



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.12.13.42-TDI

**ESTUDO DE FILMES FINOS DE PbTe:CaF<sub>2</sub>  
CRESCIDOS POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR**

Anderson Kenji Okazaki

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Paulo Henrique de Oliveira Rappl, e Eduardo Abramof, aprovada em 25 de fevereiro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HU459L>>

INPE  
São José dos Campos  
2015

**PUBLICADO POR:**

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) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO  
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**Membros:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas  
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos  
(CPT)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação  
(SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.12.13.42-TDI

**ESTUDO DE FILMES FINOS DE PbTe:CaF<sub>2</sub>  
CRESCIDOS POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR**

Anderson Kenji Okazaki

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Paulo Henrique de Oliveira Rappl, e Eduardo Abramof, aprovada em 25 de fevereiro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HU459L>>

INPE  
São José dos Campos  
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Okazaki, Anderson Kenji.

Ok1e      Estudo de filmes finos de PbTe:CaF<sub>2</sub> crescidos por epitaxia de feixe molecular / Anderson Kenji Okazaki. – São José dos Campos : INPE, 2015.

xxviii + 97 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.12.13.42-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientadores : Drs. Paulo Henrique de Oliveira Rappl, e Eduardo Abramof.

1. Telureto de chumbo. 2. Fluoreto de cálcio. 3. Epitaxia por feixe molecular. I.Título.

CDU 538.971

---

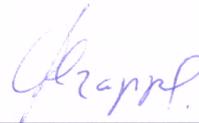


Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

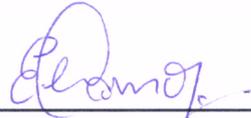
Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Mestre** em  
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappl



\_\_\_\_\_  
**Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP**

Dr. Eduardo Abramof



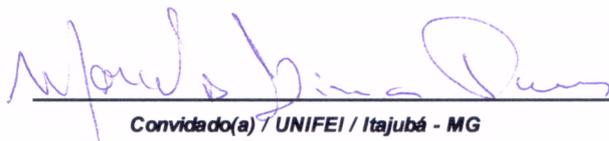
\_\_\_\_\_  
**Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP**

Dr. Chen Ying An



\_\_\_\_\_  
**Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP**

Dr. Marcelos Lima Peres



\_\_\_\_\_  
**Convidado(a) / UNIFEI / Itajubá - MG**

**Este trabalho foi aprovado por:**

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Anderson Kenji Okazaki**

**São José dos Campos, 25 de Fevereiro de 2015**



*“A verdade não é monopólio de ninguém, é patrimônio comum das inteligências”.*

*Leonel Franca*



*Dedico a minha família.*



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro nestes dois anos de mestrado.

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

Ao Laboratório Associados de Sensores e Materiais (LAS), por ter disponibilizado a infraestrutura necessária para a execução deste trabalho.

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

Ao Laboratório de Integração e Testes (LIT) pela utilização do equipamento de caracterização óptica.

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

Aos meus orientadores: Professor Dr. Paulo Henrique de OliveiraRappl e o Professor Dr. Eduardo Abramof, pela orientação e dedicação na realização deste trabalho.

À Maria Lúcia Brison pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. Ao João Paulo Barros Machado pelas imagens de Microscopia de Força Atômica, e ao Celso Israel Fornari, pelas análises de raio-x.

A todos os meus amigos e colegas da pós-graduação.

E a todos os funcionários que sempre foram solícitos.



## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades estruturais e elétricas de filmes de PbTe dopados com CaF<sub>2</sub>. Com esse propósito, filmes de PbTe:CaF<sub>2</sub> foram crescidos pela técnica de epitaxia de feixe molecular sobre substrato cristalino de BaF<sub>2</sub> (111), com a temperatura da fonte de CaF<sub>2</sub> variando entre 500°C e 1250°C. A espessura dos filmes crescidos variou de 1,8 a 3,5 µm, e filmes com espessura acima de 2,4 µm apresentaram uma diminuição na densidade de defeitos em sua superfície. Nas amostras com oferta de CaF<sub>2</sub> abaixo de 1010°C, as imagens de difração de elétrons de alta energia medidas *in situ* exibiram um padrão característico de uma superfície plana com degraus. Para temperaturas maiores da fonte de CaF<sub>2</sub>, os padrões revelaram que a deposição ocorreu em ilhas. A presença de pequenos aglomerados observados nas imagens de microscopia de força atômica corrobora com este resultado. Uma nítida fase de condensados de CaF<sub>2</sub> foi observada nas varreduras  $\omega$ -2 $\theta$  das análises de difração de raios-x para as amostras que continham estas ilhas. Nas amostras com oferta de dopante abaixo de 900°C, os valores da largura à meia altura do pico de Bragg (222) do PbTe ficaram próximos a 103'', valor similar ao da amostra de referência sem dopante, mostrando que a presença do fluoreto não afetou significativamente a qualidade cristalina dos filmes. O parâmetro de rede manteve-se muito próximo ao valor tabelado do PbTe volumétrico (6,462 Å), revelando que a oferta de CaF<sub>2</sub> não causou uma tensão significativa nos filmes. A energia de gap à temperatura ambiente também se manteve próxima ao valor tabelado para o PbTe (0,32 eV), mostrando que a adição do dopante não causou a formação de uma nova liga. A concentração de portadores dos filmes de PbTe:CaF<sub>2</sub> flutuou entre  $1,5 \cdot 10^{17}$  e  $3,6 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> a 77 K, não exibindo um comportamento sistemático à medida que a oferta do fluoreto aumentava. Os resultados das medidas elétricas mostraram que a oferta de CaF<sub>2</sub> durante o crescimento não produziu um efeito de dopagem extrínseca para o PbTe.

Palavras-chave: telureto de chumbo, fluoreto de cálcio, epitaxia por feixe molecular, caracterização elétrica, caracterização estrutural.



# STUDY OF PbTe:CaF<sub>2</sub> THIN FILMS GROWN BY MOLECULAR BEAM EPITAXY

## ABSTRACT

This work aims to investigate the structural and electrical properties of PbTe films doped with CaF<sub>2</sub>. For this purpose, PbTe:CaF<sub>2</sub> films were grown by molecular beam epitaxy on (111) BaF<sub>2</sub> crystalline substrates, with the CaF<sub>2</sub> source temperature varying between 500°C and 1250°C. The thickness of the grown films ranged from 1.8 to 3.5 μm and films thicker than 2.4 μm presented a lower surface defect density. For samples grown with a CaF<sub>2</sub> source temperature lower than 1010°C, the high energy electron diffraction images measured *in situ* exhibited a pattern characteristic of a flat surface with steps. For higher CaF<sub>2</sub> source temperature, the patterns revealed that the deposition occurred in islands. The presence of small agglomerates observed in the atomic force microscopy images corroborates with this result. An evident phase of CaF<sub>2</sub> condensates in the samples that presented these islands was observed in the ω-2θ scans of the x-ray diffraction analysis. For the samples with a dopant offer lower than 900°C, the values of the full width at half maximum of the (222) PbTe Bragg peak stayed near to 103", a value similar to the one of the undoped reference sample, what demonstrates that the presence of the fluoride did not affect significantly the crystalline quality of the PbTe films. The lattice parameter of the grown films remained very close to the tabulated value of the bulk PbTe (6.462 Å), revealing that the CaF<sub>2</sub> offer did not cause a significant stress in the films. The energy gap at room temperature also remained close to the tabulated value of PbTe (0.32 eV), showing that the CaF<sub>2</sub> addition did not form a new alloy. The carrier concentration of the PbTe:CaF<sub>2</sub> films fluctuated between 1.5·10<sup>17</sup> and 3.6·10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> at 77 K, and did not exhibit a systematic behavior as the fluoride offer raised. The electrical measurement results showed that the CaF<sub>2</sub> offer during growth did not produce an extrinsic doping effect on PbTe.

Key Words: lead telluride, calcium fluoride, molecular beam epitaxy, electrical characterization, structural characterization.



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - ilustração da célula unitária do PbTe. ....	3
Figura 2.2 - diagrama de fase do PbTe em porcentagem atômica.....	4
Figura 2.3 – expansão do diagrama de fases em torno da composição estequiométrica do telureto de chumbo.....	5
Figura 2.4 - gráfico da concentração de portadores das amostras de PbTe em função da pressão do fluxo de telúrio e da temperatura do substrato. A curva pontilhada refere-se ao substrato de BaF <sub>2</sub> e a curva contínua refere-se ao substrato de NaCl. Pode-se observar a região de transição entre portadores do tipo-n para o tipo-p.....	6
Figura 2.5 – ilustração da célula unitária dos fluoretos, onde A é um elemento do grupo II-a. ....	7
Figura 3.1 - ilustração esquemática do equipamento de MBE Riber 32P, visto de cima para baixo: a) câmara de crescimento ou câmara principal; b) câmara de preparação ou intermediária; c) câmara de carregamento ou câmara de introdução e d) seção reta transversal da câmara de crescimento, visão ampliada. ....	12
Figura 3.2- ilustração detalhada da célula utilizada no sistema de MBE. O filamento de tântalo envolve externamente as paredes do cadinho. ....	14
Figura 3.3- representação da variação da região de penumbra conforme o material contido no cadinho é sublimado: a) representa o cadinho totalmente cheio e b) representa o cadinho após certo tempo de uso. Observa-se que a região de interesse atingida pelo feixe molecular não sofre variações devido à diminuição do material dentro do cadinho. ....	15
Figura 3.4 - ilustração dos processos de superfície que podem ocorrer durante o crescimento dos filmes .....	17
Figura 3.5- modos de crescimentos dos filmes: a) crescimento em ilha (Volmer-Weber), b) crescimento em camadas (Frank-van der Merwe) e c) crescimento camada mais ilha (Stranski-Krastanov). 19	19
Figura 4.1 - representação da construção da esfera de Ewald na qual a intersecção de um bastão da rede recíproca com casca esférica de raio $k_0$ dá origem a um máximo de interferência que se projeta na tela do RHEED, compondo o padrão observado .....	26
Figura 4.2 - representação dos tipos de superfícies (i) com seus respectivos padrões de RHEED (ii) e as imagens da tela do RHEED (iii): a)	

superfície plana monocristalina, b) superfície plana policristalina, c) superfície rugosa e d) superfície com degraus .....	27
Figura 4.3 – representação do desvio na trajetória das cargas elétricas (neste caso os elétrons) quando elas estão imersas em um campo magnético. ....	29
Figura 4.4 – representação da medição da Voltagem Hall. Neste exemplo os portadores de carga majoritários são os elétrons que se acumulam do lado esquerdo da barra. ....	30
Figura 4.5 – representação da disposição dos contatos sobre a amostra referente a corrente aplicada (seta) e tensão medida no método van der Pauw. ....	31
Figura 4.6 – gráfico da Equação 4.9. ....	33
Figura 4.7 – configuração usada na medição da tensão Hall. A seta representa o sentido da corrente elétrica. ....	34
Figura 4.8 – ilustração do arranjo experimental do método van der Pauw utilizado para medição do Efeito Hall nos filmes finos. O campo magnético é aplicado normal à superfície da amostra e os contatos são dispostos de modo simétrico. ....	36
Figura 4.9 – diagrama esquemático do sistema de medição Hall. Durante a medição em função da temperatura, a amostra está contida em uma câmara a vácuo e encontra-se imersa em um campo magnético criado pelo eletroímã. ....	37
Figura 4.10 –diagrama do funcionamento do microscópio eletrônico de varredura no qual todos os componentes devem estar em vácuo. As lentes condensadoras colimam o feixe de elétrons para atingir a amostra com o menor diâmetro possível, as lentes defletoras alternam a posição do feixe e a lente objetiva o focaliza. ....	38
Figura 4.11 –diagrama mostrando as possíveis radiações produzidas (refletidas) devido às interações do feixe de elétrons incidente com a amostra. ....	39
Figura 4.12 – representação esquemática dos componentes do AFM .....	41
Figura 4.13 –ilustração do esquema de um difratômetro de raios-x de alta resolução na configuração de detector aberto ( <i>Rocking Curve</i> ) para análise de camadas epitaxiais. ....	45
Figura 4.14 –ilustração do esquema de um difratômetro de raios X de alta resolução em configuração de triplo eixo para estudo de camadas com parâmetro de rede diferente ao do substrato. ....	46
Figura 5.1 – imagem de MEV com ampliação de 10000x do perfil da amostra 14015 clivada. O traço perpendicular ao filme é a “régua” de	

referência do programa do microscópio para medir o tamanho da estrutura desejada. ....	49
Figura 5.2 –foto das amostras imediatamente após a deposição. Além das amostras, a imagem também expõe uma parte da superfície do porta substrato, de molibdênio, na qual pode-se ver diferentes tonalidades de cinza, originada pela solução de índio-gálio espalhada, de modo não uniforme, pelo tempo de uso. ....	51
Figura 5.3 –foto ilustrando a obstrução parcial da fonte de PbTe que pode ter influenciado na variação do fluxo e, portanto, na espessura do filme. ....	53
Figura 5.4 – esquema das imagens produzidas por RHEED. ....	56
Figura 5.5 –imagens de padrões de RHEED da amostra 14015 com a) 0, b) 0,5, c) 7,5 e d) 150 minutos de crescimento. ....	57
Figura 5.6 –imagens de RHEED da amostra a) 14026 na qual pode-se observar as listras sobrepondo os pontos do padrão de crescimento em ilhas. Este padrão também é observado na amostra b) 14027. ....	58
Figura 5.7 – a) imagem de AFM da amostra 14015 na qual pode ser observado a alta concentração de discordâncias que causam a presença das lacunas de formato triangular. E b) imagem da amostra 14024 na qual pode ver a diminuição das discordâncias devido ao aumento da espessura. ....	59
Figura 5.8 –imagem de AFM obtida por “erro de amplitude” da amostra 14014. É possível observar a alta densidade de lacunas como consequências da alta concentração de discordâncias. Entre duas discordâncias há um degrau do crescimento bidimensional do filme. ....	60
Figura 5.9 –imagem de AFM da amostra 14017 na qual pode-se observar os degraus do crescimento bidimensional. ....	61
Figura 5.10 - exemplo da imagem de AFM, obtida por “erro de amplitude”, de uma região de crescimento em espiral da amostra 14019. ....	61
Figura 5.11 –imagens de AFM das amostras a)14025 e b) 14027 nas quais pode-se observar a presença de aglomerados e a ausência de degraus devido a grande oferta de CaF <sub>2</sub> . Em b) pode-se observar que a rugosidade é maior do que na 14025. ....	62
Figura 5.12 –gráfico do coeficiente de rugosidade Ra, obtido da imagem de AFM de 3x3 μm, em função da temperatura da fonte de CaF <sub>2</sub> . Os pontos pretos referem-se à morfologia dominada por alta densidade de discordância, os vermelhos por degraus e os azuis por aglomerados. ....	63

Figura 5.13 – gráfico do coeficiente de rugosidade $R_a$ , obtido da imagem de AFM de $3 \times 3 \mu\text{m}$ , em função da espessura das amostras Os pontos pretos referem-se à morfologia dominada por alta densidade de discordância, os vermelhos por degraus e os azuis por aglomerados. ....	64
Figura 5.14 – gráfico da largura a meia altura do pico de Bragg (222) obtido por <i>Rocking Curve</i> em função da temperatura da fonte de $\text{CaF}_2$ . ....	65
Figura 5.15 – gráfico da varredura $\omega$ - $2\theta$ em torno do pico de Bragg (222) da amostra 14027. ....	66
Figura 5.16 – gráfico da varredura $\omega$ - $2\theta$ da amostra 14011. É possível observar os picos de Bragg (111), (222) e (333) do $\text{PbTe}$ e do $\text{BaF}_2$ . ....	69
Figura 5.17 - gráfico da varredura $\omega$ - $2\theta$ da amostra 14025. É possível observar que nas reflexões de Bragg há a presença de um terceiro pico (assinalado pela seta verde) devido ao $\text{CaF}_2$ . ....	69
Figura 5.18 – foto de um pedaço da amostra preparada na configuração Van der Pauw para realizar as medições elétricas. ....	71
Figura 5.19 – gráfico da concentração de portadores medida a 300K e a 77K em função da temperatura da fonte de $\text{CaF}_2$ . Os pontos abertos representam amostras do tipo-n. ....	72
Figura 5.20 – gráfico da resistividade medida a 300 e a 77K em função da temperatura da fonte de $\text{CaF}_2$ . Os pontos abertos correspondem aos portadores de carga tipo-n. ....	73
Figura 5.21 – gráfico da mobilidade medida a 300 e a 77K em função da temperatura da fonte de $\text{CaF}_2$ . Os pontos abertos correspondem aos portadores de carga tipo-n. ....	74
Figura 5.22 – gráfico da variação da resistividade em função da temperatura da amostras comparando amostras do tipo-p, tipo-n, tipo-pn e a amostra 14027. ....	75
Figura 5.23 – gráfico da variação da concentração de portadores em função da temperatura da amostra comparando amostras do tipo-p, tipo-n, tipo-pn e a amostra 14027. ....	76
Figura 5.24 – gráfico da variação da mobilidade em função da temperatura da amostra comparando amostras do tipo-p, tipo-n, tipo-pn e a amostra 14027. ....	76
Figura 5.25 – gráfico do espectro de transmissão obtido por FTIR da amostra 14011. O limite de absorção, assinalado no gráfico, está associado à energia de gap. ....	78

Figura 5.26 - gráfico da determinação da energia de gap para várias amostras. O ponto em que as curvas interceptam a transmitância em 7% é aproximadamente o valor do gap. ....	79
Figura 5.27 – gráfico comparativo da região do limite de absorção para várias amostras. ....	80
Figura 5.28 – gráfico do espectro de transmissão da amostra 14024, no qual é possível observar um pequeno pico em aproximadamente $2580\text{ cm}^{-1}$ . ....	80
Figura B.1 – representação da vista lateral da construção da esfera de Ewald. As linhas paralelas são os “bastões” da rede recíproca perpendiculares à superfície da amostra. ....	91
Figura B.2 – a) representação da vista lateral da construção da esfera de Ewald, onde $\theta$ é o ângulo de incidência, $\alpha$ é um ângulo de espalhamento e $L_n$ indica a difração nas diferentes zonas de Laue. Um ponto de difração na tela do RHEED representa a projeção da intersecção de um bastão da rede recíproca com a casca esférica de raio $k_0$ . b) representação da vista superior da construção da esfera de Ewald. E c) representação da projeção dos pontos de difração na tela do RHEED. Os pontos em azul são os pontos projetados na tela. ....	94
Figura B.3 – a) representação da deposição das duas primeiras camadas no modo de crescimento camada a camada, ilustrando a evolução morfológica como função da deposição e b) variação temporal da intensidade do sinal do RHEED conforme o material é depositado.....	96



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 – propriedades a 300K dos compostos utilizados, onde m.a. é a massa atômica, $E_g$ é a energia de gap, $a$ é o parâmetro de rede, $\Delta a$ é a diferente entre os parâmetros de rede em comparação com o $BaF_2$ , $\beta$ é o coeficiente de expansão térmica linear, $M$ é a massa específica e $T_F$ é a temperatura do ponto de fusão. ....	7
Tabela 5.1 – valores de espessura medidos por MEV e por FTIR .....	50
Tabela 5.2 – parâmetros de crescimento, pressão equivalente do feixe (BEP) e dados das caracterizações dos filmes de PbTe sem dopante extrínseco: largura a meia altura (FWHM) da varredura $\omega$ em torno do pico de Bragg (222) do PbTe; espessura $d$ do filme medida por MEV; resistividade $\rho$ , concentração de portadores e mobilidade $\mu$ obtidos por medidas de resistividade e de efeito Hall a 300 e a 77K. Todas as amostras desta série apresentaram caráter eletrônico tipo-p.....	54
Tabela 5.3 – parâmetros de crescimento, pressão equivalente do feixe e dados das caracterizações estruturais dos filmes de PbTe:CaF <sub>2</sub> : taxa de crescimento; espessura $d$ do filme medida por MEV; largura a meia altura (FWHM) da varredura $\omega$ em torno do pico de Bragg (222) do PbTe e rugosidade média $R_a$ obtida por AFM.....	55
Tabela 5.4 – valores angulares utilizados para calcular o parâmetro de rede $a_{filme}$ dos filmes de PbTe:CaF <sub>2</sub> . ....	67
Tabela 5.5 – valores teóricos da posição do pico do BaF <sub>2</sub> das reflexões de Bragg dos planos (111), (222) e (333). ....	68
Tabela 5.6 – valores angulares dos picos de difração (111), (222) e (333) do substrato de BaF <sub>2</sub> , do filme de PbTe e dos condensados de CaF <sub>2</sub> , usados para calcular o parâmetro de rede médio do PbTe e do condensado de CaF <sub>2</sub> . ....	70
Tabela 5.7 – dados das caracterizações elétricas medidas a 300K e 77K para os filmes de PbTe:CaF <sub>2</sub> : resistividade $\rho$ , concentração de portadores e mobilidade $\mu$ .....	71
Tabela 5.8 – valores da energia de gap dos filmes de PbTe:CaF <sub>2</sub> obtidas por FTIR .....	80



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
cfc	cúbica de face centrada
EDS	<i>Energy Dispersive x-ray Spectroscopy</i>
FIR	<i>Far Infrared</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i>
HRXD	<i>High Resolution X-ray Diffraction</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IR	<i>Infrared</i>
LAS	Laboratórios Associados de materiais e Sensores
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIR	<i>Midle Infrared</i>
NIR	<i>Near Infrared</i>
PID	<i>Proportional Integral Derivative controller</i>
RHEED	<i>Reflection High Energy Electron Diffraction</i>



## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	parâmetro de rede
$\vec{a}_n$	vetor de base do espaço real
$A$	área da célula unitária
$\vec{B}$	vetor campo magnético
$\vec{b}_n$	vetor de base do espaço recíproco
$d$	espessura da amostra
$d_{hkl}$	distância interplanar
$D$	diâmetro médio
$e^-$	elétron
$e$	carga do elétron
$E_g$	energia de gap
$f$	fator geométrico
$\vec{F}$	vetor força magnética
$g^*$	espaçamento dos bastões da rede recíproca no espaço real
$g$	espaçamento dos bastões da rede recíproca no espaço recíproco
$\vec{G}$	vetor posição do espaço recíproco
$hkl$	índices de Miller
$h\nu$	constante de Planck vezes frequência da radiação
$I$	corrente elétrica
$\vec{k}_0$	vetor de onda incidente
$\vec{k}$	vetor de onda difratado
$k_B$	constante de Boltzmann
$K$	número de onda
$l$	livre caminho médio
$L$	distância da amostra à tela do RHEED
$m$	número de máximos e mínimos
$n$	concentração de portadores de carga negativa (elétrons)
$n$	múltiplo inteiro
$N$	número de portadores de carga

$p$	concentração de portadores de carga positiva (buracos)
$P$	número de pontos igualmente espaçados
$q$	carga elétrica
$Q$	razão de resistência
$r$	raio da esfera de Ewald
$R_H$	coeficiente Hall
$R_a$	coeficiente de rugosidade
$\vec{R}$	vetor posição do espaço real
$t$	distância entre os pontos na tela do RHEED
$T$	temperatura
$u_n$	número inteiro
$v$	diferença de potencial
$v_n$	número inteiro
$\vec{v}$	vetor velocidade
$V$	tensão elétrica
$V$	volume da célula unitária
$V_H$	tensão Hall
$y_i$	distância vertical
$\alpha$	ângulo de espalhamento
$\beta$	coeficiente de expansão térmica
$\Delta$	variação
$\eta$	índice de refração
$\theta$	ângulo de incidência
$\theta_B$	ângulo de Bragg
$\lambda$	comprimento de onda
$\lambda$	comprimento de onda de De Broglie
$\mu$	mobilidade
$\rho$	resistividade
$\sigma$	desvio padrão
$\omega$	ângulo de incidência entre a fonte a raio-x e a amostra
$2\theta$	ângulo entre o feixe incidente e o detector

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 PROPRIEDADES GERAIS DOS COMPOSTOS</b> .....	3
<b>3 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR</b> .....	9
3.1. Equipamento de MBE .....	10
3.1.1. Câmaras de vácuo.....	10
3.1.2. Fontes moleculares .....	13
3.2. O processo de crescimento.....	16
3.3. Preparação das amostras .....	20
<b>4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	25
4.1. Difração de elétrons refletidos de alta energia .....	25
4.1.1. Padrões de RHEED.....	26
4.2. Efeito Hall.....	28
4.2.1. Método van der Pauw.....	31
4.2.2. Tensão Hall .....	33
4.2.3. Sistema para medições de Efeito Hall e resistividade .....	35
4.3. Microscopia eletrônica de varredura .....	37
4.4. Microscopia de força atômica.....	40
4.5. Difração de raios-x de alta resolução .....	42
4.6. Espectroscopia no infravermelho .....	46
<b>5 RESULTADOS E DISCUSÕES</b> .....	49
5.1. Determinação da espessura dos filmes .....	49
5.2. Filmes de PbTe sem dopante extrínseco .....	50
5.3. Filmes de PbTe dopados com CaF <sub>2</sub> .....	52
5.3.1. Modos de crescimento.....	56
5.3.2. Morfologia da superfície .....	59
5.3.3. Caracterização estrutural por difração de raios-x .....	64
5.3.4. Caracterização elétrica .....	70
5.3.5. Medidas de espectroscopia no infravermelho .....	77
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	81
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	85

<b>APÊNDICE A - ESPAÇO RECÍPROCO .....</b>	<b>89</b>
<b>APÊNDICE B - CONSTRUÇÃO DA ESFERA DE EWALD E OSCILAÇÕES DE INTENSIDADE .....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e científico dos dispositivos sensíveis ao infravermelho está relacionado diretamente com o entendimento e com a descoberta das propriedades físicas dos semicondutores de *gap* estreito.

Semicondutores de *gap* estreito são materiais com largura de banda proibida menor do que 0,5 eV, capazes de absorver e/ou emitir radiação infravermelha com comprimento de onda superior a 2,5 micrômetros (CHU, et al., 2008). Os compostos semicondutores do grupo IV-VI, como os sais de chumbo, possuem estas características e, portanto são materiais com grande potencial para constituir dispositivos óptico-eletrônicos dedicados ao infravermelho (SAMOYLOV, 2003).

Devido ao *gap* de aproximadamente 0,32eV a 300K, o telureto de chumbo (PbTe) é um importante composto para uso tecnológico, como por exemplo, em dispositivos termoelétricos, em fotodetectores e em laser de diodo (TAMILSELVAN, 2013).

Por causa da vasta aplicação do PbTe, trabalhos realizados por vários autores (TODOSICIUC, et al., 2012; PETRENKO, et al., 2008; SAMOYLOV, et al., 2003; BONDOKOV, et al., 1999) mostram que as suas propriedades elétricas e estruturais são significativamente influenciadas por materiais dopantes. O que afeta diretamente o seu desempenho.

No trabalho realizado por Mengui em 2010, filmes de PbTe tipo-p crescidos por epitaxia de feixe molecular (MBE), foram dopados extrinsecamente, com sucesso, utilizando fluoreto de bário (BaF<sub>2</sub>). A concentração de buracos aumentou de  $5 \cdot 10^{17}$  para  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  a medida que o fluxo de BaF<sub>2</sub> aumentava de  $1 \cdot 10^{-10}$  para  $2 \cdot 10^{-9}$  Torr, correspondente a um nível de dopagem de 0,02 a 0,4% (MENGUI, 2010).

A obtenção de camadas epitaxiais de PbTe com grande concentração de portadores e com boa mobilidade, é altamente desejável para a sua aplicação em diodos de infravermelho.

Motivado pelos resultados obtidos por Mengui, foi então feito o estudo da dopagem de filmes de PbTe com fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), crescidos por epitaxia de feixe molecular sobre substrato cristalino de  $\text{BaF}_2$  orientado na direção (111), com o objetivo de investigar as suas propriedades elétricas e estruturais.

A técnica de MBE (descrita em mais detalhes no Capítulo 3), utilizada para crescer os filmes, permite controlar precisamente a quantidade de material dopante nas amostras e, portanto, pode ser utilizada para estudar a influência do fluoreto de cálcio nos filmes de PbTe.

A intenção da dopagem com  $\text{CaF}_2$  foi de criar mais portadores de carga positiva no filme, tornando-o cada vez mais do tipo-p até que se encontrasse um ponto de saturação.

No decorrer deste trabalho serão abordados e discutidos o desenvolvimento e a base teórica para a sua realização. No Capítulo 2, são apresentadas algumas propriedades dos compostos utilizados. No Capítulo 3 e 4, são descritos a técnica de MBE e os métodos de caracterização utilizados, respectivamente. O processo de preparação e crescimento das amostras junto com os valores encontrados e a discussão dos resultados são apresentados no Capítulo 5. As conclusões e as perspectivas desses materiais em futuras aplicações tecnológicas estão descritas no Capítulo 6.

## 2 PROPRIEDADES GERAIS DOS COMPOSTOS

A seguir serão descritas algumas propriedades estruturais e elétricas dos compostos telureto de chumbo, fluoreto de bário e fluoreto de cálcio, usados neste trabalho.

O telureto de chumbo é um importante composto semicondutor de gap estreito pertencente ao grupo IV-VI da tabela periódica, frequentemente usado para compor filmes epitaxiais. A sua estrutura cristalina é igual à encontrada no NaCl, cúbica de face centrada (cfc). Em sua rede de Bravais há como base dois átomos, um de chumbo e outro de telúrio, como pode ser visto na Figura 2.1.

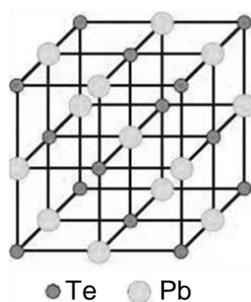


Figura 2.1 - ilustração da célula unitária do PbTe.

O caráter *p* ou *n* do PbTe é determinado pelo desvio da estequiometria da liga. O regime de solubilidade no qual o PbTe pode existir é representado no diagrama de fase da Figura 2.2 por uma linha na posição  $x = 50\%$ . A largura desta linha no equilíbrio térmico é 0,031 de porcentagem atômica (SPRINGHOLZ, 1994).

Como consequência do desvio da estequiometria, criam-se defeitos pontuais (interstícios ou vacâncias) na estrutura cristalina do PbTe. Estes defeitos atuam como dopantes doadores ou aceitadores de elétrons e conseqüentemente, alteram as propriedades eletrônicas do composto.

A Figura 2.3 mostra, em escala expandida, a vizinhança da composição estequiométrica do PbTe na região de solubilidade. Como pode ser visto, a composição em 50% atua como um marco para o tipo de portadores presentes na liga. Excesso de chumbo resulta em portadores de carga do tipo-n e excesso de telúrio resulta em portadores do tipo-p.

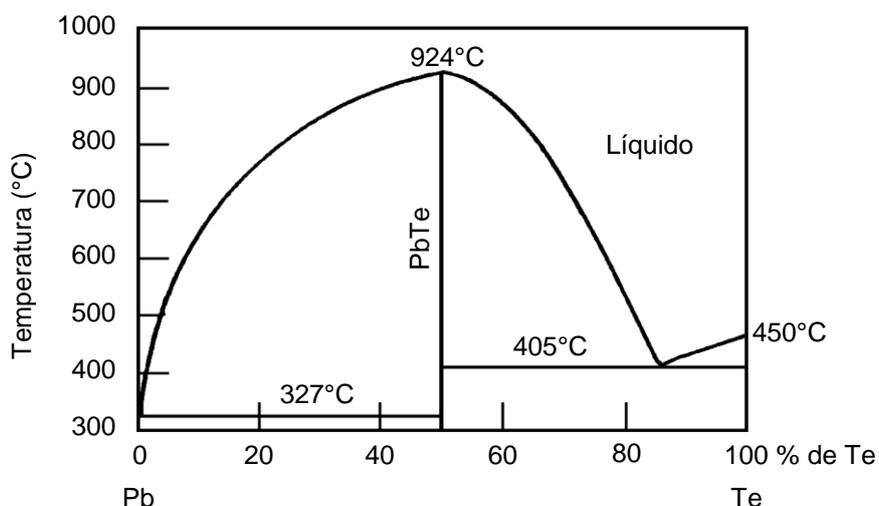


Figura 2.2 -diagrama de fase do PbTe, em porcentagem atômica.

Fonte: Muhlberg(1983)

A fim de controlar o tipo de portadores nos filmes de PbTe, é comum fazer uso de uma fonte adicional de Te. A Figura 2.4 mostra a concentração de elétrons ou de buracos em função da pressão do fluxo de telúrio. No lado esquerdo do gráfico, a condução é do tipo-n como consequência da baixa oferta de Te. Enquanto portadores do tipo-p são obtidos quando o fluxo é maior. A interpretação deste comportamento é baseada no fato de que a solubilidade do chumbo na fase condensada diminui com a temperatura. Ou seja, quando a fonte de PbTe é sublimada a uma temperatura maior do que a temperatura do substrato, haverá excesso de chumbo que se acomodará em centros de precipitação na fase sólida, e portanto a composição da liga deixa de ser estequiométrica e a demasia de chumbo a torna do tipo-n. Para compensar

este excesso, é oferecido Te a uma pressão suficientemente alta para tornar o filme do tipo-p (LOPEZ OTERO, 1978).

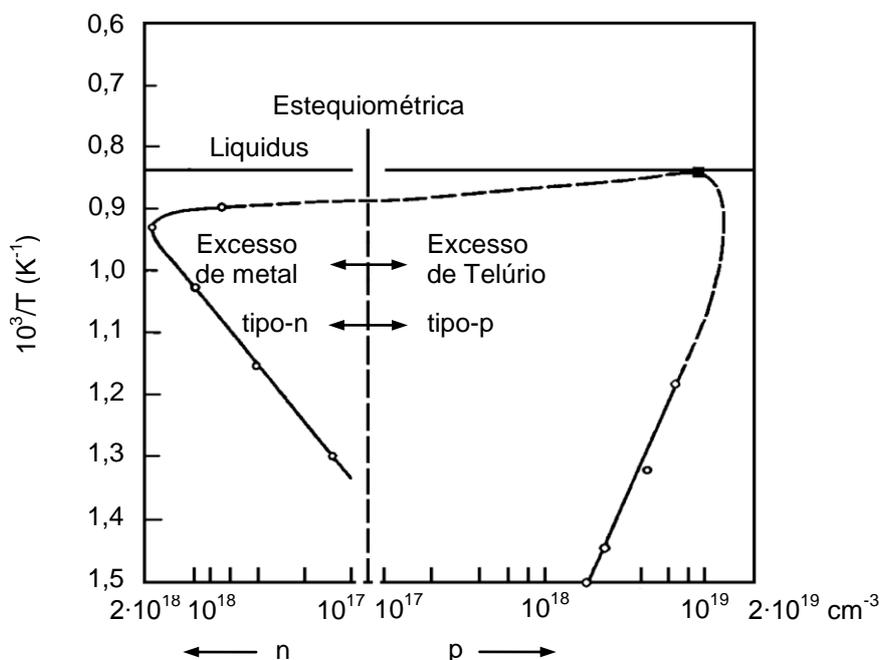


Figura 2.3 – expansão do diagrama de fases em torno da composição estequiométrica do telureto de chumbo.

Fonte: Muhlberg(1983)

Com a oferta de Te, amostras do tipo-p com concentrações da ordem de  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e mobilidade da ordem de  $1 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  a 300K podem ser alcançadas.

O fluoreto de bário orientado na direção (111), é um excelente substrato para o crescimento de sais de chumbo e pode ser encontrado comercialmente com alta qualidade cristalina. A energia livre de superfície disponível no plano de crescimento é favorável à deposição das camadas que, devido à proximidade no parâmetro de rede, diferença de 4,2%, e no coeficiente de expansão térmica linear, garante ao  $\text{BaF}_2$  e ao filme uma relação epitaxial. Desse modo, a deposição de  $\text{PbTe}$  sobre  $\text{BaF}_2$  tende a ocorrer de maneira ordenada e com

poucas chances de haver tensões na rede ou degradação devido às variações térmicas. Mesmo acima de 800°C a pressão de vapor do BaF<sub>2</sub> pode ser desconsiderada, lhe garantindo grande estabilidade térmica.

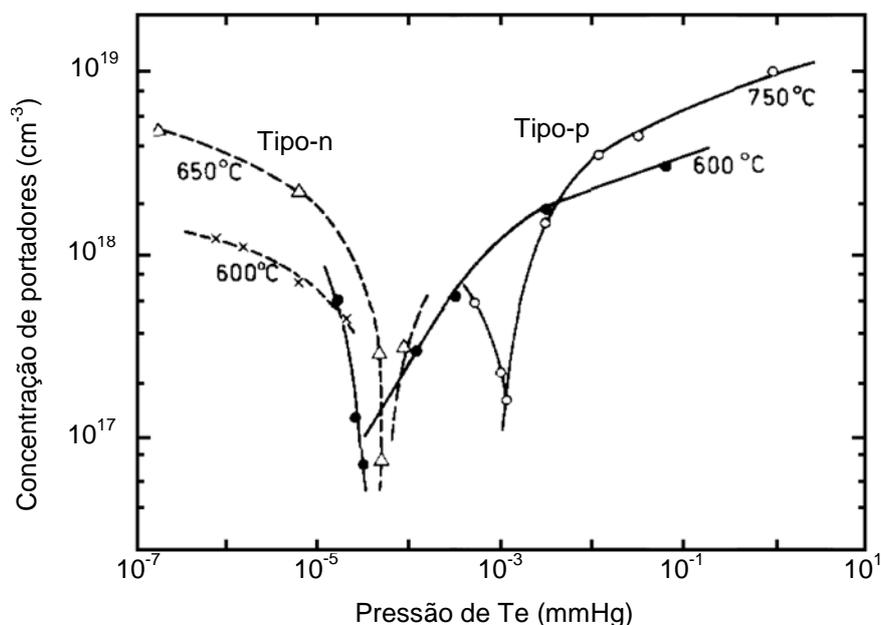


Figura 2.4 - gráfico da concentração de portadores das amostras de PbTe em função da pressão do fluxo de telúrio e da temperatura do substrato. A curva pontilhada refere-se ao substrato de BaF<sub>2</sub> e a curva contínua refere-se ao substrato de NaCl.

Fonte: Lopez Otero(1978)

Também, o BaF<sub>2</sub> é opticamente transparente e altamente isolante, qualidades que são essenciais para o crescimento e para o estudo das propriedades elétricas e ópticas dos filmes crescidos sobre ele (SPRINGHOLZ, 1996).

Para agir como dopante extrínseco nos filmes de telureto de chumbo, foi usado neste trabalho o fluoreto de cálcio. Os efeitos do CaF<sub>2</sub> nas propriedades elétricas e estruturais do filme de PbTe, crescendo sobre BaF<sub>2</sub>, será apresentado no Capítulo 5.

O fluoreto de cálcio é um cristal iônico no qual a sua estrutura cristalina é a típica estrutura dos fluoretos. A sua rede de Bravais é uma rede cúbica de face centrada (cfc) que tem como base dois átomos de flúor e um de cálcio, como pode ser visto na Figura 2.5.

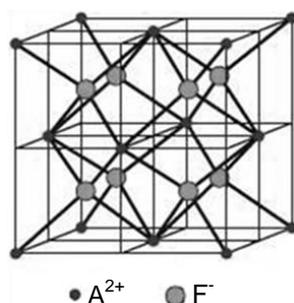


Figura 2.5 – ilustração da célula unitária dos fluoretos, onde A é um elemento do grupo II-a.

O cristal de  $\text{CaF}_2$  é transparente desde o ultravioleta até o infravermelho médio o que o torna um material ideal para diferentes aplicações ópticas (VOGT, 2005).

A Tabela 2.1 mostra alguns parâmetros dos compostos utilizados.

Tabela 2.1 – propriedades a 300K dos compostos utilizados, onde m.a. é a massa atômica,  $E_g$  é a energia de gap,  $a$  é o parâmetro de rede,  $\Delta a$  é a diferente entre os parâmetros de rede em comparação com o  $\text{BaF}_2$ ,  $\beta$  é o coeficiente de expansão térmica linear,  $M$  é a massa específica e  $T_F$  é a temperatura do ponto de fusão.

Composto	Estrutura cristalina	m.a. (g)	$E_g$ (eV)	$a$ (Å)	$\Delta a$ (%)	$\beta$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$M$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$T_F$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PbTe	cfc	334,80	0,319	6,462	4,2	19,8	8,16	930
$\text{BaF}_2$	cfc	175,32	> 8	6,200	0	18,2	4,83	1368
$\text{CaF}_2$	cfc	78,07	12,5	5,463	11,9	19,0	3,18	1481



### 3 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR

O termo "epitaxia", originário da junção das palavras gregas *epi* (colocar ou repousar sobre) e *taxis* (arranjo), refere-se à formação de camadas monocristalinas sobre a superfície ordenada de um cristal, doravante chamado de substrato, que pode influenciar na formação dos arranjos durante o crescimento, desde que existam condições de êxito (OHRING, 2001).

Existem dois tipos possíveis de epitaxia: por fase líquida e por fase gasosa. Dentre as técnicas de fase gasosa, a epitaxia por feixe molecular (ou do inglês, *Molecular Beam Epitaxy* - MBE) refere-se ao processo em que filmes cristalinos ou estruturas tridimensionais são formados por átomos ou moléculas provenientes de fontes sólidas, ou líquidas, que, quando aquecidas, produzem feixes moleculares.

O assentamento organizado das moléculas, que incidem na superfície aquecida do substrato, acontece através de processos físico-químicos de interações (HERMAN, et al., 1996)

As amostras deste trabalho foram crescidas por MBE e, por essa razão, a técnica será explicada em detalhes neste capítulo. O MBE é considerado uma das mais importantes e mais versáteis técnicas para preparação de filmes epitaxiais. A sua importância, entre outras, advém da alta qualidade dos arranjos constitutivos de moléculas, ou cristalinidade, e o rigoroso controle na dopagem e espessura do filme.

A versatilidade dessa técnica impacta necessidades em pesquisa, em especial, a investigação de propriedades físicas de estruturas cristalinas complexas do tipo multicamadas.

O equipamento de MBE disponibiliza de flanges de acoplamento, com diâmetros diferentes, para acomodar *in situ* unidades de caracterização.

Neste capítulo, serão abordados detalhes da técnica e do equipamento de MBE, no que diz respeito ao ambiente de crescimento, às fontes moleculares, aos citados processos físico-químicos e aos possíveis modos de crescimento.

### **3.1. Equipamento de MBE**

O equipamento de MBE, utilizado na preparação de amostras, no LAS-INPE, é um sistema fabricado pela empresa Riber, modelo 32P, dedicado ao crescimento epitaxial de compostos IV-VI.

Faz parte deste sistema os seguintes itens que serão explicados posteriormente com mais detalhes:

- a) Câmara de crescimento (Figura 3.1a);
- b) Câmara de preparação (Figura 3.1b);
- c) Câmara de carregamento (Figura 3.1c);
- d) Fontes sólidas;
- e) Controladores de temperatura e
- f) Sistema de difração de elétrons refletidos de alta energia (ou do inglês *Reflection High Energy Electron Diffraction* – RHEED);

Além de outros componentes não discutidos neste trabalho.

#### **3.1.1. Câmaras de vácuo**

O controle eficaz da incorporação de elementos químicos desejáveis requer que o transporte de massa da fonte ao substrato ocorra sem colisões. Esta condição é totalmente satisfeita quando o livre caminho médio dos átomos ou moléculas, na fase gasosa, é maior do que a distância percorrida para atingir a superfície do substrato (SPRINGHOLZ, 1994).

Segundo a teoria cinética dos gases o livre caminho médio,  $l$ , é definido como:

$$l = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi D^2 P} \quad , \quad (3.1)$$

onde  $D$  é o diâmetro médio, em metros (m), das moléculas envolvidas,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, em joules por kelvin ( $\text{JK}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta,  $P$  é a pressão, em pascal (Pa), e  $\sqrt{2}$  é um fator referente à velocidade média relativa das moléculas em movimento (SERWAY, 2004).

Para atender essa exigência, o crescimento por MBE deve acontecer em ambiente de ultra alto vácuo (UHV – *Ultra High Vacuum*), ou seja, pressões inferiores a  $10^{-9}$  Torr ( $10^{-7}$  Pa). Esta condição de pressão é alcançada com o auxílio um sistema de bombeamento integrado, composto de uma bomba iônica e uma bomba de sublimação de titânio. Além dessas bombas, também um envoltório criogênico, ocupado com nitrogênio líquido, circunvizinha a área de transporte e auxilia a transferência de massa das fontes ao substrato, sem colisões de partículas, na câmara de crescimento (Figura 3.1a). Ou seja, as partículas provindas das fontes, com mira fora do alvo, ou desorvidas pelo substrato, são então aprisionadas nas paredes frias do envoltório, que as imobiliza com a extração de energia, impedindo-as de permanecerem, por ressublimação, na atmosfera residual.

A comunicação física entre câmaras adjacentes, no sistema Riber 32P, é interrompida por meio de válvulas mecânicas de UHV, que, quando fechadas, deixam-nas isoladas.

Na sequência da Figura 3.1, a câmara seguinte é a de preparação (Figura 3,1b). Esta câmara é conservada também em UHV com uma bomba iônica, de dedicação exclusiva. Nesta câmara, realiza-se a desgaseificação do substrato, antes do seu traslado para a câmara de crescimento, e, quando necessário, também tratamentos térmicos em amostras.

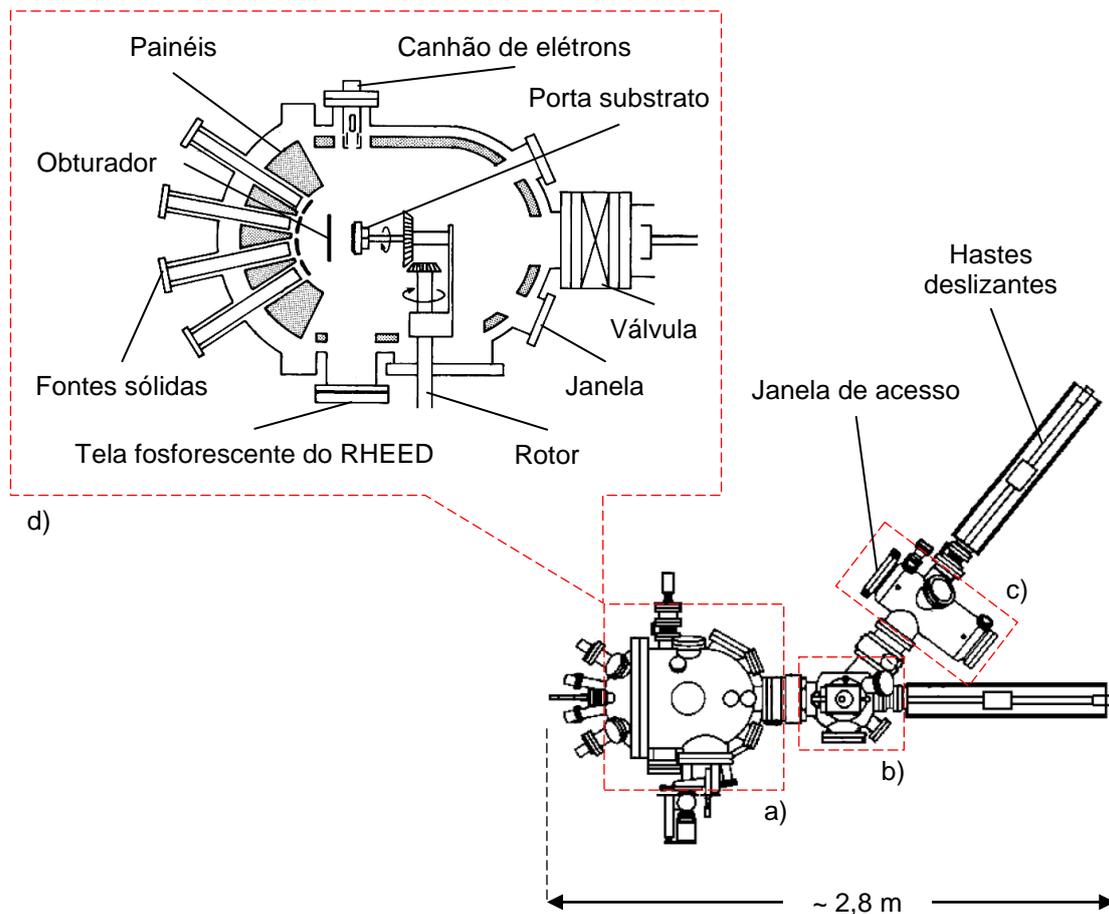


Figura 3.1 - ilustração esquemática do equipamento de MBE Riber 32P, visto de cima para baixo: a) câmara de crescimento ou câmara principal; b) câmara de preparação ou intermediária; c) câmara de carregamento ou câmara de introdução e d) seção reta transversal da câmara de crescimento, visão ampliada.

Fonte: Adaptado de Ibach (2009)

Por último, a câmara de carregamento (Figura 3.1c) completa a descrição das três câmaras desse sistema de epitaxia. Através dessa câmara ocorre a introdução e a remoção de porta-amostras, sem ocasionar agravos exagerados no ambiente de UHV das outras duas câmaras. Na retirada de amostras, o volume da câmara é pressurizado com nitrogênio gasoso e, por isso, a pressão

no seu interior varia desde a pressão atmosférica até aproximadamente  $1 \cdot 10^{-8}$  Torr ( $1,33 \cdot 10^{-6}$  Pa). Esta pressão é alcançada por meio de uma bomba tipo membrana que atua em conjunto com uma bomba turbo molecular. Esta câmara, também isolada por válvulas, dispõe de uma janela de acesso por onde são introduzidas ou retiradas as amostras.

Deste modo, a atmosfera do sistema MBE encontra-se em condições ideais de trabalho para iniciar o crescimento dos filmes.

### **3.1.2. Fontes moleculares**

O sistema de MBE, Riber 32P, instalado no LAS/INPE, não funciona com células de efusão ideais, conhecidas como célula de Knudsen, da teoria da evaporação, mas essencialmente com células arquitetadas com cadinhos, cuja extremidade superior é totalmente aberta. Estes cadinhos, de nitreto de boro pirolítico e formato cilíndrico, encerram cargas sólidas e quando aquecidos, liberam feixes de partículas sublimadas em direção à superfície do substrato.

Com rigor à definição, uma célula de efusão ideal é um recipiente, com seção reta paralelepipedal ou trapezoidal, paredes de espessura desprezível e um pequeno orifício, da ordem de um décimo ou menos do livre caminho médio das moléculas, em fase gasosa, no centro de um tampo. A fase gasosa, em equilíbrio termodinâmico com a sólida, localizada dentro da célula, possui pressão pouco superior a da atmosfera residual da câmara de crescimento.

Apesar da célula de Knudsen garantir que a distribuição do fluxo do feixe molecular seja previsível e independente da quantidade de material, a sua idealização implica em certos empecilhos.

O tampo de uma célula de efusão real fica exposto e perde calor diretamente para o ambiente da câmara de crescimento do sistema MBE. A borda do orifício, no tampo, possui espessura considerável e, portanto, a condensação

do material sublimado em suas paredes é difícil de ser evitada. Isto causa restrições e variações no fluxo molecular o que pode implicar em defeitos ou variação na espessura do filme durante o crescimento. O valor do fluxo da célula de Knudsen altera-se de acordo com a dimensão do orifício. Se o seu diâmetro for muito pequeno, ele irá restringir a transferência de massa, necessitando uma alta temperatura para atingir o fluxo desejado (FARROW, 1995).

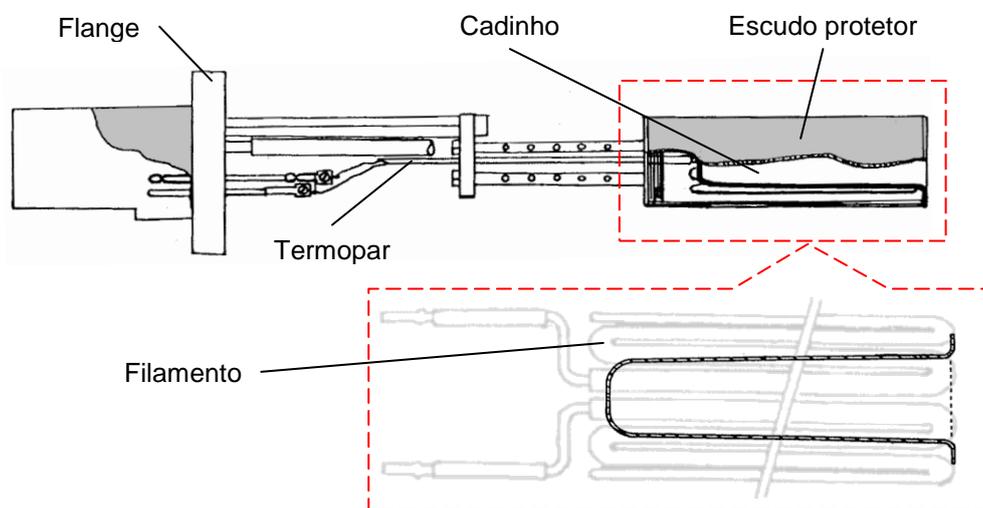


Figura 3.2- ilustração detalhada da célula utilizada no sistema de MBE. O filamento de tântalo envolve externamente as paredes do cadinho.

Portanto, para diminuir a temperatura de operação, perseguir a constância do fluxo e a, conseqüente, homogeneidade do filme, as fontes reais do sistema MBE não possuem tampo com orifício que restrinja a abertura da célula. A abertura é efetiva, ou seja, o orifício pelo qual a fase gasosa escapa, corresponde à área, aberta, da seção reta, no topo do cadinho, visível pelo substrato (FARROW, 1995). A Figura 3.2 ilustra o tipo de célula usada no sistema de MBE.

Contudo, o perfil do fluxo proveniente do cadinho sem contenção à saída do fluxo difere da célula de Knudsen ideal, pois torna-se sensível à diminuição da carga, como pode ser observado pela Figura 3.3.

No caso do cadinho cilíndrico, apenas a área central do porta-substrato é totalmente visível para a área sublimada. O restante está em uma zona de “penumbra” devido à influência que as bordas das paredes do cadinho exercem na direção do feixe molecular. Nesta região, o fluxo é, portanto, suscetível à subtração de material, encerrado no cadinho, pelo tempo de uso. Para diminuir a dependência destas áreas de penumbra e para garantir a uniformidade do fluxo, as células do sistema MBE são posicionadas de maneira a enxergar totalmente o substrato.

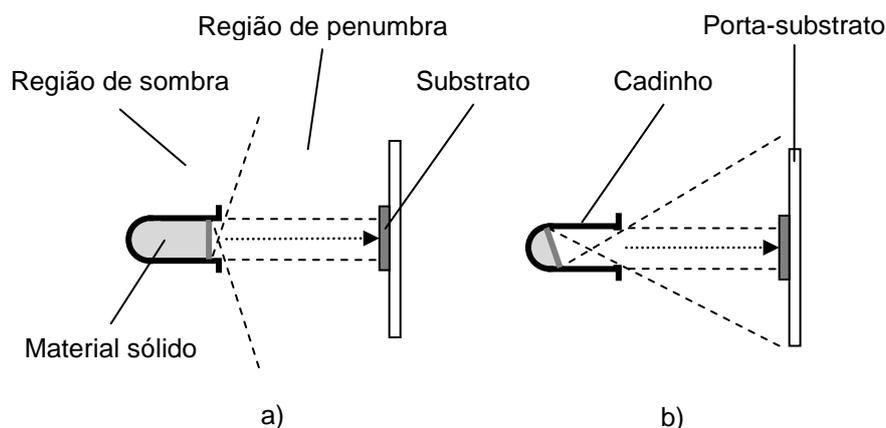


Figura 3.3- representação da variação da região de penumbra conforme o material contido no cadinho é sublimado: a) representa o cadinho totalmente cheio e b) representa o cadinho após certo tempo de uso. Observa-se que a região de interesse atingida pelo feixe molecular não sofre variações devido à diminuição do material dentro do cadinho.

Conforme ilustrado na Figura 3.1, o substrato localiza-se no centro de curvatura de uma calota esférica, onde as células estão dispostas, com pouca inclinação em relação ao plano horizontal. As células, em um total de oito, estão apenas

parcialmente representadas na figura. O material, dentro do cadinho, é sublimado por aquecimento resistivo.

As temperaturas de interesse (que podem chegar a 1400°C) são mantidas constantes por controladores, do tipo PID, que adotam o conceito de banda proporcional integral e derivativa. Eles obtêm o valor da temperatura por meio de termopares e calculam o erro entre a temperatura medida e a temperatura desejada e tentam diminuir ou zerá-lo. Painéis criogênicos são postos ao redor das células para isolá-las termicamente das demais. Para melhorar a eficiência térmica, os resistores das células são munidos de invólucro refletor térmico, ou escudo protetor, como ilustrado na Figura 3.2. Para ter um controle preciso da composição e da dopagem do filme a ser crescido, existem obturadores que abrem ou fecham as saídas das fontes. E ainda um obturador central que bloqueia, simultaneamente, todas as fontes (SPRINGHOLZ, 1994).

Para melhorar o grau de confiabilidade na homogeneidade do filme, o porta-substrato é posto para girar em torno de seu eixo com velocidade angular constante e ajustável, durante o crescimento.

### **3.2. O processo de crescimento**

Os feixes moleculares, provenientes de diferentes fontes, interagem junto à superfície do substrato para formar a camada epitaxial. Desta interação superfície-partícula ocorre alguns processos físico-químicos:

- Adsorção dos átomos ou moléculas que atingem a superfície do substrato;
- Dessorção térmica dos átomos ou moléculas que não se incorporam à rede cristalina do filme;
- Migração ou difusão de superfície de átomos ou moléculas adsorvidas e

- Incorporação dos átomos constituintes à rede cristalina ou ao filme em crescimento (BAUER, 1992).

A Figura 3.4 ilustra alguns desses processos.

Para que seja possível crescer os filmes é preciso que as partículas do feixe molecular incidente fiquem aderidas à superfície do substrato ou às camadas superiores já depositadas. Este fenômeno de adesão é conhecido como adsorção.

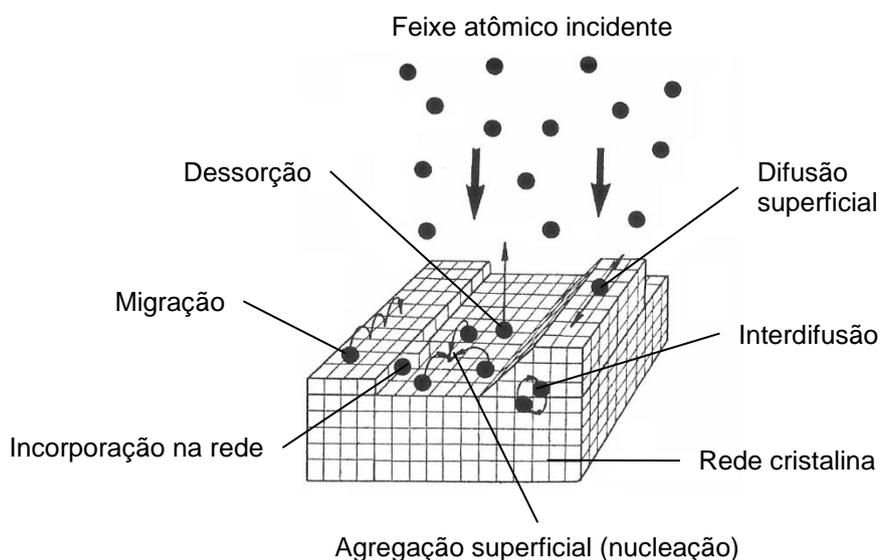


Figura 3.4 - ilustração dos processos de superfície que podem ocorrer durante o crescimento dos filmes

Fonte: Herman (1996)

A adsorção é a adesão de moléculas, no caso, da fase gasosa à superfície sólida. Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das moléculas em contato. A intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e da concentração das moléculas sublimadas, da natureza e do estado de agregação das fases em contato.

Inicialmente, as partículas incidentes possuem energia cinética igual à energia térmica da fonte que a originou. Após sua chegada ao substrato, que possui temperatura inferior ao valor da fonte, a partícula pode perder pouca energia e deixar imediatamente a superfície, com uma energia menor do que a de incidência, a este fenômeno dá-se o nome de dessorção. Ou, ela pode trocar calor com os átomos do sólido e ter energia adequada para ficar acomodada nele. Como as fontes e o substrato possuem temperaturas diferentes, o processo de crescimento no sistema MBE ocorre fora do equilíbrio termodinâmico.

Dentro do material, todas as ligações atômicas estão preenchidas. Entretanto, os átomos da superfície não estão totalmente cercados por vizinhos e, portanto, são passíveis de fazer ligações, ou seja, podem adsorver partículas. A natureza da ligação na adsorção depende das espécies envolvidas, mas os mecanismos são usualmente dois: fisissorção e quimissorção, respectivamente, adsorção física e química.

Na fisissorção, a partícula incidente, o adsorvato, não realiza ligações químicas, sendo agregada fracamente ao substrato por forças tipo van der Waals. Este tipo de adsorção tem pouco ou nenhuma dependência com o arranjo da superfície. Em outras palavras, inicialmente, as partículas incidentes, com energia apropriada para serem acomodadas, são fisicamente adsorvidas em algum ponto da superfície do cristal. Por difusão ou por migração elas podem alcançar um estado de quimissorção onde ficará fortemente ligada e então, ser incorporada à rede. Ou ela pode ganhar energia e ser dessorvida (ARTHUR, 2002). Na adsorção química, ocorre a transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente formando-se uma ligação química. Neste caso, pode haver dependência da orientação cristalográfica do substrato, assim como dependência da natureza e da distribuição espacial dos átomos já adsorvidos. A energia de interação é maior na quimissorção do que na fisissorção e, portanto, esta última possui um coeficiente de adesão menor (HERMAN, 1996).

O crescimento das camadas epitaxiais, no seu início, pode ocorrer de três diferentes modos, como ilustrado da Figura 3.5. Esta variação se deve a diferentes graus de influência, como a tensão superficial entre as fases, eletroafinidade, parâmetro de rede e coeficiente de expansão térmica entre o adsorvato e adsorvente.

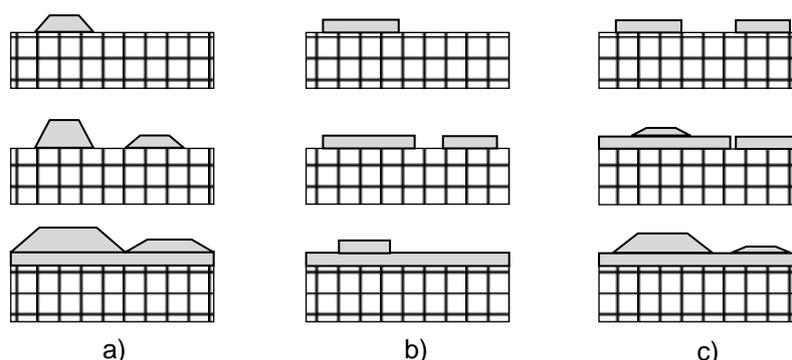


Figura 3.5- modos de crescimentos dos filmes: a) crescimento em ilha (Volmer-Weber), b) crescimento em camadas (Frank-van der Merwe) e c) crescimento camada mais ilha (Stranski-Krastanov).

No modo Volmer-Weber, Figura 3.5a, pequenos aglomerados se juntam na superfície do substrato e formam ilhas de material condensado. Isto acontece quando os átomos ou moléculas depositadas são mais fortemente ligados entre si do que com os átomos do substrato. Esse modo persiste até mesmo após a coalescência das ilhas, quando se forma uma mesma camada, com dezenas de monocamadas de espessura. Este crescimento é característico, por exemplo, em muitos tipos de deposição de metal sobre isolante. No modo Frank-van der Merwe ocorre o oposto, os átomos, acomodados na superfície, têm mais afinidade com o substrato do que com os de sua espécie e, portanto os primeiros átomos condensados formam uma monocamada completa. As camadas seguintes vão se tornando cada vez menos influenciadas pelo substrato, em direção a intensidade das forças de ligação do cristal volumétrico, conforme os átomos ou moléculas vão sendo depositadas. Este

modo de crescimento é característico, por exemplo, em algumas deposições de metal-metal e semicondutor-semicondutor. O modo Stranski-Krastanov é um caso intermediário, no qual primeiro observa-se a formação de algumas monocamadas no modo Frank-van der Merwe e em seguida o surgimento de ilhas. Ou seja, ainda que as monocamadas, inicialmente crescidas, sejam planas, a superfície da amostra torna-se gradualmente rugosa ou irregular e ilhas são formadas à medida que a espessura aumenta. Para exemplificar essa informação, a deposição epitaxial de telureto de európio, EuTe, sobre um filme de telureto de estanho, SnTe, se dá neste modo de crescimento.

### **3.3. Preparação das amostras**

A preparação que antecede a introdução do porta-substrato, ou porta-amostra, no equipamento de MBE, mencionado adiante, foram realizadas com o uso de luvas de látex e de máscara de proteção para evitar o contato direto do operador com o material e tampouco que o manuseio contamine a superfície do substrato, ou do filme. O mesmo procedimento é usado com as amostras, depois de preparadas. Além disso, a manipulação das amostras foi feita com pinças de teflon para impedir que riscos acidentais danifiquem a superfície dos filmes recém depositados.

O processo de crescimento do filme epitaxial começa com a escolha e clivagem do substrato. Isto é, monocristais volumétricos de BaF<sub>2</sub> crescidos sinteticamente pela KorthKristalleGmbH, orientados e cortados no formato de prisma retangular com a seção transversal no plano (111) e área de 15x15 mm e altura variável, são escolhidos buscando-se as superfícies de melhores aspectos aparentes como, por exemplo, com baixa densidade de degraus de clivagem e isentas de desvios de pequeno ângulo.

Após a escolha, o monocristal é posto sobre a bancada para ser clivado. O fio de uma lâmina de estilete é posta sobre a face do monocristal, em posição

paralela a sua base. Com o auxílio de um pequeno martelo, suaves batidas são aplicadas na borda oposta da lâmina, até que o bloco se divida em duas metades. Este processo é repetido até que se obtenha duas placas delgadas de aproximadamente 1 mm de espessura. As faces recém clivadas servem como substrato na preparação de filmes epitaxiais.

Depois de clivados, os substratos são postos sobre um suporte de molibdênio, porta-substrato, exclusivo para o sistema de MBE. Uma placa de  $\text{BaF}_2$  é colocada no centro da superfície do porta-substrato e as outras, imediatamente ao seu lado. Contudo, neste trabalho, apenas duas placas, por experimento, foram usadas. A adesão do  $\text{BaF}_2$  na superfície do porta substrato acontece com o auxílio de uma solução de índio-gálio que, por tensão superficial, mantém as lâminas presas no porta-substrato.

Em seguida, o porta-substrato é levado para dentro da câmara de carregamento do MBE. A porta de acesso a esta câmara é aberta pressurizando-se o seu compartimento com nitrogênio gasoso. O porta-substrato é então encaixado posto em um suporte corrediço, ou cassete, que se desloca, empurrado pelo operador, para dentro da câmara e a sua porta é fechada. Seguidamente, o sistema de vácuo é acionado.

Quando a pressão dentro da câmara de carregamento chega em aproximadamente  $10^{-7}$  Torr, o porta-substrato pode ser transferido para a câmara de preparação. Nesta câmara, é possível desgaseificar o porta-substrato aquecendo-o a temperatura desejada. Neste trabalho, a desgaseificação ocorreu a  $150^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Terminada esta etapa, desliga-se o aquecimento e quando a temperatura estiver próxima de  $100^\circ\text{C}$ , o porta-substrato é transferido para a câmara de crescimento (Figura 3.1a).

Com o porta-substrato já na câmara de crescimento e com as fontes e o substrato aquecidos nas temperaturas de crescimento, pode-se dar início ao processo.

Para garantir que as cargas das fontes estejam em equilíbrio térmico, na temperatura de trabalho, registrada no mostrador do controlador de temperatura, do tipo PID computadorizado, aguarda-se cerca de 30 minutos.

A temperatura de trabalho das fontes é determinada pelas medidas de calibração de seus fluxos, e esta calibração é feita com um medidor iônico de pressão do tipo *Bayard-Alpert*. A medição do fluxo é associada à pressão equivalente do feixe sobre o medidor na posição de crescimento. Deste modo, é possível fazer a calibração da taxa de sublimação através da leitura de pressão e com isso conhecer a quantidade de material que está sendo depositado.

Com o medidor de pressão voltado para as fontes, já pré-aquecidas na temperatura de operação, abre-se de início os obturadores individuais, mas com o obturador principal fechado. Em seguida, aguarda-se até que a leitura da pressão de fundo entre em equilíbrio. Assim acontecendo, fecham-se os obturadores individuais, excetuando-se o da fonte cujo fluxo será medido. Depois da pressão de fundo entrar novamente em equilíbrio, o obturador principal é aberto para permitir que o fluxo do vapor sublimado pela fonte, em medição, chegue no medidor de pressão. Deste modo, a calibração do fluxo se dá pela diferença de pressão experimentada pelo medidor antes e depois da abertura do obturador. Este mesmo procedimento é repetido, separadamente, para cada fonte em operação que neste trabalho, em particular, foram: PbTe, CaF<sub>2</sub> e Te.

Antes de começar a deposição do filme, o substrato é submetido a um novo aquecimento (limpeza térmica) para a remoção de impurezas que eventualmente tenham sido adsorvida na superfície do BaF<sub>2</sub> por ocasião do preparo em atmosfera ambiente descrita no início. Este processo de limpeza térmica ocorre a 300°C durante 10 minutos.

Uma vez feita a medição de fluxo e a limpeza térmica, o crescimento está pronto para iniciar. O porta-substrato é então posicionado para as fontes e, em

seguida, todos os obturadores são abertos. Neste instante, o horário do início do crescimento é anotado para que seja possível interromper o processo no tempo exato, de acordo com a espessura desejada.

Na Seção 5.4.1 será discutido com mais detalhes o processo de crescimento dos filmes dopados com fluoreto de cálcio.

No fim da deposição, todos os obturadores são fechados para, de imediato, impedir a incidência de fluxo de material sobre a amostra. Logo depois, com o medidor de pressão, agora, voltado para as fontes, são realizadas novas leituras individuais de fluxo para que, por comparação entre a leitura inicial e final, se tenha informação a respeito da constância do fluxo durante o crescimento. Feito isto, a temperatura das fontes e da amostra é abaixada para 20°C. Com a temperatura da amostra em torno de 100°C ela já pode ser transferida, para a câmara de carregamento, com menor chance de descolamento.

Assim como na sua introdução, o porta substrato é retirado do sistema de MBE e então é levado para a bancada do laboratório, onde a solução de índio-gálio que fixa a amostra no porta substrato é removida com o auxílio de uma haste flexível de plástico com algodões em suas pontas umedecido com acetona. Uma vez removida a solução da superfície posterior, a amostra é então acondicionada em pequena caixa plástica, devidamente identificada, e conservada em um dessecador sob vácuo de aproximadamente  $1 \cdot 10^4$  Pa.



## 4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A influência da incorporação, nas diferentes concentrações, do fluoreto de cálcio na liga de telureto de chumbo foi sistematicamente avaliada com o auxílio de técnicas de caracterização, apresentadas a seguir, de acordo com o foco de interesse, isto é, aspecto morfológico, grau de ordenação e propriedades elétricas.

### 4.1. Difração de elétrons de alta energia

A difração de elétrons de alta energia (RHEED) é uma técnica que utiliza a difração de elétrons pelos átomos da superfície para obter informações sobre a amostra. Ela é um método de caracterização *in situ* que permite realizar análises em tempo real da dinâmica e do modo de crescimento das camadas epitaxiais e da rugosidade superficial, além de outras características não exploradas neste trabalho.

A compatibilidade com o MBE deve-se à geometria e às condições atmosféricas do equipamento. Como pode ser visto na Figura 3.1, a montagem do sistema RHEED não obstrui os feixes moleculares provenientes das fontes e deste modo não prejudica a deposição dos filmes. Devido à baixa pressão interna do sistema, os elétrons envolvidos sofrem poucas colisões com a atmosfera residual e, portanto não há grandes perdas de intensidade.

Nesta técnica, um feixe de elétrons monoenergético e colimado, com energia ajustável em até 50 keV, é direcionado para a superfície da amostra em um ângulo  $\theta$  entre 0 e 5°. De modo que a sensibilidade à superfície ou às camadas atômicas mais externas deva-se à utilização deste ângulo de incidência rasante (SPRINGHOLZ, 1994).

Ao atingirem a amostra, os elétrons são refletidos em direção a uma tela fluorescente onde surgem pontos ou listras brilhantes devido à difração do feixe

incidente. Estes pontos formam padrões que mais tarde serão utilizados para investigar o crescimento e a estrutura dos filmes, monitorando-se a variação da intensidade do sinal e interpretando as formas dos padrões criados e as suas posições na tela do RHEED (DABROWSKA-SZATA, 2003).

#### 4.1.1. Padrões de RHEED

As imagens ou os padrões de difração visto na tela do RHEED podem ser deduzidos com o auxílio da construção da esfera de Ewald e da definição dos bastões da rede recíproca (Apêndice A).

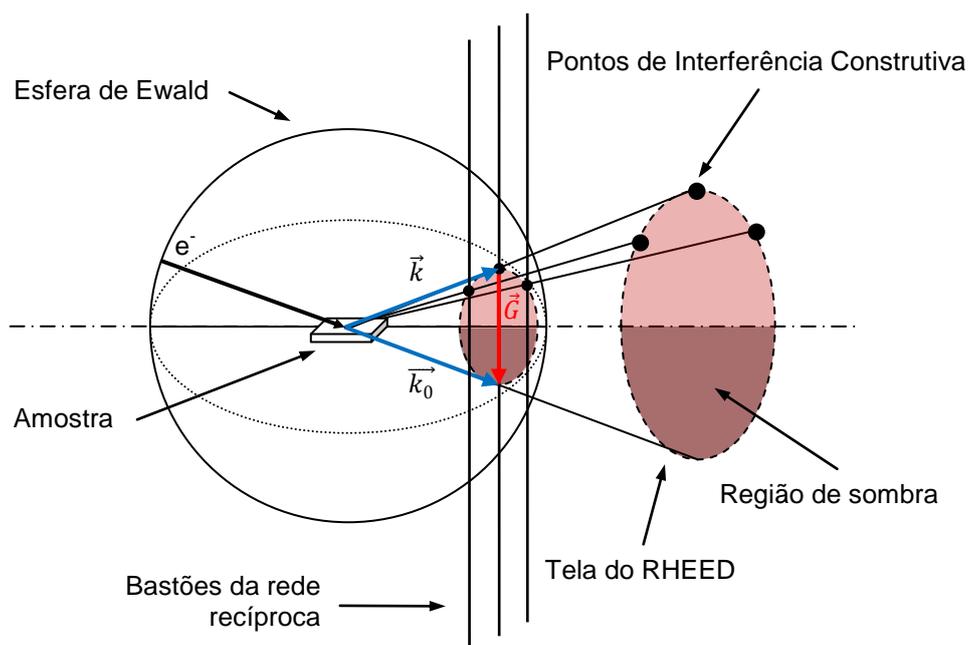


Figura 4.1 – representação da construção da esfera de Ewald na qual a intersecção de um bastão da rede recíproca com casca esférica de raio  $k_0$  dá origem a um máximo de interferência que se projeta na tela do RHEED, compondo o padrão observado.

Todos os bastões da rede recíproca que interseccionam a esfera de Ewald irão satisfazer a condição de Laue. Ocorrendo, desta forma, interferência construtiva e, portanto, um máximo de intensidade é projetado na tela do RHEED e os padrões são formados. A Figura 4.1 ilustra este processo, onde  $\vec{k}_0$  e  $\vec{k}$  são os vetores de onda incidente e difratado respectivamente, e  $\vec{G}$  é o vetor posição da rede recíproca.

Na tela do RHEED, os pontos de difração estão todos dispostos em semicírculos que correspondem às diferentes zonas de Laue.

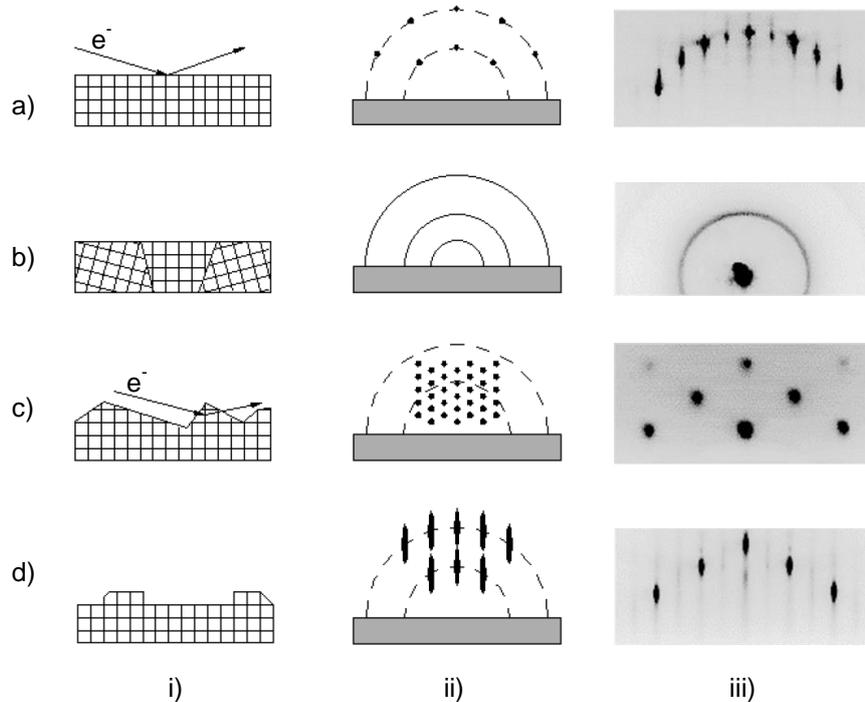


Figura 4.2 – representação dos tipos de superfícies (i) com seus respectivos padrões de RHEED (ii) e as imagens da tela do RHEED (iii): a) superfície plana monocristalina, b) superfície plana policristalina, c) superfície rugosa e d) superfície com degraus

Fonte: Boschetti (2000) e Tsui Group

Na presença de desordem de superfície, os bastões da rede recíproca se alargam e o formato dos pontos de difração tende a se esticar formando pontos alongados ou listras (SPRINGHOLZ, 1994). A Figura 4.2 mostra diferentes tipos de padrões de RHEED que podem ser observados de acordo com a estrutura da superfície da amostra.

As superfícies com degraus, como é o caso da superfície do filme de PbTe crescido sobre BaF<sub>2</sub>, apresenta o padrão observado na Figura 4.2d.

## 4.2. Efeito Hall

O sistema de medição de efeito Hall é utilizado para determinar importantes parâmetros dos materiais como, por exemplo, a concentração e o tipo, elétrons ou buracos, dos portadores majoritários de carga elétrica, a resistividade e a mobilidade.

Essas determinações são possíveis graças ao fenômeno descoberto em 1879 por Edwin Herbert Hall. Hall tentava determinar se a força experimentada por um fio que conduzia corrente elétrica, imerso em um campo magnético, era exercida sobre todo o fio ou somente sobre os elétrons em movimento (ASHCROFT, et al., 1976).

Mais tarde ele veio a descobrir que os elétrons em movimento eram desviados para um dos lados do fio até que um estado de equilíbrio fosse alcançado.

Este fenômeno ocorre devido à força magnética de Lorentz descrita pela Equação 4.1:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad , \quad (4.1)$$

onde  $\vec{F}$  é o vetor força magnética,  $q$  é a carga elétrica,  $\vec{v}$  é o vetor velocidade e  $\vec{B}$  é o vetor campo magnético.

Como ilustrado na Figura 4.3, essa força atua sobre as partículas carregadas, causando um desvio em sua trajetória.

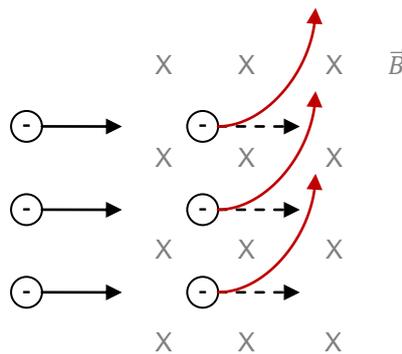


Figura 4.3 – representação do desvio na trajetória das cargas elétricas (neste caso os elétrons) quando elas estão imersas em um campo magnético.

Em demonstração ao efeito Hall, considere um material metálico com formato de barra, como ilustrado na Figura 4.4. Em resposta a um campo elétrico aplicado, os elétrons movem-se na direção  $x$  e dão origem a corrente  $I_x$  (sentido real). Quando um campo magnético é colocado na direção  $z$ , a força magnética resultante exercida sobre os portadores de carga, irá defletir-los na direção  $y$  para o lado esquerdo.

O acúmulo destas cargas em um dos lados do fio cria uma diferença de potencial transversal chamada de tensão Hall,  $V_H$ , calculada pela Equação 4.2 (CALLISTER, 2007).

$$V_H = \frac{R_H I_x B_z}{d} , \quad (4.2)$$

onde  $B_z$  é o campo magnético aplicado na direção  $z$  e  $d$  é a espessura da barra ou da amostra em questão. O fator  $R_H$  é o chamado coeficiente Hall, dado pela Equação 4.3:

$$R_H = \frac{1}{N e} , \quad (4.3)$$

onde  $e$  é o valor da carga do elétron e  $N$  é o número de portadores de carga por unidade de volume. O sinal de  $R_H$  fornece o tipo dos portadores de carga. O sinal negativo corresponde aos elétrons e o sinal positivo aos buracos.

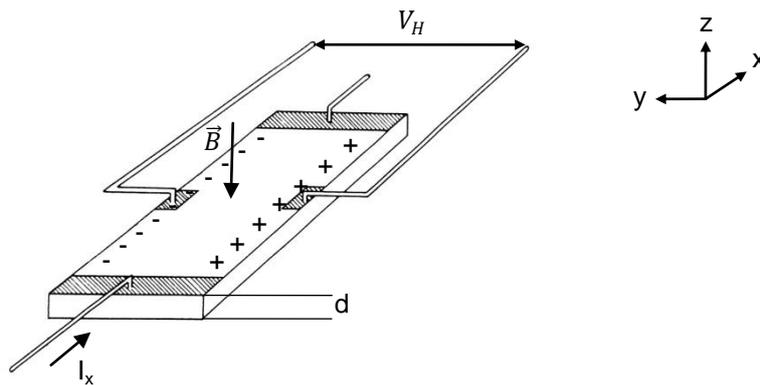


Figura 4.4 – representação da medição da voltagem Hall. Neste exemplo os portadores de carga majoritários são os elétrons que se acumulam do lado esquerdo da barra.

Fonte: adaptado de Ibach, et al. (1995)

Conhecendo-se o coeficiente Hall e a resistividade  $\rho$  do material é possível determinar a mobilidade  $\mu$  dos portadores de carga pela seguinte relação:

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} . \quad (4.4)$$

Portanto, uma vez conhecido os parâmetros experimentais  $I_x$ ,  $B_z$  e  $d$ , e realizado a medição de  $V_H$  e  $\rho$ , pode-se obter o valor de  $R_H$  e então descobrir a concentração dos portadores de carga da amostra, além da sua mobilidade, conforme descrito adiante.

#### 4.2.1. Método van der Pauw

Para não se limitar a amostras com padrões geométricos específicos, foi utilizado o método van der Pauw, para obter o valor da resistividade das amostras. Este método pode ser aplicado em filmes finos com formato arbitrário desde que algumas condições sejam satisfeitas (VAN DER PAUW, 1958):

- Os contatos devem estar distribuídos próximos da borda da amostra;
- Os contatos devem ser tão pequenos quanto possível;
- A amostra deve ter espessura homogênea e
- A superfície da amostra não deve ser irregular e/ou porosa.

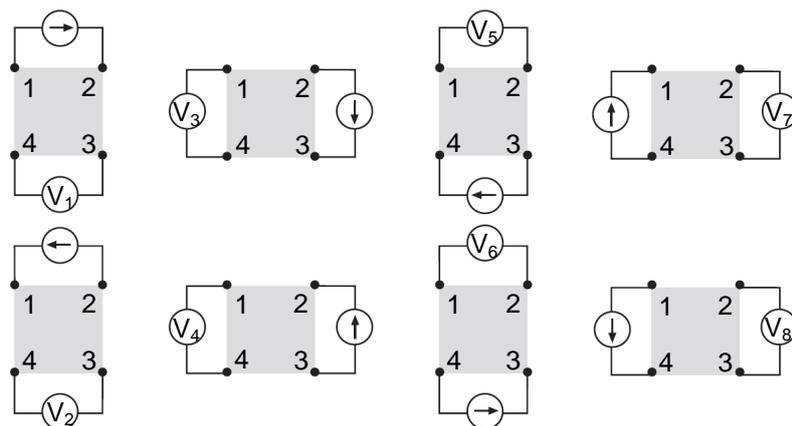


Figura 4.5– representação da disposição dos contatos sobre a amostra referente a corrente aplicada (seta) e tensão medida no método van der Pauw.

Fonte: Tupta(2005)

Neste método, as medições são realizadas nos pontos mais próximos. Isto é, a corrente é imposta em contatos adjacentes e a tensão é medida nos contatos adjacentes opostos, como pode ser visto na Figura 4.5. Neste caso, não há presença de campo magnético durante as medições.

Considerando-se um filme fino de formato arbitrário e sendo satisfeita as condições citadas anteriormente, a resistividade pode ser obtida do total de oito medidas de diferença de potencial feitas ao redor da amostra, como indicado na Figura 4.5.

Uma vez realizada todas as medições de tensão, é possível calcular dois valores de resistividade por meio das equações a seguir (TUPTA, 2005):

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} f_A d \frac{(V_1 - V_2 + V_3 - V_4)}{4I}, \quad (4.5)$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} f_B d \frac{(V_5 - V_6 + V_7 - V_8)}{4I}, \quad (4.6)$$

onde  $\rho_A$  e  $\rho_B$  são as resistividades em ohm-cm,  $V$  é medida das tensões e  $I$  é a corrente em ampères. Os parâmetros  $f_A$  e  $f_B$  são fatores geométricos baseados na simetria dos contatos da amostra relacionados com as razões de resistência  $Q_A$  e  $Q_B$ :

$$Q_A = \frac{V_1 - V_2}{V_3 - V_4}, \quad (4.7)$$

$$Q_B = \frac{V_5 - V_6}{V_7 - V_8}. \quad (4.8)$$

$Q$ (genérico) se relaciona com  $f$ (genérico) da seguinte maneira (VAN DER PAUW, 1958):

$$\frac{Q - 1}{Q + 1} = \frac{f}{0,693} \operatorname{arc} \cosh \left( \frac{e^{0,693/f}}{2} \right). \quad (4.9)$$

Uma representação gráfica desta função é mostrada na Figura 4.6, na qual o valor de  $f$  pode ser encontrado se  $Q$  for calculado.

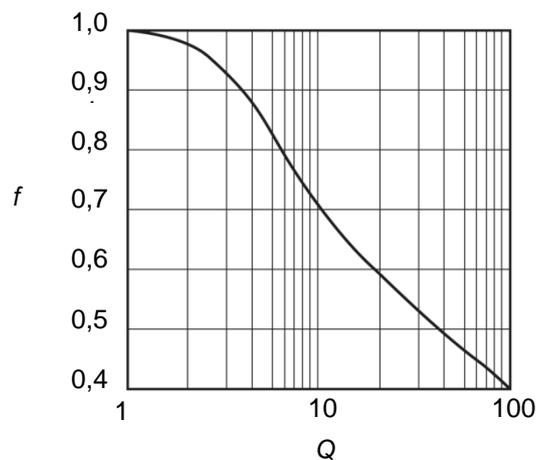


Figura 4.6 – gráfico da Equação 4.9.

Fonte: Tupta(2005)

Calculado  $\rho_A$  e  $\rho_B$ , a resistência específica do material é a média das resistividades:

$$\rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2}. \quad (4.10)$$

#### 4.2.2. Tensão Hall

Para obter o valor de  $R_H$ , a primeira etapa é medir  $V_H$  na presença do campo magnético.

Na medição do efeito Hall, a corrente é aplicada em pontos opostos da amostra e a tensão é medida nos outros dois pontos conforme ilustrado na Figura 4.7.

Na presença de um campo magnético atravessando a amostra perpendicularmente ao plano da superfície, a corrente é aplicada nos terminais 1 e 3, e a tensão  $V_{24+}$  é medida nos terminais 2 e 4. O sentido do fluxo da corrente é invertido e a tensão  $V_{42+}$  é medida. Na sequência a corrente é aplicada nos terminais 2 e 4, e as tensões  $V_{13+}$  e  $V_{31+}$  são medidas seguindo o mesmo procedimento.

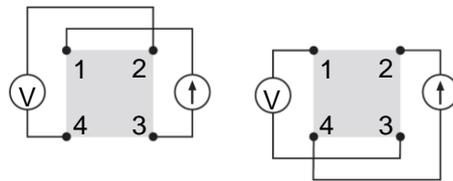


Figura 4.7 – configuração usada na medição da tensão Hall. A seta representa o sentido da corrente elétrica.

Fonte: Tupta (2005)

Em seguida o sentido do campo magnético é invertido e o procedimento anterior é repetido para medir as tensões  $V_{24-}$ ,  $V_{42-}$ ,  $V_{13-}$  e  $V_{31-}$ .

Com os valores das oito medições da tensão Hall, dois coeficientes Hall podem ser calculados da seguinte maneira (TUPTA, 2005):

$$R_{HA} = \frac{d(V_{42+} - V_{24+} + V_{24-} - V_{42-})}{BI}, \quad (4.11)$$

$$R_{HB} = \frac{d(V_{31+} - V_{13+} + V_{13-} - V_{31-})}{BI}, \quad (4.12)$$

onde  $R_{HA}$  e  $R_{HB}$  são os coeficientes Hall em  $\text{cm}^3/\text{C}$ ,  $d$  é a espessura da amostra em cm,  $V$  representa as tensões mensuradas pelo voltímetros,  $I$  é a corrente elétrica através da amostra em ampères e  $B$  é o fluxo magnético em  $\text{V}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$  ( $1 \text{ V}\cdot\text{s}/\text{cm}^2 = 108 \text{ gauss}$ ).

Deste modo, o coeficiente Hall específico do material é a média dos coeficientes calculados anteriormente:

$$R_H = \frac{R_{HA} + R_{HB}}{2} . \quad (4.13)$$

Com isto é possível obter o número de portadores de carga pela Equação 4.3 e saber se são elétrons ou buracos. E ainda, junto com o valor da resistividade calculado na Equação 4.10, é possível obter pela Equação 4.4 a mobilidade dos portadores.

#### **4.2.3. Sistema para medições de Efeito Hall e resistividade**

As medições de efeito Hall foram realizadas no sistema Hall Keithley 80A, instalado no LAS-INPE, esquematizado na ilustração da Figura 4.9.

Uma pequena parte clivada da amostra (filme + substrato) é utilizada para a realização da medição Hall. Para criar os contatos, é utilizado quatro fios de ouro soldados à superfície da amostra com pequenos pedaços de In. Uma das pontas de cada fio é imersa em uma solução de “fluxo de solda” a fim de fixar o fio sobre a superfície da amostra por tensão superficial. Os fios são posicionados simetricamente próximos aos vértices da amostra como ilustrado na Figura 4.8. Em seguida, diminutos pedaços de índio (~ 1,0 mm de largura) são postos sobre a ponta dos fios de ouro e pressionados para que eles fiquem aderidos e o contato não se perca. Na sequência, todo o conjunto é posto

sobre uma mesa térmica para que a fusão do índio torne possível um contato ôhmico do ouro com a superfície do filme.

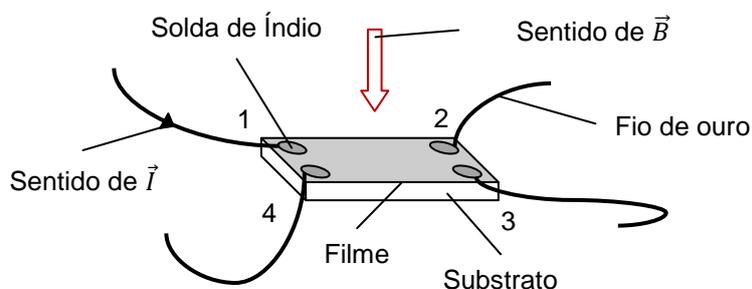


Figura 4.8 – ilustração do arranjo experimental do método van der Pauw utilizado para medição do Efeito Hall nos filmes finos. O campo magnético é aplicado normal à superfície da amostra e os contatos são dispostos de modo simétrico.

Após feito os contatos, as outras extremidades dos fios são soldadas com estanho em um porta-amostra para ser conectado ao sistema automatizado que fará as medições das tensões e correntes.

A mobilidade Hall é altamente dependente da temperatura da amostra. Para realizar medições em temperaturas fixas, por exemplo, a 77K, a amostra é mergulhada em nitrogênio líquido. Também é possível realizar medições variando-se a temperatura, para isso, o porta-amostra é montado em um criostato de ciclo fechado de hélio gasoso capaz de trabalhar entre aproximadamente 12 e 450K.

A carta de efeito Hall, Figura 4.9, contém amplificadores DC e todo o sistema de chaveamento necessário para conectar a amostra e realizar as medições de resistividade na geometria van der Pauw e em casos de alta ou baixa resistividade.

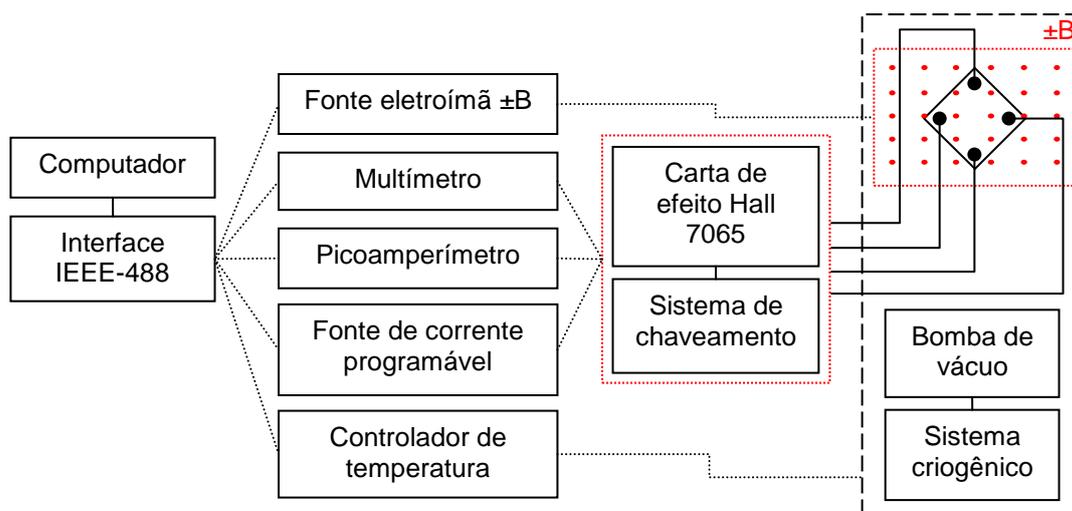


Figura 4.9 – diagrama esquemático do sistema de medição Hall. Durante a medição em função da temperatura, a amostra está contida em uma câmara a vácuo e encontra-se imersa em um campo magnético criado pelo eletroímã.

Um programa desenvolvido no LAS/INPE permite controlar os parâmetros iniciais das medições como, por exemplo, a corrente aplicada e o tempo de leitura. A partir deste programa é possível obter os valores de resistência e a curva  $I \times V$  de cada amostra, além da resistividade, concentração de portadores e mobilidade Hall para cada valor de temperatura.

### 4.3. Microscopia eletrônica de varredura

A imagem da superfície que está sendo investigada pode ser obtida por meio da utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica consiste no emprego de feixes de elétrons para a construção das imagens.

Um elétron com uma determinada energia cinética pode assumir características ondulatórias dependendo do tipo de experimento no qual ele está sendo empregado. Segundo a Equação A.14 do Apêndice B, quando ele é acelerado através de grandes tensões, seu comprimento de onda pode ser da ordem de 0,001 nm.

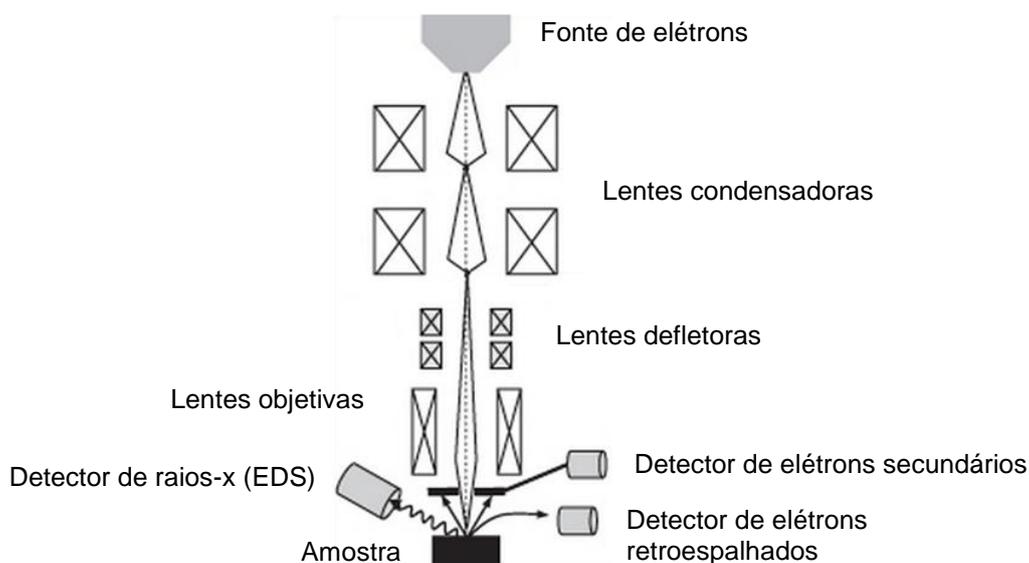


Figura 4.10 – diagrama do funcionamento do microscópio eletrônico de varredura no qual todos os componentes devem estar em vácuo. As lentes condensadoras colimam o feixe de elétrons para atingir a amostra com o menor diâmetro possível, as lentes defletoras alternam a posição do feixe e a lente objetiva o focaliza.

Isto implica que o alto poder de resolução dos microscópios eletrônicos (capacidade de ampliação maior do que 50000 vezes) tem relação direta com o tamanho das microestruturas de interesse, cujo espaçamento atômico tem a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda associado aos elétrons. Propiciando, deste modo, um maior detalhamento da superfície em comparação à microscopia óptica que utiliza radiação luminosa para construir as imagens.

Todo o equipamento, menos o computador que cria e analisa as imagens, deve estar sob vácuo, pois os elétrons envolvidos não devem perder energia devido às colisões com a atmosfera. A Figura 4.10 ilustra os principais componentes do MEV.

A maioria dos equipamentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido a uma temperatura de 2700 K, operando tipicamente com tensão de aceleração da ordem de 2 a 50 kV. As lentes eletromagnéticas são usadas para colimar o feixe criando uma "sonda de elétrons" com diâmetro menor que 5nm. Um conjunto de bobinas eletromagnéticas promove a varredura desviando a sonda por toda a área superficial da amostra que se deseja analisar. A medida que a varredura vai acontecendo, as radiações emitidas pela amostra são coletadas pelos detectores e interpretadas pelo equipamento que cria e exibe a imagem equivalente. Em cada ponto da superfície, ocorrem diversas interações entre os elétrons incidentes e os átomos da amostra.

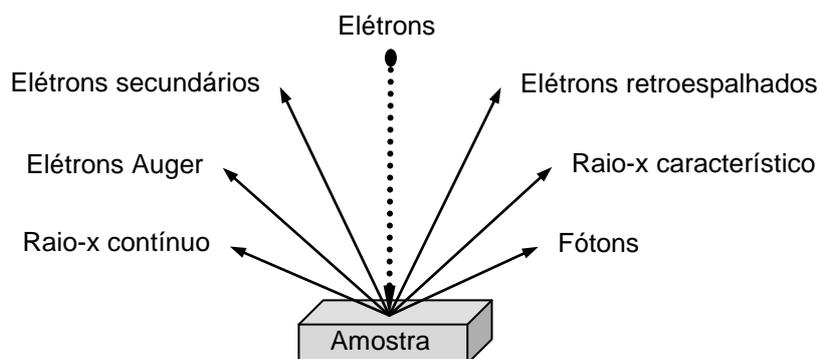


Figura 4.11 - diagrama mostrando as possíveis radiações produzidas (refletidas) devido às interações do feixe de elétrons incidente com a amostra.

Estas interações produzem diferentes tipos de sinais. A Figura 4.11 mostra os diferentes tipos de radiações que são produzidas pela interação elétron/amostra. Sendo que apenas elétrons secundários, elétrons

retroespalhados e raios-x característicos são utilizados nos MEV convencionais para criar as imagens (ROMIG, Jr., 1998; SILVA, 1997; DEDAVID, 2007).

A técnica de microanálise que utiliza os raios-x característicos é chamada de espectroscopia por dispersão de energia (ou do inglês: Energy Dispersive x-ray Spectroscopy, EDS). O sistema de detecção por EDS, funcionando em conjunto com o MEV, fornece uma curva espectral que permite a identificação semiquantitativa dos elementos químicos presentes no material. A análise dos picos de intensidade presente no espectro revela os elementos identificados conforme sua energia de geração de raios-x.

O mapeamento por imagem é outra forma de análise que pode ser obtida por EDS. Nesta técnica, os elementos químicos são identificados e localizados na imagem adquirida por MEV.

Outro modo de mapeamento pode ser feito por linha. No qual o equipamento traça uma linha em uma posição pré-determinada e realiza a análise da identificação dos elementos que estão sob esta linha. Esta técnica pode ser empregada para análise de interfaces, observando se a interface é abrupta ou difusa.

O equipamento MEV também possui um recurso de medição de comprimentos por meio de escala numérica posta sobre as estruturas de interesse na imagem. Este recurso pode ser empregado, por exemplo, para realizar a medição da espessura dos filmes depositados.

#### **4.4. Microscopia de força atômica**

A microscopia de força atômica (AFM) foi introduzida em 1986 por Binnig, Quate e Gerber (BINNIG, 1986). Neste trabalho, a técnica foi usada para revelar como ocorreu a deposição dos filmes e quais as estruturas de superfície presentes.

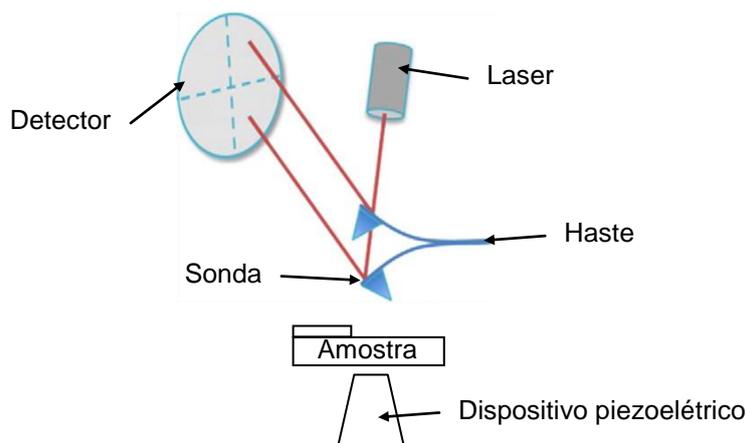


Figura 4.12 – representação esquemática dos componentes do AFM

Fonte: adaptado de Whited(2013)

Os componentes básicos do AFM, mostrados na Figura 4.12, incluem um sistema de varredura piezoelétrico, uma haste flexível na qual em uma de suas extremidades há uma sonda com ponta extremamente fina, um laser, um detector fotossensível e um sistema eletrônico responsável por montar e exibir as imagens.

A resolução atômica das imagens obtida pelo AFM deve-se à interação eletrostática entre a superfície da amostra e a sonda.

O AFM é baseado num princípio simples no qual a ponta da sonda se aproxima da superfície da amostra a ponto de sentir a repulsão coulombiana entre os seus átomos e os átomos da amostra. Esta repulsão causa uma deformação na haste que sustenta a sonda e, portanto durante a varredura, todas as variações na topografia irão causar uma variação na sua deflexão.

Os movimentos da haste flexível são monitorados pelas mudanças na posição de reflexão do laser que incide sobre a parte posterior da sonda e reflete em direção ao detector que percebe estas alterações.

Na maioria dos sistemas comerciais de AFM, a amostra fica sobre o sistema de varredura piezoelétrico que se move nos três eixos enquanto a sonda fica em uma posição fixa.

$$Ra = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^n |y_i| . \quad (4.14)$$

A Equação 4.14 descreve o cálculo do coeficiente de rugosidade Ra, onde P é o número de pontos igualmente espaçados e  $y_i$  é a distância vertical da linha principal para cada “iésimo” ponto.

As imagens obtidas por “erro de amplitude” são criadas pela diferença entre a amplitude instantânea de oscilação da sonda e o valor de ajuste da amplitude. Estas imagens destacam as alterações na altura da superfície e, portanto, revelam alguns detalhes não nítidos nas imagens convencionais.

#### **4.5. Difração de raios-x de alta resolução**

Uma onda ao incidir sobre uma fenda de dimensão menor ou da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda  $\lambda$ , irá sofrer espalhamento. A esse fenômeno dá-se o nome de difração. Quando há mais de uma fenda, ou seja, mais de um centro espalhador, as ondas resultantes do espalhamento se sobrepõem e criam padrões com máximos e mínimos de intensidade devido ao fenômeno de interferência.

Como o espaçamento entre os planos atômicos possuem dimensão comparável ao comprimento de onda dos raios-x (0,1 nm), os sólidos têm a capacidade de difratar esse tipo de onda eletromagnética. Portanto ela pode ser utilizada para investigar as propriedades estruturais dos materiais pela análise dos padrões de interferência que são criados. A difração de raios-x é uma técnica de caracterização não destrutiva que se baseia nestes princípios.

Ao irradiar um sólido, os raios-x são espalhados em várias direções. Entretanto existe uma condição para que ocorra interferência construtiva. A diferença no caminho óptico percorrido pela onda refletida por dois planos cristalinos paralelos e adjacentes é igual a  $2d_{hkl} \sin \theta_B$ , onde  $d_{hkl}$  é a distância interplanar e  $\theta_B$  é o ângulo entre o feixe incidente e o plano indexado com os índices de Miller  $hkl$  ou ângulo de Bragg. Se essa diferença for igual a um múltiplo inteiro  $n$  do comprimento de onda da radiação incidente,  $n\lambda$ , então um máximo de intensidade é observado. O mesmo é válido para todas as famílias de planos cristalinos.

Essa condição é dada pela Lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda . \quad (4.15)$$

Isto significa que para um determinado valor de  $\theta_B$  existirá um pico de intensidade correspondente a uma determinada família de planos cristalográficos.

A distância entre dois planos paralelos e adjacentes é função dos índices de Miller e do parâmetro de rede  $a$ . A Equação 4.16 expressa esta relação para redes cristalinas cúbicas,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} . \quad (4.16)$$

Quando, por exemplo, os materiais envolvidos possuem parâmetros de rede muito semelhantes, os picos de difração que aparecem na análise são muito próximos e requerem uma maior sensibilidade do equipamento para identificá-los. Variações não intencionais no comprimento de onda do raio-x emitido e na precisão do ângulo de incidência, determinam o quão sensível é o difratômetro.

Diferenciando a Lei de Bragg (Equação 4.15) é possível obter a seguinte relação:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \frac{\Delta \theta}{\tan \theta} . \quad (4.17)$$

Observa-se que o limite de variação  $\Delta d/d$  é determinado pela diferença entre a variação no comprimento de onda  $\Delta \lambda/\lambda$  e a divergência no ângulo de incidência do feixe  $\Delta \theta$  (RAPPL, 1998).

Nas estruturas dos filmes epitaxiais, as variações nas distâncias interplanares dos materiais envolvidos, são da ordem de  $10^{-5}$ . Portanto, para se resolver essas variações, os outros dois parâmetros também precisam ter a mesma ordem de grandeza. Em difratômetros convencionais a divergência do feixe incidente nunca é inferior a  $\Delta \theta = 10^{-3}$  rad, inviabilizando a análise. Difratômetros de raios-x de alta resolução possuem recursos que aumentam o seu poder de resolução para a ordem de  $10^{-5}$ , tanto em divergência angular como em dispersão espectral, permitindo assim medir os picos de difração de diversos materiais cristalinos.

O difratômetro de raios-x de alta resolução Philips X'Pert MRD, instalado no LAS/INPE, foi utilizado nesse trabalho para realizar a caracterização estrutural dos filmes crescidos. O equipamento constitui-se de um goniômetro de alta resolução equipado com dois discos ópticos para movimentos independentes de  $\omega$  e  $2\theta$  com resolução de  $0.0001^\circ$ . O porta amostra acoplado ao goniômetro permite a realização dos seguintes movimentos motorizados: translação ao longo da normal à amostra (eixo Z), permitindo ajustar a altura dela ao eixo do difratômetro; translação no plano da amostra (X/Y), que permite medidas em diferentes pontos; rotação azimutal  $\phi$  ( $360^\circ$ ), permitindo incidir o feixe de raios-x em diferentes azimutes; rotação  $\psi$  ( $\pm 90^\circ$ ), permitindo ajustar a amostra ao plano de difração ou de se fazer a incidência inclinada, dependendo da técnica.

O equipamento possui ainda uma série de módulos ópticos pré-alinhados para o feixe incidente e o difratado em aplicações de foco ponto e foco linha. A remoção e colocação dos acessórios ópticos, que já entram alinhados, são feitos facilmente, levando a uma grande versatilidade. Estes vários módulos ópticos permitem configurar o difratômetro de acordo com a aplicação desejada.

Na configuração de detector aberto (*Rocking Curve*), ilustrada na Figura 4.13, o tubo de raios-x é colocado no foco ponto e um monocromador de quatro cristais de Ge (220) é posicionado na frente do tubo (óptica primária) resultando em um feixe incidente monocromático e convergente, com dispersão espectral  $\Delta\lambda/\lambda \approx 2 \cdot 10^{-4}$  e divergência angular  $\Delta\theta = 12'' = 5,7 \cdot 10^{-5}$  rad. As medidas de *Rocking Curve*, na qual a varredura é feita em torno de  $\omega$  (ângulo entre o feixe incidente e a superfície da amostra) e o detector fixo em  $2\theta$  com uma abertura de  $1^\circ$ , são extremamente sensíveis a defeitos na rede cristalina. Os picos de difração se alargam devidos a esses defeitos e a medida de *Rocking Curve* detecta esse alargamento.

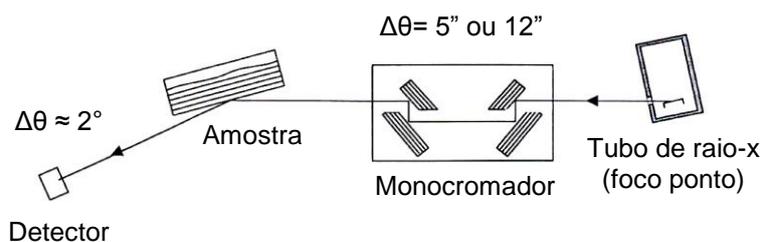


Figura 4.13 – ilustração do esquema de um difratômetro de raios-x de alta resolução na configuração de detector aberto (*Rocking Curve*) para análise de camadas epitaxiais.

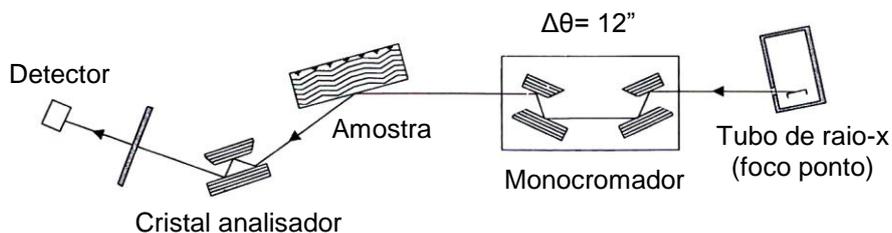


Figura 4.14 – ilustração do esquema de um difratômetro de raios X de alta resolução em configuração de triplo eixo para estudo de camadas com parâmetro de rede diferente ao do substrato.

Para melhorar ainda mais a resolução do difratômetro, pode-se colimar o feixe difratado na entrada no detector por meio de cristais analisadores. O feixe difratado pela amostra passa por um analisador de corte composto de 2 cristais de Ge (220), reduzindo a entrada do feixe difratado no detector para  $\Delta 2\theta = 12''$ . Nesta configuração, chamada de triplo eixo e ilustrada na Figura 4.14, um mapa detalhado da rede recíproca (varreduras  $\omega/2\theta$  versus varreduras  $\omega$ ) pode ser realizado em torno de uma reflexão de Bragg, fornecendo a possibilidade de se distinguir entre variações no espaçamento dos planos da rede  $\Delta d/d$  de variações na orientação (mosaicidade) da amostra.

Durante esse trabalho, as duas configurações do difratômetro de raios X detalhadas anteriormente foram utilizadas para caracterizar as amostras produzidas.

#### 4.6. Espectroscopia no infravermelho

Certos materiais são transparentes ou opacos à radiação infravermelha (IR). A capacidade de transmitir ou de absorver este tipo de radiação deve-se às estruturas eletrônicas presentes em cada tipo de material como, por exemplo, as bandas de energia ou as ligações entre átomos. Portanto, conhecer como um material reage ao infravermelho é uma maneira de caracterizá-lo.

Os espectrofotômetros são equipamentos capazes de quantificar quanto de energia as amostras podem absorver para um determinado comprimento de onda. O espectrofotômetro de transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) incide sobre a amostra uma luz infravermelha multicromática. Por meio de um interferômetro e de um modelo matemático que processa os dados colhidos, ele é capaz de identificar em qual número de onda incidente houve diminuição da intensidade do sinal após interagir com o material. Dessa maneira ele pode construir o espectro de absorção da porcentagem de absorbância em função da energia da onda (HERRES, 1984).

A energia do IR é dividida em três faixas: infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (FIR). A Figura 5.25 mostra um exemplo de espectro infravermelho obtido por FTIR na faixa do MIR.

Para análise de amostras sólidas no FTIR, o feixe de luz incidente é comumente posicionado de duas maneiras: perpendicular à superfície da amostra, ou fazendo certo ângulo de incidência. Os espectros para estes casos são apresentados em porcentagem de transmitância ou de refletância, respectivamente.

As oscilações observadas na Figura 5.25 referem-se a um fenômeno característico de filmes finos, conhecido como franjas de interferência de Fabry-Perot (HECHT 2002, KUBINYI 1996). Ela ocorre devido às múltiplas reflexões que a luz sofre na interface ar-filme e filme-substrato.

A luz refletida ou transmitida que chega ao detector sofre interferência construtiva ou destrutiva dependendo da diferença de fase das ondas constituintes. Esta diferença e, portanto o padrão das franjas depende da espessura,  $d$ , do filme, do índice de refração,  $n$ , no comprimento de onda utilizado na medição, e do ângulo de incidência,  $\theta$ , da luz sobre a camada.

Deste modo, existe uma relação matemática simples capaz de calcular a espessura do filme a partir das franjas de interferência do espectro de FTIR:

$$d = \frac{m}{2\Delta K \sqrt{\eta^2 - \sin^2 \theta}}, \quad (4.18)$$

onde  $\Delta K$  é a separação em número de onda entre mínimos ou máximos,  $m$ , das franjas de interferência observadas (HARRICK, 1971).

Outra informação que o espectro de infravermelho fornece é a energia do gap ( $E_g$ ). Experimentalmente, nos semicondutores, o valor do número de onda no qual a amostra começa a absorver a radiação incidente, está associado à largura da banda proibida do material (KITTEL, 2005, ARÉVALO, 2008).

Ou seja, quando a energia do fóton incidente é igual ou maior à energia do gap ( $E_g$ ), ele pode ser absorvido criando um par elétron-buraco. Neste processo, fótons com energia maior do que  $E_g$  excitam os elétrons da banda de valência para a banda de condução. A diferença energética entre a onda incidente e o gap ( $h\nu - E_g$ ) é dissipada como calor devido à interação dos elétrons e buracos com os fônons. Portanto, para fótons com energia maior que a energia do gap, o semicondutor é opaco. Quando o fóton tem energia menor do que  $E_g$ , ele é absorvido somente se existirem estados de energia disponíveis na banda proibida devido às impurezas ou defeitos na rede. Caso contrário, o semicondutor será transparente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSÕES

Neste capítulo, será detalhada a metodologia empregada nas caracterizações das amostras, e serão exibidos e discutidos os resultados obtidas pelos métodos descritos no Capítulo 4.

### 5.1. Determinação da espessura dos filmes

O conhecimento da espessura do filme é essencial, pois como pode ser visto na Equação 4.2, o valor da tensão Hall depende deste parâmetro. Além disso, o valor da espessura ainda pode ser relacionado com outras características estruturais da amostra, como será discutido mais adiante neste capítulo.

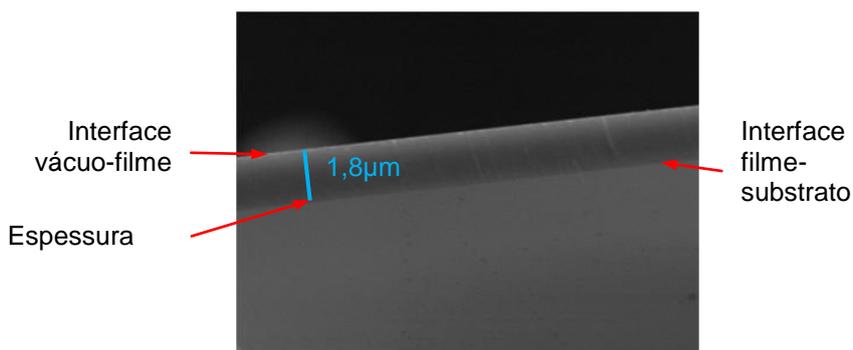


Figura 5.1 – imagem de MEV com ampliação de 10000x do perfil da amostra 14015 clivada. O traço perpendicular ao filme é a “régua” de referência do programa do microscópio para medir o tamanho da estrutura desejada.

A Figura 5.1 mostra uma micrografia feita por Microscópio Eletrônico de Varredura. Neste trabalho, a espessura dos filmes foi estimada com base em imagens ampliadas da seção transversal e com o auxílio de uma régua digital para medir a distância entre as interfaces, filme-substrato e vácuo-filme. Na Tabela 5.2 e Tabela 5.3 encontram-se todos os valores de espessura dos filmes crescidos.

Para confirmar a eficiência deste método de medição, a espessura de algumas amostras foram também avaliadas pelo espectro de transmitância, Seção 4.6.

Tabela 5.1 – valores de espessura medidos por MEV e por FTIR

ID	Espessura ( $\mu\text{m}$ )			
	MEV	FTIR	Média	$\sigma$
14011	2,4	2,7	2,6	0,2
14014	2,3	2,6	2,5	0,1
14017	2,8	3,2	3,0	0,2
14024	3,4	3,6	3,5	0,1
14025	3,3	3,5	3,4	0,1
14026	3,0	3,3	3,2	0,2
14027	3,3	3,3	3,3	0,0

Levando-se em consideração o desvio padrão  $\sigma$  ( $\leq 0,2$ ), calculado com base na diferença nos valores da espessura dos filmes, medidos pela imagem de MEV e pelo espectro de transmitância, Tabela 5.1, o método usado é satisfatório.

## 5.2. Filmes de PbTe sem dopante extrínseco

Antes de iniciar o crescimento da série de amostras de  $\text{PbTe}:\text{CaF}_2$ , com diferentes concentrações de dopante, foram crescidas amostras de PbTe, sem a adição do  $\text{CaF}_2$ , a fim de encontrar uma amostra padrão, que servisse de referência para o estudo, e dessa maneira determinar as temperaturas de trabalho das fontes e do substrato.

Conforme mencionado no Capítulo 2, o tipo de portador de carga nos filmes de PbTe pode ser controlado pelo desvio da estequiometria. A carga com o composto telureto de chumbo, usada neste trabalho, é rica em Pb ( $\text{Pb}_{0.505}\text{Te}_{0.495}$ ). Por este motivo, para se ter filmes do tipo-p, há que se oferecer um fluxo adicional de telúrio simultâneo com a sublimação do PbTe.

A Tabela 5.2 mostra os valores dos parâmetros de crescimento e os resultados colhidos das caracterizações da série de filmes de PbTe.

Os valores iniciais utilizados no crescimento da série foram baseados no histórico de operação do equipamento de MBE.

Após algumas avaliações, com diferentes temperaturas no substrato, nas fontes e duração da deposição, escolheu-se a amostra 14011 para servir de referência para o estudo com a dopagem. Com base nos trabalhos realizados por Springholz, 1994 (FWHM = 111" a 130", conc. = 1,1 a  $2,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , mob. = 2,1 a  $2,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , ambos para amostras tipo-n medidos a 77K) e por Mengui, 2010 (FWHM =", conc.  $\approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , mob.  $\approx 1 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , ambas para amostras do tipo-p medidas a 77K), a amostra 14011, apresenta bom grau de ordenação, ou cristalinidade, 103,5" a temperatura ambiente, e bons valores de concentração de portadores,  $1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , e mobilidade,  $6,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , ambos medidos a 77K (SPRINGHOLZ, 1994; MENGUI, 2010).

Contudo as outras amostras desta série também apresentaram valores que também as qualificariam como a amostra de referência.



Figura 5.2 – foto das amostras imediatamente após a deposição. Além das amostras, a imagem também expõe uma parte da superfície do porta substrato, de molibdênio, na qual pode-se ver diferentes tonalidades de cinza, originada pela solução de índio-gálio espalhada, de modo não uniforme, pelo tempo de uso.

Portanto, para a série de filmes de telureto de chumbo dopados com fluoreto de cálcio, os parâmetros de crescimento foram os mesmos utilizados no crescimento da amostra 14011, excetuando-se a oferta de  $\text{CaF}_2$ . A temperatura do substrato, da fonte de PbTe e das fontes de Te1 e Te2 permaneceram fixas em 215, 649, 294 e 295°C, respectivamente.

A título de ilustração, a Figura 5.2 mostra uma parte da superfície do porta substrato e duas amostras, uma ao centro e outra na lateral, como descrito na Seção 5.1, logo após o crescimento.

### **5.3. Filmes de PbTe dopados com $\text{CaF}_2$**

Após conseguir a amostra desejada de PbTe, que serviu de base de comparação para avaliar possíveis mudanças nas propriedades elétricas deste composto, quando dopado com  $\text{CaF}_2$ , iniciou-se o crescimento sequencial da série de amostras de PbTe: $\text{CaF}_2$ . A Tabela 5.3 mostra a série completa, com diferentes ofertas de  $\text{CaF}_2$ , cuja temperatura da fonte variou de 500 a 1250°C.

Instantes antes do início a deposição do filme epitaxial, para todas as fontes, com exceção do  $\text{CaF}_2$ , duas leituras de fluxo consecutivas iguais, ou muito próximas, foram realizadas. Entretanto, a medição do fluxo do fluoreto de cálcio não apresentou variação consistente de elevação na temperatura. Talvez isso aconteça pela alta reatividade desse composto que desestabiliza a pressão residual da câmara nas imediações do medidor. Por cautela, os ensaios de medição do  $\text{CaF}_2$ , antes e depois do crescimento, expuseram por tempo reduzido o medidor de pressão ao fluxo. Também, possivelmente, pela mesma razão a leitura de fluxo das outras fontes, em uso, se mostraram instáveis e aparentemente afetados com a oferta crescente de  $\text{CaF}_2$ . A par deste fato, não se conhece a razão nominal entre os fluxos, mas, com certeza, a oferta relativa, maior ou menor, de dopante diretamente associada à temperatura de trabalho da fonte.

Como mencionado no parágrafo anterior, pode ser visto na Tabela 5.3 que o fluxo medido de PbTe apresentou algumas pequenas variações, apesar da

temperatura da fonte ter se mantido fixa em 649°C. Como observado na Figura 5.3, estas flutuações podem também estar relacionadas ao acúmulo parcial da liga na “boca” da fonte, formando uma pequena placa que obstrui a sublimação plena do material. A leitura no medidor, por vezes, mostrou-se sensível à formação, que foi corroborada pelo aumento, não intencional, da espessura do filme. Porém, em alguns experimentos, por exemplo, 14018; 14019; 14030, entre outros crescimentos, a variação no fluxo não se mostrou coerente com a espessura do filme.

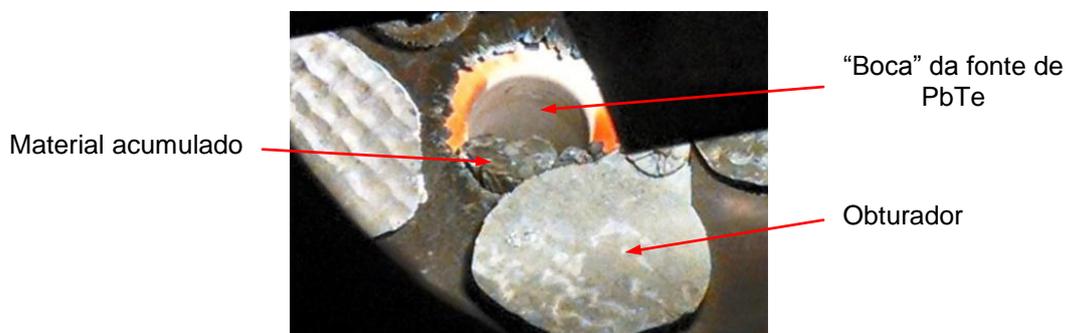


Figura 5.3 – foto ilustrando a obstrução parcial da fonte de PbTe que pode ter influenciado na variação do fluxo e, portanto, na espessura do filme.

Tabela 5.2 – parâmetros de crescimento, pressão equivalente do feixe (BEP) e dados das caracterizações dos filmes de PbTe sem dopante extrínseco: largura a meia altura (FWHM) da varredura  $\omega$  em torno do pico de Bragg (222) do PbTe; espessura  $d$  do filme medida por MEV; resistividade  $\rho$ , concentração de portadores e mobilidade  $\mu$  obtidos por medidas de resistividade e de efeito Hall a 300 e a 77K. Todas as amostras desta série apresentaram caráter eletrônico tipo-p.

ID	Crescimento								FWHM (")	d ( $\mu\text{m}$ )	Medições Hall					
	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )				Duração (h)	BEP (Torr)					300K			77K		
	Subs.	PbTe	Te1	Te2		PbTe (1E-6)	Te1 (1E-8)	Te2 (1E-8)			$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ ) (1E-2)	Conc. ( $\text{cm}^{-3}$ ) (1E17)	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) (1E2)	$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ ) (1E-3)	Conc. ( $\text{cm}^{-3}$ ) (1E17)	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) (1E3)
14003	220	649	294	295	2,0	2,5	4,9	3,3	130,4	2,4	6,1	3,2	3,2	4,4	2,7	5,2
14004	220	649	294	300	2,0	2,5	5,1	4,6	114,3	2,3	4,7	4,4	3,0	3,7	2,9	5,7
14005	215	649	292	290	2,0	2,5	4,9	2,6	127,7	2,4	5,2	3,6	3,4	4,0	2,8	5,5
14006	300	649	292	290	2,0	2,3	4,5	2,7	94,4	2,4	6,7	9,1	1,0	8,8	2,5	2,8
14007	215	654	292	290	2,5	2,5	4,3	2,8	100,9	3,2	6,1	3,5	2,9	7,0	2,6	3,4
14008	215	654	290	290	2,5	2,4	4,0	2,8	130,6	3,2	4,9	3,3	3,9	2,8	3,1	7,2
14009	230	654	292	290	2,5	2,8	4,8	3,2	159,7	3,2	6,6	3,2	3,4	4,6	2,4	5,6
14010	215	649	286	290	2,5	2,3	3,5	2,8	160,9	2,5	4,7	3,8	3,5	4,5	2,6	5,3
14011	215	649	294	295	2,5	2,2	5,4	3,8	103,5	2,4	6,8	3,0	3,0	0,5	1,8	6,8

Tabela 5.3– parâmetros de crescimento, pressão equivalente do feixe e dados das caracterizações estruturais dos filmes de PbTe:CaF<sub>2</sub>: taxa de crescimento; espessura d do filme medida por MEV;largura a meia altura (FWHM) da varredura ω em torno do pico de Bragg (222) do PbTe e rugosidade média Ra obtida por AFM.

ID	Temp. (°C)	BEP (Torr)			Taxa (Å/s)	d (μm)	FWHM (")	Ra (nm) (3x3μm)
	CaF <sub>2</sub>	PbTe (1·10 <sup>-6</sup> )	Te1 (1·10 <sup>-8</sup> )	Te2 (1·10 <sup>-8</sup> )				
14011	0	2,2	5,4	3,8	2,7	2,4	103,5	11,6
14012	500	2,2	5,6	4,2	2,7	2,4	77,6	
14014	570	2,1	5,8	4,5	2,6	2,3	149,3	9,4
14015	590	1,6	5,9	4,4	2,0	1,8	79,2	9,8
14017	610	2,5	6,0	4,7	3,1	2,8	104,4	1,7
14018	630	2,0	6,1	4,3	2,8	2,5	100,8	0,6
14019	650	1,9	6,0	4,4	2,7	2,4		2,6
14021	700	2,9	5,8	4,6	3,8	3,4	83,9	2,8
14028	750	2,3	6,3	4,6	3,1	2,8	50,8	
14030	800	2,2	6,5	4,7	2,9	2,6	86,0	
14031	900	3,5	6,7	5,2	3,7	3,3	73,4	
14024	1010	2,9	6,7	6,1	3,8	3,4	174,2	0,9
14025	1060	2,8	8,3	6,2	3,7	3,3	233,3	6,0
14026	1150	2,7	8,2	7,0	3,3	3,0	405,4	7,2
14027	1250	2,5	8,5	9,2	3,7	3,3	599,8	7,6

### 5.3.1. Modos de crescimento

Durante o crescimento das amostras, não há como visualizar a deposição do filme epitaxial. Entretanto, a técnica de RHEED, descrita no Capítulo 4.1, permite o monitoramento, em tempo real, do filme em crescimento.

O canhão de elétrons, instalado na câmara principal, no flange oposto à tela fluorescente, foi ajustado em 1,45 A, no filamento, e tensão de 16,0 kV.

Os padrões de RHEED exibidos na tela estão de acordo com o esquema mostrado na Figura 5.4.

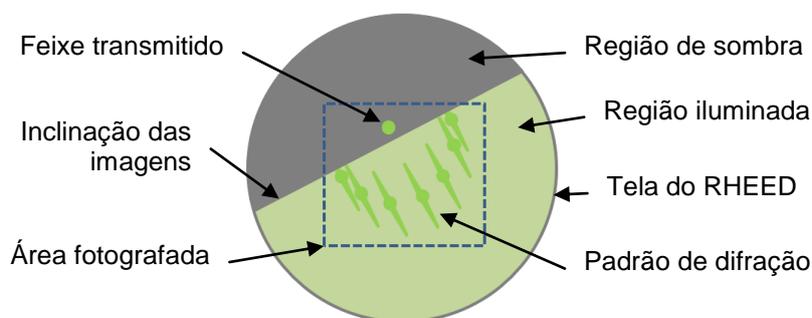


Figura 5.4 – esquema das imagens produzidas por RHEED.

Um exemplo da evolução temporal dos padrões de crescimento é mostrado na Figura 5.5.

Antes de iniciar a deposição, o padrão de difração, formado pelo substrato, Figura 5.5a, é o característico de uma superfície plana monocristalina. Entretanto, observou-se, em alguns azimutes, que o padrão de difração do BaF<sub>2</sub> apresenta-se sobreposto, indicando, talvez, a presença de lâminas de substrato com espessuras próximas, porém não iguais. Contudo, o mesmo padrão pode ser devido à imperfeição na estrutura do BaF<sub>2</sub>, do tipo desvio de pequeno ângulo. Os padrões de RHEED para a superfície do BaF<sub>2</sub>, após a limpeza térmica, mostra uma superfície com alto grau de perfeição estrutural, evidenciado pelos pontos de difração arranjados no semicírculo de Laue de ordem zero (Apêndice B). Este padrão é observado apenas para superfícies planas bem organizadas, como ilustrado na Figura 4.4a. As linhas de

Kikuchitambém evidenciam a alta perfeição cristalina do substrato (SPRINGHOLZ, 1994).

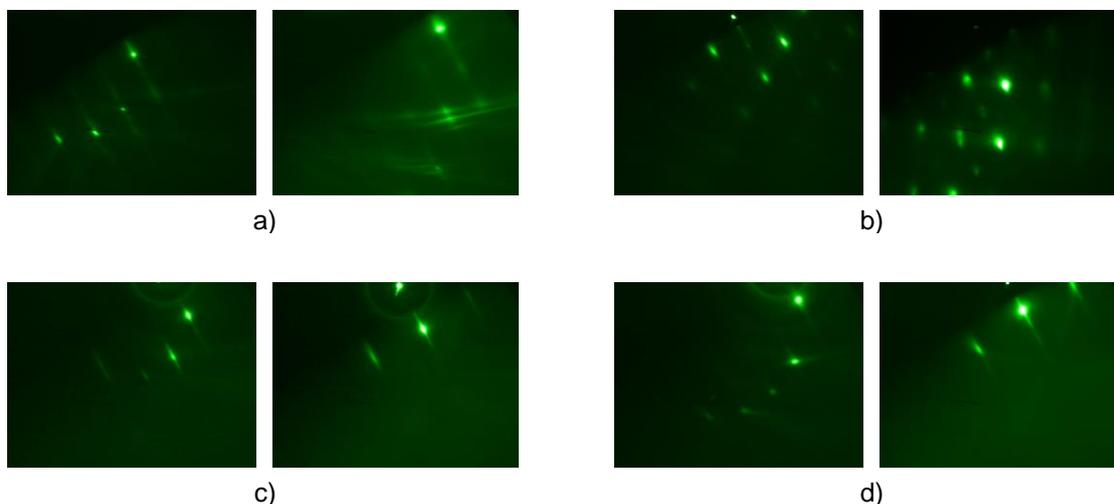


Figura 5.5 – imagens de padrões de RHEED da amostra 14015 com a) 0, b) 0,5, c) 7,5 e d) 150 minutos de crescimento.

Imediatamente após a abertura dos obturadores, o material sublimado tenta a nuclear, iniciando um crescimento tridimensional (modo de crescimento Volmer-Weber). Isto pode ser comprovado pelo padrão de uma superfície com ilhas observado na Figura 5.5b, característico de uma superfície rugosa, como mostrado na Figura 4.4c.

Após cerca de 7,5 minutos (Figura 5.5c), o padrão de difração mudou, para um cenário de pontos alongados. Este padrão sugere o assentamento de crescimento bidimensional, devido à coalescência das ilhas, com tendência ao crescimento do tipo camada a camada (modo Frank-van der Merwe), característico de uma superfície plana, mas com degraus, como ilustrado na Figura 4.4d. Considerando a taxa de crescimento de  $2,0 \text{ \AA/s}$ , da amostra 14015 do exemplo da Figura 5.5, a coalescência das ilhas teve início quando o filme estava com a espessura de aproximadamente  $900 \text{ \AA}$ . O alongamento dos pontos de difração indica a presença de alguma desordem na superfície.

O mesmo padrão de difração da Figura 5.5c foi observado até final do crescimento, Figura 5.5d.

A transição do modo tridimensional para o bidimensional foi também observado para as demais amostras, com exceção das três últimas da série, quando a fonte de  $\text{CaF}_2$  funcionou com temperatura maior ou igual a  $1060^\circ\text{C}$ .

A grande oferta de  $\text{CaF}_2$  não permitiu que o crescimento bidimensional se estabelecesse. Nas amostras 14025 e 14026, além do padrão de crescimento em ilhas, observou-se a sobreposição de listras finas e tênues, em alguns azimutes, indicando a possível formação de pequenos platôs. Na amostra 14027, o padrão das listras é menos acentuado e permanece inalterado até o fim da deposição. A Figura 5.6 mostra os padrões de difração das amostras 14026 e 14027 no final do crescimento.

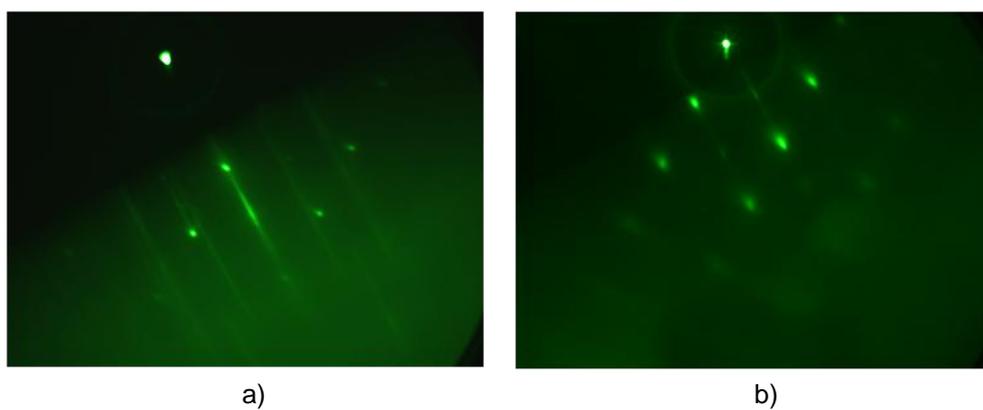


Figura 5.6 – imagens de RHEED da amostra a) 14026 na qual pode-se observar as listras sobrepondo os pontos do padrão de crescimento em ilhas. Este padrão também é observado na amostra b) 14027.

As imagens da superfície das amostras feitas por Microscopia de Força Atômica após o crescimento, apresentadas na sequência desse Capítulo, corroboram com as informações obtidas dos padrões de RHEED.

### 5.3.2. Morfologia da superfície

Como enfatizado, as imagens de RHEED servem para informar, em tempo real, o modo de crescimento dos filmes. Contudo, para avaliar com mais detalhes a morfologia da superfície das amostras, fez-se uso de imagens de AFM (Seção 4.4). O microscópio utilizado foi o *VeecoNanoscope V* instalado no LAS/INPE, e as imagens foram feitas no modo contato intermitente (*TappingMode*).

Destas análises, algumas pequenas lacunas ou vazios, de formato triangular, originados pela ocorrência de discordâncias, devido à diferença no parâmetro de rede e no coeficiente de expansão térmica entre os materiais, substrato e filme, puderam ser observados na imagem da Figura 5.7a sobre a superfície da amostra 14015. As amostras 14011, 14012 e 14014 também apresentaram esta característica.

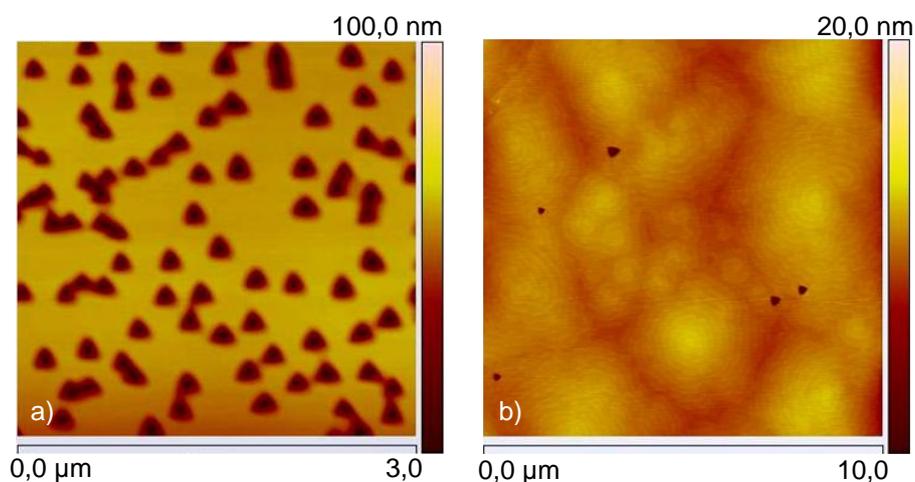


Figura 5.7 – a) imagem de AFM da amostra 14015 na qual pode ser observado a alta concentração de discordâncias que causam a presença das lacunas de formato triangular. E b) imagem da amostra 14024 na qual pode ver a diminuição das discordâncias devido ao aumento da espessura.

A região onde aparecem as formações triangulares é provavelmente um local onde há maior concentração de discordâncias ao redor dos átomos de Pb. Esta região inibe o deslocamento das discordâncias e logo, impede o crescimento lateral das camadas nestes locais. De modo que para as amostras que

apresentaram este tipo de morfologia, a superfície do filme não está totalmente coalescida (ZHANG, 2011).

Entretanto, como revelado pelos padrões das imagens de RHEED (Figura 5.5d), estas amostras também apresentaram um crescimento bidimensional, composto por uma superfície lisa com degraus. Na Figura 5.8 pode-se observar que os degraus surgem entre os vazios.

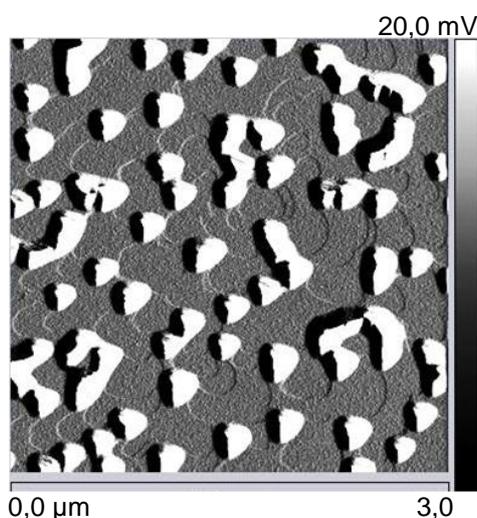


Figura 5.8 – imagem de AFM obtida por “erro de amplitude” da amostra 14014. É possível observar a alta densidade de lacunas como conseqüências da alta concentração de discordâncias. Entre duas discordâncias há um degrau do crescimento bidimensional do filme.

Contudo, conforme mais material é depositado, ou seja, conforme a espessura do filme aumenta, a densidade de discordâncias diminui. A Figura 5.7b mostra a imagem da amostra 14024 ( $d = 3,4 \mu\text{m}$ ), na qual pode-se observar a diminuição expressiva dos defeitos.

A expansão dos degraus promove o deslocamento das discordâncias em “parafuso”, fazendo com que elas ganhem mobilidade, e se aproximem uma das outras, até o momento em que se encontram e uma discordância é “aniquilada”. A medida que a espessura do filme aumenta, este processo reduz, gradativamente, a densidade de discordâncias (SPRINGHOLZ, 1996).

Por este motivo, foi constatado que a maior densidade de discordâncias está presentes nas amostras com espessura abaixo de  $2,5 \mu\text{m}$ . A superfície das amostras com espessura maior do que este valor tem a morfologia dominada por degraus, como pode ser visto na Figura 5.9. As amostras 14017 a 14024 e 14028 a 14031 apresentaram morfologia semelhante.

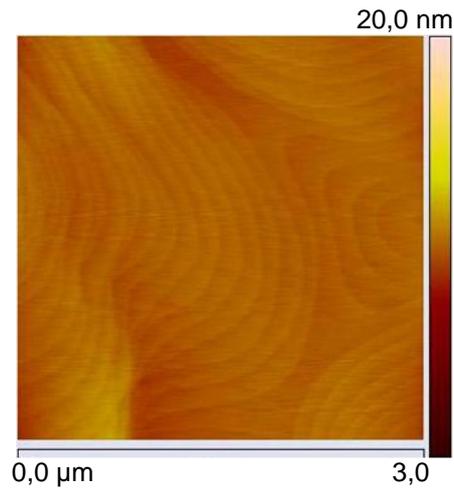


Figura 5.9 – imagem de AFM da amostra 14017 na qual pode-se observar os degraus do crescimento bidimensional.

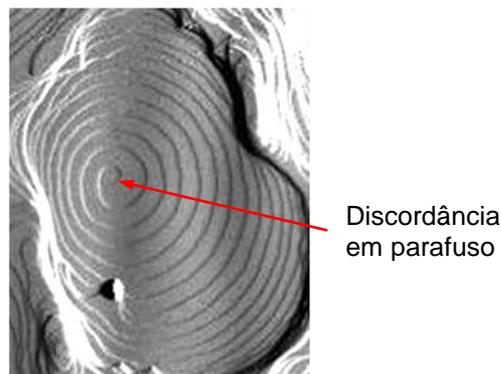


Figura 5.10 – exemplo da imagem de AFM, obtida por “erro de amplitude”, de uma região de crescimento em espiral da amostra 14019.

Em suma, estes degraus são conseqüência da formação das discordâncias em parafuso criadas pela relaxação da camada de PbTe, que de início cresce tensionada sobre  $\text{BaF}_2$ , Figura 5.10. Cada degrau tem a espessura de uma

monocamada atômica, na qual a sua extremidade termina em uma discordância em parafuso.

No processo de crescimento, conforme os átomos são depositados, eles se acomodam preferencialmente na região entre os degraus por terem energia favorável a sua ligação. Logo, cada degrau da espiral tende a crescer lateralmente.

Porém, a grande oferta de  $\text{CaF}_2$  nas amostras 14025, 14026 e 14027 não foi favorável ao crescimento bidimensional. Na Figura 5.11 pode-se observar a presença de pequenos aglomerados, sendo que na imagem da direita, dentro dos grãos ainda pode-se observar outras estruturas.

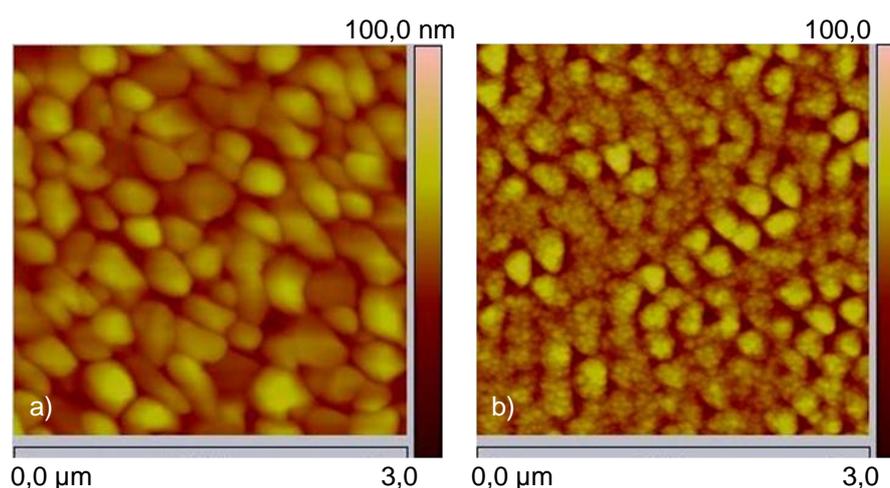


Figura 5.11 – imagens de AFM das amostras a)14025 e b) 14027 nas quais pode-se observar a presença de aglomerados e a ausência de degraus devido a grande oferta de  $\text{CaF}_2$ . Em b) pode-se observar que a rugosidade é maior do que na amostra 14025.

Por causa destes aglomerados, a superfície manteve-se rugosa nestas amostras. Como visto pelas imagens de RHEED na Figura 5.6, e agora confirmado pela imagem de AFM, o crescimento ocorreu em ilhas, ou tridimensionalmente.

Como foram encontradas morfologias distintas na série, pode-se tentar relacionar o coeficiente de rugosidade Ra com a temperatura da fonte de fluoreto, Figura 5.12, e com a espessura das amostras, Figura 5.13.

As amostras com elevada densidade de discordâncias foram as que apresentaram maior rugosidade, seguida pelas amostras com alta concentração de  $\text{CaF}_2$ . As amostras nas quais a morfologia foi dominada pela presença dos degraus, foram as que obtiveram menor rugosidade.

A baixa concentração de dopante ( $T \leq 1010^\circ\text{C}$ ) não influenciou na morfologia das amostras, apenas a espessura do filme mostrou ser significativa para a rugosidade. Entretanto, as altas concentrações de  $\text{CaF}_2$  ( $T > 1010^\circ\text{C}$ ) não permitiu que o crescimento ocorresse de modo bidimensional e, portanto, as imagens de AFM destas amostras não exibiram a presença dos degraus.

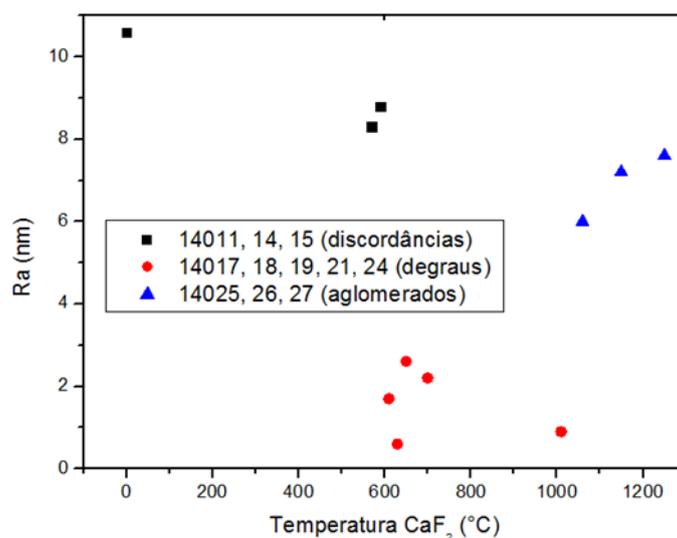


Figura 5.12 – gráfico do coeficiente de rugosidade Ra, obtido da imagem de AFM de  $3 \times 3 \mu\text{m}$ , em função da temperatura da fonte de  $\text{CaF}_2$ . Os pontos pretos referem-se à morfologia dominada por alta densidade de discordância, os vermelhos por degraus e os azuis por aglomerados.

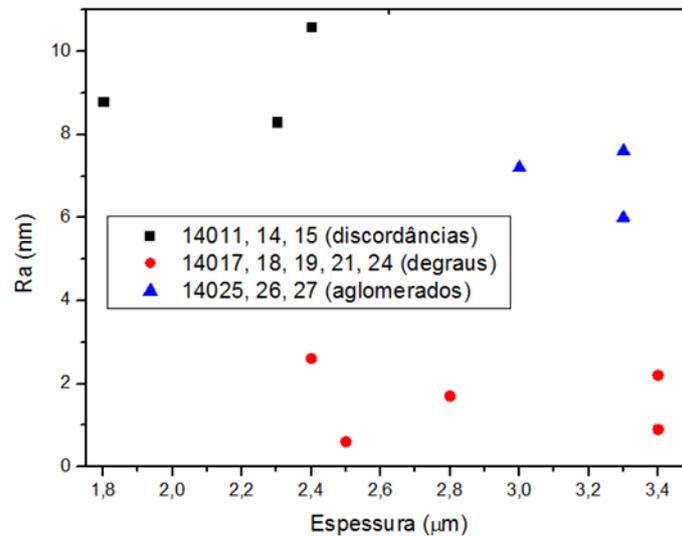


Figura 5.13 – gráfico do coeficiente de rugosidade Ra, obtido da imagem de AFM de 3x3 μm, em função da espessura das amostras. Os pontos pretos referem-se à morfologia dominada por alta densidade de discordância, os vermelhos por degraus e os azuis por aglomerados.

Dessa maneira pode-se concluir que apenas a grande oferta de material dopante ( $T > 1010^{\circ}\text{C}$ ) influenciou de modo significativo na morfologia da superfície das amostras, aumentando a sua rugosidade.

### 5.3.3. Caracterização estrutural por difração de raios-x

A presença de defeitos na estrutura cristalina do material é revelada pelo alargamento do pico de *Rocking Curve*. A fim de investigar como o  $\text{CaF}_2$  afetou a rede do  $\text{PbTe}$ , foram feitas varreduras  $\omega$  em torno da reflexão de Bragg (222) (pico mais intenso) para avaliar se a largura a meia altura (FWHM) foi alterada devido a presença do dopante.

A Tabela 5.3 mostra todos os valores encontrados das medições de FWHM. A Figura 5.14 mostra a variação da largura a meia altura, da série de amostras, em função da temperatura da fonte de  $\text{CaF}_2$ .

Os valores medidos para as amostras com oferta de  $\text{CaF}_2$  abaixo de  $900^{\circ}\text{C}$ , flutuou entre valores próximos ao da amostra padrão, aproximadamente  $103''$ .

Mostrando que a presença do fluoreto não afetou significativamente a qualidade cristalina do filme.

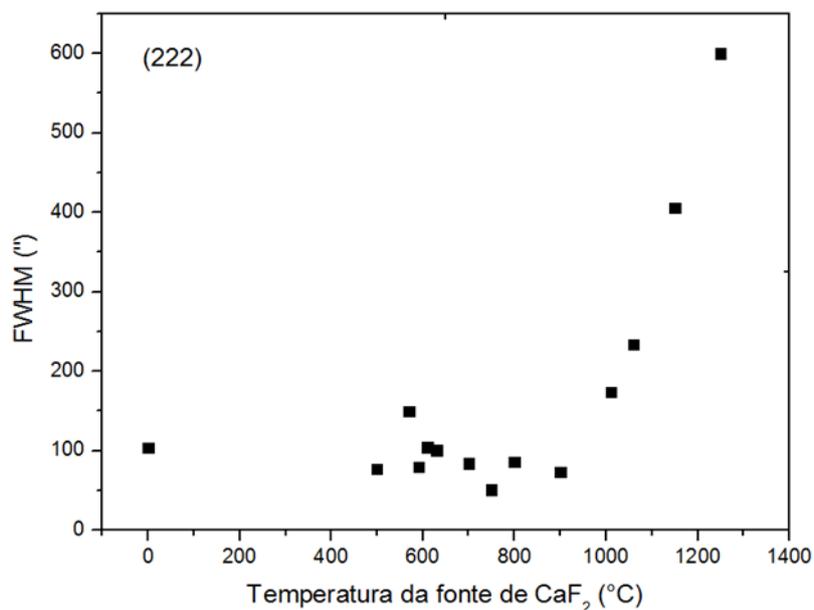


Figura 5.14 – gráfico da largura a meia altura do pico de Bragg (222) obtido por *Rocking Curve* em função da temperatura da fonte de CaF<sub>2</sub>.

Entretanto, a partir da amostra 14024, temperatura de trabalho da fonte de fluoreto acima de 1010°C, a FWHM passa a aumentar expressivamente. Isto mostra que a grande oferta de CaF<sub>2</sub> pode ter causado defeitos na rede que prejudicaram a qualidade cristalina dos filmes. Os aglomerados vistos nas imagens de AFM (Figura 5.13) reforçaram esta afirmação.

Para determinar se o fluoreto causou alguma tensão na rede do PbTe, realizou-se varreduras  $\omega$ -2 $\theta$  em torno da reflexão de Bragg (222) na extensão do pico do filme e do substrato.

A Figura 5.15 mostra um exemplo do espectro de difração no qual pode ser visto claramente o pico do PbTe e do BaF<sub>2</sub> próximo de 24 e 25°, respectivamente.

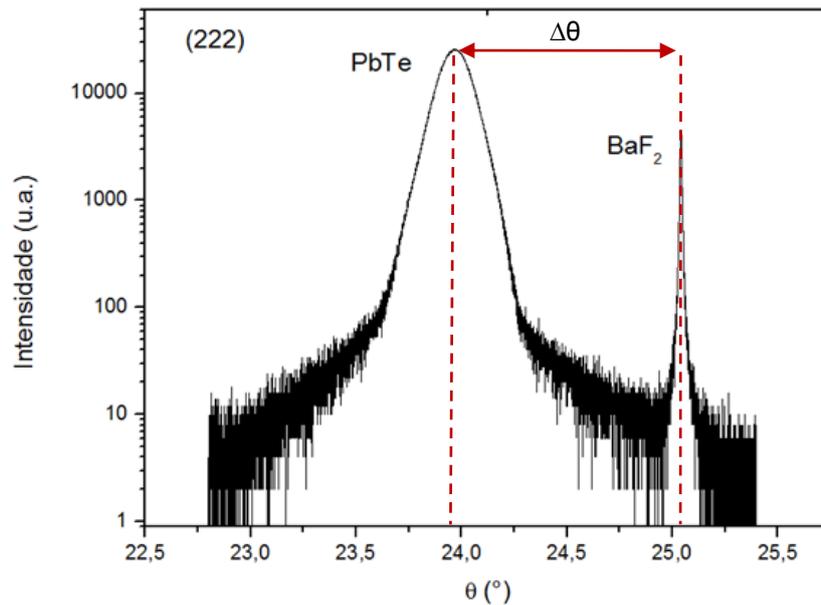


Figura 5.15 – gráfico da varredura  $\omega$ - $2\theta$  em torno do pico de Bragg (222) da amostra 14027.

Tendo como referência a posição do pico teórico do substrato  $\theta_{\text{BaF}_2\text{Teórico}}$  em determinada reflexão de Bragg, por exemplo a (222), e conhecendo por meio do espectro de difração a separação angular  $\Delta\theta$  entre os picos, o valor da posição do pico do filme depositado  $\theta_{\text{filme}}$  pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\theta_{\text{filme}} = \theta_{\text{BaF}_2\text{Teórico}} - \Delta\theta . \quad (5.1)$$

A posição angular do filme é a posição do ângulo de Bragg e, portanto a Equação 4.15 e a Equação 4.16 podem ser utilizadas para obter a seguinte relação:

$$a_{\text{filme}} = \frac{n\lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta_{\text{filme}}} , \quad (5.2)$$

onde  $a_{\text{filme}}$  é o parâmetro de rede do filme depositado.

Por exemplo, para a amostra 14011, os valores foram calculados da seguinte maneira:

$$\theta_{\text{filme}} = 25,4921 - 1,0950 = 24,3971^\circ ;$$

$$a_{\text{filme}} = \frac{1 \cdot 1,5406 \cdot \sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2}}{2 \sin 24,3971} = \frac{2,6684}{\sin 24,3971} = 6,4601 \text{ \AA} .$$

A Tabela 5.4 mostra que os valores encontrados são muito próximos ao valor tabelado do PbTe volumétrico, 6,462 Å, revelando que o fluoreto não causou nenhuma tensão ao filme apesar da largura a meia altura ter aumentado.

Destes resultados, pode-se inferir que todos os filmes possuem espessura maior do que a espessura crítica para o caso do PbTe crescido sobre BaF<sub>2</sub>. Ou seja, todas as amostras estão relaxadas e, portanto não possuem nenhuma alteração no parâmetro de rede devido à tensão causada pelo descasamento entre os parâmetros de rede do filme e do substrato. Com exceção da amostra 14027 que, possivelmente por possuir a maior concentração de CaF<sub>2</sub>, apresentou um maior desvio em comparação com as outras.

Tabela 5.4 – valores angulares utilizados para calcular o parâmetro de rede  $a_{\text{filme}}$  dos filmes de PbTe:CaF<sub>2</sub>.

ID	$\theta$ (222) (°)		$\Delta\theta$ (°)	$\theta_{\text{filme}}$ (°)	$a_{\text{filme}}$ (Å)	Erro (%)
	PbTe	BaF <sub>2</sub>				
14011	24,3778	25,4727	1,0950	24,3971	6,460	0,03
14014	24,3225	25,4169	1,0944	24,3977	6,460	0,03
14016	24,4015	25,5129	1,1113	24,3808	6,464	0,03
14024	24,4666	25,5576	1,0909	24,4012	6,459	0,05
14025	24,1286	25,2418	1,1131	24,3790	6,465	0,04
14026	24,0735	25,1677	1,0941	24,3980	6,460	0,03
14027	23,9712	25,0402	1,0690	24,4231	6,454	0,13

Para se certificar que a constante de rede não sofreu alterações, foram realizadas em algumas amostras varreduras  $\omega$ -2 $\theta$  que abrangesse as reflexões

de Bragg (111), (222) e (333), como mostrado na Figura 5.16 para a amostra 14011, a fim de se calcular o parâmetro de rede médio,  $a_{\text{médio}}$ , do filme:

$$a_{\text{médio}} = \frac{(a_{(111)} + a_{(222)} + a_{(333)})}{3} . \quad (5.3)$$

Para calcular o  $a_{(111)}$ , o  $a_{(222)}$  e o  $a_{(333)}$ , foi utilizado o mesmo procedimento usado para calcular o  $a_{\text{filme}}$  descrito anteriormente, sendo que os valores utilizados para a posição do pico do  $\text{BaF}_2$  são os contidos na Tabela 5.5.

Tabela 5 5 – valores teóricos da posição do pico do  $\text{BaF}_2$  das reflexões de Bragg dos planos (111), (222) e (333).

$\theta$ (111) (°)	$\theta$ (222) (°)	$\theta$ (333) (°)
12,4269	25,4921	40,2092

Os resultados apresentados na Tabela 5.6 mostram que os valores de  $a_{\text{médio}}$ , calculado pela Equação 5.3, possuem um valor muito próximo ao valor tabelado do  $\text{PbTe}$  volumétrico. Confirmando que o  $\text{CaF}_2$  não causou alterações ao parâmetro de rede do filme. E novamente a exceção foi a amostra 14027.

Das varreduras  $\omega$ - $2\theta$ , um resultado inesperado foi a presença de um terceiro pico após o pico do  $\text{BaF}_2$  nas amostras 14025, 14026 e 14027, como pode ser visto no gráfico da Figura 5.17 para a amostra 14025.

De acordo com os valores encontrados para o parâmetro de rede deste terceiro pico, exibidos na Tabela 5.6, pode-se inferir que ele está associado ao  $\text{CaF}_2$ , pois o valor médio calculado, 5,6 Å, está muito próximo ao valor tabelado, 5,464 Å (SUELA, 2011).

Este resultado mostra que os aglomerados observados nas imagens de AFM, das amostras nas quais se ofereceu uma grande quantidade de fluoreto (Figura 5.13), possuem uma nítida fase de condensados de  $\text{CaF}_2$ .

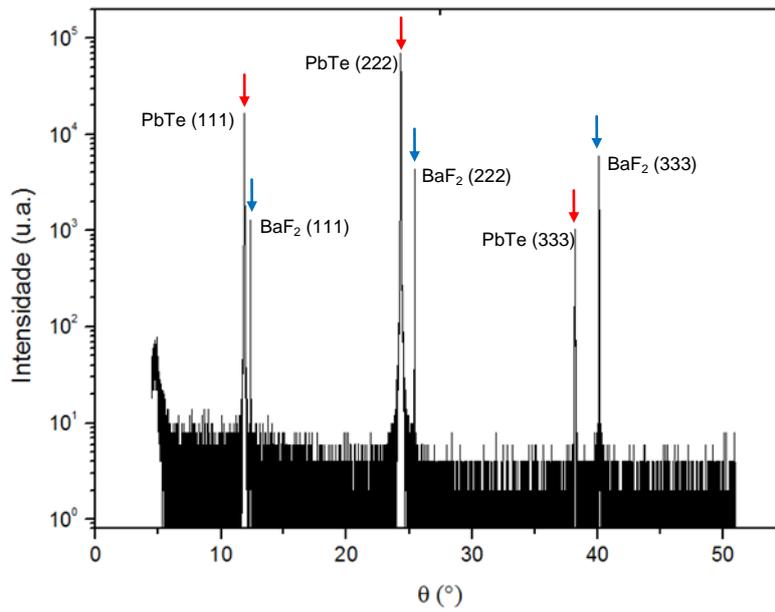


Figura 5.16 – gráfico da varredura  $\omega$ - $2\theta$  da amostra 14011. É possível observar os picos de Bragg (111), (222) e (333) do PbTe e do BaF<sub>2</sub>.

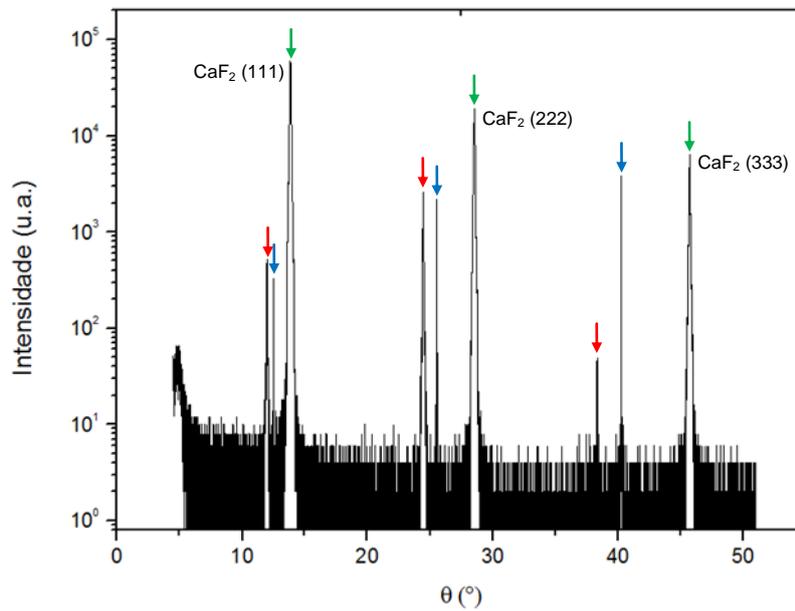


Figura 5.17 - gráfico da varredura  $\omega$ - $2\theta$  da amostra 14025. É possível observar que nas reflexões de Bragg há a presença de um terceiro pico (assinalado pela seta verde) devido ao CaF<sub>2</sub>.

Tabela 5.6 – valores angulares dos picos de difração (111), (222) e (333) do substrato de BaF<sub>2</sub>, do filme de PbTe e dos condensados de CaF<sub>2</sub>, usados para calcular o parâmetro de rede médio do PbTe e do condensado de CaF<sub>2</sub>.

ID	θ (111) (°)			θ (222) (°)			θ (333) (°)			a <sub>médio</sub> (Å)	a <sub>CaF<sub>2</sub></sub> (Å)
	PbTe	BaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	PbTe	BaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	PbTe	BaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>		
14011	11,85	12,35	-	24,32	25,42	-	38,21	40,13	-	6,46	-
14024	12,39	12,89	-	24,85	25,95	-	38,74	40,67	-	6,46	-
14025	11,99	12,49	13,86	24,45	25,55	28,54	38,34	40,27	45,73	6,46	5,60
14026	11,39	11,88	13,26	23,83	24,93	27,94	37,72	39,65	45,12	6,46	5,59
14027	12,32	12,81	14,18	24,80	25,88	28,88	38,70	40,59	46,07	6,45	5,59

#### 5.3.4. Caracterização elétrica

Após ter avaliado a estrutura dos filmes de PbTe:CaF<sub>2</sub>, a próxima etapa do estudo foi investigar quais as consequências nas propriedades elétricas do filme, mais precisamente nas medidas de resistividade e de efeito Hall.

Para avaliar o comportamento do material em função da temperatura, as medições elétricas foram realizadas a temperatura ambiente e a temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77K).

Para coletar os dados, foram criados contatos na geometria Van der Pauw, descrito no Capítulo 4.2. A Figura 5.18 mostra um exemplo de um pedaço de uma amostra com os contatos elétricos. A corrente elétrica aplicada entre os terminais foi da ordem de  $1 \cdot 10^{-4}$  ou  $1 \cdot 10^{-5}$  A, e um campo magnético de 0,7 Tesla foi aplicado para as medidas de efeito Hall. A Tabela 5.7 mostra os resultados obtidos para as medidas realizadas a temperatura ambiente e a 77K.

A amostra de referência da série, 14011, e também as amostras anteriores, apenas dopadas intrinsecamente com Te, possuem caráter do tipo-p. Entretanto algumas amostras dopadas com CaF<sub>2</sub> apresentaram variação no tipo de portadores de carga, como pode ser visto na Tabela 5.7. Mas como essa variação não foi sistemática, ou seja, como ela não ocorreu em todas as amostras, não é possível afirmar que a oferta de CaF<sub>2</sub> foi a causa deste fenômeno.

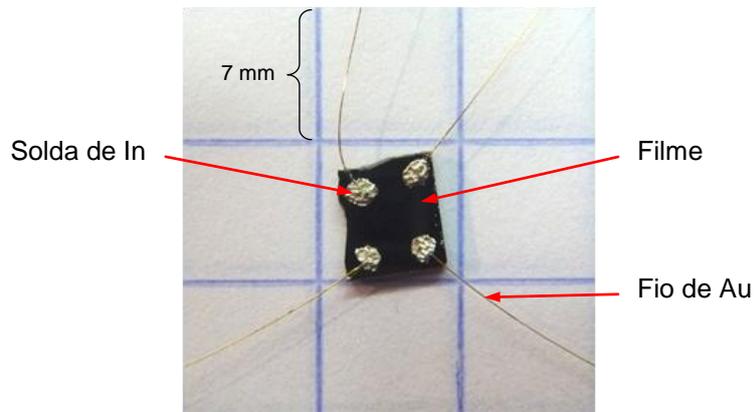


Figura 5.18 – foto de um pedaço da amostra preparada na configuração Van der Pauw para realizar as medições elétricas.

Tabela 5.7 – dados das caracterizações elétricas medidas a 300K e 77K para os filmes de PbTe:CaF<sub>2</sub>: resistividade  $\rho$ , concentração de portadores e mobilidade  $\mu$ .

ID	Temp. (°C)	Medição Hall							
		300 (K)				77 (K)			
		CaF <sub>2</sub>	$\rho$ (Ωcm) (1·10 <sup>-2</sup> )	Conc. (cm <sup>-3</sup> ) (1·10 <sup>17</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs) (1·10 <sup>2</sup> )	Tipo	$\rho$ (Ωcm) (1·10 <sup>-2</sup> )	Conc. (cm <sup>-3</sup> ) (1·10 <sup>17</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs) (1·10 <sup>2</sup> )
14011	0	6,8	3,0	3,0	p	0,5	1,8	67,9	p
14012	500	4,9	3,5	3,6	p	0,3	2,5	71,1	p
14014	570	4,0	3,3	4,7	p	0,2	3,1	82,5	p
14015	590	4,1	4,2	3,6	p	0,3	3,3	60,5	p
14017	610	5,9	3,5	3,0	n	0,6	1,5	67,7	n
14018	630	7,3	43,5	0,2	n	1,0	1,6	38,0	p
14019	650	7,7	9,9	0,8	p	1,1	1,9	29,8	p
14021	700	7,0	22,6	0,4	n	0,8	2,6	30,5	p
14028	750	6,0	9,0	1,2	p	0,6	2,9	34,0	p
14030	800	7,6	5,4	1,5	p	0,8	1,8	42,8	p
14031	900	6,9	5,9	1,6	p	0,9	1,6	46,3	p
14024	1010	3,9	3,4	4,8	p	0,2	3,6	104,7	p
14025	1060	12,5	8,2	0,6	p	1263,0	-	-	-
14026	1150	14,4	4,5	1,0	p	3570,0	-	-	-
14027	1250	22,1	1,4	2,1	p	1101,0	0,0	3,3	p

O valor da concentração dos portadores, como pode ser visto pela Tabela 5.7, flutuou entre  $1,4 \cdot 10^{17}$  e  $9,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 300K, com exceção das amostras 14018 ( $43,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) e 14021 ( $22,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), que apresentaram caráter do

tipo-n. À temperatura de 77K, a concentração flutuou entre  $1,5 \cdot 10^{17}$  e  $3,6 \cdot 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ . Estes resultados mostram que o aumento da oferta de  $\text{CaF}_2$  não resultou em um efeito de dopagem extrínseca para o  $\text{PbTe}$ , como o apresentado pelo  $\text{BaF}_2$  no trabalho realizado por Mengui (MENGUI, 2010).

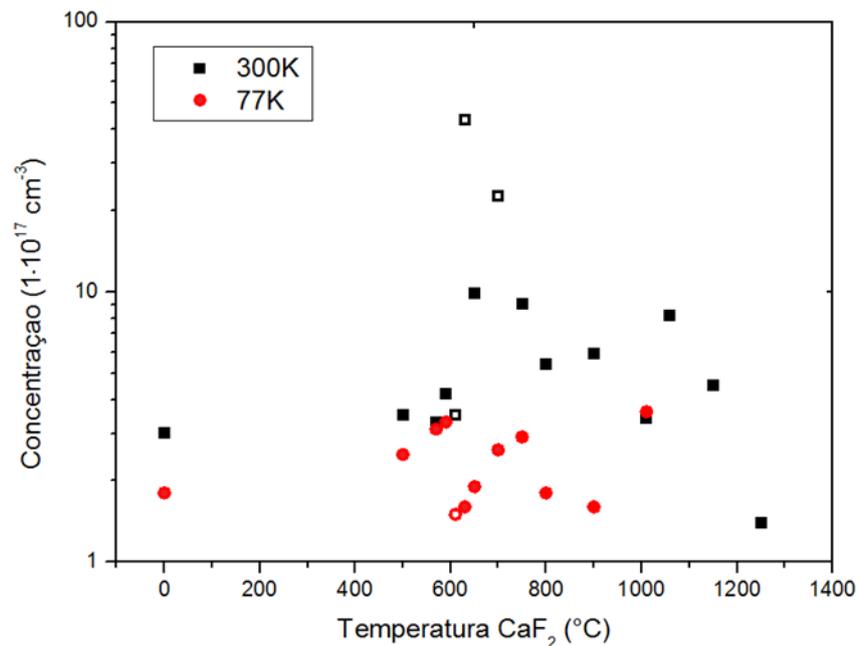


Figura 5.19 – gráfico da concentração de portadores medida a 300K e a 77K em função da temperatura da fonte de  $\text{CaF}_2$ . Os pontos abertos representam amostras do tipo-n.

Como pode ser visto pelo gráfico da Figura 5.20, a 77K, as amostras com temperatura da fonte de  $\text{CaF}_2$  menor ou igual a  $1010^\circ\text{C}$ , apresentaram valores de resistividade menores em comparação com as medições realizadas a 300K. Porém, nas amostras com grandes concentrações de fluoreto, a resistividade em ambos os casos aumenta. Da Tabela 5.7, pode-se ver que o aumento foi intenso nas medições a 77K passando de  $0,2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  para  $1263 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  já na amostra seguinte.

Este aumento expressivo na resistividade das amostras 14025, 14026 e 14027, corrobora com as imagens de AFM vistas na Figura 5.13 e com os resultados de difração de raios-x vistos na Figura 5.14, uma vez que os aglomerados podem prejudicar a condução elétrica no filme.

Como consequência da grande resistividade das amostras 14025 e 14026, não foi possível realizar as respectivas medições de efeito Hall devido a limitações no equipamento.

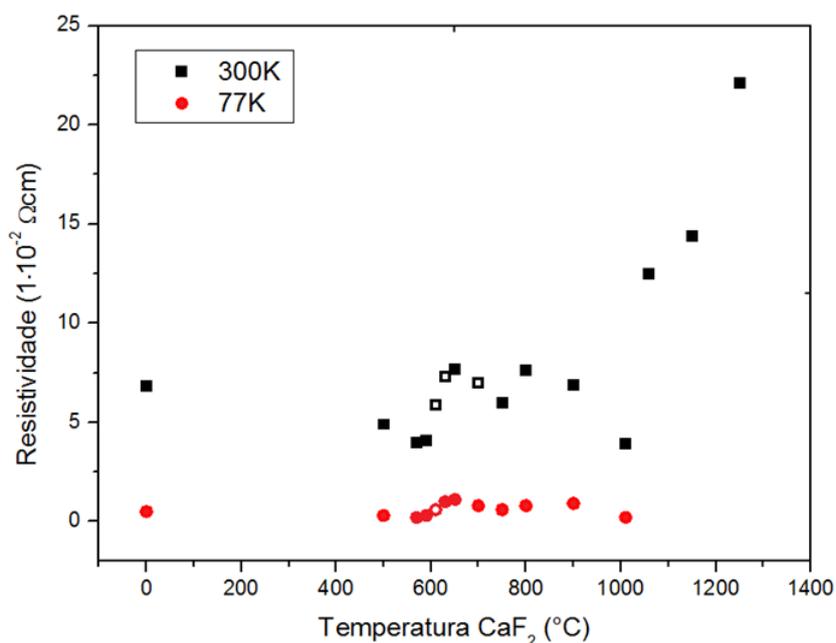


Figura 5.20 – gráfico da resistividade medida a 300 e a 77K em função da temperatura da fonte de  $\text{CaF}_2$ . Os pontos abertos correspondem aos portadores de carga tipo-n.

A 300K a mobilidade, Figura 5.21, também apresentou flutuações em torno de  $2 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , mostrando que o  $\text{CaF}_2$  também não contribuiu para o aumento da mobilidade dos portadores. Quando as amostras são resfriadas, como era esperado, os valores aumentam e passam a flutuar entre aproximadamente  $30 \cdot 10^2$  e  $100 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Em algumas amostras, para investigar o seu comportamento num ciclo de resfriamento e aquecimento, foram feitas medições de resistividade e efeito Hall com a temperatura variando de 12 a 350K.

A Figura 5.22 mostra as curvas de resistividade, sendo possível observar que as mostras 14011, 14017 e 14021 possuem um perfil muito semelhante no qual o valor medido aumenta conforme a temperatura também cresce. No entanto, a

amostra 14027, a com maior oferta de  $\text{CaF}_2$ , começou com valor muito acima das outras, tendo um pico próximo a 35K, e depois começou a decair aproximando-se ao valor de referência.

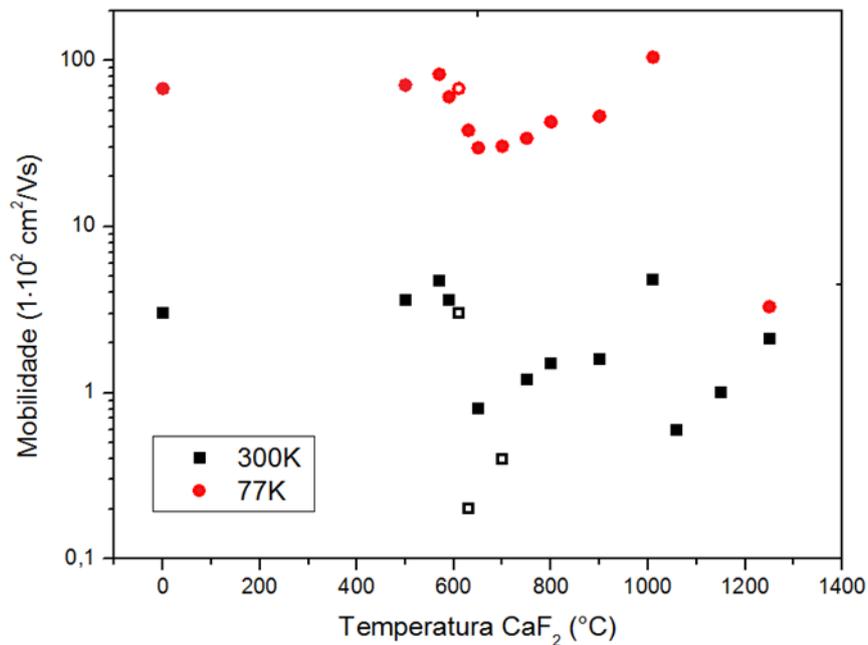


Figura 5.21 – gráfico da mobilidade medida a 300 e a 77K em função da temperatura da fonte de  $\text{CaF}_2$ . Os pontos abertos correspondem aos portadores de carga tipo-n.

O acompanhamento do comportamento elétrico das amostras nos gráficos da concentração de portadores e mobilidade em função da temperatura, variando com pequenos incrementos, revelou o momento no qual ocorre a inversão de caráter tipo-p para tipo-n que foi constatada nas medições com a temperatura fixa.

A curva em azul dos gráficos da Figura 5.23 e Figura 5.24, mostra que próximo de 273K, a concentração de portadores e a mobilidade possuem um valor máximo e um valor mínimo em torno de  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  e  $1 \cdot 10^1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , respectivamente, indicando que nestes pontos houve transição no tipo de portadores. Para temperaturas menores que 273K, os buracos eram os portadores de cargas majoritários.

Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que para altas temperaturas os elétrons possuem maior mobilidade nos filmes de PbTe em comparação com os buracos, tornando as cargas negativas os portadores dominantes quando a amostra é submetida a temperaturas elevadas (KITAGAWA, 2005).

A amostra do tipo-p, que pode ser representada pela amostra padrão, aumenta sua quantidade de portadores a aproximadamente 200K. E assim como a amostra tipo-n, a mobilidade decai conforme a temperatura aumenta. Pode-se supor que o comportamento da amostra tipo-p é semelhante à amostra do “tipo-pn”, ou seja, se a temperatura de medição ultrapassasse a marca de 350K, é provável que também fosse observado a inversão de caráter tipo-p para tipo-n na amostra padrão.

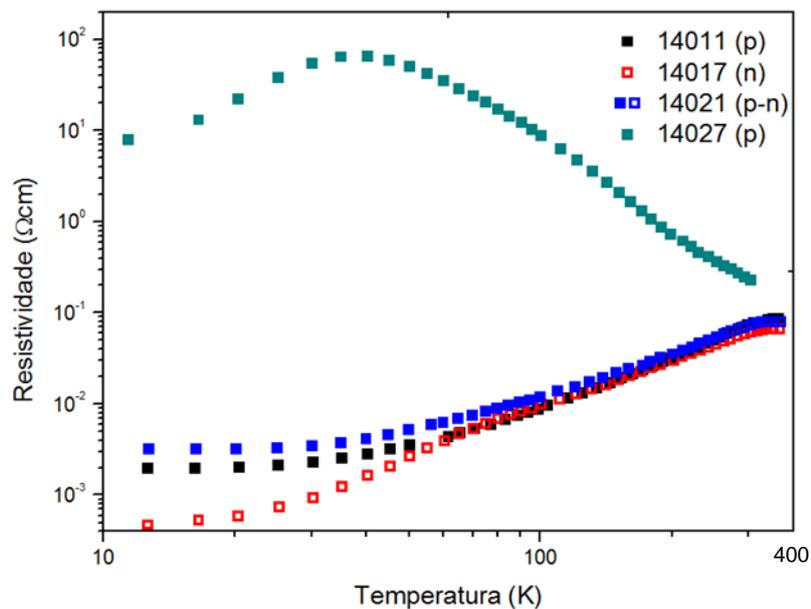


Figura 5.22 – gráfico da variação da resistividade em função da temperatura da amostras comparando amostras do tipo-p, tipo-n, tipo-pn e a amostra 14027.

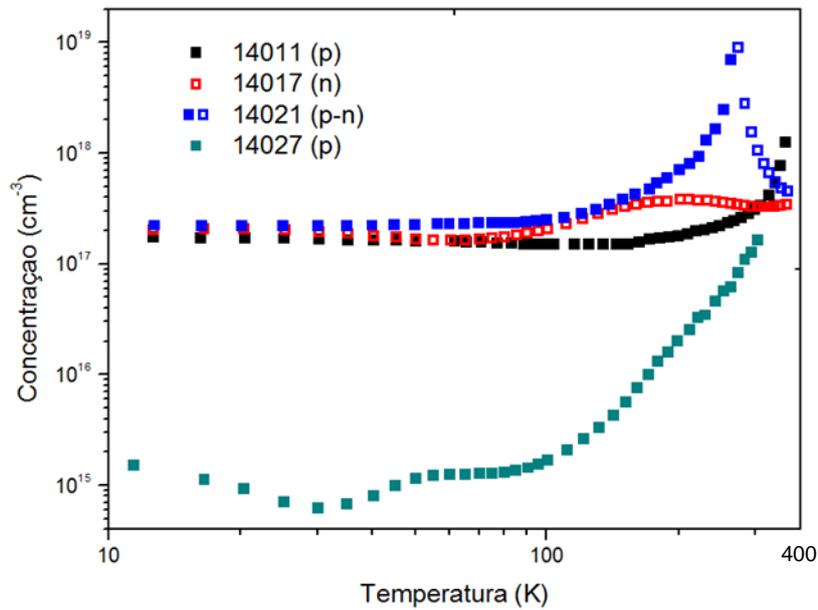


Figura 5.23 – gráfico da variação da concentração de portadores em função da temperatura da amostra comparando amostras do tipo-p, tipo-n, tipo-pn e a amostra 14027.

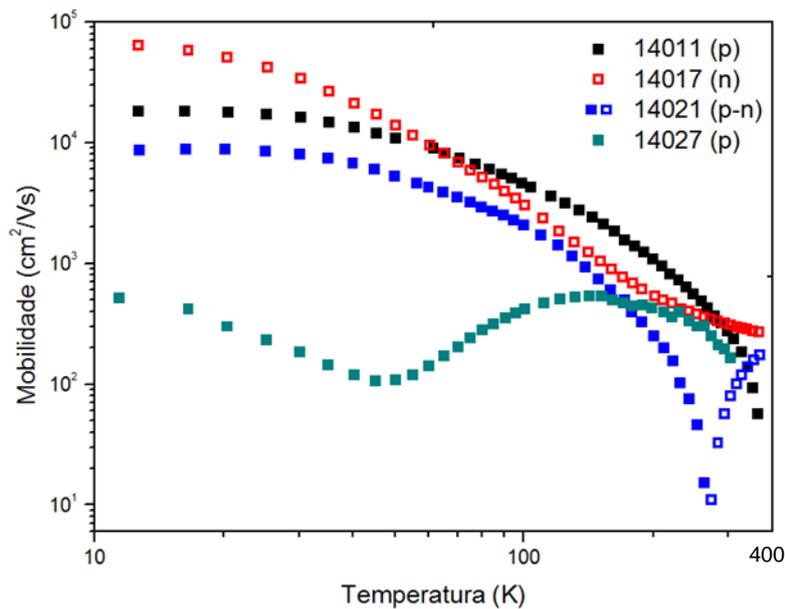


Figura 5.24 – gráfico da variação da mobilidade em função da temperatura da amostra comparando amostras do tipo-p, tipo-n, tipo-pn e a amostra 14027.

Antes de 100K a concentração de portadores da amostra tipo-n se mantém aproximadamente constante e começa a aumentar com o aumento da temperatura, tendendo a estabilizar após 200K.

Como já discutido no Capítulo 2, as propriedades elétricas do telureto de chumbo podem ser alteradas pelos defeitos pontuais na rede cristalina. Na dopagem intrínseca promovida pelo desvio na estequiometria, as vacâncias de Pb produzem um material do tipo-p, enquanto que vacâncias de Te criam um material do tipo-n. De tal modo que, o fluxo de  $\text{CaF}_2$  pode ter reagido com o Te ainda na fase gasosa, fazendo com que a quantidade de telúrio, participante da dopagem intrínseca, diminuísse no filme de PbTe. E deste modo, tornando-o do tipo-n como observado em algumas amostras.

Nos três gráficos na Figura 5.22, Figura 5.23 e Figura 5.24, a amostra 14027 exhibe uma curva de difícil compreensão fora do padrão de qualquer outra amostra. Assim como a grande oferta de  $\text{CaF}_2$  nesta amostra prejudicou a qualidade cristalina (descrito na seção 5.4.3) e aumentou a sua rugosidade (descrito na seção 5.4.2), o comportamento elétrico também sofreu consequências pela grande concentração de fluoreto. Contudo em menores concentrações, a adição do fluoreto não exibiu nenhum comportamento que pudesse justificar seu uso como dopante aos filmes de PbTe.

### **5.3.5. Medidas de espectroscopia no infravermelho**

Para verificar se a adição de  $\text{CaF}_2$  às ligas de PbTe formou um novo composto do tipo  $\text{PbCaTe}$ , realizou-se medições de FTIR para construir os espectros de transmissão de algumas amostras.

Nestes espectros, o valor da transmitância na região de absorção torna-se constante, aproximadamente igual a 0%. A posição limite da região na qual o material passa a transmitir a radiação incidente, está associada à transição opticamente induzida de portadores de carga entre a banda de valência e a banda de condução. Esta transição depende da capacidade do material de absorver fótons com energia igual ou maior do que a energia de gap ( $h\nu > E_g$ ). Portanto, determinando o valor do limite de absorção, ilustrado na Figura 5.25, pode-se determinar a energia *dogap* do filme crescido.

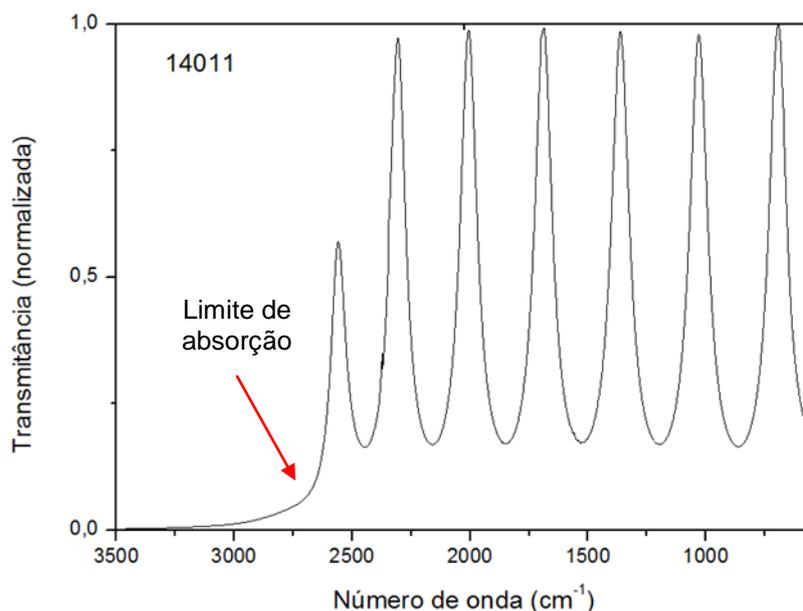


Figura 5.25 – gráfico do espectro de transmissão obtido por FTIR da amostra 14011. O limite de absorção, assinalado no gráfico, está associado à energia de gap.

Materiais com defeitos ou desordens na estrutura cristalina possuem estados permitidos na região da banda proibida resultando em uma curva exponencial na região do limite de absorção (ELAHI, 2006). De modo que o ponto de transição, onde o material passa a transmitir, não é abrupto. Tornando-se difícil encontrar o valor experimental mais correto.

Um método usado experimentalmente para contornar este problema é definir um valor para a interface entre a região opaca e a transparente do filme em relação à porcentagem de transmitância (HEISS, 2004). O valor de 7% foi escolhido para determinar o limite de absorção das amostras da série. Deste modo pode-se obter uma relação empírica do comprimento de onda com o valor aproximado da energia de *gap*.

A Figura 5.26 mostra como o valor de  $E_g$  foi encontrado para cada amostra analisada.

O valor tabelado do gap do PbTe volumétrico a 300K é 0,32 eV. A amostra padrão 14011 obteve  $E_g = 0,326$  eV, valor muito próximo ao esperado. As

demais amostras também apresentaram valores em torno do valor tabelado, mostrando que a oferta de  $\text{CaF}_2$  não promoveu a formação de outra liga.

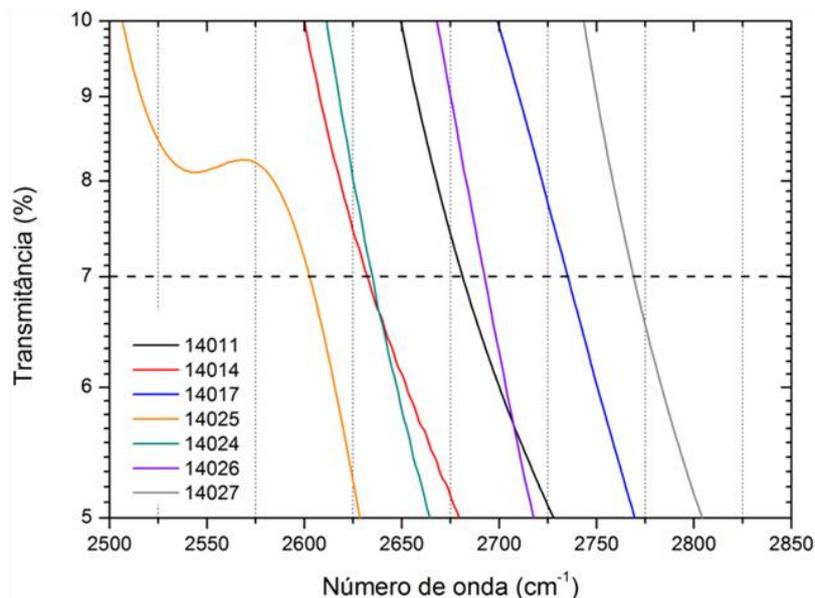


Figura 5.26 - gráfico da determinação da energia de gap para várias amostras. O ponto em que as curvas interceptam a transmitância em 7% é aproximadamente o valor do gap.

A Figura 5.27 mostra o gráfico comparativo do limite de absorção das amostras e a Tabela 5.8 mostra os valores de gap encontrados.

A amostra 14027 com maior concentração de  $\text{CaF}_2$  foi a que apresentou uma maior diferença na energia de gap,  $E_g = 0,34$  eV. Porém não suficiente para caracterizar uma nova liga. De acordo com Ishida1999 a liga  $\text{PbCaTe}$  com parâmetro de  $a = 6,45$  Å, deveria possuir energia de gap de aproximadamente 0,7 eV (ISHIDA, 1999).

Outra consequência observada devido à adição de  $\text{CaF}_2$  ao filme é a possibilidade de absorver outras faixas de energia. No espectro da Figura 5.28, esta capacidade se manifesta como um pequeno pico menos intenso no limite da região de absorção, pouco acima da energia de *gap* (PANKOVE, 1975).

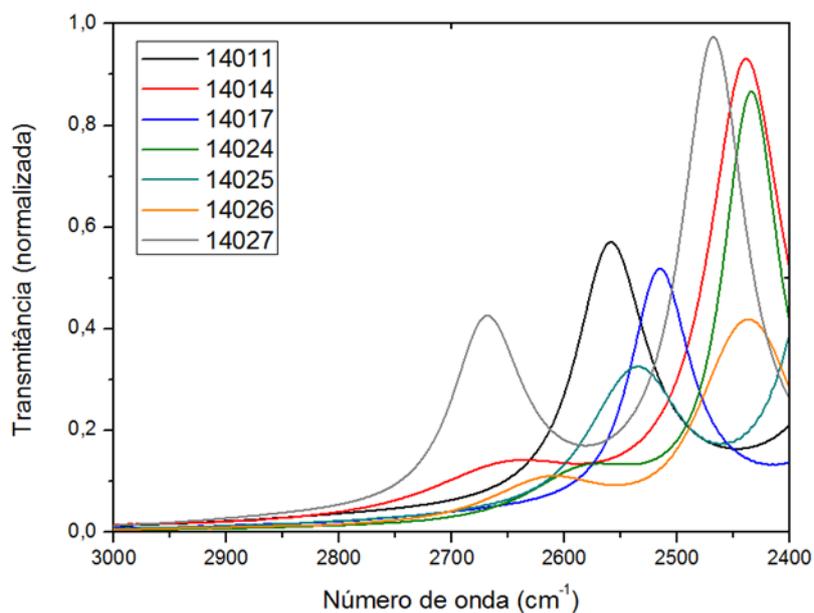


Figura 5.27 – gráfico comparativo da região do limite de absorção para várias amostras.

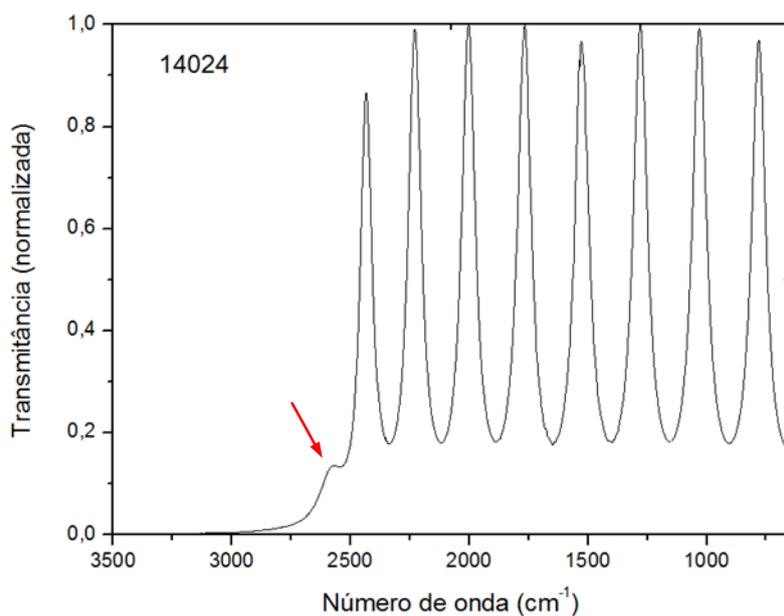


Figura 5.28 – gráfico do espectro de transmissão da amostra 14024, no qual é possível observar um pequeno pico em aproximadamente 2580  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 5.8 – valores da energia de gap dos filmes de  $\text{PbTe}:\text{CaF}_2$  obtidas por FTIR

ID	14011	14014	14017	14024	14025	14026	14027
<b>k (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	2632	2522	2579	2506	2631	2551	2740
<b>Eg (eV)</b>	0,326	0,313	0,320	0,311	0,326	0,316	0,340

## 6 CONCLUSÃO

Durante este, trabalho foram crescidos, a partir de uma amostra de referênciado tipo-p, filmes de PbTe dopados com  $\text{CaF}_2$ , sobre substrato cristalino de  $\text{BaF}_2$  orientado na direção (111). Estas amostras foram crescidas pela técnica de MBE. Como não foi possível medir o fluxo do material dopante sublimado, o nível de dopagem foi qualificado pela temperatura da fonte de  $\text{CaF}_2$ , que variou de 500 a 1250°C.

A espessura de cada filme foi avaliada por meio da imagem da distância entre a interface substrato-filme e filme-vácuo da seção transversal da amostra, obtida por MEV. Para confirmar a eficiência deste método de medição, a espessura de algumas amostras também foi avaliada pelas franjas de interferência do espectro de transmitância obtido por FTIR. Levando-se em consideração que a variação da tensão Hall é inexpressiva perante o desvio padrão calculado, menor que 0,2, os valores encontrados por MEV demonstraram ser satisfatórios.

As imagens obtidas por AFM revelaram que conforme a espessura do filme aumentava, acima de 2,4  $\mu\text{m}$ , a densidade de discordâncias tendia a diminuir.

Nas amostras em que a temperatura de fonte de  $\text{CaF}_2$  esteve abaixo de 1010°C, as imagens de RHEED mostraram um padrão de difração característico de uma superfície plana com degraus. Para temperatura maiores, os padrões exibidos revelaram que a grande oferta de  $\text{CaF}_2$  não permitiu que o crescimento bidimensional se estabelecesse, de modo que a deposição ocorreu em ilhas, ou tridimensionalmente. As imagens de AFM corroboraram com esta informação mostrando que nas amostras com alta oferta de  $\text{CaF}_2$  a presença de pequenos aglomerados causaram um aumento significativo na rugosidade.

Estes aglomerados observados se relacionaram com a presença dos picos do  $\text{CaF}_2$  encontrados nas varreduras  $\omega$ -2 $\theta$  das análises de difração de raios-x, revelando a presença de uma nítida fase de condensados de fluoreto de cálcio.

Nas amostras com oferta de  $\text{CaF}_2$  abaixo de 900°C, os valores da largura a meia altura (FWHM) ficaram próximos ao da amostra padrão,

aproximadamente  $10^3$ ". Mostrando que a presença do fluoreto não afetou significativamente a qualidade do filme. Acima de  $1010^\circ\text{C}$ , a FWHM passa a aumentar expressivamente, evidenciando que a grande oferta de  $\text{CaF}_2$  pode ter causado defeitos na rede que prejudicaram a qualidade cristalina dos filmes. Os aglomerados vistos nas imagens de AFM reforçaram esta afirmação.

As análises de raio-x também revelaram que todas as amostras estão relaxadas e, portanto não possuem nenhuma alteração no parâmetro de rede devido à tensão causada pelo descasamento entre os parâmetros de rede do filme e do substrato. Os valores encontrados foram muito próximos ao valor tabelado do PbTe volumétrico,  $6,462 \text{ \AA}$ , revelando que a oferta de  $\text{CaF}_2$  não causou nenhuma tensão no filme apesar da largura a meia altura ter aumentado

A caracterização elétrica revelou que algumas amostras dopadas com  $\text{CaF}_2$  apresentaram variação no tipo de portadores de carga. Mas como essa variação não ocorreu em todas as amostras, não foi possível afirmar que o dopante causou este fenômeno.

O valor da concentração dos portadores flutuou entre  $1,4 \cdot 10^{17}$  e  $9,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 300K e flutuou entre  $1,5 \cdot 10^{17}$  e  $3,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 77K. Estes resultados mostraram que o aumento da oferta de  $\text{CaF}_2$  não resultou em um efeito de dopagem extrínseca para o PbTe, como o apresentado pelo  $\text{BaF}_2$  no trabalho realizado por Mengui (MENGUI, 2010).

À 77K, as amostras com oferta  $\text{CaF}_2$  menor ou igual a  $1010^\circ\text{C}$ , apresentaram valores de resistividade (em torno de  $0,8 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ) menores em comparação com as medições realizadas a 300K (em torno de  $6,9 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ). Porém, para altas concentrações de  $\text{CaF}_2$ , a resistividade aumentou de  $0,2 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$  para  $1263,0 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$  a 77K, evidenciando que a presença do fluoreto prejudicou a mobilidade dos portadores.

Para baixas ofertas de  $\text{CaF}_2$ , a mobilidade a 300K também apresentou flutuações em torno de  $2 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , mostrando que o fluoreto não contribuiu para o aumento da mobilidade dos portadores. Quando as amostras eram

resfriadas, como esperado, os valores aumentaram e passaram a flutuar entre aproximadamente  $30 \cdot 10^2$  e  $100 \cdot 10^2$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .

A grande oferta de  $\text{CaF}_2$  prejudicou a qualidade cristalina e aumentou a rugosidade dos filmes, de modo que o comportamento elétrico também sofreu consequências devido à grande concentração. Em menores quantidades, a adição do  $\text{CaF}_2$  não exibiu nenhum comportamento que pudesse justificar seu uso como dopante aos filmes de  $\text{PbTe}$ .

Nos espectros obtidos por FTIR, o valor de 7% de transmitância foi escolhido para determinar o limite de absorção das amostras da série. A amostra padrão obteve  $E_g = 0,326$  eV, valor muito próximo ao valor tabelado. As demais amostras mantiveram-se em torno do valor de referência, revelando que a oferta de  $\text{CaF}_2$  não promoveu a formação de outra liga.

Com os resultados das análises realizadas, pode-se então concluir que o  $\text{CaF}_2$  não funcionou como dopante extrínseco para telureto de chumbo. Pois os filmes não exibiram nenhum comportamento sistemático à medida que era aumentada a oferta de fluoreto durante o crescimento. De modo que os filmes de  $\text{PbTe}:\text{CaF}_2$  não revelaram, de acordo com as caracterizações, nenhuma particularidade que o destacasse como um material propício para aplicações em diodos de infravermelho.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARÉVALO, F.; SAAVEDRA, R.; PAULRAJ, M. Optical characterization of semiconductor materials by using FTIR-PAS. **Journal of Physics: Conference Series**. v. 134, p. 012019, 2008.

ARTHUR J. R. Molecular beam epitaxy. **Surface Science**. v. 500, p. 189-217, 2002.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. Orlando: Harcourt, 1976. 826 p.

BAUER G. E SPRINGHOLZ G. Molecular beam epitaxy, aspects and applications. **Vacuum**. v. 43, n. 5-7, p. 357-365, 1992.

BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER C. Atomic force microscope. **Physical Review Letters**. v. 56, n. 9, p. 930-933, 1986.

BONDOKOV, R. T.; DIMITROV, D. T.; MOSHNIKOV, V. A.; PANOV, M. F. ; SAUNIN, I. V. Photoelectric properties of polycrystalline layers based on halogen-doped PbTe. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIAL SCIENCE AND MATERIAL PROPERTIES FOR INFRARED OPTOELECTRONICS, 4., 1999, Kiev, Ukraine. **Proceedings...** Kiev, Ukraine: SPIE, 1999. v. 3890. p. 241-247.

BOSCHETTI, C. **Heteroestruturas de semicondutores IV-VI sobre Si obtidas por MBE para aplicação em detectores de infravermelho**. 2000. Tese de Doutorado. Instituto Tecnológico Aeroespacial (ITA). São José dos Campos. 2000.

CALLISTER D. W. JR. **Materials science and engineering, an introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007. 975 p.

CHU, J. SHER, A. **Physics and properties of narrow gap semiconductors**. New York: Springer 2008. 608 p.

DABROWSKA-SZATA, M. Analysis of RHEED pattern from semiconductor surfaces. **Materials Chemistry and Physics**. v. 81, p. 257-259, 2003.

DE DAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

ELAHI, M.; SOURI, D. Study of optical absorption and optical band gap determination of thin amorphous TeO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> blown films. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**. v. 44, p. 468-472, 2006.

FARROW, R. **Molecular beam epitaxy, applications to key materials**.1.ed. California: William Andrew. 1995. p. 792.

HARRICK, N. J. Determination of refractive index and film thickness from interference fringes. **Applied Optics**. v. 10, n. 10, p. 2344-2349, 1971.

HECHT, E. **Optics**. [S.I.]: Addison-Wesley, 2002. 698 p.

HEISS, W.; KIRCHSCHLAGER, R.; SPRINGHOLZ, G.; CHEN, Z.; DEBNATH, M.; OKA, Y. Magnetic polaron induced near-band-gap luminescence in epitaxial EuTe. **Physical Review B**. v. 70, p. 035209, 2004.

HERMAN M. A.; SITTER H. **Molecular beam epitaxy, fundamentals and current status**.2.ed. Berlin: Springer, 1996. 453 p.

HERRES, W.; GRONHOLZ, J. Understanding FT-IR data processing.**Comp.Appl. Lab. 4**. 1984

IBACH H. E LÜTH H. **Solid-state physics** -an introduction to principles of materials science. 4. ed. Berlin: Springer,2009. 543 p.

KITAGAWA, H.; WAKATSUKI, M.; NAGAOKA, H.; NOGUCHI, H.; ISODA, Y.; HASEZAKI, K.; NODA, Y. Temperature dependence of thermoelectric properties of Ni-doped CoSb<sub>3</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 66, p. 1635–1639, 2005.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**.8.ed. Wiley, 2005. 704 p.

KUBINYI, M.; BENKO, N.; GROFCSIK, A.; JONES, W. J. Determination of the thickness and optical constants of thin films from transmission spectra.**Thin Solid Films**. v. 286, p. 164-169, 1996.

LOPEZ-OTERO, A. Hot wall epitaxy.**Thin Solid Films**.v.49, p. 3-57,1978.

MENGUI, U. A.; ABRAMOF, E.; RAPPL, P. H. O.; UETA, A Y. Characterization of SnTefilms grown by molecular beam epitaxy. **Brazilian Journal of Physics**. v. 36, n. 2A, p. 324-327, 2006.

MENGUI, U. A.; RAPPL, P. H. O.; DÍAZ, B.; CLOSS, H.; UETA, A. Y.; ABRAMOF, E. Study of PbTepTypedoping with BaF<sub>2</sub>. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PHYSICS OF SEMICONDUCTORS, 29. (ICPS), 2010, Rio de Janeiro, RJ. **Proceedings...**São Paulo: Fapesp, 2010. v. 1199, n. 29, p. 29-30.

MUHLBERG, M.; HESSE, D. TEM precipitation studies in Te-Rich as-grown PbTeseinglecrystals.**Physica Status Solidi (a)**. v. 76, p. 516-524, 1983.

NEAVE, J. H.; JOYCE, B. A. Dynamics of film growth of GaAs by MBE from RHEED observations. **Applied Physics A**, v. 31, p. 1-8, 1983.

OHRING M. **Materials science of thin films, deposition and structures**. San Diego: Academic Press. 2001. p. 808.

PANKOVE, J. I. **Optical process in semiconductors**. New York: Dover Publications. 1975. p. 470.

PETRENKO, T. L.; PLYATSKO, S. V.; SIZOV, F. F. Nature of group-III related deep centers in lead telluride based semiconductors: ga doping from vapor phase. In: SPIE OPTICAL DESIGN AND ENGINEERING III, 2008, Glasgow, Scotland, United Kingdom. **Proceedings...**Glasgow: SPIE, 2008. v. 7100. doi: 10.1117/12.798361.

RAPPL, P. H. O. **Crescimento e caracterização de camadas epitaxiais de  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  com  $0 < x < 1$  por MBE**. 1998. Tese de Doutorado. Instituto Tecnológico Aeroespacial (ITA), São José dos Campos, 1998.

ROMIG, JR. Analytical transmission electron microscopy. **ASM Metals Handbook Materials Characterization**. v. 10,, p. 886-997, 1998.

SAMOYLOV, A. M.; BUCHNEV, S. A.; DEMENT'EV, N. N.; SYNOROV, Y. V.; ZLOMANOV, V. P. Nonstoichiometry and solubility of impurity in In-doped PbTe films on Si substrates. **Materials Science in Semiconductor Processing**. n. 6, p. 327-333, 2003.

SAMOYLOV, A. M.; BUCHNEV, S. A.; KHOVIV, A. M.; DOLGOPOLOVA, E. A.; ZLOMANOV, V. P. Comparative study of point defects induced in PbTe thin films doped with Ga by different techniques. **Materials Science in Semiconductor Processing**, n. 6, p. 481-485, 2003.

SERWAY, R. A.; JEWETT J. W. **Physics for scientists and engineers**. 6. ed. Cole: Thomson Brooks, 2004. 1296 p.

SILVA, H. F.; HABESH, R.; BAGNATO, V. S. Conexão de blindagem eletrônica no espalhamento Rutherford. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 2, p. 269-265, 1997.

SPRINGHOLZ, G. **Molecular beam epitaxy and in situ reflection high-energy electron diffraction of IV-VI semiconductor heterostructures**. 1994. Tese de doutorado. Universidade Johannes-Kepler, Linz, 1994.

SPRINGHOLZ, G.; UETA, A. Y.; FRANK, N.; BAUER, G. Spiral growth and threading dislocations for molecular beam epitaxy of PbTe on BaF<sub>2</sub> (111) studied by scanning tunneling microscopy. **Applied Physics Letters**. v. 69, n. 19, p. 2822-2824, 1996.

SUELA, J.; ABRAMOF, E.; RAPPL, P. H. O.; FREITAS, F. E.; CLOSS, H.; BOSCHETTI, C. Investigation of the surface properties of  $\text{CaF}_2$  layers on (111) Si as a function of growth temperature. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, p. 8, 2011.

TAMILSELVAN, V.; KUMAR, R. R.; RAO, K. N. Growth and characterization of micro and nanostructures of lead telluride (PbTe) by thermal evaporation method. **Materials Letters**, v. 96, p. 162-165, 2013.

TODOSICIUC, A.; NICORICI, A.; CONDREA, E.; WARCHULSKA, J. Electrical properties of lead telluride single crystals doped with Gd. In: INTERNATIONAL SEMICONDUCTOR CONFERENCE (CAS), 2012, Bucharest, Romania. **Proceedings...** Bucharest: IEEE, 2012. v. 2. p. 269-272.

TSUI GROUP, ADVANCED EPITAXIAL MATERIALS RESEARCH. **Reflection high energy electron diffraction**. Disponível em: <<http://research.physics.unc.edu/project/ftsui/mbe/RHEED.html>>. Acesso em: 3 mar. 2014.

TUPTA, M. A. **Instrumentation and techniques for measuring high resistivity and hall voltage of semiconducting materials**. Cleveland, OH: Keithley Instruments Inc, 2005.. n. 2592.

VAN DER PAUW, L. J. A Method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Research Reports**, v. 13, 1958.

VOGT, J.; HENNING, J.; WEISS, H. The structure of  $\text{CaF}_2(111)$  and  $\text{BaF}_2(111)$  single crystal surfaces: A tensor low energy electron diffraction study. **Surface Science**, v. 578, p. 57–70, 2005.

ZHANG, B.; CAI, C.; HU, L.; WEI, X.; WU, H. Observation of regular defects formed on the surface of PbTe thin films grown by molecular beam epitaxy. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 1986–1989, 2011.

## APÊNDICE A - ESPAÇO RECÍPROCO

Os padrões vistos na tela do RHEED são determinados pela rede recíproca do material analisado. Portanto, para compreender as imagens observadas é importante definir alguns conceitos.

Uma rede cristalina tridimensional pode ser definida como uma rede de Bravais no espaço real dada pelos pontos que satisfazem o vetor posição  $\vec{R}$ :

$$\vec{R} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 , \quad (\text{A. 1})$$

onde  $u_n$  são números inteiros e  $\vec{a}_n$  são quaisquer vetores base não todos coplanares.

A rede recíproca do espaço real é definida pelo vetor posição  $\vec{G}$ :

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3 , \quad (\text{A. 2})$$

onde  $v_n$  são números inteiros e  $\vec{b}_n$  são os vetores base da rede recíproca definidos por (KITTEL, 2005):

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V} ; \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V} ; \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V} , \quad (\text{A. 3})$$

onde  $V$  é o volume da celular unitária da rede real dado por:

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) . \quad (\text{A. 4})$$

No caso de uma superfície, a rede em duas dimensões que a descreve, necessita apenas de dois vetores base para construí-la,  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Para realizar a construção matemática da rede recíproca da superfície, o terceiro vetor  $\vec{a}_3$  da rede real é definido como um vetor,  $\vec{n}$ , normal à superfície e de comprimento  $a_3$  que tende ao infinito (SPRINGHOLZ, 1994).

$$\vec{a}_3 = |\vec{a}_3| \hat{n} \quad \text{e} \quad a_3 \rightarrow \infty \quad (\text{A. 5})$$

A partir desta definição, a equação do volume pode ser reescrita como:

$$V = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot a_3 \vec{n} = a_3 (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{n} = a_3 A, \quad (\text{A. 6})$$

onde A é a área da célula unitária em duas dimensões.

Deste modo os vetores base da rede recíproca da superfície também podem ser reescritos como:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V} = 2\pi \frac{a_3 (\vec{a}_2 \times \vec{n})}{a_3 A} = 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{n})}{A} \quad (\text{A. 7})$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V} = 2\pi \frac{a_3 (\vec{n} \times \vec{a}_1)}{a_3 A} = 2\pi \frac{(\vec{n} \times \vec{a}_1)}{A} \quad (\text{A. 8})$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V} = 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{a_3 A} = 2\pi \frac{A \vec{n}}{a_3 A} = 2\pi \frac{\vec{n}}{a_3} \quad (\text{A. 9})$$

Os vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  estão no plano da superfície, e o vetor  $\vec{b}_3$  é normal a ela. Segundo a Equação A.9, o valor absoluto de  $\vec{b}_3$  tende a zero. Isto significa que o espaçamento dos pontos da rede recíproca na direção normal à superfície torna-se zero, implicando na degenerescência dos pontos da rede recíproca em hastes ou colunas, todas alinhadas perpendicularmente ao plano da superfície.

## APÊNDICE B - CONSTRUÇÃO DA ESFERA DE EWALD E OSCILAÇÕES DE INTENSIDADE

Tendo definido as equações da rede em duas dimensões, as imagens ou os padrões de difração visto na tela do RHEED, podem ser deduzidas com o auxílio da construção da esfera de Ewald (Figura A.1) e da definição dos bastões da rede recíproca.

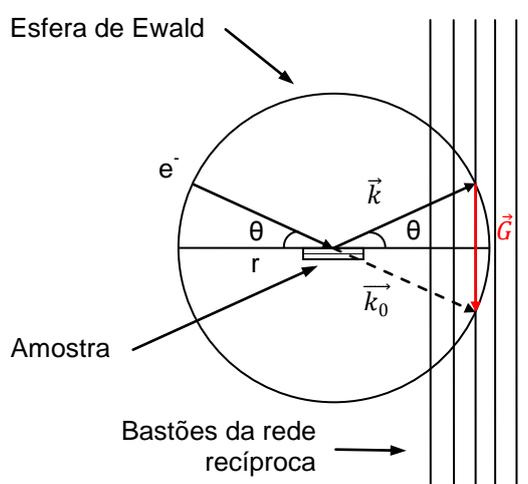


Figura B.1— representação da vista lateral da construção da esfera de Ewald. As linhas paralelas são os “bastões” da rede recíproca perpendiculares à superfície da amostra.

A partir do experimento, quando o feixe de elétrons com incidência rasante atinge a superfície da amostra, ele é espalhado devido à difração. Por causa da conservação da energia o valor absoluto do vetor de onda dos elétrons incidentes é conservado, ou seja, o módulo do vetor de onda incidente,  $|\vec{k}_0|$ , é igual ao módulo do vetor de onda difratado,  $|\vec{k}|$ . Isto implica que as pontas dos vetores  $\vec{k}$  devem todas estar tocando uma casca esférica de raio  $|\vec{k}_0|$  com centro na origem do vetor de onda incidente. Esta esfera é conhecida como esfera de Ewald (SPRINGHOLZ, 1994).

Para que ocorra interferência construtiva e o padrão de difração seja formado, é preciso que a diferença entre o vetor de onda incidente e o espalhado seja igual a um vetor  $\vec{G}$  da rede recíproca (condição de Laue).

Estas condições são usadas, na esfera de Ewald, para prever a localização do máximo de intensidade nos padrões de difração.

Realizando uma análise dimensional de um dos vetores base da rede recíproca (Equação A.3), observa-se que a sua dimensão é inversamente proporcional à distância:

$$[\vec{b}_1] = 2\pi \left[ \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V} \right] = 2\pi \frac{[\text{área}]}{[\text{volume}]} = 2\pi \frac{1}{[\text{distância}]} . \quad (\text{B. 1})$$

Deste modo, pode-se inferir que o módulo do vetor posição da rede recíproca é igual a:

$$G = \frac{2\pi}{d_{hkl}} , \quad (\text{B. 2})$$

onde  $d_{hkl}$  é distância interplanar dos planos com índices hkl da rede real.

E assumindo que o módulo do vetor de onda incidente seja:

$$k_0 = k = r = \frac{2\pi}{\lambda} , \quad (\text{B. 3})$$

onde r é o raio da esfera de Ewald e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos elétrons incidentes. Pode-se deduzir da Figura B.1 que:

$$\sin \theta = \frac{G}{k} = \frac{\frac{2\pi}{2d_{hkl}}}{\frac{2\pi}{\lambda}} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda , \quad (\text{B. 4})$$

onde  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe de elétrons em relação à superfície da amostra ou ângulo de Bragg.

Ou seja, todos os bastões da rede recíproca que interseccionam a esfera de Ewald irão satisfazer a condição de Laue e, portanto a lei de Bragg. Ocorrendo, desta forma, interferência construtiva e, portanto, um máximo de intensidade é projetado na tela do RHEED e os padrões são formados. A Figura 4.1 ilustra este processo.

O comprimento de onda de De Broglie associado aos elétrons incidentes pode ser calculado pela equação a seguir (HERMAN, 1996):

$$\lambda \approx \frac{12,247}{\sqrt{v(1 + 10^{-6}v)}} [\text{Å}] , \quad (\text{B. 5})$$

onde  $v$  é a diferença de potencial que acelera os elétrons em direção à superfície do material. O valor típico da tensão de aceleração usada em laboratório é de 12 kV e portanto o valor do comprimento de onda é  $\lambda = 0,1111 \text{ Å}$ . Com este resultado, é possível determinar o valor do raio da esfera de Ewald:  $r = 2\pi/\lambda = 56,554 \text{ Å}^{-1}$ , 35,6 vezes maior do que os vetores base a rede recíproca do PbTe (111) ( $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 1,588 \text{ Å}^{-1}$ ) (RAPPL, 1998).

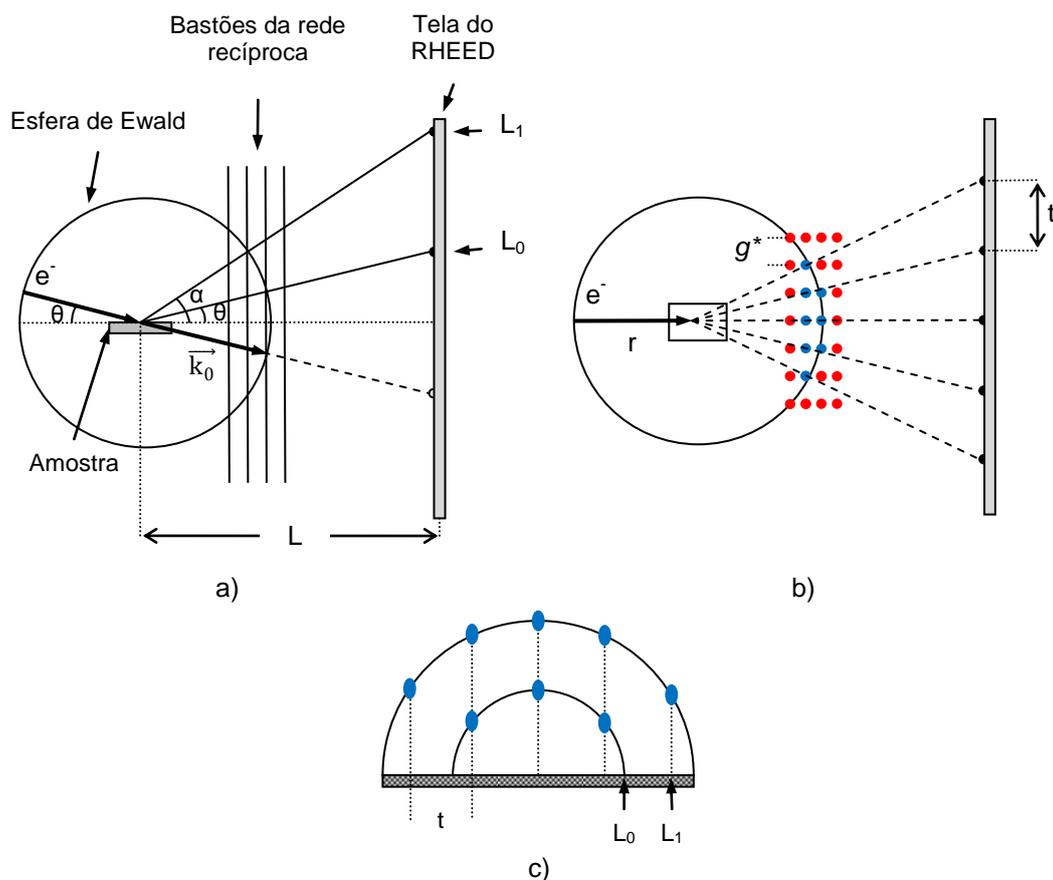


Figura B.2 – a) representação da vista lateral da construção da esfera de Ewald, onde  $\theta$  é o ângulo de incidência,  $\alpha$  é um ângulo de espalhamento e  $L_n$  indica a difração nas diferentes zonas de Laue. Um ponto de difração na tela do RHEED representa a projeção da intersecção de um bastão da rede recíproca com a casca esférica de raio  $k_0$ . b) representação da vista superior da construção da esfera de Ewald. E c) representação da projeção dos pontos de difração na tela do RHEED. Os pontos em azul são os pontos projetados na tela.

Fonte: adaptado de Springholz (1994)

Uma quantidade que poder ser mensurada pela técnica é a distância entre os pontos de difração vistos na tela do RHEED. Esta distância está relacionada com o espaçamento lateral dos bastões da rede recíproca para uma dada orientação azimutal da amostra em relação ao feixe incidente. A relação entre o

espaçamento  $g^*$  dos bastões e a distância  $t$  observada entre os pontos da tela é ilustrado na Figura B.2b.

Da Figura B.2, é possível determinar por semelhança de triângulos a seguinte relação:

$$g^* = \frac{t}{L\lambda} \rightarrow \frac{1}{g} = \frac{t}{L\lambda} \rightarrow gt = L\lambda , \quad (\text{B.6})$$

onde  $L$  é a distância da amostra à tela do RHEED,  $g$  o espaçamento no espaço recíproco e  $\lambda$  é o comprimento de onda de De Broglie. Para que a Equação B.6 fique dimensionalmente correta, é preciso tomar o inverso de  $g^*$ .

Durante a deposição das camadas epitaxiais, é possível conhecer a taxa crescimento dos filmes pelo monitoramento temporal da variação de intensidade dos padrões do RHEED. Este monitoramento pode ser feito através de um programa de processamento de imagem que capta os padrões da tela do equipamento e cria gráficos de intensidade em função do tempo (Figura 4.3b).

O período de oscilação corresponde exatamente ao crescimento de uma monocamada. Com esta informação, é possível calibrar o fluxo das moléculas e controlar a composição e a espessura dos filmes.

Quando uma camada está completa, um máximo de intensidade é observado (Figura B.3). Quando a camada está incompleta, exatamente na metade do crescimento de uma monocamada, existe um máximo de desordem e como consequência, é observado um mínimo de intensidade. Devido à superfície rugosa, os elétrons incidentes são mais espalhados em outros ângulos além daquele que satisfaz a Condição de Laue e, portanto, há uma perda de intensidade (NEAVE, 1983).

O amortecimento das oscilações é um indicativo de que a densidade de desordem sobre a superfície está chegando a um estado de equilíbrio.

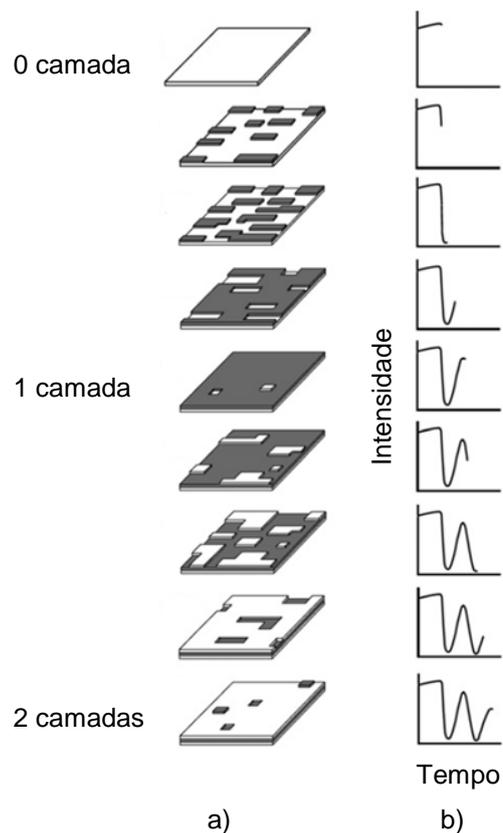


Figura B.3 – a) representação da deposição das duas primeiras camadas no modo de crescimento camada a camada, ilustrando a evolução morfológica como função da deposição e b) variação temporal da intensidade do sinal do RHEED conforme o material é depositado.

Fonte: Herman(1996)

