crescidas e estudadas diversas camadas de BaF₂ variando-se a temperatura do substrato e, sob o RHEED, não foi possível identificar diferenças significativas entre os diversos crescimentos realizados. A análise ex-situ, posterior ao crescimento e,

detalhada no próximo capítulo, permitiu estabelecer como padrão para as camadas de BaF₂ uma temperatura de substrato também de 500°C. Este parâmetro é utilizado para os crescimentos subsequentes.

Com este estudo das condições de crescimento das camadas de CaF₂ e BaF₂, pode-se estabelecer as condições que levam a uma estrutura BaF₂/CaF₂/Si (111) com qualidade adequada ao crescimento de compostos como Pb_{1-x}Sn_xTe ou Pb_{1-x}Eu_xTe. Esta adequação precisa ainda ser testada com as camadas finais de semicondutores submetidas às diversas condições de utilização e estudo pretendidas. O CaF₂ e o BaF₂ apenas servem como camadas intermediárias entre o Si (111) e os compostos de Pb_{1-x}Sn_xTe e Pb_{1-x}Eu_xTe, tendo como função acomodar as diferenças de parâmetros cristalinos.

3.4 Crescimento Epitaxial de PbTe sobre BaF₂/CaF₂/Si (111)

Após o crescimento da interface BaF₂/CaF₂ sobre Si (111), segue-se imediatamente o crescimento da camada de PbTe. Os parâmetros utilizados para os crescimentos de PbTe são os mesmos usados quando se cresce PbTe diretamente sobre substratos comerciais de BaF₂. A fonte de PbTe é termalizada durante 30 minutos em 650°C, a temperatura do substrato é estabilizada em 250°C e, para camadas com as espessuras típicas desejadas de 1 a 2 µm, o tempo de crescimento é de 1 hora e 30 minutos. Uma fonte auxiliar de Te é também utilizada em algumas séries de crescimentos e, neste caso, a temperatura do Te foi variada entre 300°C e 350°C. Os BEPs do PbTe e do Te foram medidos antes e após o crescimento da camada e, novamente, o porta substrato é mantido em rotação durante o crescimento.

A Figura 3.8 abaixo mostra o padrão RHEED do crescimento 2D do PbTe. Em alguns casos, o crescimento inicia-se no modo 3D e, após alguns minutos, passa para o modo 2D. Isto também acontece quando se cresce PbTe diretamente sobre substratos comerciais de BaF₂. Neste caso, percebeu-se que quando o fluxo de Te é maior, para

temperaturas da fonte de Te mais altas que 320°C o crescimento inicia-se no modo 2D e para temperaturas mais baixas inicia-se no modo 3D, mas que dentro de pouco tempo converge para o modo 2D. Isto mostra que o Te tem um papel importante no início do crescimento e deve-se ao fato do Te ter uma ação surfactante, ou seja, o Te melhora a distribuição do PbTe sobre a superfície do Si utilizada. Permitindo que a camada se inicie no modo camada a camada ou 2D logo de início (Anjos et al, 2006).

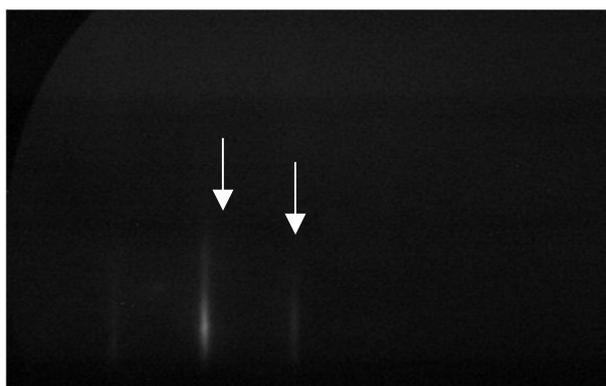


FIGURA 3.8: Padrão de RHEED típico da camada de PbTe sobre BaF₂/CaF₂/Si (111) na direção [01-1], no final do crescimento.

3.5 Crescimento Epitaxial de Pb_{1-x}Eu_xTe/BaF₂/CaF₂/Si (111)

Como antecipado no início deste trabalho, existe grande interesse no estudo das propriedades magneto-ópticas de materiais semimagnéticos como o Pb_{1-x}Eu_xTe. Este material é normalmente crescido, por MBE, sobre substratos de BaF₂ comercial que, por sua vez, apresentam elevada densidade de degraus de clivagem. Estes degraus acarretam defeitos nas camadas crescidas. Por este motivo, a possibilidade de crescer Pb_{1-x}Eu_xTe sobre substratos de BaF₂/CaF₂/Si (111) surge como uma opção muito interessante e capaz de abrir novas perspectivas de P&D. Até onde se sabe, o crescimento de Pb_{1-x}Eu_xTe sobre substratos de Si (111) é inédito, não sendo conhecido nenhum trabalho anterior que reporte este tipo de estrutura.

O crescimento da camada de Pb_{1-x}Eu_xTe, segue-se imediatamente após a conclusão da interface BaF₂/CaF₂ sobre Si (111). Os parâmetros utilizados para os crescimentos de

$Pb_{1-x}Eu_xTe$ são os mesmos usados quando se cresce $Pb_{1-x}Eu_xTe$ diretamente sobre substratos comerciais de BaF_2 . A fonte de $PbTe$ é termalizada durante 30 minutos em $650^\circ C$, a temperatura do substrato é estabilizada em $250^\circ C$ com um tempo de crescimento de 1 hora. Uma fonte auxiliar de Te é também utilizada na temperatura de $350^\circ C$ e a fonte de Eu é termalizada em $410^\circ C$. Do mesmo modo que anteriormente citado, o porta substrato é mantido em rotação durante o crescimento. A Figura 3.9 abaixo mostra o padrão RHEED da primeira camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ obtida sobre $Si(111)$ com interface de BaF_2/CaF_2 .

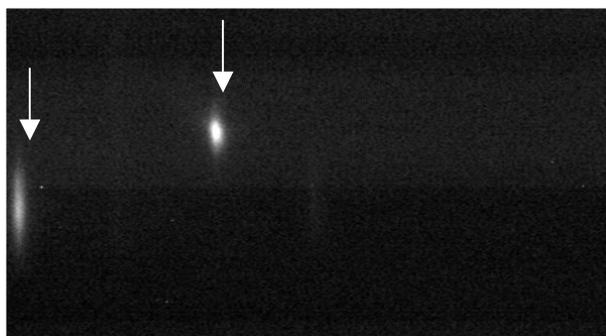


FIGURA 3.9: Padrão de RHEED da camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ sobre $BaF_2/CaF_2/Si(111)$.

Em se tratando de um trabalho inédito, muita coisa ainda precisa ser estudada. Infelizmente, devido às limitações da carga de Eu e manutenção do sistema de MBE, não foi possível o crescimento de outras camadas de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ em condições variadas para um estudo mais detalhado. Existe grande interesse neste estudo e projeta-se sua realização em futuro breve. O Capítulo 4 a seguir mostra mais alguns detalhes da caracterização ex-situ desta camada, bem como das camadas anteriores descritas acima.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO EX-SITU DAS ESTRUTURAS DE $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$, $\text{PbTe}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$

Neste Capítulo apresenta-se a caracterização ex-situ das diversas estruturas depositadas através da técnica de MBE descritas no Capítulo anterior. Como visto anteriormente, as informações fornecidas pelas imagens RHEED são de grande importância, mas não são suficientes para uma caracterização completa das amostras. A estrutura final desejada e ilustrada no capítulo anterior (Figura 3.1), consiste de camadas epitaxiais de semicondutores da família $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ou da família $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ sobre substratos de Si(111), especialmente preparados com uma interface de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$. A caracterização completa dessa estrutura requer uma avaliação inicial isolada de cada etapa do crescimento. As secções a seguir mostram as diversas medidas e caracterizações efetuadas após o crescimento em cada uma dessas etapas.

4.1 Caracterização da estrutura CaF_2/Si (111)

O primeiro lote de amostras crescidas refere-se à camada de CaF_2 onde a temperatura do CaF_2 , como já descrito na secção 3.4, é estabilizada em 1250°C e a temperatura do substrato varia no intervalo de 400°C à 800°C (Tabela 4.1).

É interessante analisar a relação entre a espessura da camada de CaF_2 com os parâmetros de crescimento. O gráfico da Figura 4.1 abaixo, mostra essa dependência e permite analisar alguns aspectos interessantes desse crescimento. A curva da Figura 4.1 mostra uma tendência de aumento de espessura da camada com o aumento da temperatura do substrato entre 450°C e 700°C , havendo em seguida uma queda da espessura a partir de 700°C .

TABELA 4.1: Parâmetros utilizados no crescimento de CaF_2 sobre Si (111). T_{Sub} é a temperatura do substrato; BEP – *Beam Equivalent Pressure* – representa o fluxo da célula de CaF_2 sobre o substrato no final do crescimento; d é a espessura do filme medida por refletividade de raios-x e T_x é a taxa de crescimento. Para todas as amostras a temperatura do CaF_2 é estabilizada em 1250°C e o tempo de crescimento fixado em 15 minutos (Obs.: 1 Torr = 133,322 Pa).

<i>Amostra</i>	$T_{\text{Sub}}(^{\circ}\text{C})$	$BEP(\text{Pa})$	$d(\text{nm})$	$T_x(\text{nm}/\text{min})$
MBE 5158	400	$3,7 \times 10^{-6}$	12,9	0,86
MBE 5160	450	$4,7 \times 10^{-6}$	12,1	0,80
MBE 5104	500	$3,2 \times 10^{-6}$	12,2	0,81
MBE 5165	550	$4,4 \times 10^{-6}$	12,8	0,85
MBE 5169	600	$4,3 \times 10^{-6}$	13,5	0,89
MBE 5171	650	$4,4 \times 10^{-6}$	13,6	0,90
MBE 5187	700	$4,0 \times 10^{-6}$	15,0	1,00
MBE 5189	750	$4,9 \times 10^{-6}$	14,5	0,97
MBE 5191	800	$4,0 \times 10^{-6}$	13,8	0,92

Sob o ponto de vista do senso comum, a espessura da camada deveria sempre diminuir com o aumento de temperatura do substrato, pois isto deveria aumentar a taxa de reevaporação das moléculas incidentes no mesmo, dificultando a condensação.

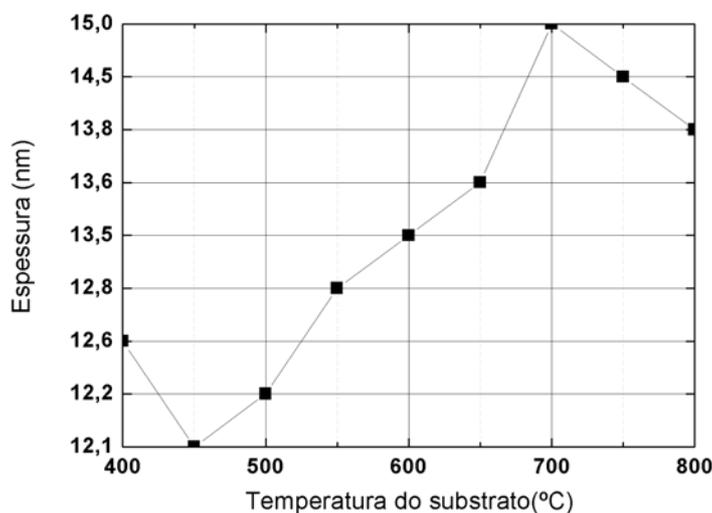


FIGURA 4.1: Variação da espessura final da camada de CaF_2 com relação à temperatura do substrato para uma mesma temperatura fixa de 1250°C da célula de efusão do CaF_2 e para um tempo de crescimento de 15 minutos.

Mas além da temperatura do substrato, outros fatores interferem no crescimento, como visto no Capítulo 2 (seção 2.2). A forma de crescimento e a camada resultante dependem de diversos fatores e processos que ocorrem durante o crescimento na camada próxima de transição (CPT).

Segundo alguns autores, a reação entre as moléculas de CaF_2 na CPT e o substrato, parecem ocorrer de modo completo em temperaturas acima de 600°C (Wang et al, 2002). Isto é coerente com o comportamento mostrado na Figura 4.1, que indica que a reação entre as moléculas de CaF_2 incidentes e o substrato, parece ocorrer de modo completo em torno de 700°C , acarretando uma elevada quimisorção das moléculas incidentes e, conseqüentemente, uma maior taxa de crescimento. Entretanto, essa taxa de crescimento relativamente alta, para altas temperaturas, pode ter outras implicações não desejáveis.

Uma compreensão mais detalhada dessa interface de $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ requer maior aprofundamento e, salvo algum imprevisto, será objeto de estudo futuro em um programa de Doutorado. Por outro lado, no caso da temperatura de 400°C , temos uma taxa de crescimento relativamente mais alta que entre 450° e 550°C , devido à rápida condensação do vapor de CaF_2 . Essa condensação muito rápida, em geral, impede que os diversos processos físico-químicos na CPT transcorram de forma ideal.

A Tabela 4.1 mostra também uma flutuação na pressão equivalente do feixe molecular (BEP) obtida para as diferentes temperaturas do substrato. Não existe dependência funcional alguma entre o BEP e a temperatura do substrato. São variáveis completamente independentes, mas cuja ocorrência simultânea, dentre outros fatores, também pode interferir na espessura final da camada crescida. O BEP mostrado na Tabela 4.1 depende da temperatura da fonte de CaF_2 que, como dito anteriormente, foi fixada em 1250°C .

Idealmente, o fluxo de moléculas de CaF_2 incidentes na CPT e medidos em termos de BEP, deveria ser o mesmo para todos os crescimentos, todavia, diversos fatores inerentes ao sistema MBE, fazem com que haja flutuações desse fluxo entre um crescimento e outro. Essas flutuações podem ocorrer em função de pequenas diferenças de tempo de estabilização da temperatura da célula de efusão; depósito de material na boca da célula de efusão causando obstrução parcial, fazendo variar o fluxo de partículas emergentes da célula.

Outros fatores inerentes ao controle de temperatura da célula e ao próprio medidor também podem introduzir variações de fluxo. Esta medida do BEP tem caráter apenas de indicador de funcionalidade do sistema e não como parâmetro de crescimento.

4.1.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura das camadas de CaF_2 .

A taxa de crescimento discutida acima, embora interessante em vários aspectos, não é suficiente para uma definição da temperatura ideal de crescimento da camada de CaF_2 . A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para determinar a uniformidade dos filmes crescidos. A Figura 4.2 a seguir mostra a imagem MEV das camadas de CaF_2 , crescidas em diferentes condições de temperatura do substrato e listadas na Tabela 4.1.

Percebe-se que a melhor uniformidade ocorre para baixas temperaturas, principalmente para as camadas crescidas em 450°C e 500°C . Isso é coerente com uma taxa de crescimento mais baixa indicada na Figura 4.1, que leva a uma maior uniformidade da camada. Isto significa que as temperaturas de 450°C e 500°C são suficientemente altas para fornecer energia suficiente para que os processos de fisorção, migração superficial e quimisorção, descritos no Capítulo 2, ocorram e levem a um crescimento camada a camada mais uniforme. Para temperaturas mais altas, muito embora haja uma reação mais completa entre as moléculas incidentes e o substrato (Wang et al, 2002), é provável que ocorra o estado de quimisorção sem o estado precursor de fisorção.

Como visto no Capítulo 2, isso deve reduzir a migração superficial de moléculas e favorecer um crescimento em ilhas, que conduz a maiores espessuras finais, mas com menor uniformidade.

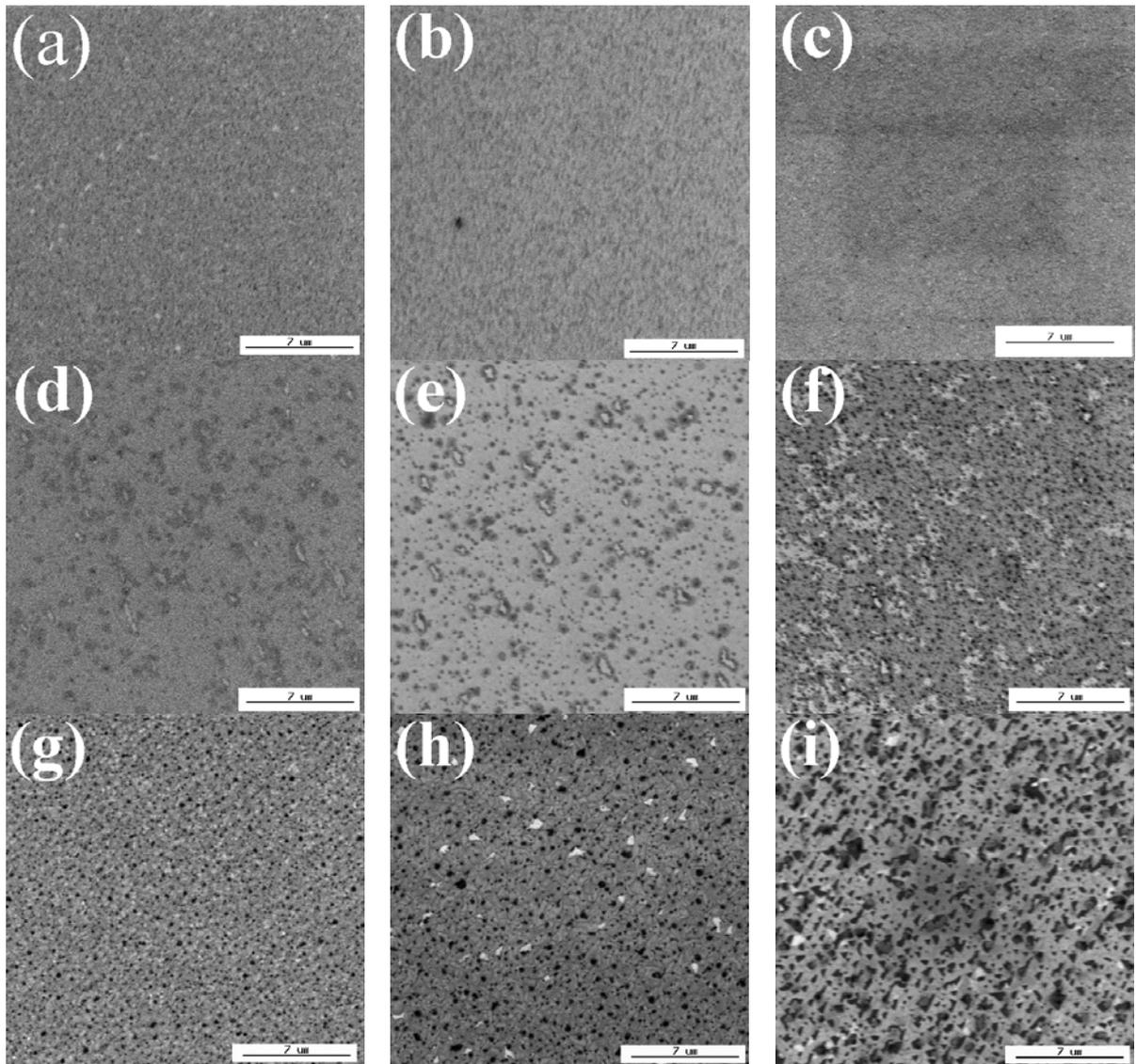


FIGURA 4.2: Imagem MEV, com escala de 7 μm , das camadas de CaF_2 listadas na Tabela 4.1, com aumento de 5000 vezes, crescidas durante 15 minutos com a célula de efusão de CaF_2 estabilizada em 1250°C . As temperaturas do substrato são: (a) – 400°C ; (b) – 450°C ; (c) – 500°C ; (d) – 550°C ; (e) – 600°C ; (f) – 650°C ; (g) – 700°C ; (h) – 750°C e (i) – 800°C .

4.1.2 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X da estrutura $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

As camadas de CaF_2 obtidas estão com espessuras entre 12,1 nm e 15,0 nm, medidas por refletividade de raios-x. Esta medida é bastante precisa (Abramof et al, 1998) e, segundo vários autores (Abramof et al, 1998, Fang et al, 1996, Horio et al, 2002), essa espessura é suficiente para uma camada *buffer*. Apesar disto, devido à penetração dos raios-x ser grande para ângulos não rasantes utilizados na geometria de Bragg Brentano, as camadas de CaF_2 isoladas não permitem difratogramas com intensidades apreciáveis.

A Figura 4.3 abaixo mostra o espectro de raios-x de uma das camadas de CaF_2 mostradas da Tabela 4.1, crescida com uma temperatura de substrato de 400°C .

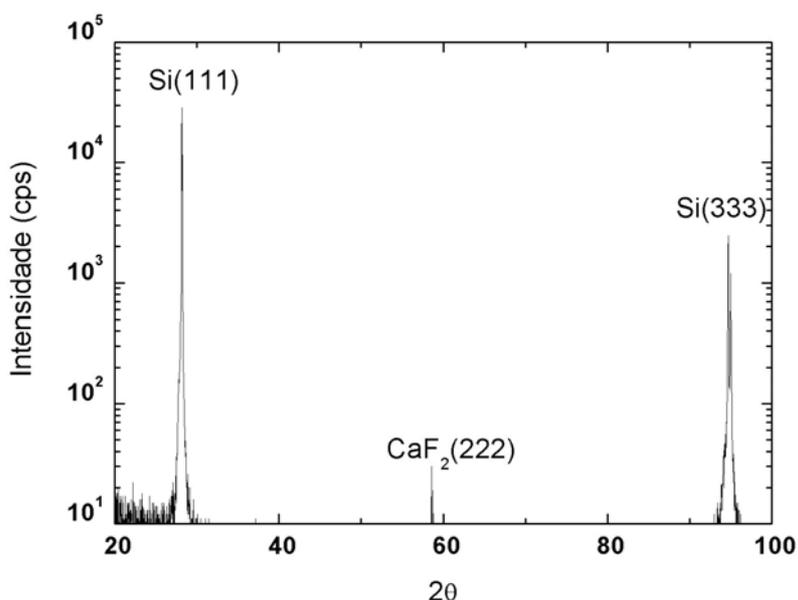


FIGURA 4.3: Difratograma de raio-x, na configuração de Bragg Brentano, de uma camada de CaF_2 listada na Tabela 4.1, crescida durante 15 minutos com a célula de efusão de CaF_2 estabilizada em 1250°C e a temperatura do substrato em 400°C .

Vê-se na figura acima que, apesar de não ser uma camada muito uniforme devido à baixa temperatura do substrato, a camada é monocristalina, pois só apresenta picos com planos paralelos ao plano (111). Não há nenhum outro plano difratado de CaF_2 exceto o (222). Os difratogramas ficam melhores para as camadas duplas mais espessas de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ analisadas a seguir.

A partir dessas caracterizações, adotou-se como padrão para as camadas posteriores, uma camada de CaF_2 crescida durante 15 minutos com uma temperatura de substrato em 500°C e a célula de efusão do CaF_2 estabilizada em 1250°C . Deste ponto em diante, as camadas de BaF_2 serão analisadas sobre essa camada padrão de CaF_2 .

4.2 Caracterização da estrutura $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$ (111)

Para o estudo da camada de BaF_2 sobre CaF_2/Si (111), a temperatura da célula de efusão do BaF_2 é estabilizada em 1150°C . Essa temperatura já foi usada em experiências anteriores do grupo TECMAT do LAS e, como mostra a Tabela 4.2, conduzem a um BEP um pouco maior que o do CaF_2 , pois a pressão de vapor do BaF_2 é bem maior que a do CaF_2 nas mesmas condições. No caso do BaF_2 , como seu parâmetro de rede é muito próximo do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, que é o objetivo final deste estudo, trabalha-se com espessuras maiores com o objetivo de se obter uma superfície livre de eventuais defeitos provocados por diferenças de parâmetros de rede na interface com o CaF_2 .

A relação entre a espessura da camada de BaF_2 com os parâmetros de crescimento pode ser analisada pelo gráfico da Figura 4.4 abaixo. A curva da Figura 4.4 mostra uma tendência de aumento de espessura da camada com o aumento da temperatura do substrato entre 400°C e 650°C , havendo em seguida uma queda da espessura a partir de 650°C . Este comportamento é muito semelhante ao que ocorre com a camada de CaF_2 isolada e significa que os processos físico-químicos envolvidos no crescimento e já discutidos acima, são semelhantes.

TABELA 4.2: Parâmetros de crescimento do lote de BaF₂/CaF₂ sobre Si (111). T_{Sub} é a temperatura do substrato (CaF₂/Si); BEP é a pressão equivalente do feixe molecular da célula de BaF₂ sobre o substrato no final do crescimento; d é a espessura do filme BaF₂ medidos por refletividade de raios-X; e T_x é a taxa de crescimento. Para todas as amostras deste lote a temperatura do BaF₂ é estabilizada em 1150°C e o tempo de crescimento de 20 minutos (Obs.: 1 Torr=133,322 Pa).

Amostra	T_{Sub} (°C)	BEP (Pa)	d (nm)	T_x (nm/min)
MBE 5127	400	$6,8 \times 10^{-6}$	40,3	2,0
MBE 5135	450	$6,8 \times 10^{-6}$	41,8	2,1
MBE 5136	500	$7,3 \times 10^{-6}$	55,4	2,8
MBE 5143	550	$7,2 \times 10^{-6}$	54,5	2,7
MBE 5145	600	$7,1 \times 10^{-6}$	55,8	2,9
MBE 5148	650	$7,7 \times 10^{-6}$	61,3	3,1
MBE 6009	700	$6,0 \times 10^{-6}$	41,9	2,1

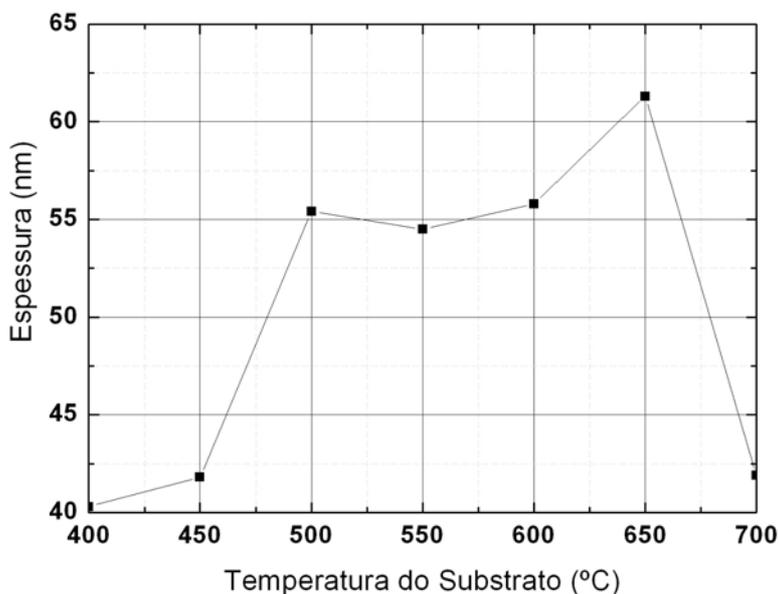


FIGURA 4.4: Variação da espessura final da camada de BaF₂ com relação à temperatura do substrato para uma mesma temperatura fixa de 1150°C da célula de efusão do BaF₂ e para um tempo de crescimento de 20 minutos.

Apesar da coerência das curvas 4.1 e 4.4 com os processos físico-químicos envolvidos no crescimento por MBE, uma caracterização mais ampla e um estudo mais aprofundado dessas camadas e a relação entre as diversas variáveis envolvidas é desejável. Isto faz parte de projetos futuros do Grupo de crescimento de cristais do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE.

4.2.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura das camadas de BaF₂

Como no caso do CaF₂, para uma caracterização mais completa da camada de BaF₂ é interessante uma análise por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.5 a seguir mostra a imagem MEV das camadas de BaF₂, crescidas em diferentes condições de temperatura do substrato.

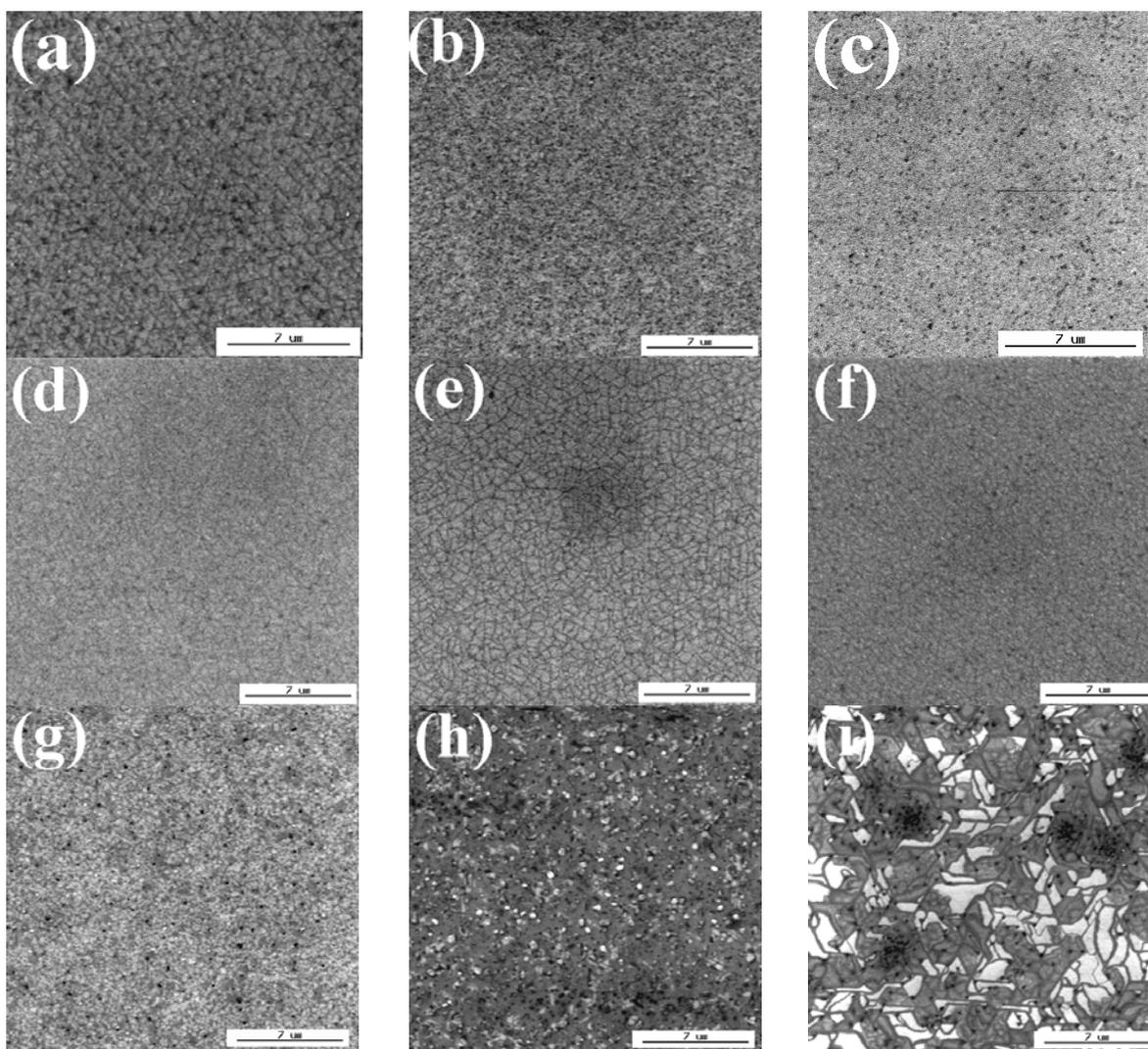


FIGURA 4.5: Imagem MEV, com escala de 7 μm , das camadas de BaF₂ listadas na Tabela 4.2, com aumento de 5000 vezes, crescidas durante 20 minutos com a célula de efusão de BaF₂ estabilizada em 1150°C. As temperaturas do substrato são: (a) – 400°C; (b) – 450°C; (c) – 500°C; (d) – 550°C; (e) – 600°C; (f) – 650°C; (g) – 700°C; (h) – 750°C e (i) – 800°C.

Analisando as imagens da Figura 4.5 percebe-se que aqui a variação de uniformidade é menor que a variação observada com o CaF_2 . Neste caso, entre 500°C e 700°C temos camadas com diferenças não muito acentuadas. Com o substrato na temperatura mais baixa de 400°C - 450°C e nas temperaturas mais altas de 750°C - 800°C já há uma diferenciação de uniformidade mais drástica. Isto é razoável, tendo-se em conta que se trata de camadas mais espessas que as anteriores de CaF_2 . A maior espessura e o tempo de crescimento um pouco maior tende a reduzir as diferenças entre as camadas crescidas em diferentes temperaturas de substrato. Estes aspectos ficam mais claros com as medidas de raios-x.

4.2.2 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X da estrutura $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

As camadas de BaF_2 obtidas sobre CaF_2 estão com espessuras entre 40,3nm e 61,3nm, medidas com precisão por refletividade de raios-x. Esta espessura é suficiente para medida de difração de raios-x com intensidade bastante satisfatória como mostra a Figura 4.6 a seguir. As diferentes temperaturas de substrato acarretam linhas de BaF_2 com intensidades diferentes, mas sempre acusando apenas os picos (111), (222) e (333). Isto comprova a cristalinidade e orientação das camadas crescidas segundo a direção (111) igual ao do substrato de Si. Em algumas amostras, pode-se também ver o pico (222) da camada de CaF_2 sob a camada de BaF_2 .

Uma medida muito útil e que dá uma informação direta da qualidade cristalina da camada é a chamada configuração de *Rocking Curve*, como mostrado na Figura 4.7.

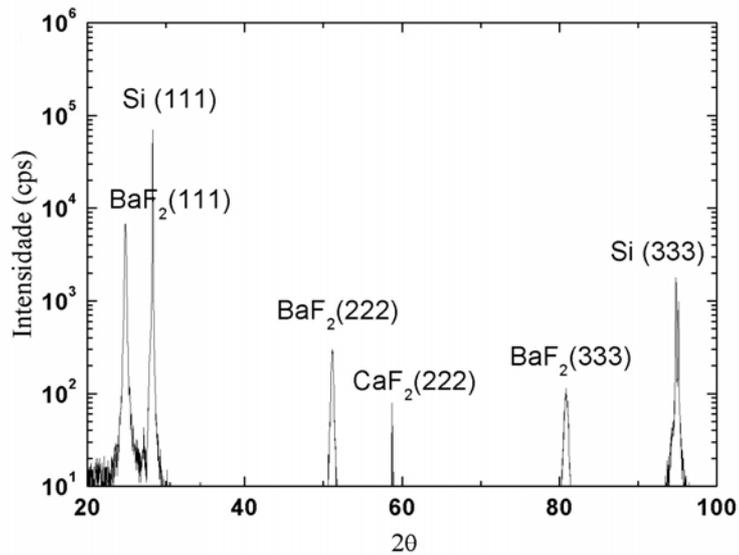


FIGURA 4.6: Raio-x típico, na configuração de Bragg Brentano, das camadas de BaF₂ listadas na Tabela 4.3, crescidas durante 20 minutos com a célula de efusão de BaF₂ estabilizada em 1150°C. O difratograma acima é para uma camada crescida com a temperatura do substrato a 500°C.

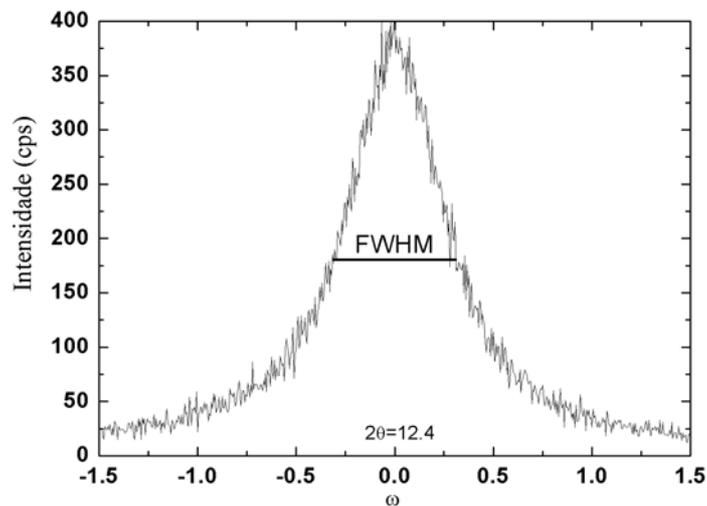


FIGURA 4.7: Rocking Curve típico do pico (111) das camadas de BaF₂ listadas na Tabela 4.2 crescidas durante 20 minutos com a célula de efusão de BaF₂ estabilizada em 1150°C. Neste caso a camada foi crescida com a temperatura do substrato a 500°C. FWHM = 2065 segundos de arco.

Esta medida, como já explanado no capítulo 2, consiste na varredura do ângulo “ ω ” em torno de um ângulo “ 2θ ” fixo (ver Figura 2.15). Com esta medida, pode-se obter a largura de meia altura de um pico de difração. Esta largura de meia altura é

inversamente proporcional aos defeitos do cristal e por isto é uma medida direta da qualidade cristalina. A Figura 4.7 mostra um resultado típico das medidas deste trabalho, onde a camada de BaF₂ foi crescida com o substrato aquecido a 500°C.

A Tabela 4.3 a seguir mostra a largura de meia altura do pico (111) do BaF₂ para as várias camadas de BaF₂ da Tabela 4.2 e o gráfico da Figura 4.8 mostra de forma mais clara a tendência apresentada na Tabela 4.3..

TABELA 4.3: Medidas de *FWHM* (Full Width Half Maximun) do lote de BaF₂/CaF₂ sobre Si (111) onde T_{Sub} é a temperatura do substrato. As medidas referem-se à largura meia altura do pico (111) do BaF₂ medida em segundos de grau.

Amostra	T_{Sub}(°C)	FWHM
MBE 5127	400	3026
MBE 5135	450	2213
MBE 5136	500	2065
MBE 5143	550	3192
MBE 5145	600	2879
MBE 5148	650	3312
MBE 6009	700	1784

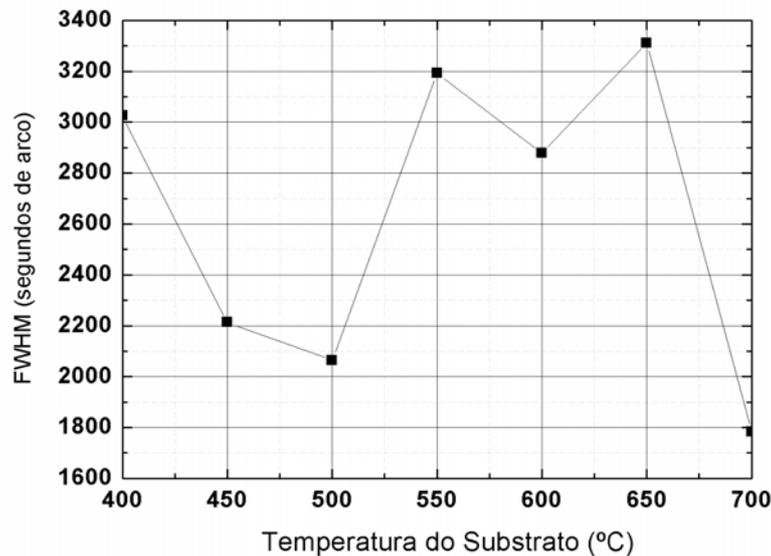


FIGURA 4.8: Variação da *FWHM* (Full Width Half Maximun) com a temperatura do substrato para as camadas de BaF₂ medida em segundos de arco (*arcseconds*).

Exceto pela camada crescida em 700°C, vê-se claramente que as camadas crescidas em temperaturas mais baixas apresentam menor FWHM, indicativo de menor densidade de defeitos cristalinos.

Isto também está coerente com a maior uniformidade dessas camadas de acordo com as medidas de MEV. Ainda segundo as imagens MEV, a camada crescida em 700°C apresenta uniformidade não muito diferente da camada crescida em 500°C. Mas para uma definição mais precisa e clara desses aspectos, torna-se necessário uma investigação mais detalhada e minuciosa das camadas de BaF₂. De qualquer modo, tendo em vista a finalidade tecnológica dessas camadas, é sempre desejável trabalhar com temperaturas mais baixas.

A partir dessas caracterizações, adotou-se como padrão para as camadas posteriores, uma camada de BaF₂ crescida durante 20 minutos com uma temperatura de substrato em 500°C e a célula de efusão do BaF₂ estabilizada em 1150°C. Deste ponto em diante, as camadas subsequentes de semicondutores das famílias do Pb_{1-x}Sn_xTe e Pb_{1-x}Eu_xTe serão analisadas sobre essa interface padrão de BaF₂/CaF₂ obtidas nas condições discutidas anteriormente.

4.3 Caracterização da estrutura PbTe/BaF₂/CaF₂/Si (111)

Nesta etapa são crescidas camadas de PbTe sobre a interface de BaF₂/CaF₂ sobre Si(111). A interface está definida como sendo uma camada de CaF₂ crescida durante 15 minutos com uma temperatura de substrato em 500°C e a célula de efusão do CaF₂ estabilizada em 1250°C e posteriormente uma camada de BaF₂ crescida durante 20 minutos com substrato também em 500°C e a célula de efusão do BaF₂ estabilizada em 1150°C.

No crescimento das camadas de PbTe, a temperatura do PbTe é estabilizada em 650°C, a temperatura do substrato em 250°C e com um tempo de crescimento de 1 hora e 30

minutos. Esses parâmetros de crescimento são os usados normalmente nos crescimentos de PbTe sobre substratos comerciais de BaF₂. Em alguns destes crescimentos, do mesmo modo que se faz no crescimento tradicional de PbTe sobre substratos de BaF₂ comerciais, foi utilizada a fonte adicional de telúrio com a temperatura variando no intervalo de 300°C a 350°C (Tabela 4.4). As camadas de PbTe obtidas estão com espessuras em torno de 1,0µm medidas com perfilômetro Alpha-Step 500 da Tencor.

TABELA 4.4: Parâmetros de crescimento do lote de PbTe/BaF₂/CaF₂ sobre Si (111). T_{Te} é a temperatura do telúrio; d é a espessura dos filmes medidos por perfilometria. Para todas as amostras deste lote a temperatura do PbTe é estabilizada em 650°C, a temperatura do substrato em 250°C e o tempo de crescimento de 1 hora e 30 minutos.

Amostra	T_{Te} (°C)	d (µm)
MBE 6059	300	0,7
MBE 6098	300	1,0
MBE 6102	300	1,2
MBE 6105	310	1,1
MBE 6118	320	1,1
MBE 6120	330	1,0
MBE 6122	340	1,0
MBE 6064	350	1,2
MBE 6091	350	1,0
MBE 6123	350	0,9

Percebe-se na Tabela 4.4 que a temperatura da fonte auxiliar de Te tem muito pouca influência na espessura da camada de PbTe. Isto é esperado já que o Te entra apenas como compensação para o pequeno desvio da estequiometria existente no PbTe, como já discutido no Capítulo 1. Esta variação da temperatura do Te objetiva verificar se a compensação ocorre de forma semelhante ao que acontece com as camadas de PbTe crescidas sobre substratos comerciais de BaF₂. Esta comparação é explorada mais adiante neste Capítulo.

4.3.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura PbTe/BaF₂/CaF₂/Si(111)

Aqui também utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura para determinar a uniformidade dos filmes crescidos. A Figura 4.9 a seguir mostra imagens MEV das camadas de PbTe crescidas sobre a interface de BaF₂/CaF₂ em diferentes condições de temperatura do telúrio. A camada que apresentou melhor uniformidade é a da Figura 4.9(h) onde a camada foi crescida com a temperatura do Te em 350°C, a temperatura do substrato em 250°C e a fonte de PbTe em 650°C.

Este resultado está de acordo com a experiência e com os resultados típicos encontrados em crescimentos de PbTe sobre substratos comerciais de BaF₂.

As camadas crescidas com um fluxo de Te maior e, portanto, mais ricas em Te, normalmente, apresentam morfologia melhor que as camadas ricas em metal, isto é, pobres em Te. (Si Jian Xiao et al, 2005)

Vale observar que o foco deste trabalho não está em estabelecer parâmetros para a obtenção da melhor camada de PbTe. O crescimento de PbTe sobre substratos de BaF₂ comerciais é bem conhecido (Si Jian Xiao et al, 2005).

A finalidade é verificar se as camadas de PbTe obtidas sobre BaF₂ comerciais, também podem ser obtidas sobre a estrutura BaF₂/CaF₂/Si sem alterações significativas dos parâmetros utilizados no crescimento convencional. Por isto os parâmetros do PbTe foram mantidos os mesmos, muito embora diferenças no porta substrato e no modo como as amostras são afixadas devam acarretar algumas diferenças nos parâmetros de crescimento. Os resultados aqui obtidos indicam que, mesmo sem essas correções, é possível o crescimento de boas camadas. Inclusive a variação da temperatura do Te também está indicando um comportamento muito semelhante ao tradicional. Como abordado no capítulo 3 na seção 3.6.

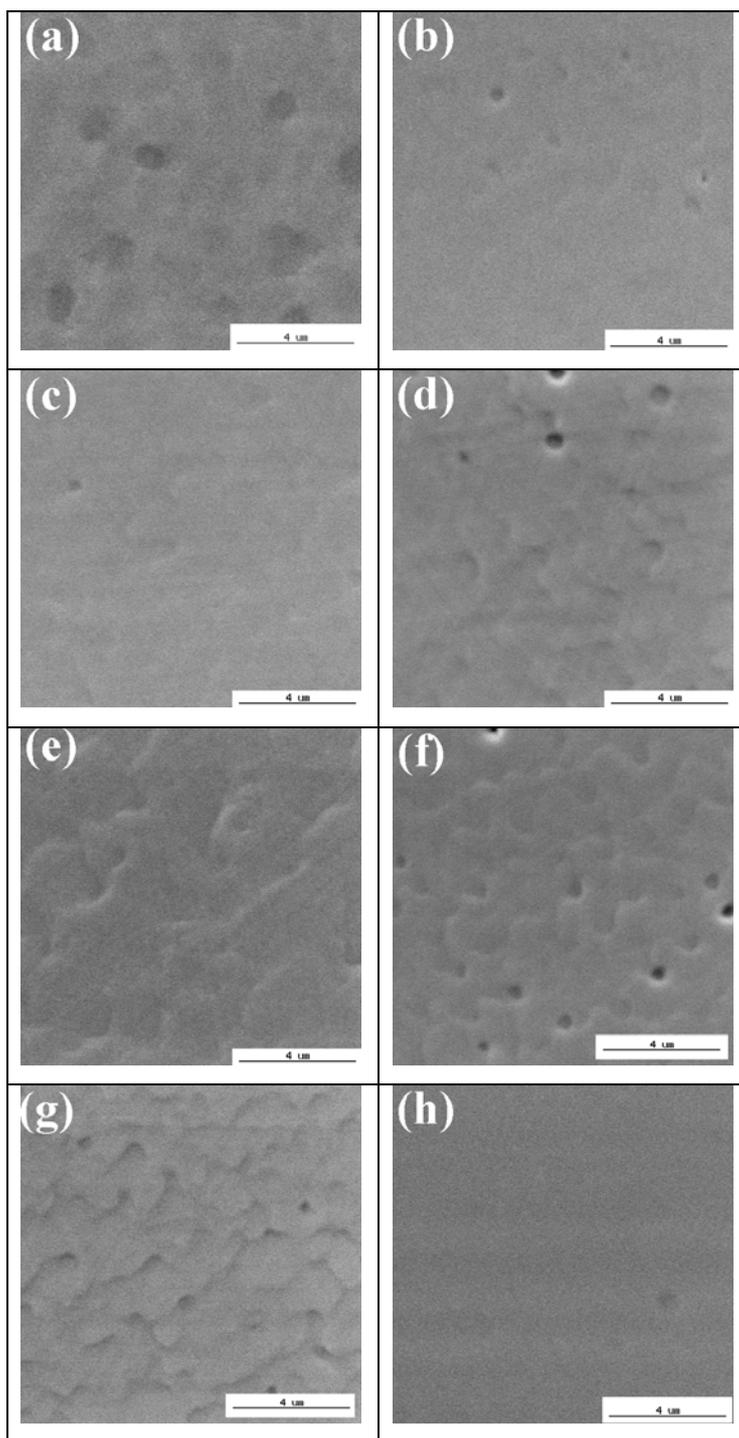


FIGURA 4.9: Imagem MEV, com escala de 4 μm , das camadas de PbTe listadas na Tabela 4.4, com aumento de 10000 vezes, crescidas durante 1 hora e 30 minutos com a célula de efusão de PbTe estabilizada em 650°C, a temperatura do substrato de 250°C e a temperatura da fonte de Te são: (a), (b) e (c) – 300°C; (d) – 310°C; (e) – 320°C; (f) – 330°C; (g) – 340°C; (h) – 350°C.

4.3.2 Caracterização Estrutural por Difração de raios X da estrutura PbTe/BaF₂/CaF₂/Si(111)

O difratograma de raio-x da Figura 4.10, mostra que a camada de PbTe é monocristalina e orientada, pois os picos que aparecem BaF₂(111), BaF₂(222), BaF₂(333), PbTe (111), PbTe(222) e PbTe (333) são característicos de planos paralelos ao plano(111) do Si.

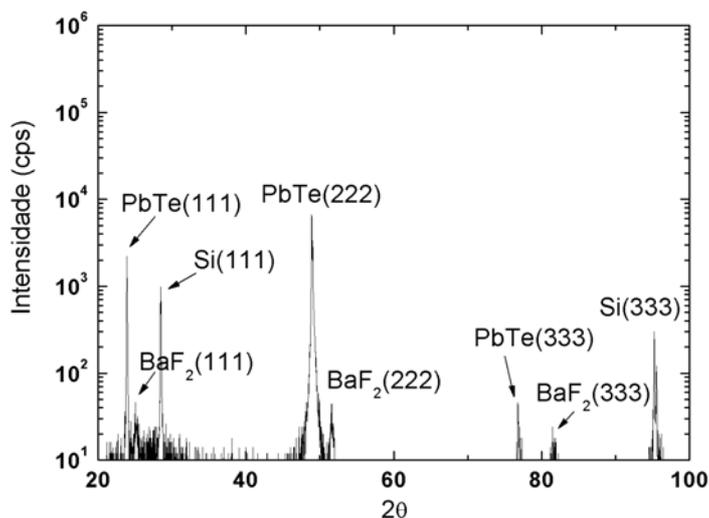


FIGURA 4.10: Bragg Brentano típico das camadas de PbTe crescidas, listadas na Tabela 4.4 com a célula de efusão de PbTe estabilizada em 650°C, a temperatura do substrato em 250°C e a temperatura da célula de efusão do Te em 350°C e um tempo de crescimento de 1 hora e 30 minutos.

A Tabela 4.5 abaixo mostra a largura a meia altura das camadas de PbTe crescidas sobre BaF₂/CaF₂. Na Figura 4.11 tem-se o padrão típico de *Rocking curve* obtido para essas amostras. Percebe-se que a camada que apresentou menor valor de FWHM (272 segundos de arco), isto é, menor densidade de defeitos, é a camada de PbTe cuja temperatura da compensação de telúrio é de 350°C. Vale acrescentar que as melhores camadas de PbTe obtidas sobre BaF₂ comercial, apresentam FWHM da ordem de 180 segundos de arco (Zogg et al, 1990). Isto mostra que apesar das diferenças de porta amostra, os resultados obtidos são bastante satisfatórios e promissores.

TABELA 4.5: Dados de caracterização do lote de PbTe/BaF₂/CaF₂ sobre Si (111): T_{Te} é a temperatura do telúrio e $FWHM$ é a largura a meia altura do pico (222) do PbTe. A temperatura da fonte de PbTe foi sempre de 650°C e o tempo de crescimento de 1 hora e 30 minutos.

Amostra	T_{Te} (°C)	FWHM
MBE 6059	300	562
MBE 6098	300	349
MBE 6102	300	312
MBE 6105	310	344
MBE 6118	320	315
MBE 6120	330	329
MBE 6122	340	308
MBE 6064	350	272

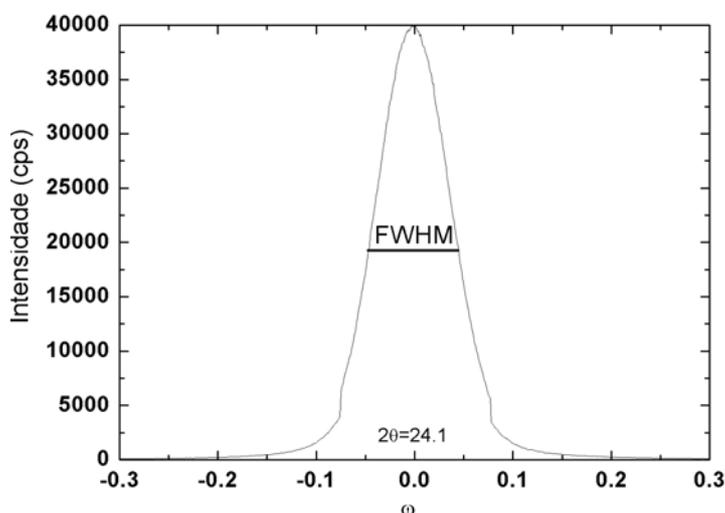


FIGURA 4.11: Rocking Curve típico de uma camada de PbTe com $FWHM= 272$ segundos de arco, crescidas durante 1 hora e 30 minutos com a célula de efusão de PbTe estabilizada em 650°C, a temperatura do substrato em 250°C e a temperatura da célula de efusão do Te em 350°C.

4.3.3 Caracterização por Efeito Hall da estrutura PbTe/BaF₂/CaF₂/Si (111)

Para aplicações em detectores de radiação infravermelha, é essencial o conhecimento das características elétricas das camadas. A concentração e o tipo de portadores de corrente, bem como a mobilidade desses portadores, permitem estabelecer e planejar a arquitetura de um dispositivo optoeletrônico. Além disto, a mobilidade é uma medida que reflete a qualidade cristalina de um filme. Quanto maior for o valor da mobilidade, menor é o número de defeitos do material. As características elétricas das camadas de

PbTe apresentadas na Tabela 4.6, mostram boa semelhança com as características reportadas para camadas de PbTe sobre BaF₂ comercial (Springholz et al, 1993).

Como esperado, vê-se que quando estas camadas são submetidas a baixas temperaturas (77k) apresentam uma mobilidade melhor do que em temperatura ambiente (Springholz et al, 1993). Isto indica também que as camadas intermediárias de BaF₂/CaF₂ estão compensando de modo bastante bom, as diferenças de parâmetros de rede entre o substrato de Si(111) e o PbTe. Se essas camadas não estivessem suficientemente boas, provavelmente se romperiam com o resfriamento, acarretando valores de mobilidade muito baixos ou até mesmo inviabilizando as medidas elétricas. Na verdade isto ocorre em algumas das camadas crescidas, evidenciando que há a necessidade de um estudo mais amplo e aprofundado para elevar a reprodutibilidade das camadas.

TABELA 4.6: Caracterizações das camadas de PbTe: ρ é a resistividade, n/p é a concentração de portadores e μ é a mobilidade. Para todas as amostras deste lote a temperatura do PbTe é estabilizada em 650°C; a temperatura do substrato em 250°C e um tempo de crescimento de 1 hora e 30 minutos.

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA							
		300K			77K		
Amostra	T _{Te}	ρ (Ω cm)	n/p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	ρ (Ω cm)	n/p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)
MBE 6059	300	$1,1 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{17}$	$2,3 \times 10^2$	-	-	-
MBE 6098	300	$1,9 \times 10^{-2}$	$-1,0 \times 10^{18}$	$3,1 \times 10^2$	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{17}$	$5,2 \times 10^3$
MBE 6102	300	$3,7 \times 10^{-2}$	$-7,9 \times 10^{17}$	$2,1 \times 10^2$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{17}$	$2,7 \times 10^3$
MBE 6105	310	$6,2 \times 10^{-2}$	$-3,3 \times 10^{18}$	$3,1 \times 10^1$	-	-	-
MBE 6118	320	$7,3 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{18}$	$4,5 \times 10^1$	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{17}$	$2,5 \times 10^3$
MBE 6120	330	$5,4 \times 10^{-2}$	$-1,8 \times 10^{18}$	$6,4 \times 10^1$	$2,6 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{17}$	$1,5 \times 10^3$
MBE 6122	340	$3,7 \times 10^{-2}$	$5,7 \times 10^{18}$	$3,0 \times 10^1$	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{17}$	$4,2 \times 10^3$
MBE 6064	350	$3,0 \times 10^{-2}$	$-8,3 \times 10^{17}$	$2,5 \times 10^2$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{17}$	$5,4 \times 10^3$

A Tabela 4.6 mostra que os valores de concentração de portadores a 300K são relativamente altos, mas a baixas temperaturas os valores encontram-se na ordem de 10^{17}cm^{-3} . Estes valores estão dentro da faixa utilizada para a fabricação de detectores de radiação infravermelha (Zogg et al, 2002). A maioria das camadas de PbTe apresentaram caráter tipo-n na temperatura de 300K e nota-se que em baixas temperaturas (77K) há uma inversão no caráter destes portadores (do tipo-n para o tipo-p). Isto se deve à natureza dos portadores de corrente neste material. Como descrito no capítulo 1, na seção 1.5, os portadores de corrente em compostos IV-VI são devidos aos defeitos do material. Estes defeitos se traduzem em pequenos desvios da estequiometria e apresentam energia de ativação nula. Excesso de metal (vacância de Te ou Pb intersticial) produz portadores tipo-*n*, enquanto excesso de não metal (vacância de Pb ou Te intersticial) produz portadores tipo-*p* (Parada et al, 1969, Parada, 1971 e Mello et al, 1943). De modo mais preciso, os defeitos na rede dos compostos IV-VI apresentam as seguintes contribuições à condutividade (Springholtz, 1994):

TABELA 4.7: Contribuições à condutividade de vacâncias e interstícios de PbTe.

Vacância (Pb)	$2p$
Vacância (Te)	$2n$
Interstício (Pb)	$1p$
Interstício (Te)	neutro ou n (fraco)

Deste modo, quando o material é submetido a baixas temperaturas, é presumível que haja migração dos defeitos existentes devido a contração da rede cristalina, acarretando eventual alteração do tipo de portador.

Vê-se também que os valores de mobilidade apresentados na Tabela 4.6 aumentam da ordem de 10-100 quando submetidos a 77K. Isto se deve ao abaixamento da concentração de portadores e ao efeito de blindagem das impurezas causado pelo valor elevado da constante dielétrica que aumenta com o rebaixamento de temperatura (Springholz, 1994).

4.4 Caracterização da estrutura $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

Como já mencionado antes, somente uma amostra de PbEuTe sobre a interface de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ foi crescida. Os parâmetros deste crescimento estão indicados na Tabela 4.8 abaixo e são os usados normalmente em crescimento de PbEuTe sobre substratos de BaF_2 . Aqui também o porta amostra e o modo de fixação das amostras devem implicar em algumas alterações dos parâmetros de crescimento, mas isto é para ser investigado de forma mais detalhada e profunda em um trabalho futuro.

TABELA 4.8: Parâmetro de crescimento da camada de PbEuTe sobre $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. T_{PbTe} é a temperatura da célula de efusão do PbTe ; T_{Te} é a temperatura da célula de efusão do Te ; T_{Eu} é a temperatura da célula de efusão do európio; d é a espessura do filme medido por perfilometria; T_x é a taxa de crescimento. O crescimento foi de 1:00h com o substrato aquecido a 250°C . $FWHM$ é a largura a meia altura do pico (222) do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$.

Amostra	T_{PbTe}	T_{Te}	$T_{\text{Eu}} (^\circ\text{C})$	t (h)	d (μm)	T_x ($\mu\text{m}/\text{h}$)	$FWHM$
MBE 6062	650	350	410	1	2	2	481

4.4.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura $\text{PbEuTe}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$

A Figura 4.12 a seguir, mostra imagens MEV da camada de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ nos aumentos de 5000, 10000 e 15000 vezes.

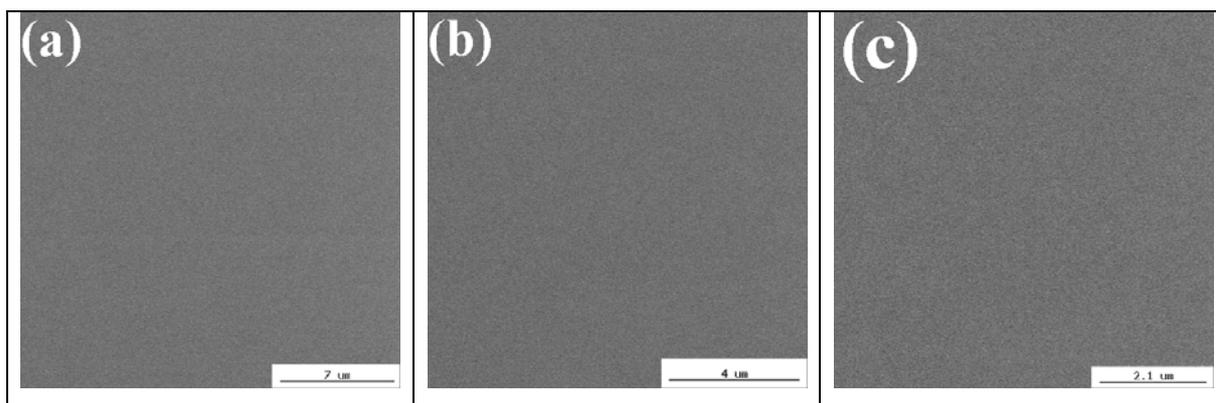


FIGURA 4.12: Imagem MEV da camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ listada na Tabela 4.8 (a) com aumento de 5000 vezes - escala de $7 \mu m$ (b) com aumento de 10000 vezes – escala de $4 \mu m$ e (c) com aumento de 15000 vezes – escala de $2.1 \mu m$.

Percebe-se que a camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ apresenta-se com boa uniformidade mesmo em grande ampliações.

4.4.2 Caracterização Estrutural por Difração de raios X da estrutura $Pb_{1-x}Eu_xTe$ / BaF_2 / CaF_2 / $Si(111)$

Através da caracterização por raios X na configuração de Bragg Brentano na Figura 4.13, verifica-se que a camada é monocristalina e está orientada, pois só aparecem picos característicos de planos paralelos ao plano (111), como os planos $BaF_2(222)$, $BaF_2(333)$ e $Pb_{1-x}Eu_xTe(222)$ e $Pb_{1-x}Eu_xTe(333)$.

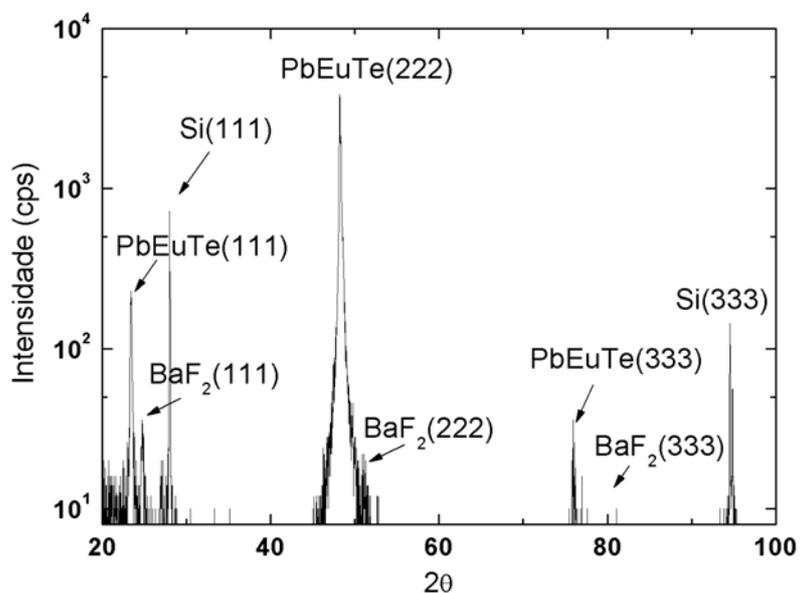


FIGURA 4.13: Bragg Brentano da camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ crescida com a célula de efusão do PbTe em 650°C, a célula de efusão do Te em 350°C, a célula de efusão do Eu em 410°C, a temperatura do substrato em 250°C e um tempo de crescimento de 1 hora.

Na Figura 4.14 o *Rocking Curve* revela que a qualidade da camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ crescida sobre a interface $BaF_2/CaF_2/Si(111)$ está próxima das camadas de PbTe.

Este resultado é bastante satisfatório, pois até onde se sabe, não há nenhum trabalho anterior que reporte este tipo de estrutura, e as condições aqui utilizadas são apenas um ponto de partida para um estudo futuro mais amplo e profundo.

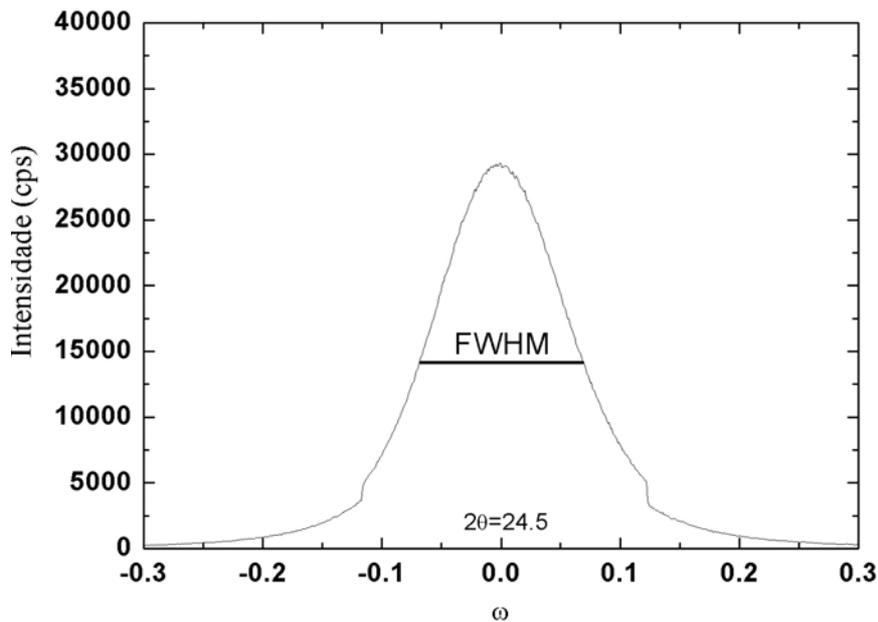


FIGURA 4.14: *Rocking Curve* da camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ crescida com a célula de efusão do $PbTe$ termalizada em $650^\circ C$, a célula de efusão do Te em $350^\circ C$, a célula de efusão do Eu em $410^\circ C$, a temperatura do substrato em $250^\circ C$ e um tempo de crescimento de 1 hora. FWHM = 481 segundos de arco.

4.4.3 Caracterização por Efeito Hall da estrutura $PbEuTe/BaF_2/CaF_2/Si(111)$

A seguir a Tabela 4.9 reporta as características elétricas da camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$.

TABELA 4.9: Características elétricas da camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ a 300K onde: ρ é a resistividade, n é a concentração de elétrons e μ é a mobilidade.

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA			
Amostra	ρ (Ω) cm	n (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)
MBE 6062	2.690×10^{-2}	-1.838×10^{17}	1.263×10^3

Esta camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ apresentou uma concentração de portadores do tipo-n e um valor de mobilidade a 300K mais alto que os do $PbTe$. A medida na temperatura de 77k

não foi possível devido ao descolamento da camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ da interface BaF_2/CaF_2 .

Uma comparação entre camadas de $PbTe$ e $Pb_{1-x}Eu_xTe$ crescidas sobre a interface de BaF_2/CaF_2 sobre substratos de $Si(111)$ e as camadas de $PbTe$ e $Pb_{1-x}Eu_xTe$ crescidas diretamente sobre substratos de $BaF_2(111)$ comercial é feita na Tabela 4.9 a seguir.

TABELA 4.10: Parâmetros das camadas de $PbTe$ crescidas diretamente sobre substrato de $BaF_2(111)$. T_{PbTe} é a temperatura da célula de efusão do $PbTe$; T_{Te} é a temperatura da célula de efusão do telúrio; T_{Sub} é a temperatura do substrato; t é o tempo de crescimento das camadas de $PbTe$; d é a espessura dos filmes medidos; μ é a mobilidade e P é a concentração de portadores.

	Amostra	T_{PbTe}	T_{Te} (°C)	T_{Sub}	t (h)	d (um)	μ (cm ² /V.s)		P (cm ⁻³)	
							77k	300k	77k	300k
1	MBE 6064	650	350	250	1,5	1,2	5,4e3	2,5e2	1,2e17	-8,3e17
1	MBE 6098	650	300	250	1,5	1,0	5,2e3	3,1e2	1,2e17	-1,0e18
1	MBE 6102	650	300	250	1,5	1,2	2,7e3	2,1e2	1,4e17	-7,9e17
1	MBE 6118	650	320	250	1,5	1,1	2,5e3	4,5e1	1,3e17	1,9e18
1	MBE 6122	650	340	250	1,5	1,0	4,2e3	3,0e1	1,2e17	5,7e18
2	MBE 5005	655	290	300	1,5	1,5	2,1e3	2,2e2	4,7e17	5,7e17
2	MBE 5008	656	283	305	2	2	1,6e4	3,4e2	-1,0e17	-5,5e17
2	MBE 5012	656	287	300	2	2,3	1,3e4	3,1e2	-6,4e16	-3,5e17
2	MBE 5018	656	293	305	2	2,2	9,9e3	4,8e2	-1,6e17	-3,7e17
2	MBE 6070	640	330	220	2	1,9	2,3e3	1,3e2	2,7e17	7,1e17
3	MBE 6062	650	350	350	1	2	-	1,3e3	-	-1,8e17

Observação: 1- Camadas de $PbTe$ deste trabalho, crescidas sobre a interface de BaF_2/CaF_2 sobre substratos de $Si(111)$, com d medido por perfilometria, 2- camadas de $PbTe$ crescidas diretamente sobre substratos de $BaF_2(111)$ comercial, com d medidos por FTIR ou MEV, 3- Camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ deste trabalho, crescida sobre a interface de BaF_2/CaF_2 sobre substratos de $Si(111)$, com d medido por perfilometria .

Apesar das condições de crescimento não serem as mesmas devido às diferenças de porta amostras e de substrato, pode-se verificar que os resultados de mobilidade tanto à 77k como a 300k, e os valores da concentração de portadores estão próximos.

A camada de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ revelou uma boa mobilidade à 300k, que para uma primeira camada é tido como um valor muito bom. Infelizmente a camada não suportou baixas

temperaturas e descolou da estrutura formada sobre Si(111), deixando claro que é necessário um estudo mais aprofundado e detalhado desses aspectos. Mas os resultados aqui obtidos são bastante satisfatórios e promissores.

Finalmente, vale acrescentar que as camadas intermediárias de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$, foram testadas de modo independente quanto ao resfriamento a 77K. Isto foi feito comparando-se as características de algumas camadas de CaF_2 e de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ antes e após terem sido submetidas ao resfriamento em nitrogênio líquido (77K).

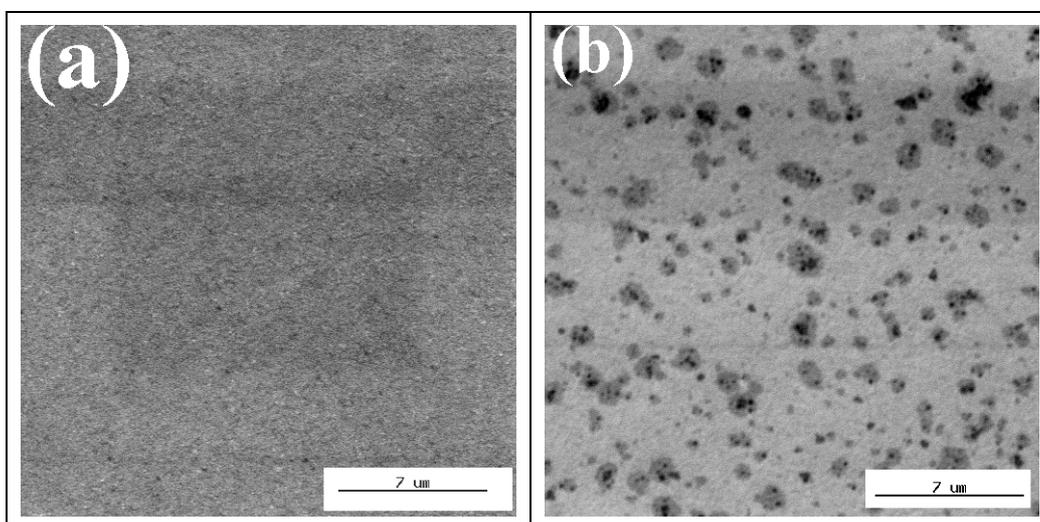


FIGURA 4.15: (a) Imagem MEV com escala de 7 μm de uma camada de CaF_2 crescida durante 15 minutos sobre substrato a 500°C, (b) a mesma amostra após imersão em N_2 líquido (77K).

Comparando-se as Figuras 4.15 (a) e 4.15 (b) nota-se que a camada de CaF_2 submetida ao nitrogênio líquido apresenta a presença de buracos antes quase não existentes na camada. Entretanto, vê-se claramente que não houve trincas na camada. O teste aqui realizado é bastante agressivo, ocorrendo em condições bem mais severas que aquelas nas quais as camadas são normalmente utilizadas. Aqui a camada é mergulhada diretamente em nitrogênio líquido, enquanto que, sob uso normal, as camadas são resfriadas gradualmente sob vácuo. A ausência de trincas é um bom indicativo de que a camada ao ser resfriada e novamente aquecida deforma-se sem se trincar, como se fosse

um plástico. Aliás, esta plasticidade é reportada na literatura (Zogg et al, 1985, Zogg et al, 1986, Zogg et al, 1990 e Zogg et al, 2002) O mesmo teste de resfriamento foi realizado com as camadas duplas de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$, que também mostraram-se resistentes ao resfriamento. Analisando-se as Figuras 4.16 e 4.17, percebe-se que a camada de BaF_2 submetida ao resfriamento apresenta apenas uma pequena degradação.

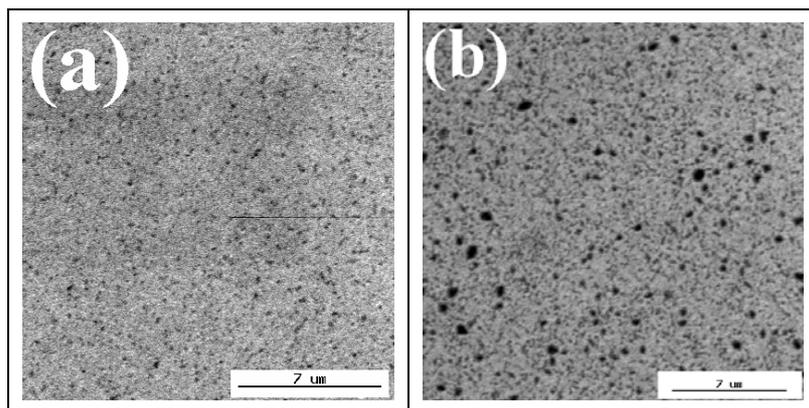


FIGURA 4.16: (a) Imagem MEV com escala de $7\ \mu\text{m}$ de uma camada de BaF_2 crescida durante 20 minutos sobre substrato a 500°C , (b) a mesma amostra após imersão em N_2 .

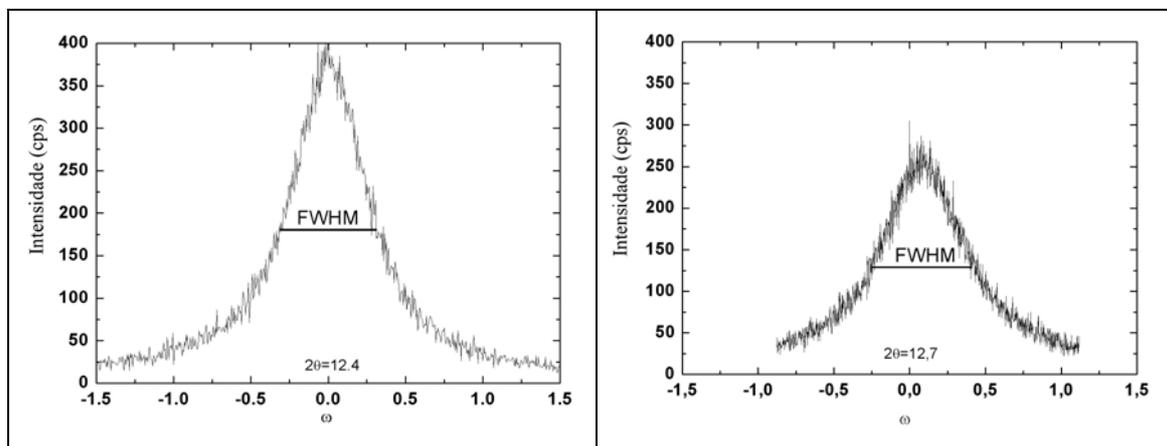


FIGURA 4.17: (a) *Rocking Curve* da camada dupla de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ mostrada na Figura 4.16. antes do resfriamento ($\text{FWHM} = 2065$ segundos de arco) e (b) após o resfriamento em N_2 ($\text{FWHM} = 2413$ segundos de arco), representando uma degradação de cerca de 17%.

A Medida de *Rocking Curve* revelou que há uma diminuição na largura a meia altura do pico (111) do BaF₂, mas ainda assim continua dentro da faixa da média das amostras crescidas.

Estes testes comprovam que as camadas intermediárias de fluoretos, embora ainda devam ser melhor estudadas e otimizadas, suportam de modo satisfatório o resfriamento a 77K. Um teste mais rigoroso e com resfriamento a temperaturas mais baixas ainda precisa ser feito, lembrando, entretanto, que as aplicações em detectores de radiação infravermelha são sempre em temperaturas de 77K. Por outro lado, os problemas com as camadas de PbTe e PbEuTe ocorridos neste trabalho, devem-se principalmente às condições ainda não ótimas de crescimento dessas camadas. Como já apontado, essas últimas camadas foram crescidas com os mesmos parâmetros usados nos crescimentos convencionais sobre BaF₂ comercial, mas existem diferenças de porta amostra que precisam ser levadas em conta, requerendo um trabalho mais longo e detalhado.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou o crescimento por epitaxia de feixe molecular das estruturas PbTe/BaF₂/CaF₂/Si(111), Pb_{1-x}Eu_xTe/BaF₂/CaF₂/Si(111), os processos para a formação dessas estruturas e suas principais características.

A estrutura proposta é constituída, sequencialmente, de uma camada fina de CaF₂, com espessura da ordem de 12 nm, sobre substrato de Si (111), seguida por uma segunda camada fina de BaF₂ da ordem de 50 nm, e por último a camada de PbTe da ordem de 1 µm. Também foi apresentado o crescimento pioneiro de uma camada de Pb_{1-x}Eu_xTe sobre essa estrutura de BaF₂/CaF₂/Si(111). Esta camada de Pb_{1-x}Eu_xTe, inédita até onde se sabe, da mesma forma que o PbTe, foi crescida com os mesmos parâmetros utilizados em crescimentos convencionais sobre substratos comerciais de BaF₂.

Na primeira parte do trabalho, as propriedades estruturais dos filmes de CaF₂ e BaF₂, crescidos sobre substrato de Si (111), foram investigadas através de medidas de raios X de alta resolução, onde se verificou que todos os filmes apresentaram-se monocristalinos e orientados.

De maneira geral, as imagens MEV das camadas de CaF₂ e de BaF₂ indicam que recobriram bem a superfície do substrato e apresentaram-se de forma bem uniformes. Concluindo-se através destas duas medidas de caracterização que as camadas de CaF₂ e BaF₂ nas condições de crescimento investigadas, revelaram bons resultados, permitindo a continuidade do trabalho com o crescimento das camadas de PbTe e Pb_{1-x}Eu_xTe sobre esta interface.

A estrutura $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ não é nova, existem trabalhos já publicados a respeito por alguns centros de pesquisa europeus. Apesar disto, no Brasil, este trabalho representa um primeiro esforço para o domínio desta tecnologia. E mesmo no âmbito internacional, até onde se saiba, apenas um centro na Suíça (Zogg et al, 1985, Zogg et al, 1986, Zogg et al, 1990 e Zogg et al, 1994) tem perseguido este estudo de forma sistemática. Mas existem ainda inúmeras questões fundamentais em aberto. A espessura da camada, sua relação com os diversos parâmetros de crescimento e seus valores limites merecem uma investigação futura mais detalhada e profunda.

As imagens MEV das camadas de PbTe revelaram boa uniformidade por toda a superfície da interface $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$. As análises de raios X mostraram que as camadas de PbTe se formaram de modo orientado sobre a superfície e revelaram boa qualidade cristalina. Em outros termos, as camadas de PbTe aqui desenvolvidas apresentaram características muito semelhantes às camadas crescidas sobre BaF_2 comercial, indicando que podem substituir estas últimas em várias aplicações. Entretanto, também aqui, deve-se dizer que cabe um estudo mais amplo das condições de crescimento desses semicondutores sobre a estrutura $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ objetivando maior reprodutibilidade, confiabilidade e verificar-se as implicações das diferenças entre os porta amostras.

No transcorrer do trabalho, ficou bastante claro que a etapa crítica é a de limpeza dos substratos. Eventuais problemas durante o processo de limpeza ou até mesmo o uso de reagentes químicos de grau PA (Para Análise) em lugar de grau eletrônico, prejudicam drasticamente os crescimentos e nem mesmo a reconstrução 7×7 do Si(111) ocorre nestas circunstâncias.

As análises da camada de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ sobre $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ mostraram uma camada uniforme por toda a superfície da interface previamente crescida. Os difratogramas revelaram que a camada cresceu de modo orientado e com qualidade cristalina. A medida de Efeito Hall ainda revelou uma concentração de portadores e mobilidade comparáveis as encontradas no PbTe sobre BaF_2 comercial. Infelizmente esta camada

não suportou o resfriamento a 77K, indicando a necessidade de uma investigação mais detalhada dos parâmetros de crescimento. Vale enfatizar que as camadas de CaF_2 e $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$, embora também requeiram uma investigação mais profunda, resistem, satisfatoriamente, ao resfriamento a 77K.

Apesar dos problemas apontados, este trabalho abre novas perspectivas, tanto para o aprimoramento dos crescimentos de camadas de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ sobre Si (111) através da técnica de MBE, como das camadas de PbTe e $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ sobre esta interface, que por sua vez, apresentam um enorme potencial para estudo de propriedades fundamentais e futuras aplicações tecnológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abramof, E.; Ferreira, S. O.; Rappl, P. H. O.; Ueta, A. Y.; Boschetti, C.; Closs, H.; Motisuke, P.; Bandeira, I. N. High resolution x-ray reflectometry and diffraction of $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ structures grown by molecular beam epitaxy. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 484, *Infrared Applications of Semiconductors II*, p. 661-666, 1998.
- Abramof, E.; Rappl, P.H.O.; Ueta, A.Y.; Motisuke, P.; Ferreira, S.O. $\text{PbEuTe}/\text{PbTe}$ multi-quantum wells: structural and optical properties. **Materials Research Society**, v. 670, n. 2000, p. 339-344, 2001.
- Abrikosov, N. Kh.; Bankina, V. F.; Poretzkaya, L. V.; Shelimova, L. E.; Skudnova, E. V.; **Semiconducting II-IV, IV-VI and V-VI Couponds**. New York: Plenum Press, 1969. p. 10011, 227 West 17 Street
- Anjos, A. M. P.; Abramof, E.; Rappl, P. H. O. Growth and Structural Characterization of $\text{PbTe}/\text{PbEuTe}$ Double Barrier. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 2A, p. 361-364, June. 2006.
- Anjos, A. M. P.; **Estruturas de barreira dupla de $\text{PbTe}/\text{PbEuTe}$ crescidas por epitaxia de feixe molecular**. São José dos Campos. 50-59p. Tese (Doutorado em Ciência e tecnologia de Sensores e Materiais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2006.
- Ashcroft, N. W.; Mermin, N.D. **Solid state physics**. Philadelphia: Saunders College: , 1976. 826 p.
- Bartels, W. J.; Characterization of thin Layers on Perfect Crystal with Multipurpose High Resolution X-Ray Diffractometer. **Journal Vaccum Science Technology B1**, v. 1, n. 2, p. 338-345, Apri. 1983.
- Blunier, S.; Zogg, H.; Maissen C.; Tiwari A. N. Lattice end thermal misfit dislocations in epitaxial $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ and $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2/\text{Si}(111)$ substrates. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 24, p. 3599-3602, June1992.
- Blunier, S.; Zogg, H.; Weibel, H. Epitaxial $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ stacks on Si (111) and Si (100). **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 116, p. 425-430, 1988.
- Boschetti, C.; **Heteroestruturas de semicondutores IV-VI sobre Si obtidas por MBE para aplicação de detectores de radiação infravermelha**. São José dos Campos.2000. 137p. Tese (Doutorado em Engenharia Eletrônica e Computação) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2000.
- Boschetti, C; Rappl, P. H. O.; Ueta, A. Y. e Bandeira, I. N. Growth of narrow gap epilayers and p-n junctions on silicon fpr infrared detectors arrays. **Infrared Phys.**, v. 34, n. 3, p. 281-287, 1993.
- Dalven, R.; Eletronic Structure of PbS , PbSe and PbTe . **Solid State Physics**, v. , n. 28, p. 179-223, 1973.

- Eagleshan, D. J.; Higashi, G. S.; Cerullo, M. 370° C clean for Si molecular beam epitaxy using HF dip. **Applied Physics Letters**, v. 59, n. 6, p. 685-687, 5 de agosto. 1991.
- Fang, X. M.; McCann, P. J.; Liu, W. K. Growth studies of CaF₂ and BaF₂/CaF₂ on (100) silicon) using RHEED and SEM. **Thin Solid Films** , v.1, n 272, p. 87-92, julho1996.
- Feit, Z. ; Mak, P.; Woods, R.; McDonald, M. MBE grown buried heterostructure separate confinement multiple quantum well Pb_{0.9854}Eu_{0.0146}SexTe_{1-x}/Pb_{0.981}Sn_{0.01} 9Te tunable diode lasers for high resolution spectroscopy. **Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 52A, n. 8, p. 851-855, July. 1996.
- Hanamoto, L. K.; Henriques, A. B.; Oliveira, A. B.; Rappl, P.; Abramof, E.; Ueta, Y. Sharp lines in the absorption edge of EuTe and Pb_{0.1}Eu_{0.9}Te in high magnetic fields. **Journal of Physics condensed matter**, v. , n. , p. 5597-5604, July. 2004.
- Harman, T. C.; Melngailis, I.; **Narrow gap semiconductors**. 3 ed. In: Wolfe. R., Advances in materials and device research. July, 1974. v. 4 of Applied Solid State Science, n., p. 1-94. Academic Press, INC., 111 Fifth Avenue, New York, N. Y. 10003.
- Heiss, W.; Prechtel, G.; Springholz, G. Magnetic-field-tunable photoluminescence transitions in antiferromagnetic EuTe epilayers layers with an effective g factor of 1140. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 22, p. 3484, May 2001.
- Henderson, R. C.; Silicon cleaning with hydrogen peroxide solutions: A high energy electron diffraction and auger electron spectroscopy study. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 119, n. 6, p. 772-775, June 1972.
- Herman, M.; Sitter, H. **Molecular beam Epitaxy**. fundamentals and current status. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg: p. 215-241, 1989.
- Higashi, G. S.; Becker, R. S.; Chabal, Y. J.; Becker, A. J. Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH₄F versus HF. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 15, p. 1656-1658, Apr. 1991.
- Holloway, H.; Logothetis, E .M.; Wilkes, E.; Epitaxial Growth of Lead Tin Telluride. **Journal of Appied Physics**, v. 41, n. 8, p. 3543-3545, July 1970.
- Horio, Y.; Satoh, S. Observation of triangular terraces and triangular craters of CaF₂ film on Si(111) substrate. **Applied Surface Science**, v. 190, n. 1-4, p. 80-87, May 2002.
- Ishizaka, A.; Nakagawa, K.; Shiraki, Y.; Low-Temperature Surface Cleaning of Silicon and its Application to Silicon MBE. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 133, n. 4, p. 666-671, Apr. 1986.
- Ja-Yong Koo; Jae-Yel Yi, Chanyong Hwang, Dal-Hyun Kim, Sekyung Lee, Young-Jo Ko, K. J. Chang and Dong-Hyuk Shin. Atomic Structure of Si(100) Surfaces. **Surface Review and Letters**, v. 5, n. 1, p. 1-4, Feb. 1998.

- Kasper, E.; Bauer, M.; Oehme, M. Quantitative secondary ion mass spectrometry analysis of SiO₂ desorption during in situ heat cleaning.. **Thin solid Films**, v. 321, n. , p. 148-152, Aug. 1998.
- Kittel, C; **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1978.
- Koike, K.; Hondem, T.; Makabe, I.; Yan, F. P.; Yano, M. PbTe/CdTe single quantum wells grown on GaAs (100) substrates by molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v. , n. 257, p. 212-217, May 2003.
- Mello, A. H.; Biasi, S. R. **Introdução à física dos semicondutores**. Local: Edgard Blucher, fev. 1943. 83-106 p.
- Parada, N. J.; Localized defects in PbTe. **Physical Review B**, v. 3, n. 6, p. 2042-2055, Mar. 1971.
- Parada, N. J.; Pratt, G. W. Jr. New model for vacancy states in PbTe. **Physical Review Letters**, v. 22, n. 5, p. 180-182, Feb. 1969.
- Partin, D. L.; Diod laser of lead-europium-selenide-telluride growth by molecular beam epitaxy. **Applied Physics letters**, v. 43, n. 11, p. 996-997, Dec. 1983.
- Ploog, K.; **Molecular beam epitaxy of III-V compounds, in crystals-growth, properties and application** . Berlim, Heidelberg: H.C. Freyhardt, 1980. 73 p.
- Pong, W.; Paudyal, D Measurements of interface parameter of metal-insulator interfaces. **Physical Review B**, v. 23, n. 6, p. , Mar. 1981.
- Rappl, P. H. O.; Closs, H.; Ferreira, S. O.; Abramof, E.; Boschetti, C.; Motisuke, P.; Ueta, A. Y.; Bandeira, I. N. Molecular beam epitaxial growth of high quality Pb_{1-x}Sn_xTe layers with 0<x,1. **Journal Of Crystal Growth**, v. , n. 191, p. 466-471, 1998.
- Rappl, P. H. O.; **Crescimento e caracterização de camadas epitaxiais de Pb_{1-x}Sn_xTe com 0 ≤ x ≤ 1 por MBE**. São José dos Campos. 1998. 108p.Tese (Doutorado em Ciência Materiais e Processo de Fabricação) - Instituto tecnológico de Aeronáutica, 1998.
- Rogalski, A. ; Ciupa, R. Long-wavelength HgCdTe photodiodes: n + -on-p versus p-on-n structures. **Journal of Applied Physics** , v. 77, n. 7, p. 3505-3512 , July 1995.
- Rogalski, A; Piotrowski, J.; **Intrinsic Infrared Detectors**. , v., n. 12, p. 87-289, 1988.
- Salehpour, M. R.; Satpatht, S. Electronic struture of the CaF₂/Si(111) interface. **Physical Review B**, v. 44, n. 16, p., Oct. 1991.
- Schlicht, B.; Madelung, O.; Schulz, M.; Weiss, H. Semiconductors. **Numerial Data and Functional Relation-ships in Science and Technology**, v. 17, n. , p. 184-187, 1983.
- Si Jian Xiao ; Wu Hui-Zhen; Cao Chun-Fang; Huang Zhan-Chao microstructural Properties of single crystalline PbTe thin films grown on BaF₂ (111). **Chinese Physics Letter**, v. 22, n. 9, p. 2353-2356, 2005.

Springholz, G. ; Bauer, G.; Ihninger, G. MBE of high mobility PbTe films and PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe heterostructures. **Journal of Crystal Growth**, v. 127, n. 1-4, p. 302-307, Feb. 1993.

Springholz, G.; **Molecular beam epitaxy and in situ reflection high energy electron diffraction of IV-VI semiconductors heterostructures**. Tese (Doutorado em Molecular Beam Epitaxy and in Situ Reflection High Energy Electron Diffraction of IV-VI semiconductors Heterostructures) - Universidade Rudolf Trauner Linz, 1994.

Springholz, G; Bauer, G.; Holy, V. Local surface deformations induced by interfacial misfit dislocations in lattice-mismatched heteroepitaxy of EuTe on PbTe(111). **Surface Science**, v. 365, n. 2, p. 453-460, Sept. 1996.

Takahagi, T.; Nagai, I.; Ishitani, A.; Kuroda, H. The formation of Hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching. **Journal Applied Physics**, v. 64, n. 7, p. 3516-3521, 1988.

Tromp, R. M.; Hamers, R. J.; Demuth, J. E. Atomic and electronic contributions to Si(111) - (7x7) scanning-tunneling-microscopy images. **Physical Review B**15, v. 34, n. 2, p. 1388-1391, July. 1986.

Úrsula Andréa Mengui; **Crescimento por MBE e caracterização de filmes SnTe e heteroestruturas de SnTe/Sn_{1-x}Eu_xTe sobre BaF₂**. São José dos campos. 41-43p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Espaciais, Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2005.

Van der Pauw L. J.; A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Technical Review**, v. 13, n. 1, p. 1-9, 1958.

Wachter, P.; **Handbook on the physics and chemistry of the rare earths**. North Holland, Amsterdam: A. Gescheneid, Jr., L. Eyring, 1979. 507 p.

Wang, C. R.; Müller, B. H.; Hofmann, K. R. Epitaxy of atomically flat CaF₂ films on Si(111) substrates. **Thin Solid Films**, v. 410, n. 1-2, p. 72-75, May 2002.

Wood, E. A.; Vocabulary of Surface Crystallography. **Journal Applied Physics**, v.35 , n. 4 p. 1306-1312, Apr. 1964.

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **X'Pert-MRD System Service Manual**. 2 ed. São José dos campos, 1996. p. 1-17. Edition Notice.

Zogg, H. ; Maissen, C.; Masek, J.; Blunier, S.;Lambrecht, A.; Tacke, M.; Heteroepitaxial Pb_{1-x}Sn_xSe on Si infrared sensor array with 12 um cutoff wavelength. **Applied Physics Letters**, v. 55, n. 10, p. 969-971, 1989.

Zogg, H.; Alchalabi, K.; Zimin, D.; Kellerman, K. Lead chalcogenide on silicon infrared sensors: focal plane array with 96 x 128 pixels on active Si-chip. **Infrared Physics and Technology**, v. 43, n. , p. 251-255, Sept. 2002.

Zogg, H.; Blunier, S.; Fach, A.; Maissen, C.; Müller, P. Thermal-mismatch-strain relation in epitaxial CaF_2 , $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$, and $\text{PbSe}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ layers on Si (111) after many temperature cycles. **Physical Review B**, v. 50, n. 15, p. 10801-10810, outubro 1994.

Zogg, H.; Hüppi, M. Growth of high quality epitaxial PbSe onto Si using a $(\text{Ca},\text{Ba})\text{F}_2$ buffer layer. **Applied Physics Letters**, v. 47, n. 2, p. 133-135, abril 1985.

Zogg, H.; Maier, P.; Norton, P MBE Growth of non-lattice matched $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{F}_2$, $(\text{Pb}, \text{Sn})\text{Se}/ (\text{Ba}, \text{Ca})\text{F}_2$ and $\text{CdTe}/ (\text{Ba}, \text{Ca})\text{F}_2$ on Si substrates. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 56, p. 253-258, 1986.

Zogg, H.; Maissen, C.; Blunier, S.; Masek, J.; Meyer, V.; Pixley, R. E. Properties of IV-VI narrow gap semiconductors on fluoride covered silicon. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 198, *Epitaxial Heterostructures*, p. 451-456, 1990.

APÊNDICE A

TRABALHOS EM EVENTOS

Costa, R. C.; Boschetti, C.; Rappl, P. H. O.; IV Crescimento e caracterização de camadas epitaxiais de CaF_2 e BaF_2 sobre substratos de Silício(111). Trabalho apresentado na forma de pôster no IV Encontro da SBPMat– Recife – Pe - 16 a 19 de Outubro de 2005.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)